

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902108917A1

Publication Date

20140610

Applicant

ECOPOL S.P.A.

Title

FORMULAZIONE DI ADESIVO IDROSOLUBILE E BIODEGRADABILE AD
ELEVATE PRESTAZIONI DI BARRIERA ALLA UMIDITA ED AI GAS PER FILM DA
IMBALLAGGIO A DUE STRATI O MULTISTRATO A MATRICE CELLULOSICA
O RELATIVI COMPOSITI.

- 1 -

Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile
ad elevate prestazioni di barriera all'umidità ed ai
gas per film da imballaggio a due strati o multistrato
a matrice cellulosica o relativi compositi

La presente invenzione riguarda una formulazione
di adesivo idrosolubile biodegradabile ad elevate
prestazioni di barriera all'umidità ed ai gas per film
da imballaggio a singolo o multistrato a matrice
cellulosica o relativi compositi.

Più dettagliatamente, l'invenzione riguarda una
formulazione del tipo detto, a base di poli(vinilalcol)
(PVA) utilizzabile nella produzione di film accoppiati
a due o più strati a matrice cellulosica semplice o
composita.

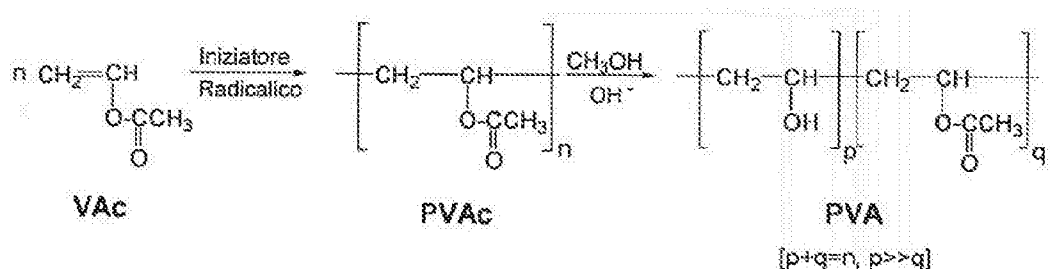
Com'è ben noto, l'alcol polivinilico o
poli(vinilalcol), comunemente indicato in forma
abbreviata come PVA (o PVOH), è un polimero che viene
ottenuto per idrolisi di esteri polivinilici. Inoltre,
il PVA è uno dei pochi polimeri a catena idrocarburaica
che presenta un certo grado di solubilità in acqua,
variabile in dipendenza del suo grado di idrolisi (HD).
Il grado di idrolisi e la viscosità dinamica in una
soluzione acquosa al 4% (in accordo alla norma DIN
53015) sono le proprietà più significative attraverso
le quali caratterizzare il PVA.

In particolare, il PVA non si ottiene per diretta
polimerizzazione del corrispondente monomero
idrossietilene o vinilalcol ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$), in quanto
quest'ultimo tende a convertirsi quantitativamente

-2-

nell'isomero strutturale (tautomero) acetaldeide (CH_3CHO) termodinamicamente più stabile.

Industrialmente, il PVA viene quindi prodotto a partire da poli(vinilacetato) (PVAc) attraverso la deacetilazione alcalina con metanolo, che conduce alla formazione di acetato di metile e PVA, secondo lo schema:



I prodotti commerciali di PVA sono comunemente costituiti da catene macromolecolari contenenti percentuali di unità ripetenti che vedono il numero di unità monomeriche formalmente derivate da alcol vinilico, indicato con q , compreso tra 1 e 30 e, conseguentemente, il numero di unità monomeriche formalmente derivate da vinilacetato, indicato con p , compreso tra 99 e 70, con una distribuzione relativa delle due unità ripetenti più o meno casuale a seconda del tipo di processo impiegato durante l'idrolisi del PVAc.

Campioni caratterizzati da un elevato grado di idrolisi ($\text{HD}=98\div99\%$) hanno una cinetica di dissoluzione in ambiente acquoso considerevolmente più lenta rispetto a campioni di PVA aventi un basso o medio-basso grado di idrolisi ($\text{HD}=72\div88\%$) i quali risultano facilmente solubili anche in acqua fredda o tiepida. Infatti, la solubilità del PVA è correlabile anche al

grado di cristallinità del materiale, che risulta massimo per i campioni completamente idrolizzati ($HD > 99\%$) indipendentemente dal livello di microtatticità.

Per quanto riguarda le sue applicazioni, il PVA, assimilabile per costi e prestazioni ad un tecnopolimero, presenta impieghi svariati e ben noti ["Polyvinyl alcohol Developments", C.A. Finch, John Wiley & Sons, 1992] che comprendono le applicazioni nell'industria della carta, nel tessile, per la produzione di film per imballaggi idrosolubili (monodosi per la detergenza, sacchi ospedalieri, sacchi per fitofarmaci), come adesivi a base acquosa, come leganti in applicazioni litografiche, nell'industria della ceramica, nella produzione di inchiostri e perfino nel settore petrolifero [domanda internazionale PCT/IT2012/000341, a nome della stessa richiedente].

Emulsioni di PVA a diverso grado di idrolisi e miscele con PVAc sono state descritte per la produzione di adesivi a base acquosa per l'imballaggio di superfici di legno per la produzione di compensati, in combinazione con diisocianati ed altri componenti capaci di fornire adesivi a struttura reticolare (cured).

C.A. Finch ["Polyvinyl alcohol Developments", C.A. Finch, John Wiley & Sons, 1992] descrive inoltre una vasta varietà di adesivi per carta e cartone, riferiti a formulazioni a base di PVA con altri componenti macromolecolari di origine naturale, semisintetici e sintetici. In particolare, in questo documento vengono

descritte delle formulazioni con particolari caratteristiche di resistenza meccanica quando applicate a sistemi multistrato e proprietà di brillantezza quando applicate come rivestimenti superficiali della carta (coating).

In questo contesto viene ad inserirsi la soluzione secondo la presente invenzione, che si propone di fornire una formulazione di adesivo idrosolubile biodegradabile che, nonostante le sue caratteristiche di idrosolubilità lascino prevedere una scarsa capacità di agire come barriera all'umidità, ciononostante, utilizzato come film da imballaggio mono o multistrato a matrice cellulosica presenta inaspettatamente elevate prestazioni di barriera all'umidità ed ai gas.

In altre parole, la formulazione adesiva secondo la presente invenzione, sebbene sia costituita da componenti ad alto peso molecolare solubili in acqua e capaci di fornire manufatti sensibili all'umidità, se utilizzata come accoppiante di fogli o laminati cellulosici e relativi compositi a base cellulosica, presenta elevate proprietà barriera all'umidità ed ai gas.

Questi ed altri risultati sono ottenuti secondo la presente invenzione proponendo un adesivo strutturale idrosolubile ad alte prestazioni in termini di proprietà barriera all'umidità ed ai gas, quando utilizzato per il trattamento superficiale o come accoppiante di fogli laminati a base cellulosica pura o compositi a matrice cellulosica, costituito da una formulazione di componenti a basso ed alto peso

molecolare, caratterizzato da elevata solubilità in acqua, contenente poli(vinilalcol) come maggiore componente e polioli lineari o ramificati ad alto, medio ed elevato peso molecolare ed additivi a basso ed elevato peso molecolare che ne preservano l'irrancidimento.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di fornire una formulazione di adesivo idrosolubile biodegradabile per film da imballaggio mono o multistrato a matrice cellulosica che permetta di ottenere i risultati tecnici precedentemente descritti.

Ulteriore scopo dell'invenzione è che detta formulazione possa essere realizzata con costi sostanzialmente contenuti.

Non ultimo scopo dell'invenzione è quello di realizzare una formulazione di adesivo idrosolubile biodegradabile per film da imballaggio a due o più strati a matrice cellulosica che sia sostanzialmente semplice, sicura ed affidabile.

Forma pertanto un primo oggetto specifico della presente invenzione una formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile comprendente un copolimero costituito da unità monomeriche formalmente derivate da alcol vinilico (VA) e vinilacetato (VAc) e grado di idrolisi (HD) variabile tra 70 e 99%, ossia con una percentuale di unità VA compresa tra 70 e 99% e corrispondentemente una percentuale di unità VAc a complemento compresa tra 1 e 30%.

In particolare, secondo l'invenzione, detta formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile

ha un peso molecolare medio ponderale ($\langle M_w \rangle$) compreso tra 12kDa e 220kDa e preferibilmente tra 14kDa e 150kDa; una viscosità dinamica in una soluzione acquosa al 4% compresa tra 2 e 58mPas e preferibilmente tra 3 e 25 mPas (misurata mediante viscosimetro rotazionale tipo Brookfield alla temperatura di 20°C (in accordo alla norma DIN 53015)).

Preferibilmente, secondo la presente invenzione, detto grado di idrolisi (HD) è compreso tra 75 e 95% e più preferibilmente tra 80 e 90%.

In particolare, sempre secondo l'invenzione, detta formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile comprende ulteriormente un agente antifermentativo, preferibilmente scelto tra: glicole monopropilenico (1,2-propandiolo), polietilenglicole 200 (con grado di oligomerizzazione medio pari a 4), polietilenglicole 400 (con grado di oligomerizzazione medio pari a 8÷9), polivinipirrolidone (PVP) PK30 ($\langle M_w \rangle$ 60kDa), glicerolo, chitosano (grado di acetilazione 20%, $\langle M_w \rangle$ 75 kDa), chitosano (grado di acetilazione 15%, $\langle M_w \rangle$ 55 kDa) e loro miscele; un agente antischiuma, preferibilmente una miscela a base di oli vegetali, composti alcossilati, silice ed emulsionanti non ionici (Agitan® 271, prodotto dalla Münzing); un anticoagulante, preferibilmente urea; una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke&Mayr); una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e dimetilol-urea/etilendiossidimetanolo (Parmetol® DF35,

prodotto dalla Schülke&Mayr; cloruro di calcio; cloruro di magnesio; tiosolfato di calcio.

Forma inoltre un secondo oggetto specifico della presente invenzione l'uso della formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile precedentemente definita per la realizzazione di film a matrice cellulosica a due o più strati.

Risulta evidente l'efficacia della formulazione di adesivo idrosolubile biodegradabile per film da imballaggio a due o più strati a matrice cellulosica della presente invenzione, che sebbene costituita da componenti ad alto peso molecolare solubili in acqua e capaci di fornire manufatti sensibili all'umidità, se utilizzata per il trattamento superficiale o come accoppiante di fogli o laminati cellulosici e relativi compositi a base cellulosica, presenta elevate proprietà barriera all'umidità ad ai gas.

I manufatti cellulosici mono o multistrato preparati da fogli e laminati a base cellulosica trattati o incollati con la formulazione adesiva secondo la presente invenzione risultano caratterizzati da straordinarie ed inaspettate proprietà barriera all'umidità, considerata la natura idrofila dei vari componenti utilizzati nella formulazione adesiva.

Inoltre, come atteso, la formulazione adesiva secondo la presente invenzione risulta avere eccellenti proprietà di resistenza ai grassi, agli oli ed ai solventi idrocarburici alifatici ed aromatici oltre che spiccate proprietà barriera ai gas (azoto, ossigeno e idrocarburi gassosi C₁-C₄).

La formulazione adesiva della presente invenzione ha caratteristiche strutturali verso carta e cartone a matrice cellulosica e risulta inoltre completamente biodegradabile in ambiente acquoso, in accordo alle normative EN ISO 148552 2004, EN 14048 in materia di biodegradabilità in ambiente acquoso, e pertanto può essere identificata come "bioadesivo" al alta prestazione in termini di barriera all'umidità ed ai gas.

Inoltre, questa formulazione bioadesiva strutturale, grazie alla compatibilità alimentare dei suoi componenti, può essere utilizzata anche per la produzione di imballaggi a foglio singolo o multistrato di carta e cartone per il contenimento di alimenti per il consumo umano ed animale in forma di polveri o granuli sensibili all'umidità, all'ossigeno ed agli oli oltre che per il contenimento/confezionamento di polveri organiche (farine vegetali) o inorganiche sensibili all'umidità quali fitofarmaci, malte e cementi.

L'incremento delle proprietà barriera nei confronti dell'umidità ottenibili su una superficie di carta mediante trattamento con la formulazione bioadesiva oggetto della presente invenzione si è dimostrata pari a circa un ordine di grandezza (10 volte) maggiore rispetto alla barriera all'umidità della superficie tal quale in assenza di accoppiamento con la formulazione bioadesiva dell'invenzione.

La presente invenzione verrà descritta nel seguito a titolo illustrativo, ma non limitativo, con

particolare riferimento ad alcuni esempi illustrativi e alle figure allegate, in cui:

- la figura 1 mostra un diagramma a barre dei valori della permeabilità all'umidità di un foglio di carta bi-strato e di vari campioni dello stesso supporto cartaceo dopo trattamento con diverse quantità di adesivo realizzato secondo una forma preferita di realizzazione della formulazione adesiva oggetto della presente invenzione, descritta nell'esempio 2;

- la figura 2 mostra l'andamento del coefficiente di assorbimento (C_{eq}) al variare dell'attività del vapore acqueo, e

- la figura 3 mostra l'andamento del coefficiente di diffusione (D) al variare dell'attività del vapore acqueo.

Negli esempi che seguono verranno presentate alcune formulazioni specifiche realizzate tutte a partire da un copolimero costituito da unità monometriche formalmente derivate da alcol vinilico (VA) e vinilacetato (VAc) e grado di idrolisi (HD) variabile tra 70 e 99%, ossia con una percentuale di unità VA variabile tra il 70 ed il 99 % e corrispondentemente una percentuale di unità VAc a complemento tra il 30 e l'1%.

Il grado di idrolisi HD è preferibilmente compreso tra il 75 ed il 95% e più preferibilmente tra l'80 ed il 90%.

Il peso molecolare medio ponderale ($\langle M_w \rangle$) delle matrici alla base delle varie formulazioni utilizzate come collanti per la carta varia preferibilmente tra

12kDa e 220kDa e più preferibilmente tra 14kDa e 150kDa.

Corrispondentemente, la viscosità dinamica in una soluzione acquosa al 4% è preferibilmente compresa tra 2 e 58 mPas e più preferibilmente tra 3 e 25 mPas (come misurato mediante viscosimetro rotazionale tipo Brookfield) alla temperatura di 20°C (in accordo alla norma DIN 53015).

Esempio 1

È stato preparato 1kg di un formulato, nel seguito denominato "bioadesivo di tipo A", secondo la seguente procedura: in un becker contenente 770mL di acqua deionizzata a temperatura ambiente (T=25°C) sono stati aggiunti a) 123g di PVA con HD 98% e viscosità 55mPas, b) 30g di glicole monopropilenico (1,2-propandiolo), c) 30g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), d) 30g di glicerolo, e) 5g di una miscela di composti alcossilati non ionici (Agitan® 290, prodotto dalla Münzing) come antischiuma, f) 2g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke & Mayr) come antifermentativo e g) 1g di urea come anticoagulante. Dopo aver aggiunto tutti i componenti del formulato la temperatura dell'acqua è stata gradualmente innalzata fino a 65°C ed è stata mantenuta in agitazione per circa un'ora fino ad ottenimento di una soluzione omogenea stoccabile in contenitori plastici (ad esempio a base PE).

Esempio 2

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo B" del peso di 2kg, costituito dai seguenti ingredienti: a) 1450g di acqua deionizzata, b) 356g di PVA con HD 88% e viscosità 4mPas, c) 62g di glicerolo, d) 42g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), e) 42g di glicole monopropilenico (1,2-propandiolo), f) 20g di una miscela di composti alcossilati non ionici (Agitan® 290, prodotto dalla Münzing) come antischiuma, g) 20g di urea come anticoagulante, h) 4g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke&Mayr) e 4g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e dimetilol-urea/etilendiossidimetanolo (Parmetol® DF35, prodotto dalla Schülke&Mayr) come antifermentativi.

Esempio 3

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo C" del peso di 1kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 710g di acqua deionizzata, b) 200g di PVA con HD 96% e viscosità 3mPas, c) 30g di glicerolo, d) 25g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), e) 24g di glicole monopropilenico (1,2-propandiolo), f) 2g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke&Mayr) e 2g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e dimeti-

lol-urea/etilendiossidimetanolo (Parmetol® DF35, prodotto dalla Schülke&Mayr) come antifermentativi, g) 2g di una miscela a base di oli vegetali, composti alcossilati, silice ed emulsionanti non ionici (Agitan® 271, prodotto dalla Münzing) come antischiuma e h) 5g di cloruro di magnesio come anticoagulante.

Esempio 4

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo D" del peso di 3kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 2280g di acqua deionizzata, b) 390g di PVA con HD 92% e viscosità 30mPas, c) 120g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), d) 75g di glicerolo, e) 75g di glicole monopropilenico (1,2-propandiolo), f) 30g di una miscela di composti alcossilati non ionici (Agitan® 290, prodotto dalla Münzing) come antischiuma, g) 24g di cloruro di calcio come anticoagulante e h) 6g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e dimetilol-urea/etilendiossidimetanolo (Parmetol® DF35, prodotto dalla Schülke&Mayr) come antifermentativo.

Esempio 5

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo E" del peso di 1kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 755g di acqua deionizzata, b) 180g di PVA con HD 79% e viscosità 15mPas, c) 30g di polietilenglicole 400 (grado di oligomerizzazione medio pari a 8÷9), d) 10g di glicerolo, e) 10g di una miscela

a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke&Mayr) come antifermentativo, f) 10g di una miscela di composti alcossilati non ionici (Agitan® 290, prodotto dalla Münzing) come antischiuma e g) 5g di tiosolfato di calcio come anticoagulante.

Esempio 6

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo F" del peso di 2kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 1520g di acqua deionizzata, b) 320g di PVA con HD 88% e viscosità 18mPas, c) 50g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), d) 50g di glicerolo, e) 20g di chitosano (grado di acetilazione 15%, <Mw> 63kDa) come antifermentativo, f) 20g di una miscela di composti alcossilati non ionici (Agitan® 290, prodotto dalla Münzing) come antischiuma e g) 20g di cloruro di magnesio come anticoagulante.

Esempio 7

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo G" del peso di 1,5kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 1050g di acqua deionizzata, b) 345g di PVA con HD 72% e viscosità 6mPas, c) 30g di polietilenglicole 400 (grado di oligomerizzazione medio pari a 8÷9), d) 30g di glicerolo, e) 15g di chitosano (grado di acetilazione 15%, <Mw> 55 kDa) come antifermentativo, f) 15g di di una miscela di composti alcossilati non ionici (Agitan® 290, prodotto dalla

Münzing) come antischiuma e g) 15g di cloruro di magnesio come anticoagulante.

Esempio 8

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo H" del peso di 1kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 730g di acqua deionizzata, b) 210g di PVA con HD 88% e viscosità 5mPas, c) 20g di polivinipirrolidone (PVP) PK30 (<Mw> 60kDa), d) 18g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), e) 10g di cloruro di calcio come anticoagulante, f) 5g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke&Mayr) e 5g di una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e dimetilol-urea/etilendiossidimetanolo (Parmetol® DF35, prodotto dalla Schülke&Mayr) come antifermentativi e g) 2g di una miscela a base di oli vegetali, composti alcossilati, silice ed emulsionanti non ionici (Agitan® 271, prodotto dalla Münzing) come antischiuma.

Esempio 9

Seguendo la procedura descritta nell'esempio 1 è stato preparato un formulato denominato "biadesivo di tipo I" del peso di 2kg costituito dai seguenti ingredienti: a) 1460g di acqua deionizzata, b) 400g di PVA con HD 99% e viscosità 5mPas, c) 60g di polivinipirrolidone (PVP) PK30 (<Mw> 60kDa), d) 40g di polietilenglicole 200 (grado di oligomerizzazione medio pari a 4), e) 20g di chitosano (grado di acetilazione

20%, $\langle M_w \rangle$ 75kDa) come antifermentativo, f) 20g di urea come anticoagulante e g) 4g di una miscela a base di oli vegetali, composti alcossilati, silice ed emulsionanti non ionici (Agitan® 271, prodotto dalla Münzing) come antischiuma.

Esempio 10.

Campioni di carta trattata con l'adesivo idrosolubile e biodegradabile oggetto del presente ritrovato, sono stati realizzati mediante stampa flessografica collocando l'adesivo nelle stazioni in cui normalmente viene depositato il colore.

In particolare, sono stati realizzati e caratterizzati diversi campioni ottenuti mediante l'utilizzo dei formulati descritti negli esempi 2, 7 ed 8 e denominati rispettivamente formulato tipo "B", formulato tipo "G" e formulato tipo "H".

Esempio 11. Metodologia di misura della permeabilità

I campioni di carta trattata con l'adesivo realizzati secondo l'esempio 10 sono stati tagliati in rettangoli di 5mm x 15mm, del peso tra 25 e 30mg, e sospesi ad una microbilancia di quarzo (che si estende di 15 cm/mg) in una colonna di vetro termostatata a 30°C. Dopo aver creato il vuoto nella colonna per 24 ore, per disidratare i campioni, successivamente è stato introdotto vapor d'acqua alle attività ($a=p/p_0$) di 0,2, 0,4 e 0,6. Quindi, con un catetometro si è seguito l'acquisto di peso dei campioni nel tempo, fino ad arrivare all'equilibrio, quando il peso non cambia nell'arco di 12 ore. Il valore di assorbimento, indicato con C_{eq} e misurato in $g_{H_2O}/100g_{campione}$, che è

stato rilevato alle tre attività è riportato nella figura 1 dove i campioni denominati "bianco", "4B", "4H", "4G" e "3B" si riferiscono rispettivamente al foglio di carta tal quale non trattato, al supporto trattato utilizzando 4 stazioni flessografiche contenenti il formulato "B", 4 stazioni flessografiche contenenti il formulato "G", 4 stazioni flessografiche contenenti il formulato "H" e 3 stazioni flessografiche contenenti il formulato "B" rispettivamente. Quindi, si riporta in grafico il valore della concentrazione C_t al tempo t su C_{eq} in funzione di radice del tempo. Se l'andamento fino a valori di 0,5 è lineare il comportamento è Fickiano e si può ricavare, dal coefficiente angolare, il coefficiente di diffusione D , espresso in cm^2/s , relativo alla specifica attività, come mostrato nella figura 2, secondo la relazione:

$$C_t/C_{eq} = 4/d\sqrt{Dt}/\pi$$

Portando in grafico i valori di $\log(D)$ in funzione di C_{eq} si ottiene un andamento lineare che consente di estrapolare un coefficiente termodinamico D_0 . La permeabilità P si ottiene quindi dal prodotto di C_{eq} per la diffusione, secondo la relazione:

$$P = C_{eq} \times D$$

Nella figura 3, i valori utilizzati per la permeabilità sono stati assorbimento e diffusione misurati in corrispondenza di valori di attività di acqua pari a 0,6. La permeabilità calcolata in corrispondenza di tale valore di attività di acqua è espresso in base alle unità di misura $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

In particolare, a conferma di quanto sopra affermato, nel grafico di figura 3 sono riportati i valori della permeabilità al vapor acqueo (misurati ad un valore di assorbimento ed attività di acqua = 0,6) di un foglio di carta bi-strato normalmente impiegato per il confezionamento di cementi e malte cementizie (indicato come "bianco" nel grafico) ed altri differenti campioni di carta bi-strato impiegata per lo stesso tipo di applicazioni, aventi lo stesso spessore dopo trattamento con il biadesivo descritto nell'esempio 2 e denominato "biadesivo tipo B" omogeneamente distribuito sulla superficie cellulosica in quantità pari a 10 g/m^2 .

Questa riduzione del coefficiente di permeabilità risulta del tutto coerente con l'andamento del coefficiente di assorbimento (C_{eq}) e del coefficiente di diffusione (D) al variare dell'attività del vapore acqueo, come riportato rispettivamente nei grafici di Figura 1 e 2.

Entrambi i valori di C_{eq} e D risultano, infatti, per tutti i campioni di carta bi-strato trattata con il biadesivo di tipo B, ben al di sotto rispetto ai valori caratteristici del "bianco". Questo andamento risulta inoltre molto più accentuato in corrispondenza di valori elevati dell'attività del vapor d'acqua ($a=0,4 \div 0,6$).

La permeabilità (P) del campione di riferimento (PR) passa da un valore di circa 6×10^{-7} a valori di P compresi tra $5,9 \times 10^{-8}$ e $7,9 \times 10^{-8}$ per i campioni trattati con il bioadesivo di tipo B, confermando un decremento

della permeabilità all'umidità, e quindi un aumento delle sue proprietà barriera, di circa 10 volte superiore ($PR/P = 5,6 \times 10^{-7} / 5,4 \times 10^{-8} \approx 8-10$).

La presente invenzione è stata descritta a titolo illustrativo, ma non limitativo, secondo sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e/o modifiche potranno essere apportate dagli esperti nel ramo senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione, come definito dalle rivendicazioni allegate.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile comprendente un copolimero costituito da unità monomeriche formalmente derivate da alcol vinilico (VA) e vinilacetato (VAc) con grado di idrolisi (HD) variabile tra 70 e 99%, ossia con una percentuale di unità VA compresa tra 70 e 99% e corrispondentemente una percentuale di unità VAc a complemento compresa tra 1 e 30%.

2) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che ha un peso molecolare medio ponderale ($\langle M_w \rangle$) compreso tra 12kDa e 220kDa e preferibilmente tra 14kDa e 150kDa.

3) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo la rivendicazione 2, caratterizzata dal fatto che la sua viscosità dinamica in una soluzione acquosa al 4% è compresa tra 2 e 58mPas e preferibilmente tra 3 e 25 mPas (misurata mediante viscosimetro rotazionale tipo Brookfield alla temperatura di 20°C (in accordo alla norma DIN 53015)).

4) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che detto grado di idrolisi (HD) è compreso tra 75 e 95% e preferibilmente tra 80 e 90%.

5) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che comprende ulteriormente un agente antifermentativo.

6) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che detto agente antifermentativo è scelto tra: glicole monopropilenico (1,2-propandiolo), polietilenglicole 200 (con grado di oligomerizzazione medio pari a 4), polietilenglicole 400 (con grado di oligomerizzazione medio pari a 8÷9), polivinipirrolidone (PVP) PK30 (<Mw> 60kDa), glicerolo, chitosano (grado di acetilazione 20%, <Mw> 75 kDa), chitosano (grado di acetilazione 15%, <Mw> 55 kDa) e loro miscele.

7) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che comprende ulteriormente un agente antischiuma.

8) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto che detto agente antischiuma è una miscela a base di oli vegetali, composti alcossilati, silice ed emulsionanti non ionici (Agitan® 271, prodotto dalla Münzing).

9) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che comprende ulteriormente un anticoagulante.

10) Formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto che detto anticoagulante è urea.

11) Formulazione di adesivo idrosolubile e

biodegradabile secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che comprende ulteriormente una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e bromonitropropandiolo (Parmetol® A28 S, prodotto dalla Schülke&Mayr); una miscela a base di clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone e dimetilol-urea/etilendiossidimetanolo (Parmetol® DF35, prodotto dalla Schülke&Mayr; cloruro di calcio; cloruro di magnesio; tiosolfato di calcio.

12) Uso della formulazione di adesivo idrosolubile e biodegradabile definita nelle rivendicazioni 1-11 per la realizzazione di film a matrice cellulosica mono o multistrato.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

CLAIMS

1) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive comprising a copolymer consisting of monomer units formally derived from vinyl alcohol (VA) and vinyl acetate (VAc) with hydrolysis degree (HD) variable between 70 and 99%, ie with a percentage of units VA between 70 and 99% and correspondingly a percentage of complement units VAc between 1 and 30%.

2) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to claim 1, characterised in that it has an average molecular weight ($\langle Mw \rangle$) comprised between 12kDa and 220kDa and preferably between 14kDa and 150kDa.

3) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to claim 2, characterised in that its dynamic viscosity in an aqueous solution at 4% is between 2 and 58 mPas and preferably between 3 and 25 mPas (mesured using a Brookfield type rotational viscometer at a temperature of 20 °C (according to DIN 53 015)).

4) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to any one of the preceding claims, characterised in that said degree of hydrolysis (HD) is between 75 and 95% and preferably between 80 and 90%.

5) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to any one of the preceding claims, characterised in that it further comprises an anti fermentative agent.

6) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to claim 5, characterised in that

said antifermentative agent is selected amongst: monopropylene glycol (1,2-propanediol), polyethylene glycol 200 (with average degree of oligomerisation of 4), polyethylene glycol 400 (with average degree of oligomerisation of $8 \div 9$), polyvinypyrrolidone (PVP) PK30 ($\langle M_w \rangle$ 60kDa), glycerol, chitosan (degree of acetylation 20%, $\langle M_w \rangle$ 75 kDa), chitosan (degree of acetylation 15%, $\langle M_w \rangle$ 55 kDa) and mixtures thereof.

7) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to any one of the preceding claims, characterised in that it further comprises an antifoam agent.

8) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to claim 7, characterised in that said antifoaming agent is a mixture based on vegetable oils, alkoxyated compounds, silica and nonionic emulsifiers (AGITAN® 271, manufactured by Münzing).

9) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to any one of the preceding claims, characterised in that it further comprises an anticoagulant.

10) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to claim 9, characterised in that said anticoagulant is urea.

11) Formulation of water-soluble and biodegradable adhesive according to any one of the preceding claims, characterised in that it further comprises a mixture based on chlormethylisothiazolinon/methylisothiazolinon and bromonitropropandiol (Parmetol® A28 S, manufactured by Schülke&Mayr); a mixture of

chlormethylisothiazolinon/methylisothiazolinon and dimethylol-urea/ethylenedioxy dimethanol (Parmetol DF35®, manufactured by Schülke&Mayr; calcium chloride; magnesium chloride; calcium thiosulfate.

12) Use of the formulation of water-soluble and biodegradable adhesive defined in claims 1-11 for the production of films having mono or multi layer cellulosic matrix.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

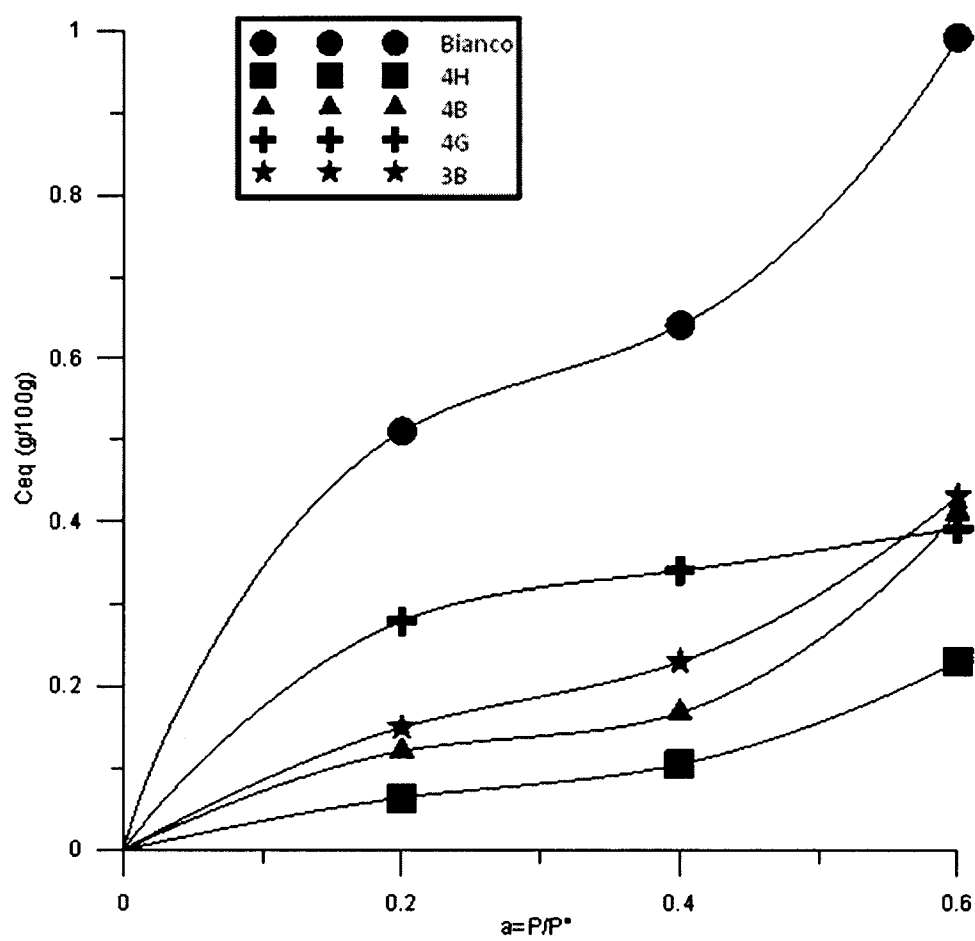


Figura 1

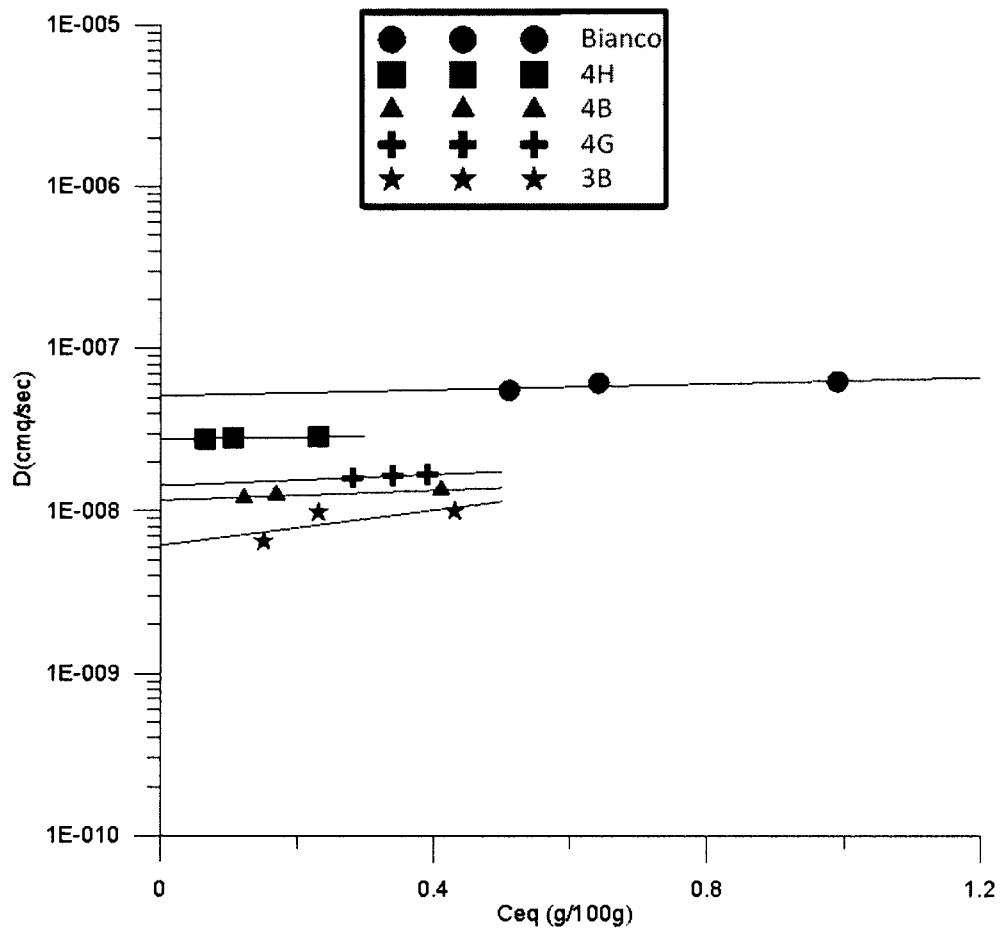


Figura 2

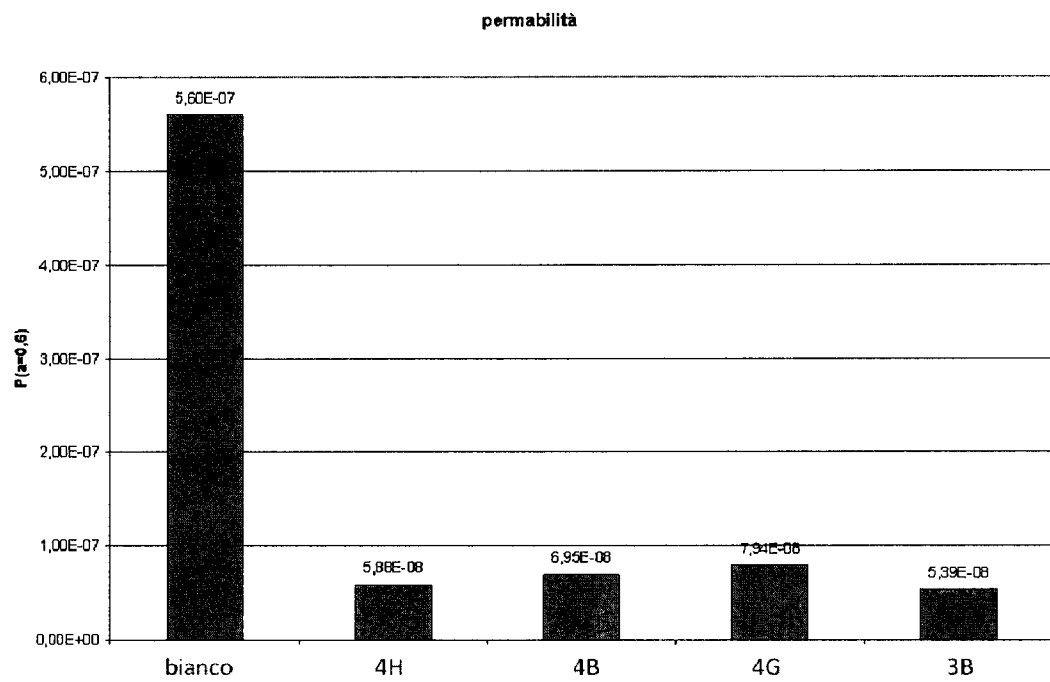


Figura 3