MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101983900001638**
Data Deposito	**26/10/1983**
Data Pubblicazione	**26/04/1985**

Priorità	190539/82
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	29-OCT-82

Titolo

PELLICOLA LAMINATA COMPOSITA, CONTRAIBILE A CALDO, E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

01473

Al Ministero dell'Industria, Commercio e Artigianato

- Ufficio Centrale Brevetti -

- ROMA -

Oggetto: Dom. di brevetto per invenzione industriale N°23465 A/83 del 26 Ottobre 1983 a nome KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

Con la presente si fa istanza affinchè codesto Spett/le Ufficio voglia concedere di apportare, al testo della domanda di brevetto in oggetto, le seguenti correzioni o modifiche risultanti dagli allegati secondo l'art. 49, D.P.R. del 22 Giugno 1979 N°338.

Pag. 47 riga 1 - "l'acqua" anzichè "l'aria";

" " " 11 - "230 mm" anzichè "230 cm";

Si allegano:

-) 2 copie della pag.47 con i rinvii alle postille;

-) 2 copie delle postille numerate;

-) 1 copia della pag. 47 con le rettifiche incorporate.

Confidando in un benevolo accoglimento della presente istanza, si ringrazia anticipatamente e si porgono distinti saluti.

Milano, 13 Febbraio 1984

Il Mandatario:

Dr. Luciano AIMI

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.

Successivamente, ~~l'aria~~ calda veniva allontanata tramite l'anello circolare 5, ed acqua di raffreddamento a 15°C veniva spruzzata sulla pellicola laminata composita tubolare 15 dall'anello 6 di raffreddamento. Vedere (Postilla 1)

Successivamente, la pellicola laminata tubolare 15 così raffreddata veniva sottoposta al trattamento di lisciatura delle grinze nella zona 17 di rilassamento, e poi avvolta tramite rulli sotto forma di una pellicola laminata composita contraibile a caldo, piegata, della larghezza di 230 ~~em~~ allo stato piegato e con una struttura di strati di 30 µm nello strato D, 3 µm nello strato B, 10 µm nello strato A e 10 µm nello strato C, con uno spessore totale di 56 µm. (Postilla 2)

Le proprietà fisiche della pellicola laminata composita a cinque strati contraibile a caldo, così ottenuta, e di un imballaggio chiuso, preparato introducendo un alimento nel materiale di involucro di pellicola laminata, determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, sono riportate nella tabella 2.

FONDAMENTO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad una pellicola laminata composita, contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide, e due strati adesivi disposti tra ciascuno degli strati esterni e lo strato intermedio, gli strati adesivi essendo di almeno una resina scelta dal gruppo costituito da un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico, modificato tramite un acido carbossilico etilenicamente insaturo od una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il sopra menzionato copolimero modificato di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico, e ad un procedimento per preparare la pellicola laminata composita, contraibile a caldo, il quale comprende le operazioni di laminare strati estrusi a fusione, finchè si trovano allo stato fuso, in un laminato composito tubolare nel quale ciascuno degli strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni, e sottoporre il laminato composito tubolare così ottenuto ad uno stiro biassia-

le simultaneo facendo scorrere il laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino interno conico, previsto nella posizione centrale del fondo di un bocchettone circolare, e tirare il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale tramite una coppia di rulli di levata mentre si raffredda il laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo tra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura superiore per 20°C al punto di transizione vetrosa.

Finora, prodotti di carne lavorati, come prosciutti e salami, sono stati offerti al mercato dopo essere stati impacchettati in materiale di involucro formato da una pellicola di plastica, e poi sottoposti a sterilizzazione e, oppure cottura per pochi minuti fino a poche ore ad una temperatura nel campo di circa 70 fino a 95°C.

Il materiale di involucro adatto per impacchettare un alimento che viene sottoposto a trattamento termico dopo essere stato impacchettato in esso, dovrebbe soddisfare a tutte le condizioni menzionate come segue:

(1) Che il materiale di involucro abbia una sufficiente proprietà di barriera contro ossigeno

gassoso per impedire la putrefazione di un articolo (alimento) durante il periodo della circolazione in commercio.

(2) Che uno strato più interno del materiale di involucro a contatto con l'articolo abbia una adesione tenace in modo da attaccarsi all'articolo per impedire il deposito di brodo gelatinoso fra lo strato più interno del materiale di involucro e l'articolo.

(3) Che il materiale dell'involucro non si increspi poichè un imballaggio increspato dà ai consumatori l'impressione che l'imballaggio sia stato preparato molto tempo prima.

(4) Che il materiale di involucro non venga rotto dalla pressione nel riempire il materiale di involucro con l'alimento (generalmente 0,2 fino a 0,5 kg/cm^2 effettivi) e dalla pressione nel momento del trattamento termico, a causa di espansione dell'articolo, e la forma cilindrica dell'imballaggio non venga deformata da un tale trattamento. Precisamente, una proprietà antincrespamento (non mostrante alcuna increspatura) ad un'elevata temperatura è richiesta per il materiale di involucro.

In altre parole, è richiesto che il materiale di involucro non mostri alcuna deformazione plasti-

ca per una sollecitazione minore di 0,5 kg/mm^2 ad una temperatura in un campo di 70 fino a 95°C.

(5) Che il materiale di involucro sia sufficientemente flessibile in vista dell'operazione di manipolazione di esso e non formi alcuna punta di spillo durante l'impacchettamento ecc.

(6) Che non si formi alcun foro di fusione sul materiale di involucro quando un imballaggio viene sottoposto a trattamento termico per pochi minuti fino a poche ore ad una temperatura in un campo di circa 70 fino a 90°C.

(7) Che il materiale di involucro abbia una robustezza sufficiente a sopportare tutti gli attacchi presumibili.

Riguardo alle condizioni sopra menzionate, il materiale di involucro pubblicamente noto, che consiste in una pellicola non stirata di omopoliammide (come ad esempio nylon 11 e nylon 12) o consiste in una pellicola non stirata avente uno strato interno di una omopoliammide come nylon 11 e nylon 12 ed uno strato esterno di nylon 6, è atto a venire deformato dalla pressione nel riempimento del materiale di involucro con un alimento, e sul materiale di involucro si presenta una notevole formazione di increspature nel momento del raffreddamento del-

l'imballaggio dopo aver sottoposto l'imballaggio a trattamento termico, poichè il materiale dell'involucro non è stato stirato. A questo riguardo, un materiale contraibile a caldo, comprendente una pellicola stirata di una poliammide o di una miscela di una poliammide e di una resina olefinica, è proposto nella domanda di brevetto giapponese pubblicata No. 55-74744 (1980), ed ivi è illustrato che su esso non viene osservato il verificarsi di deformazione e di increspatura.

Inoltre, un materiale di involucro, comprendente una pellicola poliestere termoplastica, ad esempio una pellicola di polietilentereftalato, è anche ben noto per impacchettare prosciutti e paste di carne, tuttavia, il materiale di involucro sopra menzionato non forma sufficientemente barriera per gas sia contro ossigeno gassoso che contro vapor acqueo, e di conseguenza ha un inconveniente comune di limitare il periodo di tempo di immagazzinamento durante il quale l'articolo è sicuro da mangiare entro breve tempo. Inoltre, per il materiale di involucro formato da pellicola poliestere vi è l'inconveniente che la superficie interna del materiale di involucro a contatto con l'articolo non ha un'adesione sufficiente per attaccarsi

all'articolo.

D'altro canto, sebbene il materiale di involucro, costituito da una pellicola di copolimero di cloruro di vinilidene che forma barriera per gas contro ossigeno gassoso e vapor acqueo, sia stato largamente utilizzato nel campo di impacchettamento di carne, la pellicola non ha un'adesione sufficiente per attaccare la parete interna del materiale di involucro all'articolo, come prosciutti e salami, e la forma cilindrica del materiale di involucro riempito ed impacchettato ha la tendenza a venire deformato a scorrimento tramite il suo peso durante il trattamento termico, quando una grande quantità di alimento è stata introdotta in esso.

Come risultato, è stata rilevata una sua insufficiente proprietà anti-scorrimento ad una temperatura elevata. Inoltre, per il materiale di involucro formato da un copolimero di cloruro di vinilidene vi è l'inconveniente che punte di spillo sono atte a formarsi nel momento del riempimento del materiale di involucro.

Come esempio di pellicola laminata composita, contraibile a caldo, avente uno strato di un copolimero di cloruro di vinilidene, può venire menzionata una pellicola laminata composita a cinque

strati, comprendente uno strato d'anima del copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica ed un altro strato esterno di uno ionomero, e due strati adesivi disposti tra lo strato d'anima e ciascuno dei due strati esterni, gli strati adesivi essendo di copolimero di etilene e di vinilacetato. Nel caso in cui un tale materiale di involucro venga sottoposto ad un trattamento termico a 90 fino a 98°C in acqua bollente, dopo essere stato riempito con un prodotto di carne, il materiale di involucro mostra i difetti di formare fori di fusione e deformazione della sagoma dell'imballaggio a causa di increspamento. Inoltre, lo strato più interno (strato di ionomero) della pellicola laminata composita a cinque strati, a contatto con l'articolo non ha un'adesione sufficiente per attaccarsi all'articolo. Di conseguenza, una tale pellicola laminata composita a cinque strati è insoddisfacente per l'impiego nel conservare una grande quantità di alimento impacchettato in essa.

Lo scopo della presente invenzione è di fornire una pellicola laminata composita contraibile a caldo per l'impiego nell'impacchettare alimenti, in cui siano stati superati problemi tecnici del convenzionale materiale di involucro per un tale uso.

Precisamente, la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione è eccellente nella proprietà di barriera per gas contro ossigeno gassoso e vapor acqueo, robustezza a basse temperature e proprietà di attaccarsi all'articolo in essa, ed è igienicamente sicura, ed in particolare è resistente a formazione di punte di spillo ed increspature e non dimostra di scorrere neppure ad un'elevata temperatura di trattamento termico dell'imballaggio.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Nel primo aspetto della presente invenzione viene fornita una pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide e due strati adesivi disposti rispettivamente fra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, gli strati adesivi essendo di almeno un materiale resinoso scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di carbossilato vinilico o di un estere acrilico con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un

materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il sopra menzionato copolimero modificato.

Nel secondo aspetto della presente invenzione, viene fornito un procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide ed il materiale adesivo di due strati adesivi disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, lo strato adesivo essendo almeno di un materiale resinoso, scelto dal gruppo costituito da un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico, modificato con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il copolimero modificato sopra menzionato, il quale procedimento comprende le operazioni di coestrudere a fusione simultaneamente un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno, una poliammide come altro strato esterno ed il materiale adesivo come i due strati adesivi, mentre si lami-

nano i cinque strati a formare un laminato composito tubolare entro un bocchettone circolare, e sottoporre il laminato composito tubolare così ottenuto ad uno stiro biassiale simultaneo facendo scorrere il laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino interno conico, previsto in corrispondenza della posizione centrale del fondo del bocchettone circolare, e tirando il laminato nella direzione longitudinale mentre si raffredda il laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo compreso tra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura per 20°C superiore al punto di transizione vetrosa.

Nel terzo aspetto della presente invenzione viene fornito un procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato interno di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide e due strati adesivi disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, gli strati adesivi essendo di almeno un materiale resinoso scelto dal gruppo costituito da un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di

un estere acrilico, modificato con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il sopra menzionato copolimero modificato, il quale procedimento comprende le operazioni di estrudere a fusione un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno ed il materiale adesivo come due strati adesivi, ed uno strato di poliammide, rispettivamente a partire da un bocchettone circolare, ottenendo con ciò una pellicola laminata composita a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo ed una pellicola di poliammide, laminare la pellicola laminata composita a quattro strati, così estrusa a fusione, con una pellicola poliammidica come strato esterno ancora allo stato fuso, a formare un laminato composito tubolare a cinque strati, in cui ciascuno dei due strati adesivi è stato disposto trà lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni, e sottoporre il laminato composito tubolare così ottenuto ad uno stiro biassiale si-

multaneo facendo scorrere il laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino interno conico, previsto in corrispondenza della posizione centrale del fondo del bocchettone circolare, e tirando il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale mentre si raffredda il laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo fra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura superiore per 20°C al punto di transizione vetrosa.

Nel quarto aspetto della presente invenzione viene fornito un procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica ed un altro strato esterno di una poliammide, il materiale adesivo di due strati adesivi disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, gli strati adesivi essendo di almeno un materiale resinoso scelto dal gruppo costituito da un copolimero di etilene e di carbossilato vinilico o di un estere acrilico, modificato con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da

un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il copolimero modificato sopra menzionato, il quale procedimento comprende le operazioni di coestrudere a fusione simultaneamente un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno, una poliammide come un altro strato esterno, ed il materiale adesivo come i due strati adesivi, mentre si laminano i cinque strati a formare un laminato composito tubolare entro un bocchettone circolare, sottoporre il laminato composito tubolare così ottenuto a stiro biassiale simultaneo facendo scorrere il laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino interno conico, previsto in corrispondenza della posizione centrale del fondo del bocchettone circolare, e tirando il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale mentre si raffredda il laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo tra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura per 20°C più elevata del punto di transizione vetrosa, e successivamente sottoporre il laminato composito tubolare così stirato biassialmente ad un ulteriore stiro biassiale

simultaneo mediante la pressione dell'aria intenzionalmente racchiusa entro il laminato composito tubolare, tirando il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale così che il diametro del laminato composito tubolare così stirato biassialmente sia maggiore del diametro esterno del mandrino conico interno.

Nel quinto aspetto della presente invenzione viene fornito un procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica ed un altro strato esterno di una poliammide, due strati adesivi disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, gli strati adesivi essendo di almeno un materiale resinoso scelto dal gruppo costituito da un copolimero di etilene e di carbossilato vinilico o di un estere acrilico, modificato con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il copolimero modificato sopra menzionato, il quale procedimento comprende le operazioni di estrudere a fusione un copolimero di cloruro di vinilide-

ne come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno ed il materiale adesivo come i due strati adesivi, ed uno strato di poliammide, da un bocchettone circolare, ottenendo con ciò una pellicola laminata composita a quattro strati, comprendente lo strato esterno di una resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo ed una pellicola di poliammide rispettivamente, laminare la pellicola laminata composita a quattro strati, estrusa a fusione, con pellicola poliammidica come strato esterno, ancora allo stato fuso, a formare un laminato composito tubolare a cinque strati in cui ciascuno dei due strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni, sottoporre il laminato composito tubolare così ottenuto a stiro biassiale simultaneo facendo scorrere il laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino conico interno, previsto in corrispondenza della posizione centrale del fondo del bocchettone circolare, e tirando il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale mentre si raffredda il laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo tra il punto di transizione vetrosa della poliammi-

de ed una temperatura per 20°C superiore al punto di transizione vetrosa, e successivamente sottoporre il laminato composito tubolare così stirato biassialmente ad un ulteriore stiro biassiale simultaneo mediante la pressione dell'aria intenzionalmente racchiusa entro il laminato composito tubolare, tirando il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale così che il diametro del laminato composito tubolare così stirato biassialmente sia maggiore del diametro esterno del mandrino conico interno.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

Nei disegni annessi, la figura 1 è una rappresentazione schematica di un procedimento preferito per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione; la figura 2 è una vista in sezione del bocchettone e del mandrino conico della figura 1; la figura 3 è una rappresentazione schematica di un procedimento preferito per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione; e la figura 4 è una vista in sezione del bocchettone e del mandrino conico della figura 3.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Il copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio secondo la presente invenzione è un copolimero costituito da 65 fino a 95% in peso di cloruro di vinilidene e 35 fino a 5% in peso di un comonomero copolimerizzabile, scelto dal gruppo costituito per esempio da cloruro di vinile, acrilonitrile, (C_1 - C_{18})alchilacrilato, (C_1 - C_{18})-alchilmetacrilato, acido acrilico, acido metacrilico e simili. Nel caso in cui il contenuto di cloruro di vinilidene nel copolimero di cloruro di vinilidene sia minore di 65% in peso, il copolimero è simile a gomma a temperatura ordinaria, e di conseguenza è impossibile ottenere da un tale copolimero un qualsiasi corpo sagomato con forma stabilizzata. D'altro canto, nel caso in cui il contenuto di cloruro di vinilidene nel copolimero sia maggiore di 95% in peso, il punto di fusione di un tale copolimero è troppo elevato per venire sottoposto ad una lavorazione stabilizzata mediante estrusione a fusione. Il copolimero di cloruro di vinilideñe da usare secondo la presente invenzione può contenere una piccola quantità di uno o più plastificanti e di uno o più stabilizzatori, a seconda della necessità, nonchè una piccola quanti-

tà di altri additivi. Questi additivi sono generalmente noti agli esperti della tecnica. Come plastificanti possono venire menzionati diottil-sebacato, dibutil-sebacato ed acetil-tributil-citrato, e come stabilizzatore può venire menzionato olio di soia epossidato.

Lo spessore dello strato intermedio del copolimero di cloruro di vinilidene è di 3 fino a 30 μm e, nel caso in cui lo spessore sia al di sotto di 3 μm, è difficile osservare la proprietà di barriera per gas della pellicola laminata composita contraibile a caldo, contro ossigeno gassoso e vapor acqueo, il che è uno degli obiettivi della presente invenzione. D'altro canto, nel caso in cui il suo spessore sia superiore a 30 μm, è difficile impedire la formazione di screpolature e punte di spillo a basse temperature a causa della fragilità a basse temperature dello stesso materiale di involucro, anche se lo strato intermedio sia stato protetto fra gli strati esterni di resina poliolefinica e di poliammide.

La resina olefinica, a guisa di uno degli strati esterni della pellicola laminata composita secondo la presente invenzione, è polietilene di alta densità, polietilene di media densità, poli-

etilene di bassa densità, un copolimero di etilene e di acetato di vinile, un copolimero di etilene e di un estere acrilico, un copolimero di etilene e propilene, polipropilene, un copolimero di etilene e di una α-olefina, ad eccezione di propilene, che è un cosiddetto polietilene lineare di bassa densità (LLDPE) e può venire menzionato uno ionomero. Lo strato esterno della resina olefinica è atto ad inpartire alla pellicola laminata composita contraibile a caldo una robustezza meccanica, particolarmente robustezza e flessibilità anche a basse temperature. Lo spessore dello strato esterno di una resina olefinica non è particolarmente limitato, tuttavia è preferibile uno spessore di 5 fino a 50 μm dal punto di vista generale della prestazione del materiale di involucro della pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente invenzione.

Per la poliammide come altro strato esterno (cioè lo strato interno del materiale di involucro), possono venire menzionati nylon 6 (policaprolattame), nylon 6-6 (poliesametilen-adipammide), nylon 6-66 (un copolimero di ε-caprolattame e di esametilenadipammide), nylon 6-10 (poliesametilen-sebacammide) e nylon 12 (un polimero di

laurolattame ad anello aperto).

Dal punto di vista della lavorabilità della poliammide nell'estrusione a fusione e della pellicola di poliammide tubolare estrusa a fusione, nell'operazione di stiro, è preferibile una poliammide che presenta una viscosità allo stato fuso in un campo di 5×10^3 fino a 50×10^3 poise, ed è maggiormente preferibile quella in un campo di 10 fino a 20×10^3 poise, il valore venendo misurato nelle condizioni di estrusione a fusione da un flussometro KOKA a 230°C e ad un regime di taglio di $100 sec^{-1}$.

D'altro canto, una grande forza di stiro deve venire applicata nel caso di stiro biassiale simultaneo del laminato composito tubolare, ed il laminato composito tubolare stesso dovrebbe resistere alla sollecitazione durante lo stiro. Inoltre, il materiale di involucro formato dal laminato composito tubolare dovrebbe sopportare la pressione nel momento di riempimento del prodotto di carne in esso e non dovrebbe scorrere durante il periodo di trattamento termico nelle condizioni di 70 fino a 90°C per pochi minuti fino a poche ore dopo riempimento e sigillatura. Allo scopo di soddisfare ai requisiti sopra menzionati,

lo spessore dello strato di poliammide è di 5 fino a 50 µm, preferibilmente 20 fino a 40 µm.

Inoltre, poichè lo strato di poliammide è resistente ad olio e di conseguenza non viene rigonfiato dai grassi contenuti nell'alimento da impacchettare in esso, ed inoltre lo strato a contatto con l'alimento ha una sufficiente adesione per attaccarsi all'alimento (prosciutti e salami), è preferibile disporre lo strato della poliammide come strato più interno nel materiale di involucro.

Secondo la presente invenzione, per ottenere una stretta adesione del copolimero di cloruro di vinilidene dello strato intermedio alla resina olefinica dello strato esterno od alla poliammide dello strato interno, tra essi viene usato ad interposizione uno strato di adesivo. Come agente adesivo sono noti generalmente un miscuglio di un copolimero di etilene con acetato di vinile ed un copolimero di etilene con acido acrilico (vedasi domanda di brevetto giapponese pubblicata 49-41476 (1974)), un copolimero di etilene con acetato di vinile ed uh copolimero di etilene con acrilato di etile (vedasi domanda di brevetto giapponese pubblicata 51-119075 (1976)), tuttavia, nel caso in cui i rispettivi strati vengano coestrusi a fusione

sotto forma di un laminato composito tubolare a cinque strati, od i rispettivi strati, eccetto lo strato di poliammide, vengano coestrusi a fusione sotto forma di un laminato composito tubolare a quattro strati e poi laminati ancora allo stato fuso con lo strato tubolare di poliammide simultaneamente estruso a fusione, ottenendo con ciò il laminato composito tubolare a cinque strati, e poi il laminato composito tubolare a cinque strati viene simultaneamente stirato biassialmente a formare il laminato composito tubolare a cinque strati, è indispensabile un agente adesivo di adesione eccellente per resistere allo sfogliamento fra strati durante l'operazione di stiro.

I sopra menzionati agenti adesivi generalmente noti erano insufficienti ad impedire lo sfogliamento fra strati durante lo stiro, per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente invenzione.

Nella presente invenzione, mediante l'impiego di almeno uno specifico agente adesivo, scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di carbossilato vinilico o di un estere acrilico con un acido carbossilico etilenicamente insaturo, e da

un materiale resinoso ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il sopra menzionato copolimero modificato, a guisa di strato adesivo fra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni, l'obiettivo della presente invenzione è stato raggiunto per la prima volta, ed è stata conseguita la presente invenzione.

Come carbossilato vinilico da copolimerizzare con etilene, viene usato acetato di vinile oppure propionato di vinile e, come estere acrilico, viene preferibilmente usato (C_1 - C_{18})alchilacrilato.

Come agente modificante per ottenere il copolimero modificato di etilene e di carbossilato vinilico o di estere acrilico, viene usato acido acrilico, acido metacrilico, acido maleico, acido fumarico oppure anidride maleica. Il termine modificazione, qui usato, significa una reazione di introduzione dell'acido carbossilico etilenicamente insaturo o di una sua anidride di acido entro il copolimero di etilene, mediante innesto ecc. Un altro agente modificatore da impiegare nell'ulteriore modificazione del copolimero modificato di etilene e di un carbossilato di vinile o di un estere acrilico, viene scelto dal gruppo costituito da sali di metalli alcalini, ossidi di metalli alcalini,

sali di metalli alcalino-terrosi ed ossidi di metalli alcalino-terrosi. In questo caso, modificazione significa neutralizzazione ecc., per introdurre il metallo nel copolimero modificato. La quantità di acido carbossilico etilenicamente insaturo o della anidride di acido nel copolimero modificato è preferibilmente di 0,01 fino a 10% in peso, e la quantità di metallo nel sopra menzionato materiale polimerico come ulteriore agente adesivo è preferibilmente nel campo di 0,02 fino a 10 moli %.

Come esempio di agente adesivo commercializzato, può venire menzionato l'adesivo con il marchio di impresa N-POLYMER® (prodotto dalla Nippon Petrochemical Co., Ltd.).

Lo spessore dello strato adesivo non è inferiore a 1 μm e al di sotto di 5 μm, preferibilmente fra 1,5 e 4 μm. Nel caso in cui lo spessore sia al di sotto di 1 μm è difficile che si presenti la adesione adatta.

Il procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione viene spiegato come segue.

Ciascuno dei quattro tipi di materiali che costituiscono i cinque strati della pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente in-

venzione, viene estruso a fusione da ciascuno di quattro estrusori e, dopo essere inviato ad un bocchettone circolare, viene coestruso simultaneamente dal bocchettone mentre si laminano i materiali entro il bocchettone circolare sotto forma di un laminato composito tubolare a cinque strati.

In altro modo, ciascuno dei quattro tipi di materiali viene estruso da un bocchettone a T di ciascuno di quattro estrusori mentre si laminano i materiali entro un bocchettone a T sotto forma di una pellicola laminata composita piatta a cinque strati.

Ciascuno dei quattro tipi di materiali che costituiscono i cinque strati della pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente invenzione viene estruso a fusione da ciascuno dei quattro estrusori; dopo essere stato inviato ad un bocchettone circolare, vengono estruse dal bocchettone una pellicola laminata composita a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo, ed una pellicola di poliammide, e poi la pellicola laminata composita a quattro strati e la pellicola di poli-

ammide come strato esterno vengono laminate allo stato fuso a formare una pellicola laminata composita a cinque strati, in cui ciascuno dei due strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni.

In altro modo, ciascuno dei quattro tipi di materiali viene estruso da un bocchettone a T di ciascuno di quattro estrusori; dopo essere stato inviato ad un bocchettone a T, vengono estruse dal bocchettone una pellicola laminata composita a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo, ed una pellicola di poliammide, e poi la pellicola laminata composita a quattro strati e la pellicola di poliammide come strato esterno vengono laminate ancora allo stato fuso a formare una pellicola laminata composita a cinque strati, in cui ciascuno dei due strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni.

In generale, è estremamente difficile stirare la pellicola di una poliammide o la pellicola laminata composita, comprendente uno strato di poliammide, a causa del legame di idrogeno della poliammide, ed una tale pellicola viene generalmente

estrusa da un bocchettone a T in forma piatta e viene stirata biassialmente tramite un apparecchio tenditore. Tuttavia, nel caso di preparazione di una pellicola da usare nell'impacchettare prosciutti e salami, è preferibile estrudere il materiale sotto forma tubolare e, in tal caso, lo stiro della pellicola tubolare è stato generalmente effettuato mediante la tecnica di gonfiaggio. Nel caso in cui la pellicola tubolare di poliammide venga sottoposta a stiro mediante la tecnica di gonfiaggio, la trazione che è necessaria a stirare lo strato è così grande che lo spessore della pellicola stirata biassialmente è atto a diventare disuniforme, e la pellicola tubolare scoppia dando luogo a difficoltà nel preparare efficacemente la pellicola su scala industriale.

Come risultato di studio del procedimento di preparazione su scala industriale della pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato di poliammide, i presenti inventori hanno trovato il procedimento seguente.

In genèrale, in un procedimento per lavorare una materia plastica, comprendente molecole altopolimeriche lineari, per ottenere da essa una pellicola in cui le molecole altopolimeriche lineari

siano state orientate, la materia plastica fusa viene una volta sovraraffreddata per fissare le molecole in uno stato amorfo, e successivamente la materia plastica così sovraraffreddata viene nuovamente riscaldata ad una temperatura di gonfiaggio, e la materia plastica così riscaldata viene stirata per effettuare l'orientamento delle molecole altopolimeriche lineari della pellicola nella direzione di stiro, fino ad un certo grado.

Nel procedimento per la preparazione della pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione, i materiali della pellicola estrusa a fusione ad una temperatura superiore al punto di fusione di una poliammide altofondente vengono laminati, ancora allo stato fuso, a formare un laminato composito tubolare, ed il laminato composito tubolare viene rapidamente raffreddato alla temperatura di stiro mentre simultaneamente si stira il laminato composito tubolare, così da ottenere una pellicola laminata composita contraibile a caldo, di trasparenza eccellente, e munita di un effetto di orientamento di stiro, mentre si impedisce la formazione di sferuliti nei rispettivi strati della pellicola laminata composita.

Come metodo per stirare la pellicola tubolare, può venire usato un metodo di gonfiaggio tramite l'aria racchiusa nella pellicola tubolare, tuttavia, nel caso di stiro del laminato composito tubolare a cinque strati includente uno strato di poliammide secondo la presente invenzione, la trazione necessaria per effettuare lo stiro è grande, e di conseguenza la pressione dell'aria usata per il gonfiaggio dovrebbe essere sufficientemente grande. Una tale grande pressione provoca una focalizzazione nella sollecitazione sulla minore disuniformità dello spessore della pellicola tubolare estrusa, ingrandendo con ciò il grado di disuniformità, il che dà luogo ad uno scoppio della pellicola tubolare. In queste condizioni, è difficile effettuare lo stiro continuo e la levata della pellicola stirata.

Tuttavia, secondo il procedimento della presente invenzione, in cui i materiali estrusi a fusione da un bocchettone circolare sotto forma tubolare vengono laminati ancora allo stato fuso fino a formare un laminato composito tubolare, ed il laminato composito tubolare così formato viene poi stirato lungo la superficie esterna circonferenziale di un mandrino conico interno, posto in

corrispondenza della posizione centrale del fondo del bocchettone tubolare mentre simultaneamente si raffredda il laminato composito tubolare fino alla temperatura di stiro, è possibile svolgere lo stiro continuo, ottenendo con ciò un prelievo continuo della pellicola laminata composita contraibile a caldo.

Il procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione verrà spiegato concretamente riferendosi ai disegni annessi, come segue.

Nella figura 1, ciascuno dei quattro tipi di materiale per i rispettivi strati del laminato composito tubolare a cinque strati viene estruso allo stato fuso da ciascuno di quattro estrusori, rappresentati in 7, e trasferito al bocchettone circolare 1.

Nel bocchettone circolare 1, i materiali fusi vengono modellati a formare un laminato composito tubolare a cinque strati, ed estrusi da esso sotto forma di un laminato composito tubolare fuso 14 che viene poi raffreddato con aria proveniente dall'anello pneumatico 2, previsto appena al di sotto del labbro del bocchettone, ad una temperatura alla quale può venire facilmente conser-

vata la sagoma del laminato composito tubolare, preferibilmente una temperatura per 5 fino a 10°C superiore alla temperatura di cristallizzazione della poliammide dello strato interno, per mantenere sostanzialmente la poliammide in uno stato amorfo, e poi il laminato composito tubolare così una volta raffreddato, viene ulteriormente raffreddato alla temperatura di stiro, come ad esempio una temperatura fra la temperatura di cristallizzazione ed il punto di transizione vetrosa della poliammide, preferibilmente ad una velocità di raffreddamento superiore a 50°C/secondo, mediante versamento di acqua calda ad una temperatura nel campo tra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura per 20°C superiore al punto di transizione vetrosa, preferibilmente per 5 - 10°C, sulla superficie esterna del laminato composito tubolare, sotto forma di membrana sottile a partire dall'anello 3 di doccia.

Successivamente, il laminato composito tubolare così raffreddato viene tirato in giù tramite i rulli 9 di levata mentre si fa scorrere la pellicola tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino conico interno 4 che è previsto in corrispondenza della posizione cen-

trale del fondo del bocchettone circolare e sostenuto da un'asta verticale 13 di supporto, effettuando così lo stiro biassiale simultaneo del laminato composito tubolare, il mandrino 4 venendo raffreddato ad una temperatura nel campo di 30 fino ad 80°C tramite un fluido di raffreddamento regolato da un regolatore 8 di temperatura.

Nella sopra menzionata operazione, sia il rapporto di stiro trasversale nella direzione del diametro del laminato composito tubolare 14, sia anche il rapporto di stiro longitudinale nella direzione di levata del laminato composito tubolare 14 vengono stabiliti aggiustando sia il rapporto fra il diametro del labbro del bocchettone circolare ed il massimo diametro esterno del mandrino conico interno, sia anche il rapporto fra la velocità del laminato composito tubolare nella direzione di levata,poco prima di sottoporre allo stiro il laminato composito tubolare,e la velocità di levata, tramite i rulli 9, del laminato composito tubolare stirato. In generale, un rapporto di stiro di 1,5 fino a 5 è preferibile sia nella direzione di levata che nella direzione trasversale. Inconvenienti, come il verificarsi di screpolature nel laminato composito tubolare sotto stiro e lo squi-

librio della velocità di stiro a caldo tra la direzione longitudinale e la direzione trasversale della pellicola laminata composita tubolare così ottenuta, vengono provocati nel caso in cui il laminato composito tubolare venga stirato a rapporti di stiro non situati entro il campo sopra menzionato.

Come si vede nelle figure 1 e 2, un anello circolare 5 per rimuovere l'acqua calda ed un anello 6 di raffreddamento sono previsti intorno al perimetro del mandrino. L'anello circolare 5 svolge la funzione di rimuovere l'acqua calda versata sul laminato composito tubolare in corrispondenza della sua parte di stiro, e l'anello 6 di raffreddamento fornisce acqua refrigerante a 5 fino a 30°C sul laminato composito tubolare. Precisamente, entrambi gli anelli 5 e 6 servono a raffreddare la poliammide nello strato interno fino ad una temperatura inferiore al suo punto di transizione vetrosa, ed impedire lo ulteriore stiro nella direzione longitudinale. Poichè il laminato composito tubolare è così sufficientemente raffreddato, anche nel caso in cui esso viene piegato da una coppia di rulli 9 di presa, nessuna adesione interviene tra gli strati interni opposti della pellicola laminata composita tubolare piegata, e di conseguenza non è necessario usare alcun

agente di impilamento. L'assenza di una sostanza includente l'agente di impilamento, la quale impedisca una stretta adesione dello strato più interno di poliammide a prosciutti e salami, è estremamente favorevole nel caso dell'applicazione della pellicola laminata composita tubolare,contraibile a caldo,all'impacchettamento di prosciutti e salami.

Dopo essere stata presa e levata dai rulli 9, la pellicola laminata composita tubolare così stirata biassialmente viene poi sottoposta ad un trattamento di rilassamento fra due coppie di rulli 10 ed 11 (zona 17 di rilassamento). I rulli 11 vengono mossi ad una velocità eguale o di poco minore, in confronto alle velocità dei rulli 10, e di preferenza il laminato viene ulteriormente sottoposto a trattamento di rilassamento tramite l'aria racchiusa nel laminato composito tubolare fra i rulli 10 ed 11,per rilassare il laminato composito tubolare (eventualmente) eccessivamente stirato, e lisciare le grinze degli strati del laminato composito tubolare stirato.

Successivamente, il laminato composito tubolare così trattato, allo stato piegato, viene levato da rulli 16, se necessario, dopo essere stato riscaldato in un'atmosfera regolata a 40 fino a 100°C en-

tro una stufa 12 a raggi infrarossi estremi. Una pellicola laminata composita contraibile a caldo, di trasparenza e lucentezza eccellenti, viene ottenuta sotto forma di un tubo piegato.

Sebbene la pellicola laminata composita contraibile a caldo,così ottenuta secondo il suddetto procedimento della presente invenzione,abbia eccellenti proprietà come materiale di involucro, particolarmente per impacchettare prosciutti e salami, talvolta si richiede che la pellicola laminata composita non venga rotta nè deformata in severe condizioni operative durante il tempo di introduzione dell'articolo in essa o durante il tempo di trattamento termico dopo il riempimento, per effetto dell'espansione dell'articolo contenuto. Precisamente, si richiede che la pellicola laminata composita contraibile a caldo non presenti un fenomeno di scorrimento anche a temperatura elevata, in condizioni più severe delle condizioni convenzionali. Affinchè la pellicola non presenti alcuno scorrimento anche a temperature elevate, è necessario che il grado di orientamento nella direzione trasversale (direzione perpendicolare alla direzione di lavata),delle catene polimeriche che costituiscono ciascuno strato del composito laminato, sia

superiore a quello nella direzione di levata.

Più in dettaglio, si consideri il caso in cui un imballaggio (un materiale di involucro formato dalla pellicola laminata composita contraibile a caldo e contenente un alimento impacchettato in esso) sia una colonna in cui la pressione dell'articolo sia P_o, lo spessore della pellicola laminata composita sia t ed il raggio del contenuto sia R.

Se la sollecitazione nella direzione longitudinale (la direzione di levata nel procedimento per preparare la pellicola laminata composita) della pellicola laminata composita è rappresentata da δ_L

$$\delta_L = \frac{R \times P_o}{2t}$$ (L significa longitudinale) e

se la sollecitazione nella direzione trasversale (perpendicolare alla direzione longitudinale) della pellicola laminata composita è rappresentata da δ_T

$$\delta_T = \frac{R \times P_o}{t}$$ (T significa direzione trasversale),

allora la sollecitazione (δ_T) nella direzione trasversale sul laminato composito è due volte la sollecitazione (δ_L) nella direzione longitudinale della pellicola laminata composita. In altre parole,

la pellicola laminata composita viene sottoposta ad una forza di deformazione maggiore nella direzione trasversale, in confronto alla direzione longitudinale.

Di conseguenza, le catene polimeriche che costituiscono ciascuno strato della pellicola laminata composita sono state di preferenza orientate maggiormente nella direzione trasversale che nella direzione longitudinale,nell'operazione di stiro biassiale durante il procedimento per la preparazione di essa.

Il metodo per ottenere un orientamento in direzione trasversale più elevato che in direzione longitudinale verrà spiegato come segue.

Nella figura 3, ciascuno dei quattro tipi di materiale per i rispettivi strati del laminato composito tubolare a cinque strati viene estruso allo stato fuso tramite ciascuno di quattro estrusori, rappresentati in 27, e trasferito al bocchettone circolare 21 e, nel bocchettone circolare 21, i materiali fusi vengono modellati fino ad un laminato composito tubolare a cinque strati ed estrusi da esso sotto forma di un laminato composito tubolare fuso 34. Dopo aver raffreddato il laminato composito tubolare fuso 34 ad una temperatura alla qua-

le viene facilmente mantenuta la forma tubolare, preferibilmente ad una temperatura per 5 fino a 10°C superiore alla temperatura di cristallizzazione della poliammide dello strato interno, per mantenere la poliammide sostanzialmente in uno stato amorfo, il laminato composito tubolare così una volta raffreddato viene ulteriormente raffreddato alla temperatura di stiro, come ad esempio fra la temperatura di cristallizzazione ed il punto di transizione vetrosa della poliammide, preferibilmente ad una velocità di raffreddamento superiore a 50°C/secondo, versando acqua calda, ad una temperatura nel campo fra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura per 20°C, preferibilmente per 5 fino a 10°C, superiore al punto di transizione vetrosa, sulla superficie esterna del laminato composito tubolare, a guisa di membrana sottile uscente da un anello 23 a doccia.

Successivamente, il laminato composito tubolare così raffreddato due volte, viene tirato in giù tramite i rulli 29 di levata mentre si fa scivolare il laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino interno conico 24 che è previsto in corrispondenza della posizione centrale del fondo del bocchettone circo-

lare,e sostenuto tramite un'asta verticale 33 di supporto, effettuando così lo stiro biassiale simultaneo del laminato composito tubolare, il mandrino 24 venendo raffreddato ad una temperatura nel campo di 30 fino ad 80°C tramite un fluido refrigerante regolato tramite un regolatore 38 di temperatura.

Il laminato composito tubolare viene poi sottoposto al secondo stiro biassiale simultaneo gonfiando il laminato composito tubolare con l'aria racchiusa entro il laminato composito tubolare ad una pressione adatta, regolata tramite un regolatore 37 di pressione d'aria, fino ad un grado in cui il diametro del laminato composito tubolare così gonfiato è maggiore di quello del mandrino conico 24, e tirando il laminato composito tubolare tramite i rulli 29 di levata. L'acqua calda, versata dall'anello 23 a doccia viene allontanata tramite un anello spingitore 25, mostrato nella figura 4.

Nel caso sopra menzionato, il rapporto tra il diametro interno del labbro del bocchettone circolare ed il massimo diametro esterno del mandrino interno conico 24 è preferibilmente in un campo di 1,5 fino a 2,5, ed inoltre il rapporto di stiro del laminato composito tubolare nella direzione longitudinale (direzione di levata) e quello nella direzio-

ne trasversale (perpendicolare alla direzione longitudinale) vengono stabiliti aggiustando sia il rapporto fra il diametro interno del labbro di bocchettone ed il massimo diametro del laminato composito tubolare gonfiato, sia anche il rapporto tra la velocità del laminato composito tubolare 34, appena prima di venire sottoposto al primo stiro, e la velocità di levata in corrispondenza dei rulli 29. In generale, entrambi i rapporti di stiro sono preferibilmente nel campo di 2 fino a 5.

Il laminato composito tubolare 35, stirato tramite il mandrino conico interno nello stiro primario, e dalla pressione dell'aria nello stiro secondario, non ha bisogno di venire ulteriormente stirato, e di conseguenza un ulteriore stiro nella direzione di levata della pellicola laminata composita tubolare 35 viene impedito raffreddandola tramite l'acqua refrigerante a 5 fino a 30°C, spruzzata sulla pellicola laminata composita tubolare dall'anello 26 di raffreddamento in modo da portare la temperatura della pellicola laminata composita tubolare a quella inferiore al punto di transisione vetrosa della poliammide. Poichè la pellicola laminata composita tubolare 35 è così sufficientemente raffreddata, gli strati interni della pelli-

cola laminata composita tubolare afferrata, così raffreddata, non aderiscono l'uno all'altro quando essa viene piegata, non necessitando così l'impiego di alcun agente di impilamento fra essi.

La pellicola laminata composita tubolare 35 così termicamente stabilizzata viene presa e piegata dai rulli 29 di levata e la pellicola laminata composita tubolare così piegata viene poi sottoposta ad un trattamento di rilassamento fra due coppie di rulli 30 e 31 (zona 38 di rilassamento) per rilassare l'effetto eventuale di stiro eccessivo, e lisciare la pellicola laminata composita tubolare, la coppia di rulli 31 venendo mossa con una velocità eguale o di poco minore in confronto a quella della coppia di rulli 30, ed il trattamento di rilassamento venendo effettuato tramite l'aria racchiusa nella pellicola laminata composita tubolare mentre viene condotta tra le due coppie di rulli 30 e 31. Se è necessario, la pellicola laminata composita tubolare rilassata viene riscaldata in un'atmosfera regolata a 40 fino a 100°C, in un forno 32 a raggi infrarossi estremi. Successivamente, la pellicola laminata composita piegata, contraibile a caldo, viene avvolta tramite rulli 36 in modo da risultare una pellicola laminata composita con-

traibile a caldo, di trasparenza e lucentezza eccellenti.

La contrazione a caldo della pellicola laminata composita contraibile a caldo così ottenuta secondo la presente invenzione è in media maggiore di 15% dopo il suo rilassamento per 3 secondi a 90°C sia nella direzione longitudinale, cioè la direzione di levata, sia anche nella direzione trasversale, perpendicolare alla direzione longitudinale.

Nel caso in cui la pellicola laminata composita a cinque strati, stirata biassialmente, contraibile a caldo, così preparata,venga riempita con un alimento e la pellicola così avvolgente viene riscaldata insieme con l'articolo così introdotto, interviene un'adatta contrazione a caldo nella pellicola laminata composita, e la pellicola aderisce strettamente al contenuto, per esempio ad un prodotto di carne lavorata, senza presentare un aspetto increspato o pieghettato.

La presente invenzione verrà spiegata con maggiore dettaglio riferendosi ai seguenti esempi non limitativi ed esempi di confronto, come segue.

La presente invenzione verrà più esattamente spiegata con riferimento ad esempi, come segue.

Tuttavia la presente invenzione non è limitata agli esempi menzionati in appresso. Dalla descrizione precedente, un esperto della tecnica può facilmente accertare le caratteristiche essenziali della presente invenzione e, senza allontanarsi dallo spirito e dal campo di essa, può effettuare vari cambiamenti e modifiche dell'invenzione per adattarla a vari usi e condizioni.

Esempio 1

Ciascuno dei seguenti materiali polimerici è stato estruso a fusione tramite ciascuno di quattro estrusori (7):

A: un miscuglio costituito da

100 parti in peso di un copolimero di cloruro di vinilidene (83% in peso) e cloruro di vinile (17% in peso),

1 parte in peso di dibutilsebacato, e

2 parti in peso di un olio di soia epossidato.

B: un materiale adesivo, ottenuto modificando mediante carbonato di magnesio ($MgCO_3$) un copolimero innestato, il copolimero innestato venendo ottenuto innestando un copolimero di etilene e di etilacrilato, contenente 15% in peso di unità di etilacrilato, con anidride maleica. L'indice di fluidità

del materiale era 6 g/10 minuti, ed il contenuto di anidride maleica nel copolimero innestato era 0,5% in peso. Il contenuto di Mg nel materiale era 0,84 moli %.

C: un polietilene di bassa densità con un indice di fluidità di 1,22 g/10 minuti ed una densità di 0,92.

D: una poliammide, nylon 6-66, prodotta dalla Toray Co., Ltd. con il marchio di impresa CM-6041 con un punto di fusione di 200°C, una temperatura di cristallizzazione di 150°C, un punto di transizione vetrosa di 60°C ed η^* (indice di fluidità) di $1,7 \times 10^4$ poise a 220°C.

I quattro tipi di materiale polimerico così estrusi a fusione sono stati introdotti in un bocchettone circolare 1 di coestrusione e laminati, ancora allo stato fuso, a formare un laminato composito tubolare a cinque strati, nell'ordine D/B/A/B/C dall'interno verso l'esterno entro il bocchettone, ed il laminato composito tubolare 14 a cinque strati così formato usciva dal bocchettone, la temperatura del bocchettone circolare essendo di 220°C all'uscita dal bocchettone. Il laminato composito circolare 14 così estruso è stato raffreddato tramite aria a 0,2 kg/cm^2 effettivi, ali-

mentata dall'anello pneumatico 2, previsto in corrispondenza della posizione del labbro del bocchettone, la temperatura superficiale esterna del tubolare, poco prima di raggiungere la posizione dello anello 3 a doccia da cui veniva alimentata acqua calda, essendo di 170°C, misurata tramite un termometro per infrarosso del tipo non a contatto.

Il laminato composito tubolare 14 a cinque strati così estruso a fusione è stato trattato mediante acqua calda a 65°C, fornita dall'anello 3 a doccia, e tirato in giù tramite i rulli 9 di levata mentre il laminato composito tubolare 14 scivolava lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino conico interno 4, raffreddato a 50°C, con un diametro massimo, in corrispondenza della parte cilindrica inferiore, tre volte maggiore del diametro interno del labbro di bocchettone, stirando con ciò simultaneamente nella direzione di levata (direzione longitudinale) e nella direzione trasversale (perpendicolare alla direzione longitudinale). La velocità dei rulli 9 di levata era di 10 m/minuto, e la velocità del laminato composito tubolare appena prima dello stiro era di 3 m/minuto. Il rapporto di stiro nella direzione di levata era circa 3,3.

Successivamente, l'aria calda veniva allontanata tramite l'anello circolare 5, ed acqua di raffreddamento a 15°C veniva spruzzata sulla pellicola laminata composita tubolare 15 dall'anello 6 di raffreddamento.

Successivamente, la pellicola laminata tubolare 15 così raffreddata veniva sottoposta al trattamento di lisciatura delle grinze nella zona 17 di rilassamento, e poi avvolta tramite rulli sotto forma di una pellicola laminata composita contraibile a caldo, piegata, della larghezza di 230 cm allo stato piegato e con una struttura di strati di 30 μm nello strato D, 3 μm nello strato B, 10 μm nello strato A e 10 μm nello strato C, con uno spessore totale di 56 μm.

Le proprietà fisiche della pellicola laminata composita a cinque strati contraibile a caldo, così ottenuta, e di un imballaggio chiuso, preparato introducendo un alimento nel materiale di involucro di pellicola laminata, determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, sono riportate nella tabella 2.

Tabella 1

Tipo di determinazione	Metodo di determinazione
Contrazione termica in acqua calda	Contrazione lineare rispetto alla lunghezza originaria di un campione (10 cm x 10 cm) nella direzione longitudinale e nella direzione trasversale, media dei valori di 20 campioni dopo immersione in acqua calda a 90°C per 3 secondi.
Adesione tra strati	L'adesione tra lo strato poliammidico e lo strato intermedio è stata determinata tramite il metodo di spellamento a T (180°) su un pezzo tagliato a forma di nastro di 20 mm di larghezza, usando un TENSILON ® (un apparecchio di saggio a trazione fabbricato dalla TOYO SEIKI Co., Ltd.). La sollecitazione di rottura rappresenta l'adesione.
Proprietà di barriera per gas contro ossigeno gassoso	Volume di ossigeno gassoso passato attraverso il campione a 30°C e ad un'umidità relativa di 100%.

Tabella 1 (continuazione)

Proprietà di barriera per gas contro vapore acqueo	Volume di vapore acqueo passato attraverso il campione a 40°C e ad un'umidità relativa di 95%.
Resistenza a freddo (numero di punte di spillo formate)	Dopo aver piegato un materiale di involucro di campione di 10 metri di lunghezza fino ad 1 metro di lunghezza mediante compressione mentre si formano in esso pieghe in un'atmosfera di 5°C, una delle estremità dell'involucro è stata perfettamente sigillata ed aria è stata soffiata nel materiale di involucro piegato, a 0,3 kg/cm^2 effettivi, per ripristinare la lunghezza originaria. Il campione così trattato è stato messo in acqua a temperatura ordinaria per contare il numero di punte di spillo formate mediante il trattamento.

Tabella 1 (continuazione)

Grado di adesione della pellicola a carne (grado di attaccatura)	0: sfogliamento notevole con brodo che rimane fra il campione e la carne. 1: senza adesione di carne al campione, con brodo sulla sua superficie. 2: senza adesione di carne al campione, senza brodo sulla sua superficie. 3: con adesione di carne su 10% di area della superficie del campione. 4: con adesione di carne su 25% di area della superficie del campione. 5: con adesione di carne su 50% di area della superficie del campione. 6: con adesione di carne su 75% di area della superficie del campione. 7: con adesione di carne su quasi tutta la superficie del campione. 8: con adesione di carne su tutta la superficie del campione e, nel caso di sfogliamento forzato, una grande quantità di carne aderente alla superficie del campione.

Tabella 1 (continuazione)

Aspetto dell'imballaggio	Dopo aver introdotto circa 6 kg di carne di salame in un materiale di involucro con 230 mm di larghezza piegata, preparato da un campione, tale imballaggio è stato trattato termicamente ad 80°C per 2 ore in uno stato appeso, e poi mantenuto in un frigorifero a 5°C per 1 giorno. Poi, il grado di formazione di increspature ed il cambiamento di diametro esterno dell'imballaggio sono stati osservati e valutati tramite i seguenti criteri: G: senza alcuna increspatura e cambiamento di diametro F: increspature formate parzialmente, con un cambiamento di diametro B: notevole formazione di increspature e notevole cambiamento di diametro.

Esempi 2 fino a 5

Negli esempi 2 fino a 4, ciascuno di tre laminati compositi a cinque strati, contraibili a caldo, è stato preparato con le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che si è impiegata ciascuna delle seguenti resine olefiniche per il quinto

strato (esterno) al posto della poliolefina C di bassa densità dell'esempio 1, e le proprietà fisiche delle pellicole laminate composite a cinque strati, contraibili a caldo, così preparate, sono state determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, i risultati essendo riportati nella tabella 2.

Resine olefiniche

Nell'esempio 2:

E: un polietilene lineare di bassa densità (Ultzex® -2021 L, prodotto da MITSUI Chem. Co., Ltd.).

Nell'esempio 3:

F: un copolimero di etilene e propilene (FS-4311, prodotto dalla SUMITOMO Chem. Co., Ltd.).

Nell'esempio 4:

G: una resina ionomerica (HI-MILAN® 1601, prodotta dalla MITSUI Polychem. Co., Ltd.).

Nell'esempio 5, una pellicola laminata composita contraibile a caldo, a cinque strati, è stata preparata con le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che si è usata la seguente poliammide per il primo strato (interno) invece del nylon 6-66 dell'esempio 1, e si è impiegata acqua a 45°C per

il raffreddamento, invece dell'acqua a 65°C dell'esempio 1, e le proprietà fisiche di essa sono state determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, i risultati essendo riportati parimenti nella tabella 2.

Nell'esempio 5:

H: una poliammide, nylon 12 (DAICEL Chem. Co., Ltd.) con un punto di fusione di 147°C, un punto di transizione vetrosa di 40°C ed una temperatura di cristallizzazione di 104°C.

Esempio 6

Una pellicola laminata composita, contraibile a caldo, a cinque strati, è stata preparata con le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che si è usato il seguente polimero I come agente adesivo, invece dell'agente adesivo dell'esempio 1, e le proprietà fisiche della pellicola laminata composita contraibile a caldo, così preparata, sono state determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, i risultati essendo riportati parimenti nella tabella 2.

Nell'esempio 6:

I: un copolimero ad innesto di etilene e di acrilato di etile, contenente 18% in peso di unità di acrilato di etile, con un agen-

te di innesto (anidride maleica), l'indice di fluidità del polimero I essendo di 6 g/10 minuti, ed il contenuto di anidride maleica nel polimero I essendo di 0,5% in peso.

Esempio 7

Ciascuno dei seguenti materiali polimerici è stato estruso a fusione mediante ciascuno di quattro estrusori (27):

A: una miscela costituita da
100 parti in peso di un copolimero di cloruro di vinilidene (83% in peso) e di cloruro di vinile (17% in peso),
1 parte in peso di dibutilsebacato, e
2 parti in peso di un olio di soia epossidato.

B: un materiale adesivo ottenuto modificando tramite carbonato di magnesio ($MgCO_3$) il copolimero ad innesto, il copolimero ad innesto venendo ottenuto innestando con anidride maleica un copolimero di etilene e di acrilato di etile, contenente 15% in peso di unità di acrilato di etile. L'indice di fluìdità del materiale era di 6 g/10 minuti, ed il contenuto di anidride maleica nel copolimero ad innesto era di 0,5% in peso. Il contenuto di Mg nel materiale era di 0,84 mo-

li %.

C: un polietilene di bassa densità con un indice di fluidità di 1,22 g/10 minuti ed una densità di 0,82.

D: una poliammide, nylon 6-66, prodotta dalla Toray Co., Ltd. con il marchio di impresa CM-6041 ed un punto di fusione di 200°C, una temperatura di cristallizzazione di 150°C, un punto di transizione vetrosa di 60°C ed η^* (indice di fluidità) di $1,7 \times 10^4$ poise a 220°C.

I quattro tipi di materiali polimerici così estrusi a fusione sono stati introdotti in un bocchettone circolare 21 di coestrusione e laminati, ancora allo stato fuso, a formare un laminato composito tubolare a cinque strati, nell'ordine D/B/A/B/C dall'interno verso l'esterno entro il bocchettone, ed il laminato composito tubolare 34 così formato usciva dal bocchettone, la temperatura del bocchettone circolare essendo di 220°C all'uscita del bocchettone. Il laminato composito tubolare 34 così estruso è stato raffreddato mediante aria a 0,2 kg/cm^2 effettivi, alimentata dall'anello pneumatico 22 previsto nella posizione del labbro di bocchettone, la temperatura superficiale esterna del tubolare, appe-

na prima di raggiungere la posizione dell'anello 23 a doccia, da cui veniva alimentata acqua calda, essendo 170°C, misurata tramite un termometro per infrarosso del tipo non a contatto.

Poi il laminato composito tubolare 34 a cinque strati, estruso a fusione, è stato trattato mediante acqua calda a 60°C, alimentata dall'anello 23 a doccia, e tirato in basso tramite i rulli 29 di levata, mentre il tubolare 34 scivolava lungo la superficie circonferenziale esterna del mandrino conico interno 24 raffreddato a 60°C, con un diametro massimo della sua parte cilindrica, inferiore di due volte il diametro del labbro del bocchettone, per cui veniva effettuato lo stiro biassiale simultaneo. Poco dopo lo stiro primario, il laminato composito tubolare così stirato veniva sottoposto all'ulteriore stiro biassiale simultaneo tramite la aria racchiusa nel laminato composito tubolare a 0,3 kg/cm^2 effettivi, regolati tramite un regolatore 37 di pressione d'aria, fino ad un diametro di tre volte il diametro interno del labbro del bocchettone, ed in senso longitudinale tirando in giù il laminato composito tubolare 35 tramite i rulli 29 di levata ad una velocità di 20 m/minuto.

Poichè la velocità di trasferimento del lami-

nato composito tubolare appena prima dello stiro era di 6 m/minuto, il rapporto di stiro per la pellicola laminata composita tubolare nella direzione di levata era circa 3,3. L'acqua calda alimentata dall'anello 23 a doccia veniva rimossa tramite l'anello circolare 25 che serviva anche ad impedire la perdita di aria compressa a partire dal laminato composito tubolare, spingendo la pellicola laminata composita tubolare gonfiata, strettamente contro la superficie circonferenziale esterna del mandrino conico interno. La pellicola laminata composita tubolare così trattata veniva raffreddata spruzzando aria raffreddata a 15°C dall'anello 26 a doccia, e poi sottoposta a lisciamento di increspature nella zona 38 di rilassamento, per venire avvolta sotto forma di una pellicola laminata composita contraibile a caldo, piegata, stirata biassialmente, della larghezza di 230 mm allo stato piegato, ed avente la struttura di strati di 30 μm nello strato D, 3 μm nello strato B, 10 μm nello strato A e 10 μm nello strato C, lo spessore totale della pellicola essendo di 56 μm.

Le proprietà fisiche della pellicola laminata composita contraibile a caldo, così preparata secondo la presente invenzione, e dell'imballaggio

preparato introducendo un alimento nel materiale di involucro formato dalla pellicola e chiudendo la sua estremità, sono state determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, i risultati essendo riportati nella tabella 2.

E' stato notato che il tasso di stiro termico della pellicola così preparata è maggiore nella direzione trasversale che nella direzione longitudinale. Come si vede nella tabella 2, nessuna formazione di increspature e nessun cambiamento del diametro esterno dell'imballaggio, preparato impiegando la pellicola laminata composita contraibile a caldo, così preparata, sono stati riscontrati nel saggio di aspetto dopo un lungo periodo (4 ore) di trattamento termico a 90°C in uno stato appeso, con un contenuto di circa 6 kg di carne per salami.

Tabella 2

Campione preparato mediante	Struttura degli strati (spessore[1]) 1°	2°	3°	4°	5°	Temper. di acqua calda (°C)	Stirabilità	Adesione fra strati (g/20 mm)	Contrazione a caldo (%) L/T	Proprietà di barriera per gas: contro O_2 ($cm^3/m^2.di.atm$)	contro vapor acqueo ($g/m^2.di$)	Resist. a freddo n° di punte di spillo	Adesione a carne	Aspetto dell'involucro impacchettato	Note
Esempio 1	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	65	buona	800	25/20	50	5	0	7	G	
Esempio 2	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	E (10)	65	buona	800	22/18	50	5	0	7	G	
Esempio 3	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	F (10)	60	buona	800	22/17	50	5	0	7	G	
Esempio 4	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	G (10)	63	buona	800	25/20	50	5	0	7	G	
Esempio 5	H (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	45	buona	600	27/25	50	5	0	7	G	
Esempio 6	D (30)	I (3)	A (10)	I (3)	C (10)	65	buona	500	25/20	50	5	0	7	G	
Esempio 7	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	60	buona	800	22/27	50	5	0	7	G	
Esempio di confronto 1	D (30)	J (3)	A (10)	J (3)	C (10)	65	buona	150	25/20	50	5	-	7	F	sfogliamento parz. fra strati
Esempio di confronto 2	Singolo strato, resina A (40)					-	-	-	20/15	80	3	4	4	F	increspature notevoli su parte di spalla di involucro

Tabella 2 (continuazione)

Esempio di confronto 3	Singolo strato, resina D (55)	-	-	-	15/15	150	50	0	7	F	difficile conservare a lungo
Esempio di confronto 4	Singolo strato, poliestere (20)	-	-	-	10/0	110	26	0	2	B	sfogliamento notevole con brodo, non si conserva a lungo

Note: 1) micromètro = µm

2) L/T: longitudinale/trasversale

Esempio 8

Una pellicola laminata composita a cinque strati, stirata biassialmente, è stata preparata mediante le medesime procedure dell'esempio 7, eccetto che si è usato un materiale polimerico E, un polietilene lineare a bassa densità (Ultzex ®-2021 L, prodotto dalla MITSUI Chem. Co., Ltd.) invece del materiale polimerico C, un polietilene di bassa densità, dell'esempio 7. I rispettivi spessori degli strati laminati nell'ordine D/B/A/B/E,a partire dallo strato più interno, erano 30 µm in D, 3 µm in B, 10 µm in A e 10 µm in E, lo spessore totale essendo di 56 µm.

Dopo aver introdotto circa 6 kg di carne per salami nella pellicola laminata composita a cinque strati, contraibile a caldo, così preparata, tramite un metodo convenzionale ed aver sigillate le estremità, l'imballaggio così ottenuto è stato trattato termicamente a 90°C per 4 ore in uno stato appeso, e poi l'imballaggio è stato mantenuto in frigorifero a 5°C per 24 ore.

Sull'imballaggio così trattato non si sono osservati increspature nè alcun cambiamento di diametro.

Inoltre, le proprietà fisiche delle pellicole

laminate composite contraibili a caldo, preparate rispettivamente negli esempi 1, 2, 7 ed 8, sono state determinate tramite i rispettivi metodi mostrati nella tabella 3, ed i risultati sono riportati nella tabella 4.

Tabella 3: Metodi di determinazione

Proprietà fisica	Metodo
Resistenza a trazione	secondo le norme industriali giapponesi Z-1702.
Allungamento a rottura	secondo le norme industriali giapponesi Z-1702.
Sollecitazione nella contrazione termica	forza di contrazione, mostrata da un pezzo di campione tagliato a forma di nastro, della larghezza di 20 mm, trattenuto da una coppia di pinze, separate l'una dall'altra per 100 mm, su un apparecchio di prova di trazione sotto un carico iniziale di 10 g mentre si aumenta la temperatura ambiente ad una velocità di innalzamento di 2°C per minuto, la detta forza venendo espressa dalla sollecitazione ad 80°C.

Scorrimento in acqua calda	un pezzo di campione tagliato a forma di nastro viene immerso in acqua calda ad 80°C per 10 secondi mentre dal pezzo pende un peso corrispondente ad 1 kg/mm^2. Dopo raffreddamento poco dopo l'immersione, il peso viene rimosso ed il tasso di allungamento rispetto alla lunghezza originaria viene determinato esprimendolo in %.

Tabella 4

Campione preparato in	Resistenza a trazione (kg/mm^2)	Allungamento a rottura (%)	Sollecitaz. nella contraz. a caldo (kg/mm^2)	Scorrimento in acqua calda (%)
Esempio 1	9 (L) [1)]	96 (L)	240 (L)	10 (L)
	5 (T) [2)]	166 (T)	180 (T)	52 (T)
Esempio 2	10 (L)	90 (L)	200 (L)	8 (L)
	8 (T)	180 (T)	150 (T)	40 (T)
Esempio 7	11 (L)	155 (L)	220 (L)	23 (L)
	12 (T)	100 (T)	240 (T)	12 (T)
Esempio 8	10 (L)	125 (L)	200 (L)	16 (L)
	13 (T)	84 (T)	210 (L)	12 (T)

Note: (L) indica il valore nella direzione longitudinale, cioè nella direzione di levata durante il procedimento.

(T) indica il valore nella direzione perpendicolore alla direzione longitudinale.

Esempio di confronto 1

Una pellicola laminata composita a cinque strati, stirata biassialmente, è stata preparata mediante le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che per lo strato adesivo si è usato il seguente materiale J invece dell'agente adesivo dell'esempio 1, le proprietà fisiche della pellicola così preparata essendo mostrate nella tabella 2:

J: un copolimero di etilene e di acrilato di etile, contenente 18% in peso di unità di acrilato di etile, con un indice di fluidità di 6 g/10 minuti.

Nel caso in cui la pellicola così preparata veniva impiegata per impacchettare carne, è stato constatato che durante l'operazione di introduzione della carne era atto ad intervenire uno sfogliamento tra strati. A questo riguardo, la pellicola laminata composita contraibile a caldo, preparata impiegando l'agente adesivo secondo la presente invenzione, era chiaramente superiore alla pellicola preparata nell'esempio 1 di confronto.

Esempi di cònfronto 2 fino a 4

Per quanto riguarda questi esempi di confronto, le proprietà fisiche di tre tipi di pellicole di involucro a strato singolo, reperibili in commercio, so-

no mostrate nella tabella 2. Come si vede nella tabella 2, è chiaramente riconoscibile la superiorità della pellicola secondo la presente invenzione rispetto alle dette pellicole usuali in commercio.

RIVENDICAZIONI

1. Pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide, e due strati adesivi disposti rispettivamente fra lo strato intermedio ed i due strati esterni, gli strati adesivi essendo di almeno un materiale resinoso, scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il detto copolimero modificato.

2. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui lo spessore dello strato intermedio è di 3 fino a 30 µm, lo spessore di ciascuno dei due strati esterni è

di 5 fino a 50 µm rispettivamente, e lo spessore di ciascuno dei due strati adesivi non è minore di 1 µm ed al di sotto di 5 µm.

3. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui la sua contrazione a caldo, nella direzione parallela alla direzione di levata nella preparazione della pellicola, e la sua contrazione a caldo nella direzione perpendicolare alla direzione di levata sono rispettivamente maggiori di 15% a 90°C.

4. Pellicola laminata composita, contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui il detto copolimero di cloruro di vinilidene è un copolimero costituito da 65 fino a 95% in peso di unità di cloruro di vinilidene, e da 5 fino a 35% in peso di unità di un comonomero copolimerizzabile con cloruro di vinilidene.

5. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui la detta resina olefinica è un membro scelto dal gruppo costituito da polietilene di elevata densità, polietilene di media densità, polietilene di bassa densità, un copolimero di etilene e di acetato di vinile, un copolimero di etilene e di un estere acrilico, polipropilene, un copolimero di etilene e di

propilene, un copolimero di etilene e di una α-olefina differente da propilene, ed uno ionomero.

6. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui la detta poliammide è un membro scelto dal gruppo costituito da nylon 6, nylon 6-6, nylon 6-66, nylon 6-10 e nylon 12.

7. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui il detto copolimero modificato viene preparato modificando un copolimero di etilene e di un carbossilato di vinile o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo, scelto dal gruppo costituito da acido acrilico, acido metacrilico, acido maleico ed acido fumarico, ed una loro anidride di acido.

8. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1 oppure 7, in cui il contenuto di acido carbossilico etilenicamente insaturo nel copolimero modificato è di 0,01 fino a 10% in peso.

9. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui il detto materiale polimerico è stato preparato modificando ulteriormente il detto copolimero modificato, con un

composto metallico scelto dal gruppo costituito da sali di metalli alcalini, ossidi di metalli alcalini, sali di metalli alcalino-terrosi ed ossidi di metalli alcalino-terrosi.

10. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1 oppure 7, in cui il contenuto di metallo nel detto materiale polimerico è di 0,02 fino a 10 moli %.

11. Procedimento per preparare una pellicola laminata composita contraibile a caldo, il quale comprende le operazioni di:
coestrudere a fusione simultaneamente un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come uno strato esterno, una poliammide come un altro strato esterno, ed un materiale adesivo come due strati adesivi disposti rispettivamente fra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, lo strato adesivo venendo scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico,con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il detto copolimero modificato, mentre si laminano i

cinque strati entro un bocchetto circolare, oppure estrudere a fusione un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno e materiale adesivo come due strati adesivi, ed uno strato di poliammide rispettivamente a partire da un bocchettone circolare, e laminare una pellicola laminata composita tubolare a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo, e la pellicola di poliammide ancora allo stato fuso, e sottoporre il laminato composito tubolare a cinque strati così ottenuto ad uno stiro biassiale simultaneo facendo scorrere il detto laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino conico interno, previsto in corrispondenza della posizione centrale del fondo del detto bocchetto circolare, e tirando il detto laminato composito tubolare nella direzione longitudinale mentre si raffredda il detto laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo tra il punto di transizione vetrosa della detta poliammide ed una temperatura per 20°C superiore al punto di transizione vetrosa.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11,

in cui un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come uno strato esterno, una poliammide come un altro strato esterno e due strati adesivi rispettivamente disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, lo strato adesivo essendo scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di carbossilato vinilico o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il detto copolimero modificato, vengono simultaneamente coestrusi a fusione mentre si laminano i cinque strati entro un bocchettone circolare.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la temperatura del detto mandrino conico interno viene regolata entro il campo di 30 fino a 80°C mediante un fluido refrigerante.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il detto laminato composito tubolare viene sottoposto a stiro biassiale simultaneo, così che il rapporto di stiro nella direzione di levata del laminato composito tubolare così stirato, ed il rap-

porto di stiro nella direzione perpendicolare alla direzione di levata del laminato composito tubolare così stirato, sono rispettivamente in un campo di 1,5 fino a 5.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il detto laminato composito tubolare allo stato fuso viene raffreddato ad una temperatura per 5 fino a 10°C superiore alla temperatura di cristallizzazione della detta poliammide, così da mantenere il detto laminato composito tubolare sostanzialmente in uno stato non cristallino, prima di sottoporre il detto laminato composito tubolare, allo stato fuso, ad un trattamento di raffreddamento con acqua calda ad una temperatura nel campo fra il punto di transizione vetrosa della detta poliammide ed una temperatura per 20°C superiore al punto di transizione vetrosa.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui acqua calda viene spruzzata sul detto laminato composito tubolare così da raffreddare il detto laminato composito tubolare allo stato fuso, fino ad una temperatura di stiro tra la temperatura di cristallizzazione ed il punto di transizione vetrosa della detta poliammide, ad una velocità di raffreddamento maggiore di 50°C/secondo.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui, dopo lo stiro biassiale simultaneo della pellicola laminata composita tubolare a cinque strati, la pellicola laminata composita tubolare così stirata viene sottoposta ad un trattamento di rilassamento fra due coppie di rulli di presa, la velocità di rotazione della prima coppia di rulli di presa essendo eguale od un pò minore in confronto a quella della seconda coppia di rulli di presa, ed eventualmente una quantità di aria venendo racchiusa nel detto laminato composito tubolare stirato tra le dette due coppie di rulli di presa.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 17, in cui il trattamento di rilassamento viene effettuato in un'atmosfera ad una temperatura di 40 fino a 100°C.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il detto laminato composito tubolare, stirato simultaneamente in modo biassiale, viene raffreddato ad una temperatura inferiore al punto di transizione vetrosa della detta poliammide, spruzzando acqua a 5 fino a 30°C.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui, dopo lo stiro biassiale simultaneo del detto laminato composito tubolare facendolo scorrer lungo

la superficie circonferenziale esterna del mandrino conico interno, il laminato composito tubolare così stirato viene successivamente sottoposto a stiro biassiale simultaneo gonfiando il laminato composito tubolare e tirando in giù il detto laminato composito tubolare.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 11 oppure 20, in cui lo spessore dello strato intermedio è di 3 fino a 30 µm, lo spessore di ciascuno dei due strati esterni è di 5 fino a 50 µm, e lo spessore dello strato adesivo non è minore di 1 µm ed al di sotto di 5 µm.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 11 oppure 20, in cui la contrazione a caldo della detta pellicola laminata composita contraibile a caldo nella direzione di levata e quella nella direzione perpendicolare alla direzione di levata sono rispettivamente superiori a 15% a 90°C.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il detto copolimero di cloruro di vinilidene è un copolimero di 65 fino a 95% in peso di cloruro di vinilidene e 25 fino a 35% in peso di unità di un comonomero copolimerizzabile con cloruro di vinilidene.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 11,

in cui la detta resina olefina è un membro scelto dal gruppo costituito da polietilene di elevata densità, polietilene di media densità, polietilene di bassa densità, un copolimero di etilene e di acetato di vinile, un copolimero di etilene e di estere acrilico, polipropilene, un copolimero di etilene e propilene, un copolimero di etilene e di una α-olefina diversa da propilene, ed un ionomero.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la detta poliammide è un membro scelto dal gruppo costituito da nylon 6, nylon 6-6, nylon 6-66, nylon 6-10 e nylon 12.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il detto copolimero modificato è stato preparato modificando un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo, scelto dal gruppo costituito da acido acrilico, acido metacrilico, acido maleico ed acido fumarico, od una loro anidride di acido.

27. Procedimento secondo la rivendicazione 11 oppure 26, in cui il contenuto dell'acido carbossilico etilenicamente insaturo nel copolimero modificato è di 0,01 fino a 10% in peso.

28. Procedimento secondo la rivendicazione 11,

in cui il detto materiale polimerico è stato preparato modificando ulteriormente il detto copolimero modificato, con un composto metallico scelto dal gruppo costituito da sali di metalli alcalini, ossidi di metalli alcalini, sali di metalli alcalino-terrosi ed ossidi di metalli alcalino-terrosi.

29. Procedimento secondo la rivendicazione 11 oppure 28, in cui il contenuto del metallo o dei metalli nel detto materiale polimerico è di 0,02 fino a 10 moli %.

p.p. KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

Il Mandatario:
Dr. Luciano AIMI

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)

MINISTERO dell'INDUSTRIA del COMMERCIO e dell'ARTIG.to
UFF. PROV. IND. COMM. E ART.
MILANO

S.I.B.

ALLEGATO A - Rettifiche alla descrizione della domanda di brevetto N°23465 A/83 contenute in N°2 postille, richieste con istanza depositata il 13 Febbraio 1984

Postilla 1 - Pag. 47 riga 1

"l'acqua" anzichè "l'aria";

Postilla 2 - Pag. 47 riga 11

"230 mm" anzichè "230 cm".

Il Mandatario:

Dr. Luciano AIMI

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.

13 FEB 1984

U.p.i.a. - Milano
Min. Ind. Comm. e Art.

UFFICIO BREVETTI

GOVERNO GIAPPONESE

Questo è per certificare che l'allegata è una copia autentica della seguente domanda come depositata presso questo Ufficio.

Data della Domanda:: 29 Ottobre 1982

Num. della Domanda:: Dom. di brev. N°190539/82

Richiedente :: Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

Data 2 Novembre 1983

Direttore Generale

dell'Ufficio Brevetti

Kazuo Wakasugi

Certificato N°58-34223

DOMANDA DI BREVETTO

(Domanda di brevetto in accordo con le disposizioni dell'Art. 38 della Legge sui brevetti)

Data: 29 Ottobre 1982

Al: Direttore Generale dell'Ufficio Brevetti

1. Titolo dell'Invenzione:

   "PELLICOLA LAMINATA COMPOSITA, CONTRAIBILE A CALDO E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE"

2. Numero dell'invenzione inerente e allo scopo delle rivendicazioni per brevetto: 2

3. Inventori:

   Nome: Masaki OHYA (e altri due)

   Indirizzo: 109-2 Asahidai, Kanayama-machi, iwaki-shi, Fukushima-ken

4. Richiedente:

   Nome : (110) Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
   Hiroshi TAKAHASHI, Rappresentante Direttore

   Indirizzo: 9-11 Hordidome-cho 1-chome, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

5. Mandatario:

   Nome : Saburo KIYOSE (2722) Agente Brevetti
   (e un altro)

   Indirizzo: Room N°401-A, 6-2, 2-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo
   (Telefono: 216-2588)

6. Lista dei documenti allegati:

   (1) Descrizione.....1 copia

   (2) Disegni.....1 copia

   (3) Lettera d'incarico.....1 copia

   (4) Copia dell'istanza.....1 copia

7. Altri Inventori e Mandatario:

(1) Inventori:

Nome : Yoshihiro MATSUKURA

Indirizzo: 148-1 Harada, Nishiki-machi,
Iwaki-shi, Fukushima-ken

Nome : Mitsuru ANZAI

Indirizzo: 1-3 Ochiai, Nishiki-machi,
Iwaki-shi, Fukushima-ken

(2) Mandatario:

Nome : Takao ADACHI, (3297) Agente Brevetti

Indirizzo: Room N°401-A, 6-2, 2-chome, Marunouchi,
Chiyoda-ku, Tokyo

Descrizione

1. Titolo dell'invenzione

Pellicola laminata ~~-66-~~ composita, contraibile a caldo e procedimento per la sua preparazione

~~un modo~~ ~~date~~ nella tabella 2. Come si vede nella tabella 2, è chiaramente riconoscibile la superiorità della pellicola secondo la presente invenzione ~~rispetto alle dette pellicole usuali in com-~~ ~~mercio~~.

2. RIVENDICAZIONI

1. Pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato interno ~~costituito~~ costituito di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno ~~costituito~~ costituito da una resina olefinica, un altro strato esterno costituito da una poliammide, e ~~due~~ strati adesivi disposti rispettivamente fra ~~lo~~ detto strato ~~intermedio ed i~~ interno e detti due strati esterni, ~~gli~~ detti strati adesivi essendo ~~di almeno un materiale resinoso, scelto dal gruppo costituito~~ costituiti da un copolimero modificato con acidi, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di un ~~carbossilato~~ estere vinilico o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, ~~e~~ da un ~~materiale~~ polimero ~~ed~~ ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il detto copolimero modificato con acido.

~~2. Pellicola laminata composita contraibile a~~ caldo secondo la rivendicazione 1, in ~~cui lo~~ spessore dello strato intermedio è di 3 fino a 30 µm, ~~lo spessore di ciascuno dei due strati esterni è~~

~~di 5 fino a 50 µm rispettivamente, e lo spessore di~~ ciascuno dei due strati adesivi non è minore di 1 µm ed al di sotto di 5 µm.

3. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui la sua contrazione a caldo, nella direzione parallela alla direzione di levata nella preparazione della pellicola, e la sua contrazione a caldo nella direzione perpendicolare alla direzione di levata so~~no rispettivamente maggiori di 15% a 90°C.~~

2. ~~4~~. Pellicola laminata composita, contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1, in cui il ~~detto~~ copolimero di cloruro di vinilidene ~~è un copolimero costituito~~ contiene da 65 fino a 95% in peso ~~di unità~~ di cloruro di vinilidene. ~~Da 5 fino a 35% in peso di unità di un comonomero copolimerizzabile con cloruro di vinilidene.~~

3 ~~5~~. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui ~~la detta resina olefinica è un membro scelto dal gruppo costituito da polietilene di elevata densità, polietilene di media densità, polietilene di bassa densità, un copolimero di etilene e di acetato di vinile, un copolimero di etilene e di un estere acrilico, polipropilene, un copolimero di etilene e di~~ lo spessore dello strato interno è di 3 fino a 30 µ, lo spessore di ciascuno dei due strati esterni è di 5 fino a 50 µ, e lo spessore di ciascuno degli strati adesivi è di 1 fino a 5 µ.

~~composto metallico scelto dal gruppo costituito da~~ sali di metalli alcalini, ossidi di metalli alcalini, sali di metalli alcalino-terrosi ed ossidi di metalli alcalino-terrosi.

10. Pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la rivendicazione 1 oppure 7, in cui il contenuto di metallo nel detto materiale polimerico è da ~~0,02~~ fino a 10 moli %.

4 ~~11~~. Procedimento per preparare una pellicola laminata composita contraibile a caldo, il quale comprende ~~le operazioni di:~~ il fondere e il laminare in un bocchettone circolare ~~coestrudere a fusione simultaneamente~~ uno strato interno costituito da un copolimero di cloruro di vinilidene, ~~come~~ uno strato esterno ~~interme-~~ costituito da ~~dio~~, una resina olefinica, ~~come uno~~ un altro strato esterno costituito da una poliammide, ~~come un altro strato esterno, ed un materiale adesivo come due~~ e strati adesivi disposti rispettivamente fra ~~le~~ detto strato ~~intermedio~~ interno e ciascuno dei due strati esterni, ~~le strato~~ detti strati adesivo essendo costituiti da un polimero ~~venendo scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato~~, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di un estere ~~carbossilato~~ vinilico o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente detto polimero modificato con acido con un composto metallico ~~il~~

~~detto copolimero modificato, nel quale si laminano i~~

estrudendo il laminato da detto bocchettone circolare in un corpo tubolare

~~estrudere~~ estrudere a fusione un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno e materiale adesivo come due strati adesivi, ed uno strato di poliammide rispettivamente a partire da un bocchettone circolare, e laminare una pellicola laminata composita tubolare a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo, e la ~~pellicola di poliammide ancora allo stato fuso, e~~ e sottoponendo contemporaneamente il corpo esteso ~~e sottoponendo il laminato composito~~ tubolare ~~a cinque strati così ottenuto~~ ad uno stiro biassiale ~~simultaneo~~ facendo passare lungo ~~scorrere il detto laminato composito tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di~~ un mandrino conico interno, montato sotto la ~~previsto in corrispondenza della~~ posizione centrale ~~del fondo~~ del detto bocchetto circolare, ~~e tirando il detto laminato composito tubolare nella direzione longitudinale~~, mentre si raffredda il detto ~~laminato com-~~ corpo ~~posito~~ tubolare mediante acqua cálda ad una temperatura ~~nel campo tra~~ superiore al punto di transizione secondaria ~~vetrosa~~ della detta poliammide ~~ed una temperatura per~~ ma non superiore di 20°C ~~superiore~~ al punto di transizione secondaria ~~vetrosa~~.

~~12. Procedimento secondo la rivendicazione 11,~~

~~in cui un copolimero di cloruro di vinilidene come~~ strato intermedio, una resina olefinica come uno strato esterno, una poliammide come un altro strato esterno e due strati adesivi rispettivamente disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, lo strato adesivo essendo scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di carbossilato vinilico o di un estere acrilico, con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il detto copolimero modificato, vengono simultaneamente coestrusi a fusione mentre ~~si lavorano i cinque strati entro un bocchettone circolare~~.

per produrre una pellicola laminata

5. ~~13~~. Procedimento ~~secondo la rivendicazione 11~~, composta conformabile a caldo, secondo la rivendicazione 4, in cui la temperatura del ~~detto~~ mandrino ~~conico~~ interno viene regolata entro il campo di 30 fino a 80°C mediante un fluido ~~refrigerante~~ caldo.

~~14. Procedimento secondo la rivendicazione 11~~, in cui il ~~detto~~ laminato composito tubolare viene sottoposto a stiro biassiale ~~simultaneo~~, così che il rapporto di stiro nella direzione di levata del laminato ~~composito tubolare così stirato~~, ~~ed il rap-~~

3. Descrizione dettagliata dell'invenzione

~~FONDAMENTO DELL'INVENZIONE~~

La presente invenzione si riferisce ad una pellicola laminata composita, contraibile a caldo, che è comune una pellicola composita a base ~~prendente uno strato intermedio~~ di un copolimero di poliamide/cloruro di vinilidene/resina olefinica, caratterizzato dal fatto ~~/uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide~~, e due ~~strati~~ adesivi disposti tra ciascuno ~~degli strati esterni e lo strato intermedio~~, gli di cui strati adesivi essendo costituiti da un polimero ottenuto modificando ~~dal gruppo costituito da un~~ uno specifico copolimero di etilene con ~~di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico,~~ ~~modificato tramite~~ un acido carbossilico etilenicamente insaturo od una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente, con un composto metallico, il sopra menzionato detto copolimero modificato con acido ~~di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico~~, e ad un procedimento per preparare tale pellicola laminata composita, ~~contraibile a caldo, il quale comprende le operazioni di lamination strati estrusi a fusione, cioè~~ si trovano allo stato fuso, in un laminato composito tubolare nel quale ciascuno degli strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni, e sottoporre il laminato composito tubolare così ottenuto ad una ~~stiro biassiale~~

~~le simultaneo facendo scorrere il laminato composi~~to tubolare lungo la superficie circonferenziale esterna di un mandrino interno conico, previsto nella posizione centrale del fondo di un bocchettone circolare, e tirare il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale tramite una coppia di rulli di levata mentre si raffredda il laminato composito tubolare mediante acqua calda ad una temperatura nel campo tra il punto di transizione vetrosa della poliammide ed una temperatura superiore per circa al punto di transizione vetrosa.

Finora, prodotti di carne lavorati, come prosciutti e salami, sono stati offerti al mercato dopo essere stati impacchettati in ~~materiale di involucro formato da~~ una pellicola ~~di plastica~~ di involucro termoplastico, e poi sottoposti a ~~sterilizzazione e, oppure cottura per pochi minuti fino a poche ore~~ trattamento a calore ad una temperatura nel campo di circa 70 fino a 95°C, per un periodo variante da parecchi minuti a parecchie ore.

I requisiti principali che devono essere soddisfatti da un materiale di involucro adatto per impacchettare ~~un alimento che viene sottoposto a trattamento termico dopo essere stato impacchettato in~~ tali alimenti sono i seguenti: esso, dovrebbe soddisfare a tutte le condizioni ~~menzionate nella seguente~~

(1) ~~Che~~ Il materiale di involucro deve avere ~~abbia~~ una sufficiente proprietà di barriera contro ossigeno

gassoso per impedire la putrefazione ~~di un artico-~~ della
~~lo~~ ~~(alimento)~~ durante ~~il~~ periodo della circolazione
sostanza avvolta l'opportuno

in commercio.
Le gelatine di brodo e simili non dovrebbe depositarsi

(2) ~~Che uno strato più interno del materiale~~
nell'interfaccia tra l'involucro e la sostanza avvolta.
~~di involucro a contatto con l'articolo abbia una~~
~~speciale~~ quando la sostanza avvolta è un prodotto
~~adesione tenace in modo da attaccarsi all'articolo~~
lavorato di carne come prosciutto o salame, tale sostanza
~~per impedire il deposito di brodo gelatinoso fra~~
deve aderire tenacemente all'involucro -
~~lo strato più interno del materiale di involucro e~~
~~l'articolo~~.

È inteso che
(3) ~~Che il materiale del~~l'involucro ~~non~~ si in-
l'aspetto dell'imballaggio
crespi poichè ~~un imballaggio~~ increspato dà ai con-
di un prodotto vecchio -
sumatori l'impressione ~~che l'imballaggio sia stato~~
~~preparato molto tempo prima.~~

(4) ~~Che~~ Il materiale di involucro non ~~venga~~ deve essere rot-
to dalla pressione ~~nel riempire il materiale di invo-~~
~~lucro con l'alimento~~ (generalmente 0,2 fino a 0,5 kg/cm^2 G)
al momento dell'imballaggio o
~~effettivi) e~~ dalla pressione ~~nel momento del trat-~~
~~tamento termico, a causa~~ di espansione dell~~'artico-~~ sostanze avvolte, ecc,
al momento del trattamento termico e inoltre non deve essere
~~lo, e la forma cilindrica dell'imballaggio non ven-~~
nella sua forma cilindrica
~~ga~~ deformata da un tale trattamento. Precisamente, si richiede
che l'involucro abbia ~~una~~ proprietà antincrespamento (~~non mostrante alcu-~~
~~na increspatura~~) ad un'elevata temperatura; ~~è ri-~~ per esempio
~~chiesta per il materiale di involucro,~~

~~In altre parole~~, è richiesto che ~~il materiale~~
non si formi
~~di involucro non mostri alcuna deformazione plasti-~~
nessuna deformazione

~~ca~~ per una sollecitazione minore di ~~0,5 kg/mm^2 ad~~ meno di 0,2 - 0,3 kg/mm al momento del trattamento termico ad una temperatura ~~in un campo~~ di 70 fino a 95°C.

(5) ~~Che~~ Il materiale di involucro ~~sia~~ deve avere sufficientemente flessibile ~~in vista~~ indipendentemente dalla natura dell'operazione implicata e non deve formare ~~di manipolazione di esso e non formi~~ alcuna punta di spillo durante l'impacchettamento ~~ecc.~~ o altre operazioni.

~~(6) Che non si formi alcun foro di fusione nel~~ materiale di involucro quando un imballaggio viene sottoposto a trattamento termico per pochi minuti fino a poche ore ad una temperatura in un campo di circa 70 fino a 90°C.

(7) Che il materiale di involucro abbia una robustezza sufficiente a sopportare tutti gli attacchi ~~previsti~~.

Riguardo ~~alle~~ a queste condizioni ~~sopra menzionate, il materiale di~~ è già noto un involucro ~~pubblicamente noto, che consiste in una pellicola non stirata di~~ non stirato di uno strato singolo costituito da una omopoliammide (~~come ad esempio~~ nylon 11 e nylon 12) ~~e consiste in una pellicola non stirata avente uno~~ e viene involucro costituito da due strati aventi detta poliammide come strato interno ~~di una omopoliammide come nylon 11 e nylon 12~~ e nylon 6 come ~~ed uno~~ strato esterno, ~~di nylon 6, è atto a venire~~ deformarsi ~~deformato~~ dalla pressione ~~nel riempimento del materiale di involucro con un alimento, e sul materiale~~ di imballaggio e inoltre di involucro si presenta una ~~notevole~~ formazione ~~di increspature nel momento del raffreddamento del-~~

~~l'imballaggio dopo aver sottoposto l'imballaggio~~ a ~~trattamento termico~~, poichè ~~il materiale dell'involucro non è stato stirato. A questo riguardo,~~ un ~~materiale~~ contraibile a caldo, ~~comprendente una pellicola stirata di~~ una poliammide o di una miscela di ~~una~~ poliammide e di una resina olefinica, è proposto nella domanda di brevetto giapponese ~~pubblicata No. 55-74744/80 (1980)~~, ed ivi è illustrato che ~~su esso non viene osservato il verificarsi di~~ deformazione e di ~~increspatura~~.

Inoltre, un ~~materiale di~~ involucro, ~~comprendente una pellicola~~ poliestere termoplastico, (ad esempio ~~una pellicola di~~ polietilentereftalato) è ~~anche ben~~ noto ~~per impacchettare prosciutti e paste di carne~~, ~~Tuttavia~~, ~~il materiale di~~ involucro sopra menzionato non ~~forma sufficientemente~~ barriera ~~per gas sia~~ contro ossigeno gassoso ~~che contro~~ vapor acqueo, e di conseguenza ha un inconveniente comune di limitare il periodo di tempo di ~~immagazzinamento~~ durante il quale l'articolo ~~è~~ sicuro da mangiare entro breve tempo. Inoltre, ~~per il materiale di~~ involucro ~~formato da pellicola~~ poliestere ~~vi è~~ l'inconveniente che ~~la superficie interna del materiale di involucro a contatto con l'articolo non ha un'adesione sufficiente per attaccarsi~~

~~all'articolo~~.

D'altro canto, ~~sebbene il materiale di~~ gli involucri, costituito da ~~una pellicola di~~ resine a base di copolimero di cloruro di vinilidene che ~~forma~~ presentano le proprietà di barriera ~~per gas~~ contro ossigeno gassoso e vapor acqueo, ~~sia~~ sono più stato largamente utilizzato ~~nel campo di impacchettamento di~~ nelle industrie considerate ma questi involucri non solo non soddisfano il ~~carne, la pellicola non ha un'adesione sufficiente~~ grado di adesione alla sostanza avvolta ~~per attaccare la parete interna del materiale di involucro all'articolo~~, come prosciutti e salami, ma presentano anche la possibilità che la loro ~~la~~ forma cilindrica ~~del materiale di involucro riempito ed impacchettato ha la tendenza a~~ possa venire deformato ~~a scorrimento tramite il suo~~ sotto il peso della sostanza avvolta ~~durante il~~ durante il trattamento termico, quando ~~una grande quantità di alimento è stata introdotta in esso~~. che una grossa dimensione.

~~Come risultato~~, è stata pure rilevata ~~una sua~~ le loro insufficiente ~~proprietà anti-~~ resistenza allo scorrimento ad una temperatura elevata. Inoltre, ~~per il materiale di involucro formato da un copolimero di cloruro di vinilidene vi è l'inconveniente che~~ in tali involucri tendono a formarsi punte di spillo durante l'imballaggio, e per tal motivo si sono desiderati ~~sono atte a formarsi nel momento del riempimento del materiale di involucro~~. di miglioramenti a questo riguardo.

~~Come esempio di pellicola composita~~, contraibile a caldo, avente uno strato di un copolimero di cloruro di vinilidene, può venire men~~zionata una pellicola composita a cinque~~

~~strati, comprendente uno strato di~~ copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica ed un altro strato esterno di uno ionomero, e due strati adesivi disposti tra lo strato d'anima e ciascuno dei due strati esterni, gli strati adesivi essendo di copolimero di etilene e di vinilacetato. Nel caso in cui un tale materiale di involucro venga sottoposto ad un trattamento termico a 90 fino a 98°C in acqua bollente, dopo essere stato riempito con un prodotto di carne, il materiale di involucro mostra i difetti di formare fori di fusione e deformazione della sagoma dell'imballaggio a causa di increspamento. Inoltre, lo strato più interno (strato di ionomero) della pellicola laminata composita a cinque strati, a contatto con l'articolo non ha un'adesione sufficiente per attaccarsi all'articolo. Di conseguenza, una tale pellicola laminata composita a cinque strati è insoddisfacente per l'impiego nel conservare una gran~~de quantità di alimento~~

Lo scopo della presente invenzione è di fornire una pellicola laminata composita contraibile a caldo per ~~l'impiego nell~~'impacchettare alimenti, ~~in cui siano stati superati problemi tecnici del con~~ la quale pellicola è esente dai difetti della tecnica nota quali quelli sopra menzionati ed è ~~venzionale materiale di involucro per un tale uso.~~

~~Preferibilmente, la pellicola laminata composita con-~~
~~traibile a caldo secondo la presente invenzione è~~

eccellente nella proprietà di barriera ~~per gas~~ contro ossigeno gassoso e vapor acqueo, nella resistenza allo scorrimento, robustezza alle ~~basse~~ alte temperature, ~~e proprietà di attaccarsi all'articolo in essa, ed è igienicamente sicura, ed in particolare è~~ nelle resistenza alla formazione di punte di spillo, nell'adesione alla sostanza avvolta e nella sicurezza ~~ed increspature e non dimostra di scorrere neppure ad un'elevata temperatura di trattamento termico dell'imballaggio.~~ igienica.

~~SOMMARIO DELL'INVENZIONE~~

~~Nel primo aspetto della~~ La presente invenzione ~~viene fornita~~ si riferisce a una pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente uno strato intermedio costituito da ~~dio di~~ un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno costituito da una resina olefinica, un altro strato esterno costituito da una poliammide e ~~due~~ strati adesivi disposti rispettivamente fra ~~lo~~ detto strato intermedio e ciascuno ~~dei~~ detti due strati esterni, ~~gli~~ detti strati adesivi essendo costituiti da un polimero ~~di almeno un materiale resinoso scelto dal gruppo costituito da un copolimero modificato~~, ottenuto modificando un copolimero di etilene e ~~di carbossilato~~ di un estere vinilico o di un estere acrilico con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, o da un

~~materiale~~ polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto metallico il sopra menzionato copolimero modificato (con acido).

~~Nel secondo aspetto della~~ Inoltre la presente invenzione, ~~viene fornito~~ si riferisce a un procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo, comprendente ~~uno strato intermedio di un copolimero di cloruro di vinilidene, uno strato esterno di una resina olefinica, un altro strato esterno di una poliammide ed il materiale adesivo di due strati adesivi disposti tra lo strato intermedio e ciascuno dei due strati esterni, lo strato adesivo essendo almeno di un materiale resinoso, scelto dal gruppo costituito da un copolimero di etilene e di un carbossilato vinilico o di un estere acrilico, modificato con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o con una sua anidride di acido, e da un materiale polimerico ottenuto modificando ulteriormente con un composto~~ il fondere e laminare le resine che costituiscono i detti cinque strati in un boccaletto circolare, estrudere la pellicola da detto boccaletto circolare in un corpo tubolare, raffreddare il corpo tubolare estruso mediante acqua calda a temperatura superiore alla temperatura di transizione secondaria di detta poliamide, ma non superiore di 20°C a detta temperatura di transizione secondaria, e quindi stirare contemporaneamente nella direzione trasversale il corpo tubolare raffreddato facendolo passare su un lungo mandrino conico interno montato sotto la parte centrale del boccaletto circolare.

~~[illegible]~~

il quale procedimento comprende le operazioni di coestrudere a fusione simultaneamente un copolimero di cloruro di vinilidene come strato intermedio, una resina olefinica come strato esterno, una poliammide come altro strato esterno ed il materiale ~~adesivo come i due strati adesivi, mentre si fanno~~

[redacted]

Il copolimero di cloruro di vinilidene usato come strato ~~intermedio secondo la~~ interno nella presente invenzione è costituito principalmente da cloruro di vinilidene, preferibilmente un copolimero costituito da 65 fino a 95% in peso di cloruro di vinilidene e 35 fino a 5% in peso di almeno un monomero con detto cloruro di vinilidene. Il monomero copolimerizzabile può essere ~~un comonomero~~ copolimerizzabile scelto ~~dal gruppo costituito~~, per esempio, da cloruro di vinile, acrilonitrile, (C_1 - C_{18})alchilacrilato, (C_1 - C_{18})-alchilmetacrilato, acido acrilico, acido metacrilico e simili. Nel caso in cui il contenuto di cloruro di vinilidene ~~nel copolimero di cloruro di vinilidene~~ sia minore di 65% in peso, il copolimero prodotto diventerà simile a gomma a temperatura ordinaria, ed ~~di conseguenza~~ è impossibile ottenere da ~~un tale copolimero un qualsiasi corpo~~ esso un articolo sagomato con forma stabilizzata. D'altro canto, nel caso in cui il contenuto di cloruro di vinilidene ~~nel copolimero~~ sia maggiore di 95% in peso, il punto di fusione di un tale copolimero diventa troppo elevato per cui questo venire sottoposto ad una lavorazione stabilizzata mediante estrusione a fusione tende a decomporsi termicamente e non è infatto di essere. Nel detto copolimero di cloruro di vinilidene ~~da usare secondo la presente invenzione può contenere una~~ piccola quantità di un ~~o più~~ plastificante e, se necessario, possono essere presenti uno stabilizzante e/o di ~~un o più stabilizzatori, a seconda della necessità, nonchè una piccola quanti-~~

~~tà di~~ altri additivi. Questi additivi sono generalmente noti agli esperti della tecnica, ~~come~~ plastificanti ~~possono venire menzionati~~ diottil-sebacato, dibutil-sebacato ed acetil-tributil-citrato, ~~e come stabilizzatore può venire menzionato~~ olio di soia epossidato, e simili.

Lo ~~spessore dello~~ strato ~~intermedio del~~ copolimero di cloruro di vinilidene ~~è~~ di 3 fino a 30 µm. ~~Nel~~ caso in cui ~~lo~~ spessore sia al di sotto di 3 µm, è difficile ~~osservare~~ la proprietà di barriera ~~per gas della pellicola laminata composita contraibile a caldo~~, contro ossigeno gassoso e vapor acqueo, ~~il che è uno degli obiettivi della presente invenzione~~. D'altro canto, nel caso in cui ~~il~~ suo spessore sia superiore a 30 µm, è difficile impedire la formazione di screpolature e punte di spillo ~~a basse temperature a causa della~~ fragilità a basse temperature ~~dello stesso materiale di involucro~~, anche se ~~lo~~ strato ~~intermedio~~ sia ~~stato~~ protetto ~~fra gli strati~~ esterni di resina poliolefinica ~~e~~ di poliammide. Come ~~la~~ resina olefinica, ~~a guisa~~ di uno degli strati esterni ~~della pellicola laminata composita secondo la presente invenzione, è~~ si può usare polietilene ~~di alta~~ a bassa densità, polietilene ~~di media~~ ad alta densità, ~~poli-~~

e per esempio, tipici esempi di stabilizzanti utilizzabili per il copolimero di cloruro di vinilidene sono il

di detto

nella presente invenzione la preferibilmente uno spessore

tale

mantenere

Inoltre

detto

di cloruro di vinilidene

dallo strato più esterno

strato biassialmente e lo strato più interno strato biassialmente.

Come

formante

si può usare

~~etilene di bassa densità,~~ resine di un copolimero di etilene ~~e~~ acetato di vinile, resine di un copolimero di etilene ~~e di un~~ estere acrilico, resine di un copolimero di etilene ~~e~~ propilene, ~~polipropilene, un~~ resine di copolimero di etilene ~~e di una~~ α-olefina, ~~ad eccezione di propilene~~, che sono ~~è un~~ cosiddetti polietilene lineare di bassa densità ~~(LLDPE) e può venire menzionato~~ resine di uno ionomero e simili. ~~lo~~ uno strato ~~esterno~~ di ~~della~~ resina olefinica è atto ad inpartire ~~alla pellicola laminata composita contraibile a caldo~~ una elevata robustezza meccanica, particolarmente robustezza e flessibilità ~~anche~~ a basse temperature. Lo spessore dello strato ~~esterno~~ di ~~una~~ resina olefinica non è particolarmente limitato, tuttavia è preferibile ~~uno~~ che sia spessore di 5 fino a 50 µm ~~dal punto di vista~~ per non dare espansione ~~la possibilità di stiramento~~ [illegible] cro della pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente invenzione.

~~Per la~~ Come poliammide ~~come altro strato esterno (cioè lo strato interno del materiale di involucro),~~ possono venire ~~menzionati~~ inseriti nylon 6 (policaprammide) ~~prolattame~~), nylon 6-6 (poliesametilen-adipammide), nylon 6-66 (un copolimero di ε-caprolattame e di esametilenadipammide), nylon 6-10 (poliesametilen-sebacammide), nylon 12 (un polimero di

laurolattame ad anello aperto), e simili -

Dal punto di vista della lavorabilità della poliammide ~~nell'estrusione a~~ nella fusione, laminazione e costruzione ~~della pel-~~ in un bocchetto circolare e di lavorabilità nella fase ~~licola di poliammide tubolare estrusa a fusione,~~ ~~nell'operazione~~ di stiro, è preferibile ~~una~~ di queste poliammidi ~~che presenta~~ aventi una viscosità allo stato fuso in un campo di 5×10^3 fino a 50×10^3 poise, ed è maggiormente preferibile quella in un campo di 10 fino a 20×10^3 poise, ~~il valore venendo~~ come è misurato ~~nelle condizioni di estrusione a fusione~~ da un flussometro KOKA a 230°C e ad un regime di taglio di $100 sec^{-1}$.

D'altro canto, si richiede una grande forza di stiro ~~do-~~ per effettuare lo ~~ve venire applicata nel caso di~~ stiro biassiale simultaneo del corpo laminato ~~composito~~ tubolare, e la pellicola ~~ed il~~ laminato ~~composito tubolare~~ stesso ~~dovrebbe~~ deve essere in grado di resistere alla sollecitazione ~~durante lo~~ stirata su di essa nel corso dello stiro. Inoltre, ~~il materiale di involucro formato dal lamina-~~ si richiede che la pellicola laminata resista alle ~~to composito tubolare dovrebbe sopportare la~~ pressione nel momento di ~~riempimento del prodotto di~~ imballaggio delle sostanze e mantenga la resistenza allo scorrimento alle alle temperature ~~carne in esso e non dovrebbe scorrere~~ durante il periodo di trattamento termico (parecchi minuti fino a ~~nelle condizio-~~ parecchie ore a ~~ni di~~ 70 fino a 90°C) ~~per pochi minuti fino a po-~~ ~~che ore dopo riempimento e sigillatura. Allo sco-~~ Tenendo presenti questi ~~po di soddisfare ai~~ requisiti ~~sopra menzionati,~~

lo ~~spessore dello~~ strato di resina poliammidica deve avere uno spessore è di 5 fino a 50 μm, preferibilmente 20 fino a 40 μm.

Inoltre, ~~poichè lo strato di poliammide è resistente~~ data la caratteristica di resistenza ad olio per cui detto strato di resina ~~a di conseguenza non~~ viene difficilmente rigonfiato dai grassi contenuti nell'alimento ~~da~~ impacchettare ~~in esso, ed inoltre lo~~ e la caratteristica che questo strato ~~a contatto con l'alimento~~ può aderire saldamente alla sostanza avvolta, come ~~mente ha una sufficiente adesione per attaccarsi all'alimento~~ (prosciutti e salami), è preferibile ~~disporre lo~~ che lo strato di questa resina sia posta ~~della poliammide~~ come strato più interno ~~nel materiale di involucro.~~

Secondo la presente invenzione, vengono usati strati adesivi per ottenere una stretta adesione del copolimero di cloruro di vinilidene dello strato ~~intermedio~~ interno alla resina olefinica ~~dello strato esterno ed~~ e alla poliammide ~~del-~~ dell'~~lo~~ strato ~~interno~~ esterno, tra essi viene usato ad interposizione uno strato di adesivo. Come ~~agente~~ adesivo sono noti ~~generalmente~~ un miscuglio di un copolimero di etilene con acetato di vinile ed un copolimero di etilene con acido acrilico ~~(vedasi~~ (domanda di brevetto giapponese pubblicata ~~(~~41476/74 ~~(1974))~~), un copolimero di etilene con acetato di vinile ed un copolimero di etilene con acrilato di etile (~~vedasi~~ domanda di brevetto giapponese pubblicata ~~(~~119075/~~76) (1976)~~). Tuttavia, nel caso in cui si produce una pellicola contraibile a caldo estrudendo i rispettivi strati ~~vengano coestrusi a fusione~~ e quindi stirando biassialmente è laminato come nella presente invenzione, si richiede

~~sotto forma di un laminato composito tubolare a~~ cinque strati, od i rispettivi strati, eccetto lo strato di poliammide, vengano coestrusi a fusione sotto forma di un laminato composito tubolare a quattro strati e poi laminati ancora allo stato fuso con lo strato tubolare di poliammide simultaneamente estruso a fusione, ottenendo con ciò il laminato composito tubolare a cinque strati, e poi il laminato composito tubolare a cinque strati viene simultaneamente stirato biassialmente a formare ~~il laminato composito tubolare a cinque strati, è~~ ~~indispensabile un agente adesivo~~ una forza di adesione eccellente per resistere allo sfogliamento fra strati durante l'operazione di stiro.

Gli adesivi convenzionali non potevano fornire ~~I sopra menzionati agenti adesivi generalmente~~ un risultato soddisfacente ~~noti erano insufficienti ad impedire lo sfogliamento fra strati durante lo stiro~~, per preparare la pellicola ~~laminata~~ composita contraibile a caldo come si intende fornire ~~nella~~ presente invenzione.

Nella presente invenzione, questo scopo può essere ottenuto ~~mediante l'impiego di almeno uno specifico agente adesivo, scelto~~ impiegando come strati adesivi un polimero ~~dal gruppo costituito da un copolimero modificato~~, ottenuto modificando un copolimero di etilene e di ~~carbossilato~~ estere vinilico o di un estere acrilico con un acido carbossilico etilenicamente insaturo o una sua anidride acida ~~e da~~

o un polimero
~~un materiale resinoso~~ ottenuto modificando ulteriormente, con un composto metallico, il sopra menzionato copolimero modificato con acido. ~~a guisa di strato adesivo~~ ~~tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati~~ esterni, l'obiettivo della presente invenzione è stato raggiunto per la prima volta, ed è stata conse~~guita la presente invenzione~~.

Come ~~carbossilato~~ estere vinilico da copolimerizzare con etilene, ~~viene~~ può essere usato acetato di vinile, ~~oppure~~ propionato di vinile e, come estere acrilico, ~~vie~~ versono ~~ne~~ preferibilmente usato (quelli aventi un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio $C_1 - C_{18}$) ~~alchilacrilato~~.

Come ~~agente modificante per ottenere il copolimero modificato di etilene e di carbossilato vinilico o di estere acrilico, viene usato~~ (polimeri usati come adesivi nella presente invenzione, si possono usare quei polimeri che sono stati ottenuti modificando un copolimero etilene - estere vinilico o etilene - estere acrilico con un acido carbossilico insaturo come) acido acrilico, acido metacrilico, acido maleico o acido fumarico oppure (uno loro anidride acida quale) anidride maleica. Il termine "modificazione", qui usato, significa ~~una reazione di~~ introduzione di un acido carbossilico ~~etilenicamente~~ insaturo (quale sia ricordato prima) ~~o di una sua anidride di acido~~ entro (detto) copolimero ~~di etilene~~, mediante (polimerizzazione a) innesto ~~ecc.~~ o altri metodi. ~~Un altro agente modificatore da~~ (Inoltre come adesivo in questa invenzione è possibile) impiegare ~~nell'ulteriore~~ (i polimeri ottenuti per ulteriore) modificazione del copolimero modificato ~~di etilene e di un carbossilato di vinile o di un estere acrilico, viene scelto dal gruppo costituito da sali di~~ con acidi, con composto metallico, preferibilmente un sale di metalli alcalini, ~~ossidi di metalli alcalini,~~

sali di metalli alcalino-terrosi ed ossidi di metalli alcalino-terrosi. In questo caso, modificazione significa ~~neutralizzazione ecc., per introdurre il metallo nel copolimero modificato~~. La quantità di acido carbossilico ~~etilenicamente~~ insaturo ~~o della anidride di acido~~ nel ~~co~~polimero modificato è preferibilmente di 0,01 fino a 10% in peso, e la quantità di metallo nel ~~sopra menzionato materiale~~ polimero ~~come ulteriore agente adesivo~~ è preferibilmente nel campo di ~~0,02~~ fino a 10 moli %.

Come esempio ~~di agente adesivo commercializzato, può venire menzionato l'adesivo con il marchio di impresa~~ N-POLYMER ® (prodotto dalla Nippon Petrochemical Co., Ltd.).

Lo spessore dello strato adesivo ~~non~~ è ~~inferiore a 1 µm e al di sotto di 5 µm, preferibilmente fra 1,5 e 4 µm~~. Nel caso in cui lo spessore sia al di sotto di 1 µm, ~~è difficile che si presenti~~ la forza di adesione ~~adatta~~.

~~Il procedimento per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione viene spiegato come segue.~~

~~Ciascuno dei quattro tipi di materiali che costituiscono i cinque strati della pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente in-~~

Con le pellicole contraibili a caldo della presente
~~venzione, viene estruso a fusione da ciascuno di quattro~~
invenzione, è preferibile che, quando le pellicole viene
~~estrusori e, dopo essere inviato ad un bocchetto-~~
riscaldate in stato rilassato a 90°C per 3 secondi,
~~ne circolare, viene coestruso simultaneamente dal~~
il rapporto di contrazione a caldo non sia inferiore a
~~bocchettone mentre si laminano i materiali entro~~
15% in media sia nella direzione di avvolgimento
il bocchettone circolare sotto forma di un lami-
(longitudinale) (L) sia nella direzione trasversale (T)
~~nato composito tubolare a cinque strati.~~

La pellicola laminata della presente invenzione viene preparata usando quattro estrusori da cui vengono estrusi in forma tubolare

~~In altro modo, ciascuno dei quattro tipi di~~
dei rispettivi stati mediante un circolare
materiali ~~viene estruso da un~~ bocchettone ~~a T~~ di
o in forma laminata usando
~~ciascuno di quattro estrusori mentre si laminano~~
~~i materiali entro~~ un bocchettone a T ~~sotto forma~~ e laminati
sia all'interno o all'esterno del bocchettone
~~di una pellicola laminata composita piatta a cin-~~
~~que strati:~~

~~Ciascuno dei quattro tipi di materiali che~~
costituiscono i cinque strati della pellicola laminata composita contraibile a caldo della presente invenzione viene estruso a fusione da ciascuno dei quattro estrusori; dopo essere stato inviato ad un bocchettone circolare, vengono estruse dal bocchettone una pellicola laminata composita a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo, ed una pellicola di poliammide, e poi la pellicola laminata
~~composita a quattro strati e la pellicola di poli-~~

~~ammide come strato esterno vengono laminate allo~~ stato fuso a formare una pellicola laminata composita a cinque strati, in cui ciascuno dei due strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ciascuno degli strati esterni.

In altro modo, ciascuno dei quattro tipi di materiali viene estruso da un bocchettone a T di ciascuno di quattro estrusori, dopo essere stato inviato ad un bocchettone a T, vengono estruse dal bocchettone una pellicola laminata composita a quattro strati, comprendente lo strato esterno di resina olefinica, lo strato adesivo, lo strato intermedio e lo strato adesivo, ed una pellicola di poliammide, e poi la pellicola laminata composita a quattro strati e la pellicola di poliammide come strato esterno vengono laminate ancora allo stato fuso a formare una pellicola laminata composita a cinque strati, in cui ciascuno dei due strati adesivi è stato disposto tra lo strato intermedio e ~~ciascuno degli strati esterni.~~

In generale, ~~è estremamente difficile~~ quando si stira una pellicola ~~di poliammide~~ o una pellicola laminata composita, ~~comprendente uno strato di poli~~ semplice o ~~comp~~ di poliammide è necessaria una tecnica ad alto livello poiché la poliammide presente dei ~~ammide, e specialmente~~ legami di idrogeno. ~~della poli~~ Per tal motivo si impiega di solito un sistema ~~ammide, ed una tale pellicola viene generalmente~~

in cui la pellicola estrusa da un bocchettone a T in forma piatta viene stirata biassialmente tramite un apparecchio tenditore. Tuttavia, nel caso di preparazione di una pellicola da usare nell'impacchettare prosciutti e salami, è preferibile estrudere il materiale sotto forma tubolare. ~~e, in~~ Nel caso, ~~lo stiro del-~~ dell'estrusione tubolare per effettuare lo stiro ~~la pellicola tubolare~~ è stata generalmente impiegata ~~effettuato mediante~~ la tecnica di gonfiaggio, ~~Nel~~ ma nel caso in cui ~~la pellicola tubolare di~~ si usi una poliammide, ~~venga~~ a causa ~~sottoposta a stiro mediante la tecnica di gon-~~ della troppo alta forza di stiro, la ~~fiaggio, la trazione che è necessaria a stirare~~ pellicola diventava a disuniforme ed era così difficoltoso ~~lo strato è così grande che lo spessore della pel-~~ disuniforme, ~~licola stirata biassialmente è atto a diventare di-~~ ~~suniforme, e la pellicola tubolare scoppia dando~~ ~~luogo a difficoltà nel~~ preparare efficacemente la pellicola, su scala industriale, di spessore uniforme. Nella presente invenzione, è naturalmente possibile ~~Come risultato di studio del procedimento di~~ usare il sistema di gonfiaggio nel caso in cui il materiale sia ~~preparazione su scala industriale della pellicola~~ estruso in una pellicola tubolare, ma come risultato di ulteriori ~~laminata composita contraibile a caldo, compren-~~ studi, il metodo seguente è stato trovato adatto per la ~~dente uno strato di poliammide, i presenti inven-~~ preparazione commerciale di pellicole composite di imballaggio. ~~tori hanno trovato il procedimento seguente.~~

In genèrale, nel metodo di produzione di pellicole ~~in un procedimento per lavorare una materia plastica, comprendente molecole alto-~~ ~~polimeriche lineari, per~~ estruso ed ottenere ~~da essa una~~ pellicole con effetti di orientazione per stiro ~~in cui le molecole altopolimeriche lineari~~

~~siano state orientate, la materia plastica~~ la resina fusa viene una volta sovraraffreddata ~~per fissare le molecole~~ e fissata in uno stato amorfo, e successivamente ~~la materia plastica così sovraraffreddata~~ viene nuovamente riscaldata ~~ad una~~ alla temperatura di stiro e stirata. ~~gonfiaggio,~~ Se questo metodo è applicato per lo stiro delle pellicole composite ~~e la materia plastica così riscaldata viene stirata per effettuare l'orientamento delle molecole al-~~ a cinque strati della presente invenzione, il copolimero olefinico inibisce ~~topolimeriche lineari della pellicola nella direzione di stiro, fino ad un certo grado.~~ e resina olefinica, che sono gli elementi costituenti la pellicola, iniziano a cristallizzare mentre vengono riscaldati alla temperatura di stiro, dando luogo ad una cattiva stirabilità e specialmente trasparenza.

~~Nel~~ procedimento ~~per la~~ preparazione della presente invenzione è caratterizzato da un miglioramento di questo punto ~~pellicola laminata composita contraibile a caldo~~ secondo cui il corpo tubolare, formato fondendo e miscelando ~~secondo la presente invenzione,~~ i materiali ~~della pellicola estrusa a fusione~~ ad una temperatura superiore al punto di fusione di una poliammide, che è una resina altofondente, ~~vengono laminati, ancora allo stato fuso, a formare un laminato composito tubolare, ed il laminato composito tubolare~~ viene rapidamente raffreddato dallo stato fuso direttamente sotto alla temperatura di stiro ~~mentre si~~ e immediatamente stirato, per cui è possibile ~~multaneamente si stira il laminato composito tubolare, così da~~ impedire la formazione di sferuliti delle rispettive resine componenti e di ottenere una pellicola laminata composita contraibile a caldo, che presenta una ~~si~~ trasparenza eccellente, ed è munita di un effetto di orientamento di stiro. ~~mentre si impedisce la formazione di sferuliti nei rispettivi strati della pellicola laminata composita.~~

~~Come metodo~~ per stirare ~~la~~ una pellicola tubolare, può venire usato un metodo di gonfiaggio ~~tramite~~ che utilizza l'aria racchiusa nella pellicola, ~~tubolare~~, tuttavia, nel caso di stiro del laminato composito tubolare a cinque strati includente ~~uno~~ lo strato di poliammide secondo la presente invenzione, ~~la trazione necessaria per effettuare lo stiro è grande, e di conseguenza~~ la pressione dell'aria ~~usata~~ per il gonfiaggio ~~dovrebbe essere sufficientemente grande. Una tale grande pressione provoca una fo-~~ deve essere aumentata, data la grande tensione di stiro richiesta - Ciò porta a una concentrazione ~~calizzazione nella~~ sollecitazione ~~sulla minore~~ locale della nelle parti della pellicola in cui esiste anche una leggera disuniformità dello spessore, ~~della pellicola tubolare estrusa, ingrandendo con ciò il grado di disuniformità, il che dà luogo ad uno scoppio della pellicola tubolare. In queste condizioni, è difficile effettuare lo stiro continuo e la levata del-~~ con il risultato che la pellicola tende a diventare di spessore disuniforme, rendendo difficile effettuare lo stiro e l'avvolgimento continuo. Il processo ~~la pellicola stirata.~~ di produzione di questa invenzione ha migliorato questo punto stirando il corpo tubolare estruso facendolo passare in un mandrino interno.

~~Tuttavia, secondo il procedimento della pre~~sente invenzione, in cui i materiali estrusi a fusione da un bocchettone circolare sotto forma tubolare vengono laminati ancora allo stato fuso fino a formare un laminato composito tubolare, ed il laminato composito tubolare così formato viene poi stirato lungo la superficie esterna circonferenziale di un mandrino conico interno, posto in

~~corrispondenza della posizione centrale del fondo~~ del bocchettone tubolare mentre simultaneamente si raffredda il laminato composito tubolare fino alla temperatura di stiro, è possibile svolgere lo stiro continuo, ottenendo con ciò un prelievo continuo della pellicola laminata composita contraibile a caldo.

Un procedimento per preparare la pellicola laminata ~~composita contraibile a caldo~~ secondo la presente invenzione verrà spiegato ~~concretamente~~ in seguito riferendosi ai disegni annessi, ~~come segue~~.

La Fig 1 è uno schema dell'intero processo di produzione di questa invenzione e la Fig. 2 è una illustrazione schematica del metodo di stiro mediante un mandrino conico.

Nella figura 1 e 2 ~~ciascuno dei quattro tipi di materiale per i rispettivi strati del~~ il laminato ~~composito~~ tubolare 21 a cinque strati ~~viene~~ estruso dagli estrusori 7 (in realtà benchè non illustrati, sono previsti quattro estrusori) attraverso un ~~allo stato fuso da ciascuno di quattro estrusori, rappresentati in 7, e trasferito al~~ bocchettone circolare 1,

~~una condizione di equilibrio, i materiali in-~~ si vengono ~~a~~ellati a formare un laminato composito tubolare a cinque strati, ed estrusi da esso ~~sono formati da un laminato composito tubolare in-~~ ~~uno di cui~~ viene ~~poi~~ raffreddato ~~con aria proveniente~~ dall'anello pneumatico 2, ~~previsto appena~~ posto immediatamente ~~al di sotto del~~ dopo al labbro del bocchettone circolare ad una temperatura alla quale può venire facilmente conser-

vata la sagoma tubolare del laminato, ~~composito tubolare~~, preferibilmente una temperatura ~~per~~ di 5 fino a 10°C superiore alla temperatura di cristallizzazione ~~della poliammide~~ dello strato più interno di poliammide, per mantenere sostanzialmente ~~la poliammide in uno~~ lo stato amorfo, ~~e poi~~ detto corpo fuso ~~il laminato composito~~ tubolare e cinque strati ~~così una volta raffreddato~~, viene ulteriormente raffreddato alla temperatura di stiro, ~~come ad esempio una temperatura fra la temperatura di cristallizzazione ed il punto di transizione vetrosa della poliammide, preferibilmente~~ ad una velocità ~~di raffreddamento~~ superiore a 50°C/secondo, mediante versamento di acqua calda ~~ad una temperatura~~ detta acqua calda essendo ad una temperatura che è ~~ra nel campo tra il punto di transizione vetrosa~~ superiore, ma non maggiore di ~~della poliammide ed una temperatura per~~ 20°C ~~superiore al punto di transizione vetrosa~~ della poliammide, preferibilmente per 5 - 10°C, ~~sulla superficie esterna del~~ laminato composito tubolare, sotto forma di membrana sottile a partire dall'anello 3 di doccia, ~~Successivamente, il laminato composito tubolare~~ e il laminato così raffreddato ~~viene fatto passare lungo un tubo di guida, che fa ruotare la pulegg~~ ~~di cui tubolare lungo la superficie esterna~~ ~~viene esterna di~~ un mandrino conico interno 4 ~~che~~ montato verticalmente ~~è previsto~~ in corrispondenza della posizione cen-

temperatura di transizione secondaria dello strato più interno di poliammide
temperatura superiore di 5 - 10°C della temperatura di transizione secondaria

trale ~~del fondo~~ del bocchettone circolare ~~e sostenuto~~ mediante da un'asta ~~verticale~~ 13 di supporto, ~~effettuando così lo stiro biassiale simultaneo del laminato composito tubolare, il mandrino 4 venendo~~ detto mandrino essendo tenuto ~~raffreddato~~ ad una temperatura preferibilmente nel campo di 30 fino ad 80°C tramite ~~un fluido di raffreddamento regolato da~~ di circolazione del mezzo di calore un regolatore 8 di temperatura. per effettuare il raffreddamento addizionale del laminato dal suo interno ed è sollevato da rulli di levata 9 effettuando in tal modo lo stiro biassiale simultaneo del laminato.

~~Nella sopra menzionata operazione, sia~~ In questo caso, il rapporto di stiro ~~trasversale~~ nella direzione dell'asse di avvolgimento (del rullo di levata) e ~~diametro del laminato composito tubolare 14, sia~~ nella direzione trasversale perpendicolare ed esse ~~anche il rapporto di stiro longitudinale nella direzione di levata del laminato composito tubolare 14~~ vengono stabilite aggiustando ~~sia~~ il rapporto fra il diametro del labbro del bocchettone circolare ed il massimo diametro ~~esterno~~ del mandrino conico interno, ~~sia anche~~ e il rapporto fra la velocità del ~~laminato composito~~ corpo tubolare 21 nella direzione ~~di levata~~ assiale, poco prima ~~di sottoporre allo~~ di allo stiro ~~il laminato composito tubolare~~, e la velocità del rullo 9 di levata, ~~tramite i rulli 9, del laminato composito tubolare stirato~~. In generale, un rapporto di stiro di 1,5 fino a 5 è preferibile per entrambe le ~~sia nella~~ direzione dell'asse di avvolgimento e ~~di levata che~~ nella direzione trasversale. ~~La~~ Se il rapporto di stiro supera questo intervallo possono verificarsi inconvenienti, come il verificarsi di screpolature nel laminato ~~composito tubolare~~ sotto stiro e lo squi- inaccettabili

librio della velocità di stiro a caldo ~~tra~~ nella ~~la~~ direzione ~~longitudinale~~ di avvolgimento della pellicola e la direzione trasversale ~~del-~~ ed esse.
~~la pellicola laminata composita tubolare così otte-~~ Dopo essere così stirato dal mandrino conico interno 4
~~nuta~~ la pellicola 22 non ha più bisogno di ulteriore stiratura.
~~è fatto passare attraverso~~ il laminato composito tubolare venga stirato a rapporti di stiro non situati entro ~~il campo sopra menzionato.~~

~~Come si vede nelle figure 1 e 2,~~ un anello circolare 5 per rimuovere l'acqua calda ed un anello 6 di raffreddamento sono previsti intorno al ~~perimetro del~~ mandrino. ~~L'anello circolare 5 svolge la funzione di rimuovere~~ l'acqua calda versata ~~sul~~ sulla parte stirata del laminato ~~composito tubolare in corrispondenza della sua parte di stiro, e~~ viene rimossa dall'anello circolare 5 di rimozione dell'acqua calda l'anello 6 di raffreddamento fornisce acqua refrigerante a 5 fino a 30°C ~~sul laminato com-~~ viene spruzzata dall'
mentre al di sotto di detto anello 5 di rimozione dell'acqua calda
~~posito tubolare. Precisamente, entrambi gli anel-~~
~~li 5 e 6 servono~~ per raffreddare la ~~poliammide nello~~ pellicola ~~strato interno~~ specialmente fino ad una temperatura inferiore alla ~~sua punto~~ temperature di transizione secondario delle poliammidi dello strato più interno per ~~vetrosa, ed impedire lo~~
~~ulteriore~~ stiro della pellicola 22 nella direzione dell'asse di avvolgimento ~~longitudinale.~~ Poichè ~~il laminato composito tubolare~~ la pellicola 22 è ~~così~~ sufficientemente raffreddato, e gli strati più interni non aderiscono ha loro anche nel caso in cui ~~esso vie-~~ sono ~~ne~~ piegato, ~~da una coppia di rulli 9 di presa, nessu-~~
~~na adesione interviene tra gli strati interni oppo-~~
~~sti della pellicola laminata composita tubolare pie-~~
~~gata, e di conseguenza~~ non è necessario usare alcun

agente di impilamento. ~~L'assenza di una sostanza in-~~ Per questo motivo, questo film tubolare
~~cludente l'agente di impilamento, la quale impedi-~~
~~sca una stretta adesione dello strato più interno~~
~~di pellicola a prosciutti e salami~~, è estremamente
favorevole nel caso ~~dell~~'applicazione di sua ~~della pelli-~~
~~cola laminata composita tubolare, contraibile a cal-~~
~~do,~~ all'impacchettamento di prosciutti, salami, e simili, poiché non esiste una sostanza che impedisca il contatto stretto tra il cibo avvolto e lo strato più interno di resina poliammidica della pellicola di imballaggio.

Dopo essere ~~stata presa e levata dai~~ passata nei (di uscita) rulli 9, la pellicola laminata 22 ~~composita tubolare così~~ stirata ~~biassialmente~~ viene ~~poi sottoposta ad un tratta-~~
~~mento di rilassamento~~ gonfiata in aria fra ~~due~~ una coppia di rulli 10 ed
11 (~~zona 17 di rilassamento~~). (~~I~~ Il rullo 10 di serraggio e il rullo 11 di serraggio) vengono
mossi essendo ad una velocità eguale o di poco minore, in
confronto ~~alle velocità dei~~ al rullo 10 di serraggio ~~e di prefe-~~
per rilassare la pellicola, e se necessario,
~~renza il laminato viene ulteriormente sottoposto a~~
trattamento di rilassamento tramite l'aria racchiu-
sa nel laminato composito tubolare fra i rulli 10
ed 11, per rilassare il laminato composito tubolare
(eventualmente) eccessivamente stirato, e lisciare
le grinze degli strati del laminato composito tubo-
lare stirato.

Successivamente, il laminato composito tubola-
re così trattato, allo stato piegato, viene levato
~~da rulli 10, se necessario, dopo essere stato riscal-~~
riscaldato ulteriormente
~~dato~~ in un'atmosfera regolata a 40 fino a ~~100~~ 80° C ~~a-~~

per mezzo di
~~tro~~/una stufa 12 a raggi infrarossi estremi, ~~Una~~
e quindi la pellicola ~~laminata composita contraibile a caldo~~, viene tollerata da un rullo 23 di presa, per cui si può ottenere una pellicola tubolare a cinque strati contraibile a caldo
di trasparenza e lucentezza eccellenti, ~~viene otte-~~
~~nuta sotto forma di un tubo piegato.~~

~~Sebbene la pellicola laminata composita con~~
traibile a caldo, così ottenuta secondo il suddetto procedimento della presente invenzione, abbia eccellenti proprietà come materiale di involucro, particolarmente per impacchettare prosciutti e salami, talvolta si richiede che la pellicola laminata composita non venga rotta nè deformata in severe condizioni operative durante il tempo di introduzione dell'articolo in essa o durante il tempo di trattamento termico dopo il riempimento, per effetto dell'espansione dell'articolo contenuto. Precisamente, si richiede che la pellicola laminata composita contraibile a caldo non presenti un fenomeno di scorrimento anche a temperatura elevata, in condizioni più severe delle condizioni convenzionali. Affinchè la pellicola non presenti alcuno scorrimento anche a temperature elevate, è necessario che il grado di orientamento nella direzione trasversale (direzione perpendicolare alla direzione di levata), delle catene polimeriche che costitui-

~~scono ciascuno strato del composito laminato sia~~

~~Tuttavia la presente invenzione non è limitata~~ ta agli esempi menzionati in appresso. Dalla descrizione precedente, un esperto della tecnica può facilmente accertare le caratteristiche essenziali della presente invenzione e, senza allontanarsi dallo spirito e dal campo di essa, può effettuare ~~varie varianti e modifiche per~~ le realizzazioni della presente invenzione sono illustrate qui sotto ~~adattarla a vari usi e condizioni.~~

Esempio 1

~~Ciascuno dei~~ I seguenti materiali polimerici ~~è~~ sono stati estrusi separatamente dai ~~a fusione tramite ciascuno di~~ quattro estrusori (X):

A: un miscuglio costituito da

100 parti in peso di un copolimero di cloruro di vinilidene ~~(83% in peso)~~ e cloruro di vinile (83/17% in peso),

1 parte in peso di dibutilsebacato, e

2 parti in peso di un olio di soïa epossidato.

B: un polimero ~~materiale adesivo~~, ottenuto modificando mediante ~~carbonato di magnesio~~ ($MgCO_3$) un ~~co~~polimero preparato per polimerizzazione innestata di ~~innestato, il copolimero innestato venendo ottenuto innestando~~ un copolimero di etilene e di etilacrilato (contenente 15% in peso di ~~unità di~~ etilacrilato) ~~con anidride maleica.~~ L'indice di fluidità;

~~del materiale era~~ 6 g/10 minuti; ~~ed il contenuto di~~ anidride maleica nel copolimero innestato ~~era~~ 0,5% in peso. Il contenuto di Mg nel polimero B ~~materiale era~~ 0,84 moli %.

C: un polietilene di bassa densità, ~~con un~~ indice di fluidità ~~di~~ 1,22 g/10 minuti, ~~ed una~~ densità ~~di~~ 0,92.

D: una poliammide, nylon 66, prodotta dalla Toray Co., Ltd. con il marchio di impresa CM-6041, ~~con un~~ punto di fusione ~~di~~ 200°C, ~~una~~ temperatura di cristallizzazione ~~di~~ 150°C, ~~un~~ punto di transizione secondaria ~~vetrosa di~~ 60°C, ~~ed η^* (indice di fluidità) di~~ $\eta^* = 1{,}7 \times 10^4$ poise (a 220°C).

I polimeri fusi ~~quattro tipi di materiale polimerico così estrusi a fusione~~ sono stati introdotti in un bocchettone circolare di coestrusione e laminati, ~~ancora~~ allo stato fuso, ~~a formare un laminato composito tubolare a cinque strati~~, nell'ordine D/B/A/B/C dall'interno per formare un laminato a cinque strati ~~verso l'esterno~~ entro il bocchettone, e coestrusi da esso. ~~ed il laminato composito tubolare 14 a cinque strati così formato usciva dal bocchettone~~, la temperatura della resina del corpo tubolare 21 fuso ~~del bocchettone circolare essendo~~ era di 220°C all'uscita dal bocchettone. ~~Il laminato composito circolare 14 così estruso~~ Detto corpo tubolare è stato raffreddato ~~tramite~~ soffiando aria a una pressione ~~di~~ 0,2 kg/cm^2 effettivi, ~~ali-~~

~~mentata~~ dall'anello pneumatico 2, previsto in corrispondenza ~~della posizione~~ del labbro del bocchettone, la temperatura superficiale esterna del corpo tubolare, poco prima di raggiungere ~~la posizione dello~~ l'anello 3 a doccia ~~da cui veniva alimentata acqua calda, essendo~~ era di 170°C, misurata tramite un termometro per infrarosso del tipo non a contatto.

Il ~~laminato composito~~ corpo tubolare 14 ~~a cinque strati così estruso a fusione~~ è stato trattato mediante acqua calda a 65°C, fornita dall'anello 3 a doccia, ~~e tirato in giù tramite i rulli 9 di levata mentre il laminato composito tubolare 14 scivolava lungo la superficie circonferenziale esterna~~ e quindi fatto passare lungo il ~~di un~~ mandrino conico interno 4, ~~raffreddato a~~ tenuto alla temperatura di 50°C, mediante il controllore 8 di temperatura della circolazione del mezzo riscaldante ~~con un diametro massimo, in corrispondenza della parte cilindrica inferiore, tre volte maggiore del diametro interno del labbro di bocchettone, stirando con ciò simultaneamente nella direzione di levata (direzione longitudinale) e nella direzione trasversale (perpendicolare alla direzione longitudinale). La velocità dei~~ per realizzare in tal modo lo stiro biassiale simultaneo. Il mandrino conico interno 4 era profilato in modo che il diametro della porzione inferiore del diametro massimo fosse tre volte maggiore del diametro del labbro. I rulli 9 di levata era regolato a una velocità di 10 m/minuto, e la velocità del ~~laminato composito~~ corpo tubolare nella direzione assiale appena prima dello stiro era di 3 m/minuto. ~~Il~~ e il rapporto di stiro nella direzione dell'asse di avvolgimento ~~di levata~~ era circa 3,3.

~~Successivamente, l'aria~~ l'acqua calda veniva allontanata tramite l'anello circolare 5, ed acqua di raffreddamento a 15°C veniva spruzzata sulla pellicola ~~laminata composita tubolare 15~~ dall'anello 6 di raffreddamento.

Successivamente, la pellicola ~~laminata tubolare 15 così raffreddata~~ veniva sottoposta al trattamento di lisciatura ~~delle grinze~~ nella zona di rilassamento, e poi avvolta ~~tramite rulli sotto forma di una pellicola laminata composita contraibile a caldo, piegata, della larghezza~~ di 230 mm e la pellicola ~~stato piegato e con una~~ struttura di strati di 30 µm nello strato D; 3 µm nello strato B, 10 µm nello strato A e 10 µm nello strato C; ~~con uno~~ lo spessore totale della pellicola essendo 56 µm.

Le proprietà ~~fisiche~~ della pellicola ~~laminata composita a cinque strati contraibile a caldo, così~~ ottenuta in questo Esempio 1 e di un imballaggio chiuso, ~~preparato introducendo un alimento nel materiale di involucro di pellicola laminata~~ in cui si è impiegato tale pellicola, sono state determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1. I risultati sono riportate nella tabella 2.

20 provini di pellicola tagliati a 10 cm x 10 cm furono portati in condizione in uno stato rilassato in acqua calda a 90°C per 3 secondi e vi è misurata

Tabella I

Tipo di determinazione	Metodo di determinazione
Contrazione termica in acqua calda	La contrazione lineare rispetto alla lunghezza originaria ~~di un~~ del campione ~~(10 cm x 10 cm)~~ nella direzione ~~longitudinale~~ dell'asse di avvolgimento e nella direzione trasversale, la media dei valori dei 20 campioni saggiati essendo presa come risultato. ~~ni dopo immersione in acqua calda a 90°C per 3 secondi.~~
Adesione tra strati	La forza di adesione tra lo strato poliammidico e lo strato ~~interme-~~ di copolimero di cloruro ~~dio~~ di vinilidene di una pellicola composita ~~è stata determinata tramite il metodo di spellamento~~ a T (180°) ~~su un pezzo tagliato~~ tagliato a forma di nastro di 20 mm ~~di larghezza, usando un~~ è stata determinata mediante TENSILON (un apparecchio di saggio a trazione fabbricato dalla TOYO SEIKI Co., Ltd.), secondo il metodo di spellamento a T (180°) ~~La sollecitazione di rottura rappresenta l'adesione.~~
Proprietà di barriera ~~per gas~~ contro ossigeno gassoso ($P - O_2$)	Il volume di ossigeno gassoso passato attraverso la pellicola ~~il campione~~ a 30°C e ad un'umidità relativa di 100%.

Tabella 1 (continuazione)

Proprietà di barriera ~~per gas~~ contro vapore acqueo (W V T R)	Volume di vapore acqueo passato attraverso ~~il campione~~ la pellicola a 40°C e ad un'umidità relativa di ~~95%~~ 100 %.
Resistenza a freddo (numero di punte di spillo formate)	~~Dopo aver piegato~~ un materiale di involucro ~~di campione~~ di 10 metri di lunghezza è stato ingessato e piegato e compresso fino ad 1 metro di lunghezza ~~mediante compressione mentre si formano in esso pieghe~~ in un'atmosfera di 5°C, quindi una delle estremità dell'involucro è stata ~~perfettamente~~ sigillata ed aria è stata soffiata nel materiale di involucro ~~piegato~~, a 0,3 kg/cm^2 effettivi, per ripristinare la lunghezza originaria. Quindi l'involucro ~~Il campione così trattato~~ è stato messo in acqua a temperatura ordinaria ~~per contare~~ e si è contato il numero di punte di spillo formate, ~~mediante il trattamento~~.

Tabella 1 (continuazione)

Grado di adesione della pellicola a carne (~~grado di attaccatura~~)	0: ~~sfogliamento~~ separazione notevole ~~con~~ di materiale liquido ~~brodo che rimane fra il campione e la carne.~~ 1: ~~senza~~ nessuna adesione di carne alla pellicola ~~campione~~, (con brodo che rimane sulla ~~sua~~ superficie della pellicola) 2: ~~senza~~ nessuna adesione di carne alla pellicola ~~campione~~, (senza brodo che rimane sulla ~~sua~~ superficie della pellicola) 3: con adesione di carne su circa 10% di area della superficie della ~~campione~~ pellicola. 4: con adesione di carne su circa 25% di area della superficie della ~~campione~~ pellicola. 5: con adesione di carne su circa 50% di area della superficie della ~~campione~~ pellicola. 6: con adesione di carne su circa 75% di area della superficie della ~~campione~~ pellicola. 7: con adesione di carne su quasi tutta la superficie della pellicola ~~campione~~. 8: con forte adesione di carne su tutta la superficie ~~del campione~~ della pellicola. [illegible] forzato, una grande quantità di carne aderente alla super- [illegible]

Tabella 1 (continuazione)

Aspetto dell'imballaggio	~~Dopo aver introdotto~~ Circa 6 kg di ~~carne di~~ salame/in un materiale di involucro con 230 mm di larghezza piegata, ~~preparato da un campione, tale imballaggio è stato~~ trattato termicamente ad 80°C per 2 ore in uno stato appeso, e poi mantenuto in un frigorifero a 5°C per 1 giorno. Poi, il grado di formazione di increspature ed il cambiamento di diametro esterno ~~dell'imballaggio~~ sono stati ~~osservati e~~ valutati ~~tramite i seguenti criteri:~~ G: senza alcuna increspatura e cambiamento di diametro F: increspature formate parzialmente, ~~con un cambiamento di diametro~~ B: notevole formazione di increspature e ~~notevole~~ cambiamento di diametro.

Esempi 2 fino a 5

~~Negli esempi 2 fino a 4, ciascuno di tre laminati compositi a cinque strati, contraibili a caldo, è stato~~ Le pellicole composite sono preparate con le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che ~~si è impiegata ciascuna delle seguenti resine olefiniche per il quinto~~

strato (esterno) al posto della poliolefina C di bassa densità dell'esempio 1, e le proprietà fisiche delle pellicole laminate composite a cinque strati, contraibili a caldo, così preparate, sono state determinate [redacted] per ottenere la tabella 1, i risultati essendo riportati nella tabella 2.

del quinto strato è stata sostituita con la seguente resina (Esempi 2-4) e le caratteristiche di queste

Resine poliolefiniche

Nell'esempio 2:

E: un polietilene lineare di bassa densità (Ultzex® -2021 L, prodotto da MITSUI Chem. Co., Ltd.).

Nell'esempio 3:

F: un copolimero di etilene e propilene (FS-4311, prodotto dalla SUMITOMO Chem. Co., Ltd.).

Nell'esempio 4:

G: una resina ionomerica (HI-MILAN® 1601, prodotta dalla MITSUI Polychem. Co., Ltd.).

Nell'esempio 5, una pellicola laminata composita contraibile a caldo, a cinque strati, è stata preparata con le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che si è usata la seguente poliammide per il primo strato (interno) invece del nylon 6-66 del primo strato è stato sostituito con

Nell'esempio 1, si è impiegata acqua a 45°C per

e che è stato effettuato con il raffreddamento, ~~invece dell'~~acqua a 45°C ~~del~~ da un anello a doccia (Esempio 5) ~~l'esempio 1, e~~ le proprietà ~~fisiche~~ di ~~essa~~ questa pellicola sono ~~state determinate mediante i metodi mostrati nella tabella 1, i risultati essendo riportat~~i ~~parimenti~~ nella tabella 2.

~~Nell'esempio 5~~:

H: una poliammide, nylon 12 (prodotto da DAICEL Chem. Co., Ltd.) con un punto di fusione di 147°C, un punto di transizione ~~vetrosa~~ secondaria di 40°C ed una temperatura di cristallizzazione di 104°C.

Esempio 6

Una pellicola ~~laminat~~a composita, ~~contraibile a caldo, a cinque strati~~, è stata preparata con le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che lo strato adesivo ~~si è~~ nell'Esempio 1 è stato sostituito con ~~usato~~ il seguente polimero I ~~come agente adesivo, invece dell'agente adesivo dell'esempio 1~~, e le proprietà fisiche ~~della~~ di questa pellicola ~~laminata composita contraibile a caldo, così preparata, sono state determinate mediante i metodi mostrati nella 1, i risultati essendo riportat~~i ~~parimenti~~ nella tabella 2.

~~Nell'esempio 6:~~

Polimero I: Polimero ottenuto per polimerizzazione ~~un copolimero~~ ad innesto di etilene e di acrilato di etile (di un copolimero contenente 18% in peso di ~~unità~~ di acrilato di etile) con ~~un agen-~~

~~te di innesto~~ anidride maleica. L'indice di fluidità ~~del polimero I essendo di~~ 6 g/10 minuti, ~~ed il~~ contenuto di anidride maleica nel polimero I ~~essendo di~~ 0,5% in peso.

Esempio 7

Ciascuno dei seguenti materiali polimerici è stato estruso a fusione mediante ciascuno di quattro estrusori (27):

A: una miscela costituita da
100 parti in peso di un copolimero di cloruro di vinilidene (83% in peso) e di cloruro di vinile (17% in peso),
1 parte in peso di dibutilsebacato, e
2 parti in peso di un olio di soia epossidato.

B: un materiale adesivo ottenuto modificando tramite carbonato di magnesio ($MgCO_3$) il copolimero ad innesto, il copolimero ad innesto venendo ottenuto innestando con anidride maleica un copolimero di etilene e di acrilato di etile, contenente 15% in peso di unità di acrilato di etile. L'indice di fluidità del materiale era di 6 g/10 minuti, ed il contenuto di anidride maleica nel copolimero ad innesto era di 0,5% in peso. Il contenuto di Mg nel materiale era di 0,24 mo-

Esempio di confronto 1

Una pellicola ~~laminata~~ composita ~~a cinque strati, stirata biassialmente~~, è stata preparata mediante le medesime procedure dell'esempio 1, eccetto che ~~per~~ lo strato adesivo ~~si è usato~~ è stato sostituito con il seguente ~~materiale~~ polimero J ~~invece dell'agente adesivo dell'esempio 1,~~ e le proprietà fisiche ~~della~~ di questa pellicola ~~così preparata essendo~~ sono mostrate nella tabella 2:

J: un copolimero di etilene e di acrilato di etile (contenente 18% in peso ~~di unità~~ di acrilato di etile), ~~con un~~ indice di fluidità di 6 g/10 minuti.

~~Nel caso in cui la pellicola così preparata veniva impiegata per impacchettare carne, è stato constatato che~~, durante ~~l'operazione~~ di introduzione della carne in questa pellicola le ma ripolazione della pellicola quali imballaggio ~~ne~~ era una tendenza a ~~atto ad intervenire~~ uno sfogliamento degli ~~tra~~ strati della pellicola. ~~A questo riguardo,~~ e perciò la pellicola ~~laminata~~ composita ~~contraibile a caldo, preparata impiegando l'agente~~ avente l' adesivo secondo la presente invenzione, era chiaramente superiore a questa ~~alla~~ pellicola ~~preparata nell'esempio 1~~ di confronto.

Esempi di confronto 2 fino a 4

Per quanto riguarda ~~questi~~ gli esempi di confronto, le proprietà fisiche di ~~tre tipi di~~ tipiche pellicole di involucro a strato singolo, reperibili in commercio, sono mostrate in tabella 2 (Esempi comparativi 2 - 4)
Dai risultati sopra illustrati è evidente la superiorità della pellicola secondo la presente invenzione rispetto a queste pellicole commerciali per l'impiego come pellicole per imballaggio di cibi -

Tabella 2

Campione preparato mediante	Struttura degli strati (spessore, μ) 1° strato	2° strato	3° strato	4° strato	5° strato	Temper. di acqua calda (°C)	Stirabilità	Adesione fra strati (g/20 mm)	Contrazione a caldo (%) L/T	Proprietà di barriera per gas contro O_2 (cm^3/m^2.die atm)	contro vapor acqueo (g/m^2. die)	Resist. a freddo n° di punte di spillo	Adesione a carne	Aspetto dell'involucro imbacchettato	Note
Esempio 1	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	65	buona	800	25/20	50	5	0	7	G	
Esempio 2	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	E (10)	65	buona	800	22/18	50	5	0	7	G	
Esempio 3	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	F (10)	60	buona	800	22/17	50	5	0	7	G	
Esempio 4	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	G (10)	63	buona	800	25/20	50	5	0	7	G	
Esempio 5	H (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	45	buona	600	27/25	50	5	0	7	G	
Esempio 6	D (30)	I (3)	A (10)	I (3)	C (10)	65	buona	500	25/20	50	5	0	7	G	
Esempio 7	[illegible]					60	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
Esempio di confronto 1	D (30)	J (3)	A (10)	J (3)	C (10)	65	buona	150	25/20	50	5	-	7	F	sfogliamento parz. fra strati
Esempio di confronto 2	Singolo strato, resina A (40)					-	-	-	20/15	80	3	4	4	F	increspature notevoli su ~~parte di~~ spalla ~~di involucro~~

Tabella 2 (continuazione)

Esempio di confronto 3	Singolo strato, resina D (55)	-	-	-	15/15	150	50	0	7	F	difficile conservare a lungo la sostanza imballata
Esempio di confronto 4	Singolo strato, poliestere (20) *1	-	-	-	10/0	110	26	0	2	B	eccessiva separazione di ~~sfogliamento~~ ~~retevole con~~ brodo, ~~non~~ è difficile ~~si~~ conservare a lungo ~~lungo~~ la sostanza imballata

*1 Policlentere ftalato

Note: ~~1) micromètro = µm~~

~~2) L/T: longitudinale/trasversale~~

47

~~a una temperatura pari a 20°C superiore al punto~~ di transizione vetrosa, e successivamente sottoporre il laminato composito tubolare così stirato biassialmente ad un ulteriore giro biassiale simultaneo mediante la pressione dell'aria intenzionalmente racchiusa entro il laminato composito tubolare, tirando il laminato composito tubolare nella direzione longitudinale così che il diametro del laminato composito tubolare così stirato biassialmente sia maggiore del diametro esterno del mandrino conico interno.

4 BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

~~Nei disegni annessi~~, la figura 1 ~~è una rappresentazione~~ illustra un esempio di schematica di un procedimento ~~preferito~~ per preparare la pellicola ~~laminata~~ composita ~~contraibile a caldo~~ secondo la presente invenzione; la figura 2 è una vista ~~in sezione~~ ingrandita della porzione del bocchettone e del mandrino conico della figura 1; ~~la figura 3 è una rappresentazione schematica di un procedimento preferito per preparare la pellicola laminata composita contraibile a caldo secondo la presente invenzione; e la figura 4 è una vista in sezione del bocchettone e del mandrino conico della figura 3.~~

1 .... bocchettone circolare, 2 .... anello dell'aria
3 .... anello a doccia, 4 .... mandrino conico interno,
5 .... anello per l'allontanamento dell'acqua calda
6 .... anello di raffreddamento, 7 .... estrusore.

Il Mandatario:

Dr. Luciano AIMI

(della Società Italiana Brevetti)

23465A/83

Fig. 1

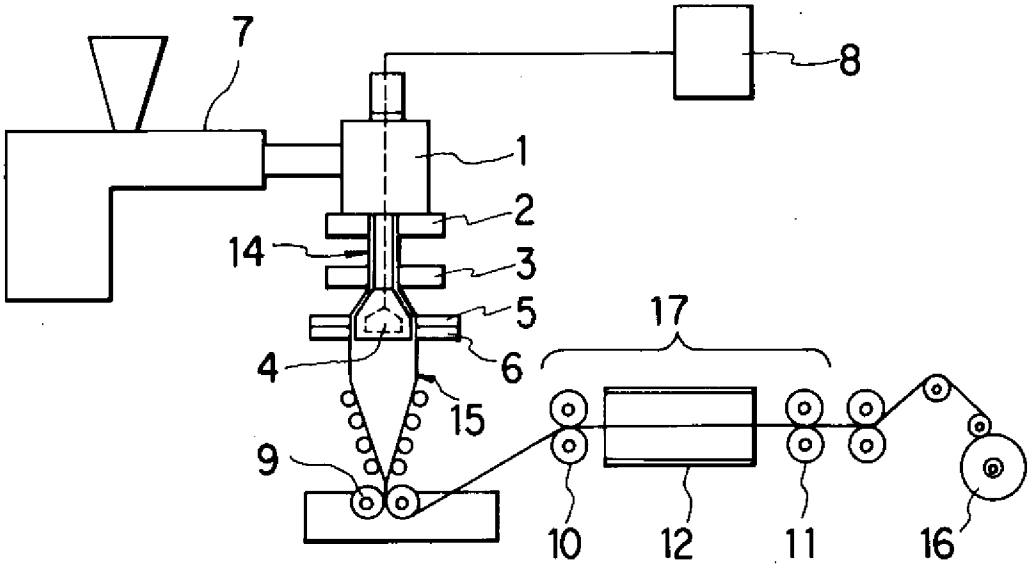
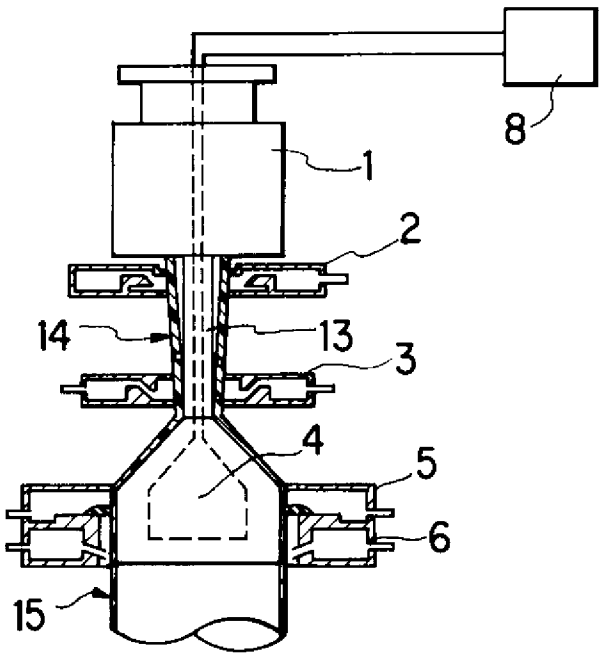


Fig. 2





Il Mandatario:

Dr. Luciano AIMI

SOCIETA ITALIANA BREVETTI s.p.A.

23465A/89

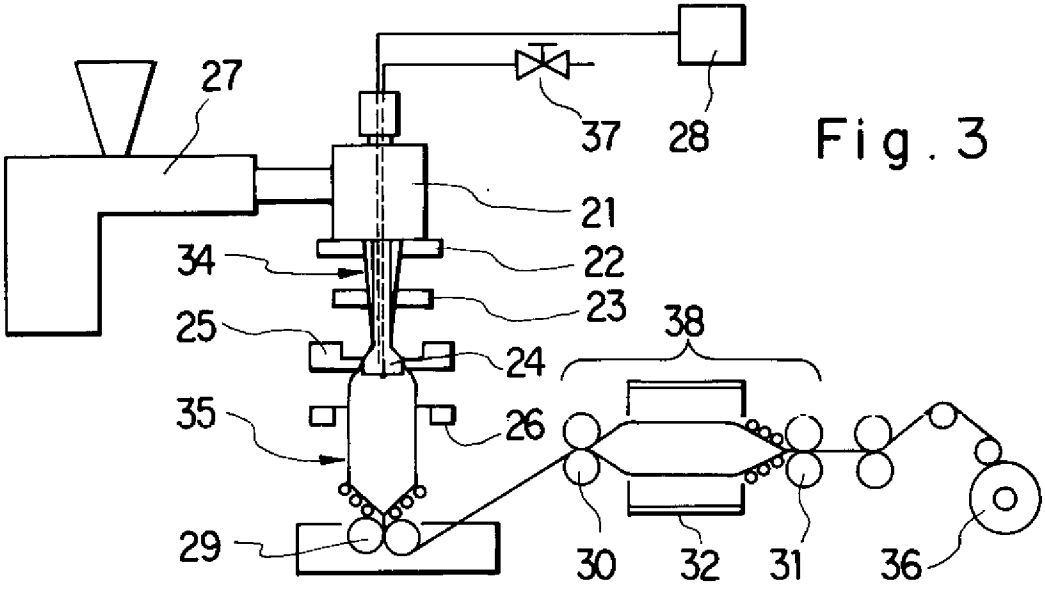
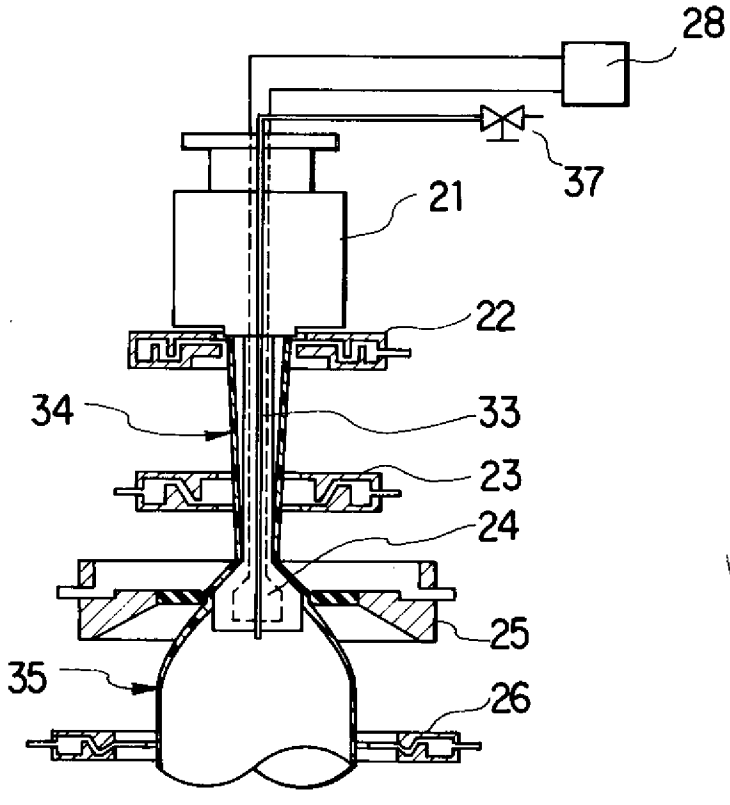


Fig. 3

Fig. 4





Il Mandatario:

Dr. Luciano AIMI