ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901958610A1

Publication Date

20121228

Applicant

AGRIPLAST S.R.L.

Title

FILM DI COPERTURA AD USO AGRICOLO AD ELEVATO EFFETTO BARRIERA AI PESTICIDI E BASSO IMPATTO AMBIENTALE, CON UNO O PIU' STRATI DI EVOH, E RELATIVO METODO DI REALIZZAZIONE

Front page automatically generated by WIPO

AGRIPLAST - VITTORIA (Ragusa)

TITOLO

FILM DI COPERTURA AD USO AGRICOLO AD ELEVATO EFFETTO BARRIERA AI PESTICIDI E BASSO IMPATTO AMBIENTALE, CON UNO O PIU' STRATI DI EVOH , E RELATIVO METODO DI REALIZZAZIONE

CAMPO DELL'INVENZIONE

Questa invenzione riguarda un film in materiale plastico ad uno o più strati, monostrato o multistrato, monoestruso o coestruso, da utilizzare come film di copertura per serre, caratterizzato da elevato effetto barriera pesticidi e/o altri agenti chimici conseguito mediane uso di EVOH (copolimero Etilene vinil-alcool).

L'invenzione comprende anche il metodo di realizzazione.

STATO DELLA TECNICA

Le tradizionali coperture per serre, sia quelle a semiarco che a tettoia, possono essere suddivise in rigide o flessibili.

Le coperture rigide sono costituite da vetro, poliestere rinforzato con fibre di vetro, PVC rigido corrugato, Polimetilmetacrilato o Policarbonato e sono utilizzate con spessori di vari millimetri.

Le coperture flessibili sono costituite da PVC plastificato, copolimero EVA (etilene vinile acetato), PE bassa densità e PE lineare, Etilene-tetra-fluoro Etilene, Poliuretano, Polipropilene e loro *Blend* o miscele, e sono usate con spessori dell'ordine di decimi di millimetro.

In ogni caso le caratteristiche che le coperture per serre devono avere sono:

- Resistenza meccanica, inclusa la resistenza agli stress derivanti da

agenti atmosferici e condizioni metereologiche avverse, in modo da proteggere adeguatamente il raccolto sottostante;

- Trasmissione luminosa della radiazione solare in particolar modo delle radiazioni P.A.R. (photosynthetic Active Radiations);
- Effetto serra, capacità di trasmettere o filtrare bande di radiazioni nel campo dell'infrarosso (7,000-13,000 nm);
- Lunga durata, conseguita mediante resistenza nei confronti delle radiazioni che ne alterano la struttura molecolare;
- Capacità di resistenza alla degradazione dovuta all'utilizzo da parte degli agricoltori di agenti chimici e pesticidi.

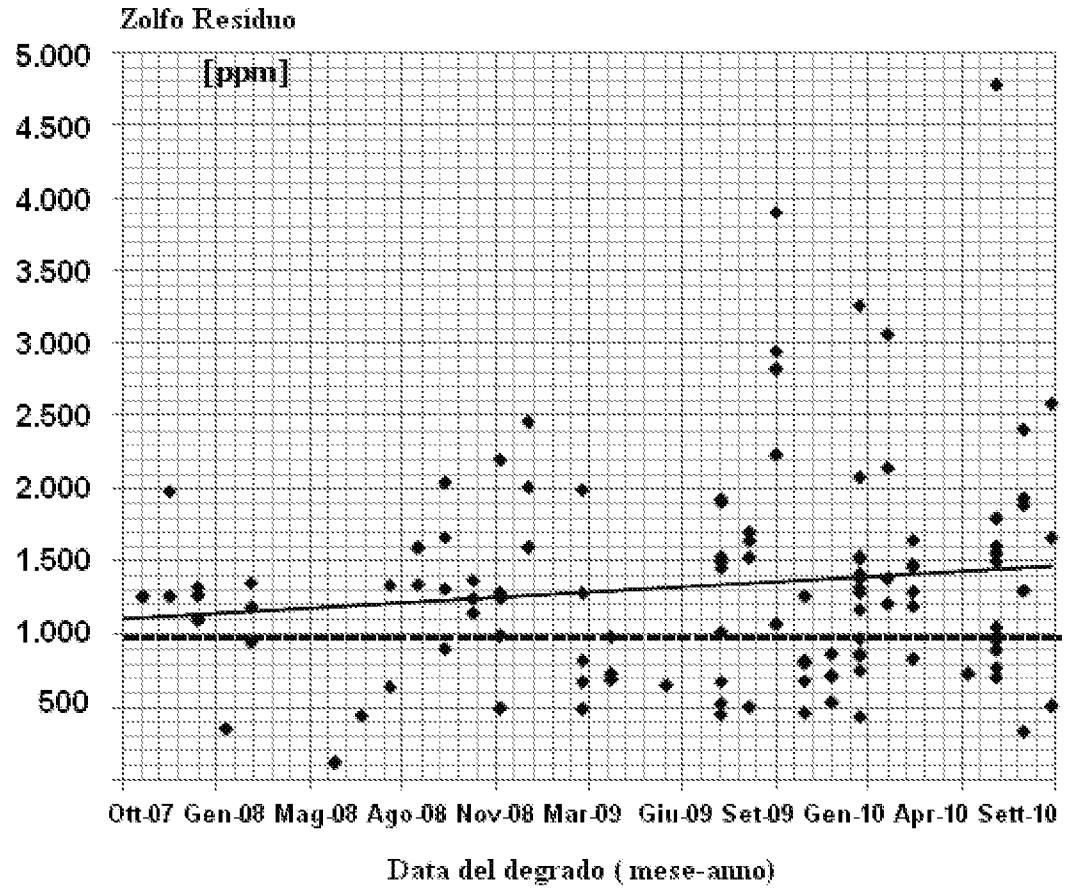
I film flessibili sono più economici delle lastre rigide, richiedono strutture di sostegno meno impegnative e sono più semplici da applicare.

La scelta del materiale di copertura è quindi molto importante poiché si devono legare diverse necessità che talvolta possono essere in contrasto. Per esempio la resistenza meccanica aumenta accrescendo lo spessore ma ciò diminuisce la trasmissione luminosa.

Un aspetto che assume una rilevanza fondamentale ai fini della vita utile dei film di copertura per uso agricolo è noto sia correlato all'impiego di agenti chimici e pesticidi che provocano la degradazione del materiale di copertura.

Sono riportati di seguito i risultati, espressi mediante un grafico, di una ricerca su ampia scala relativa a film di classe D secondo normativa EN-13206, la cui vita utile nominale in un area da 160 kly, area di esposizione in cui è stata condotta la ricerca, è di 24 mesi. Come si evince chiaramente dal grafico relativo allo zolfo, per livelli di contaminazione inferiori a 1000

ppm di Zolfo determinati post esposizione vi sono pochi casi di degrado sotto i 24 mesi (12 casi sotto i 24 mesi, 25 sopra i 24 mesi) ed anzi molti film resistono oltre il lasso di vita utile garantito, al contrario per livelli di contaminazioni alti vi sono molti casi di degrado precoce.



Infatti uno dei principali fattori che causa la degradazione dei polimeri è proprio costituito dall'azione dei pesticidi che contengono Zolfo, cloro, ferro e rame, utilizzati copiosamente da parte degli agricoltori.

Tali composti chimici diminuiscono sensibilmente la vita utile dei film in quanto interagiscono con gli stabilizzanti più comunemente utilizzati (HALS, Nichel): ferro e zolfo deattivano le HALS (ammine stericamente

bloccate), ed il Cloro deattiva il Nichel.

A titolo esemplificativo si riportano una serie di esposizioni in forno ventilato di film di varia tipologia, esposti a mescole di pesticidi che sono abitualmente usati in agricoltura, al fine di verificare mediante analisi di Fluorescenza a raggi X il residuo in ppm a parità di condizioni.

	ppm zolfo	ppm cloro
Film LDPE 100 µm (Schermato ai pesticidi con film EVOH 10 µm)	**34**	**10**
Film LDPE 100 µm (Schermato ai pesticidi con film PA 30 µm)	**40**	**18**
Film LDPE 100 µm (Schermato ai pesticidi con film PE 30 µm)	**294**	**47**

Test Effettuato mediante XRF Thermo Electro ARL Optim'X dopo esposizione per 7 giorni a miscela di Methamsodium e cipermetrina in forno ventilato termostatato T = 50 °C

Si è riscontrato sperimentalmente che la poliammide è caratterizzata da un bassissimo coefficiente di permeabilità ai gas sia puri che a miscele di gas, in quanto schermando a parità di spessore un film in PE 100 µm, 30 µm di PA sono almeno 6 volte più efficaci in termini di permeazione di 30 µm di PE.

L'EVOH si dimostra ancora più efficace della poliammide, addirittura 10 µm di EVOH sono più efficaci di 30 µm di PA ai fini della schermatura dello strato in PE dai pesticidi.

Quindi nel caso in cui venga realizzato un film in Coestruso con lo strato interno serra in EVOH ed i restanti in PE (o PA o EVOH) è sufficiente uno strato di EVOH per avere una efficace azione schermante nei confronti dei prodotti chimici costituenti i pesticidi.

Eventualmente un film coestruso può anche essere realizzato con entrambi gli strati sia interno che esterno in EVOH, in quanto anche se è

principalmente lo strato interno serra quello soggetto alla captazione dei pesticidi usati internamente alla serra, anche l'esterno serra può essere utile che abbia un basso coefficiente di permeazione. Questo in quanto è prassi in alcuni territori e per alcune colture effettuare il cosiddetto "imbiancamento" delle serre nel periodo estivo al fine di schermare le colture dalle eccessive radiazioni solari incidenti.

Il problema per la vita utile del film correlato alla prassi dell'"imbiancamento" è che gli agenti utilizzati per operare l'imbiancamento spesso non sono quelli consoni per l'uso specifico, ma vengono usati calce o vernici ad alto contenuto di ferro che hanno una deleteria azione di degrado sui film di copertura.

In seguito alla fase sperimentale descritta sopra sinteticamente, si è studiato e realizzato un nuovo film di copertura ad uso agricolo conseguito mediante uno o più strati di EVOH che sia caratterizzato da entrambe le seguenti peculiarità:

- Effetto barriera a pesticidi e/o altri agenti chimici.
- Vita utile maggiore rispetto ai corrispettivi film tradizionali secondo classi di durata da EN13206, che si traduce in basso impatto ambientale come verrà di seguito descritto.

SCOPI DEL TROVATO

Peculiare caratteristica del trovato è di ottenere un film con caratteristiche di elevata resistenza agli agenti chimici e pesticidi comunemente utilizzati in agricoltura, grazie all'effetto barriera agli agenti chimici originato dalla struttura molecolare dell'EVOH. Questa peculiare caratteristica dell'EVOH garantisce inoltre un'elevata durata e resistenza del film ottenuto rispetto ai

film noti. Un film tradizionale commerciale in LDPE e/o LLDPE e/o EVA a 200 µm attualmente presenta una classe di durata al massimo E secondo quanto definito da normativa di riferimento EN13206.

Cioè il film in oggetto è garantito per una durata in invecchiamento accelerato WOM (ISO 4892-2) di 7300 h corrispondenti in campo in un area con 160 kly di 36 mesi. Da sottolinearsi che la vita utile che il film avrebbe in condizioni di esposizione ai pesticidi bassa sarebbe molto superiore, è proprio l'azione di degrado indotta dai pesticidi che abbassa la dura di vita utile del film.

Invece il trovato caratterizzato da uno o più strati di EVOH può essere garantito per una durata utile di almeno il 50% in più rispetto a film tradizionale di pari spessore. Quindi un film da invenzione a spessore 200 µm grazie alle caratteristiche di effetto barriera ai pesticidi può essere garantito per una durata utile di 54 mesi in un'area a 160 kly. Proprio questa caratteristica comporta un minore impatto ambientale del film rispetto ai film tradizionali usati: infatti il trovato a parità di spessore durando almeno il 50% in più di un film tradizionale, comporta un minor volume di materiale plastico introdotto in circolazione, quindi un minor volume di film plastico di riciclare post-utilizzo. Si sottolinea inoltre che il prodotto da invenzione non comporta particolari problematiche di riciclaggio, quindi post utilizzo subisce un ciclo analogo ad un film tradizionale.

DESCRIZIONE DEL TROVATO

Il nuovo film per coperture agricole comprende l'utilizzo di EVOH.

Il nuovo film può essere monostrato o multistrato.

Qualora il nuovo film sia multistrato, almeno uno di detti strati comprende

EVOH.

Le temperature di fusione dei polimeri utilizzati nello stesso strato possono essere diverse, ma la differenza deve preferibilmente essere tra 5 e 50K, meglio ancora tra 10 e 40K.

Poiché la temperatura di fusione dell' EVOH è comunque notevolmente superiore a quella di Polietilene, EVA ed altri polimeri, è preferibile che l'EVOH venga usati come unico componente polimerico in uno o più strati senza miscelarlo ad altri polimeri.

I polimeri che costituiscono lo strato/gli strati del film possono essere omogenei od eterogenei e possono avere strutture polimeriche affini o non affini dal punto di vista molecolare, e concentrazioni variabili dall'1 al 100%.

Ad esempio, le varie combinazioni dei polimeri nei diversi strati, partendo dai polimeri di base e dalle seguenti coppie eterogenee possono essere:

- LDPE ed EVOH;
- EVA ed EVOH;
- EMA ed EVOH;
- EBA ed EVOH;
- EEA ed EVOH;
- LLDPE ed EVOH;
- PP ed EVOH ;
- PU ed EVOH ;
- PVC ed EVOH ;
- PA ed EVOH;

e tutte le relative combinazioni possibili dei suddetti polimeri.

Il film potrà anche essere costituito da solo EVOH monostrato o multistrato.

E' possibile prevedere l'aggiunta di additivi, quali scivolanti, antistatici, anti-drip, surfattanti, stabilizzanti UV, cariche minerali, silice, zeolite, ceramiche o di altri materiali, boro e suoi composti, anidride maleica, collanti col fine di favorire l'aggraffaggio di strati adiacenti, nucleanti, reticolanti, nanocompositi, microsfere di vetro, cave e non cave.

Sono prevedibili modifiche ed aggiunte per produrre il film oggetto del presente trovato, ma esse rimangono sempre nel campo e nello scopo dell'invenzione.

Ciascuno strato del film può essere ottenuto in impianti in mono o coestrusione, in bolla o a testa piana, senza particolari modifiche, attrezzati ad operare con un'adeguata flessibilità durante le condizioni di processo, velocità di rotazione della vite o delle viti e profili delle temperature, in modo da essere confacenti alla caratteristica della formula dei polimeri scelti.

Il nuovo film di cui al presente trovato è caratterizzato dall'avere un elevato effetto barriera ai pesticidi, in relazione allo spessore dello stesso film.

Inoltre, il nuovo film, sia esso monostrato o multistrato, di cui uno o più strati sono costituiti in e EVOH, è caratterizzato da basso impatto ambientale per via della durata di vita utile superiore rispetto ad analogo film tradizionale di copertura in pari spessore.

DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

Il nuovo film di cui al presente trovato viene prodotto in apposito impianto produttivo preferenziale in grado di produrre il film dell'invenzione, dati come non restrittivi gli schemi allegati, illustrati nelle figure 1 e 2, che

mostrano una vista schematica dell'impianto. L'impianto che produce un film secondo il trovato sopra esposto è preferibilmente costituito da un apparecchio di estrusione convenzionale.

Il sistema di dosaggio dei vari componenti da miscelare può essere del tipo gravimetrico oppure volumetrico, adatto comunque a dosare quanto necessario, nelle proporzioni richieste per le singole miscele nelle singole viti, indi anche relativamente ad additivi e master coloranti.

I granuli dei polimeri base, e dei *compounds* che costituiscono gli additivi, possono essere soggetti a parziali premiscelature in una tramoggia adatta ad alimentare la sezione di alimentazione dell'estrusore.

Qualora il processo produttivo preveda la coestrusione, l'alimentazione di granuli e *compounds* sarà proporzionale per ogni linea.

Utilizzando varie tipologie di polimero in monoestrusione, la temperatura di estrusione deve essere vicina a quella del punto di fusione del polimero a più alto punto di fusione.

La temperatura viene gradualmente variata mediante controlli automatizzati, settore per settore, tramite sensori di termocoppie collegati a regolatori termici tramite un'unità di controllo, per esempio di tipo PLC, e rispettivamente con resistori elettrici che riscaldano i diversi settori dell'estrusore.

Opportune ventole centrifughe sono adeguatamente disposte per raffreddare l'estrusore.

La scelta della temperatura di ogni settore dell'estrusore è definita secondo il rapporto di attrito che viene generato tra il cilindro e la vite interna e le curve reologiche dei polimeri usati.

In questo modo il materiale polimerico fuso raggiunge la corretta fluidità e può passare attraverso la testa dell'estrusore e uscirne a forma di tubolare.

Il diametro e lo spessore di detto tubolare sono regolati mediante iniezione di aria all'interno del tubo e dalla velocità dell'estrusione.

Il tubolare viene raffreddato alla base da aria di tangente e procede attraverso la torre di raffreddamento. Proseguendo, detto tubolare raggiunge i rulli di traino posti nella cima dell'impianto che completano lo schiacciamento del tubolare che viene rimandato verso il basso verso l'avvolgitore.

L'accoppiamento tra strati nel caso in cui film venga realizzato in coestrusione, può essere realizzato anche mediante utilizzo dei noti adesivi che favoriscono l'adesione tra i vari strati del film.

Pertanto con riferimento alla descrizione che precede e alla tavola acclusa si esprimono le seguenti rivendicazioni.

RIVENDICAZIONI

1. Film di copertura ad uso agricolo ad effetto barriera ai pesticidi, costituito da uno o più polimeri omogenei o due o più polimeri eterogenei aventi diverse strutture molecolari che non siano reattive tra loro dal punto di vista molecolare, ma che possono essere legati per effetto delle loro caratteristiche reologiche, caratterizzato dal fatto di comprendere uno o più strati, e dove il monostrato o almeno uno degli strati comprende EVOH a bassa permeabilità ai gas e/o miscele di gas di agenti chimici e/o pesticidi.

2. Film di copertura, come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere multistrato, e dove almeno uno di detti strati è monopolimero costituito da EVOH.

3. Film, come da una o più rivendicazioni 1, 2 caratterizzato dal fatto di essere multistrato e dove almeno lo strato interno o prossimo allo strato interno è costituito da EVOH.

4. Film di copertura, come da rivendicazioni 2 o 3, caratterizzato dal fatto di essere multistrato, e dove almeno lo strato esterno o prossimo allo strato esterno è costituito da EVOH.

5. Film di copertura, come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che uno o più strati comprendono due o più polimeri o copolimeri miscelati, riscaldati ed estrusi assieme, di cui uno è EVOH.

6. Film di copertura, come da rivendicazioni precedenti, destinato all'uso in agricoltura e che per le sue caratteristiche sia classificabile da EN13206 come "Normale", "Chiaro termico" o "Diffusivo termico".

7. Film di copertura, come da una o più rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di essere realizzato in spessore variabile da 1 a 1000

μm per ogni strato.

8. Film di copertura, come da una o più rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di contenere in almeno uno dei suoi strati, ossia nello/negli strati contenenti EVOH e/o nello/negli altri eventuali strati di polimero/polimeri che non includano EVOH, scivolanti e/o antistatici e/o anti-drip e/o surfattanti e/o stabilizzanti UV e/o cariche minerali e/o boro e suoi composti e/o collanti per strati adiacenti e/o nucleanti e/o reticolanti e/o anidride maleica e/o nanocompositi e/o microsfere cave e non cave di vetro, di silice, di zeolite e/o ceramiche e/o di altri materiali.

9. Film di copertura, come da una o più rivendicazioni precedenti a basso impatto ambientale, con durata di vita utile superiore ai film tradizionali secondo classificazione da EN13206, caratterizzato dal fatto di avere spessore di 200 μm, con durata garantita minima 48 mesi area 160 kly, ossia ore WOM ISO 4892-2, h 9600.

10. Film di copertura, come da una o più rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di essere realizzato mediante monoestrusione o coestrusione, per estrusione in bolla o in testa piana.

11. Metodo per la realizzazione di film di copertura ad uso agricolo costituito da uno o più polimeri omogenei o due o più polimeri eterogenei come da una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di:

- monoestrusione o coestrusione a idonea temperatura del materiale polimerico, tra cui EVOH;
- realizzazione di uno o più film in materiale polimerico estruso mediante laminazione in rulli.

12. Metodo, come da rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto di comprendere la fase di accoppiamento dei film coestrusi mediante adesivi.

CLAIMS

1. Covering film for use in agriculture with pesticide barrier effect, consisting of one or more homogeneous polymers or two or more heterogeneous polymers having different molecular structures that are not reactive to one another under the molecular point of view but that can be bonded due to their rheological features, characterized in that it comprises one or more layers, and wherein the single layer or at least one of the layers comprises EVOH with low permeability to the gases and/or gas mixtures of chemical agents and/or pesticides.

2. Covering film according to claim 1, characterized in that it consists of several layers, and wherein at least one of said layers is made of a mono polymer constituted by EVOH.

3. Film according to claims 1 or 2, characterized in that it consists of several layers, and wherein at least the inner layer or the layer near it is constituted by EVOH.

4. Covering film according to claims 2 or 3, characterized in that it consists of several layers, and wherein at least the outer layer or the layer near it is constituted by EVOH.

5. Covering film according to the preceding claims, characterized in that one or more layers comprise two or more mixed polymers or copolymers, heated and extruded together, one of which is EVOH.

6. Covering film according to the preceding claims, intended for use in agriculture, and which, for its characteristics, can be classified as “normal”, “clear thermic film” or “diffusing thermic film” according to the EN13206 reference standard.

7. Covering film according to one or more of the preceding claims, characterized in that it is made with variable thickness ranging from 1 to 1000 μm per each layer.

8. Covering film according to one or more of the preceding claims, characterized in that it contains in at least one of its layers, that is, in the layer/s containing EVOH and/or in any other layer/s of polymer/polymers not containing EVOH, slipping additives and/or antistatic agents and/or anti-drip agents and/or surfactants and/or UV stabilizers and/or mineral fillers and/or boron and its compounds and/or bonding agents for adjacent layers and/or nucleating agents and/or crosslinking agents and/or maleic anhydride and/or nanocomposite additives and/or hollow and solid microspheres in glass, silica, zeolite and/or ceramic and/or other materials.

9. Covering film according to one or more of the preceding claims, with low environmental impact, with longer useful life than the traditional films according to the classification provided by the EN13206 standard, characterized in that it is 200 μm thick, with minimum guaranteed duration of 48 months at 160 kly, that is, hours WOM ISO 4892-2, h 9600.

10. Covering film according to one or more of the preceding claims, characterized in that it is obtained through mono or co-extrusion, of the blown or cast film type.

11. Method for making covering films for use in agriculture, consisting of one or more homogeneous polymers or two or more heterogeneous polymers according to one or more of the preceding claims, characterized in that it comprises the following stages:

- mono-extrusion or co-extrusion of the polymeric material, including

EVOH, at a suitable temperature;

- making of one or more films in a polymeric material extruded by rolling.

12. Method according to claim 11, characterized in that it comprises a stage in which the co-extruded films are coupled by means of adhesives.

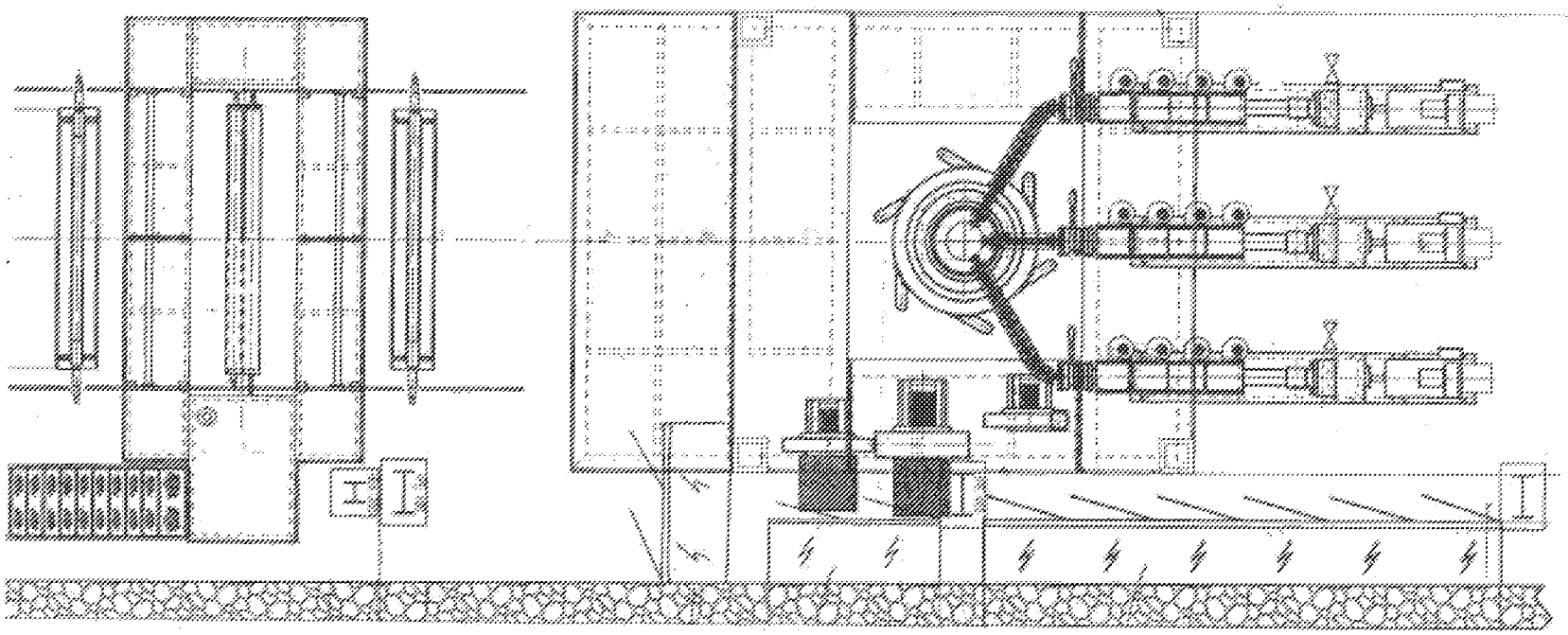


Fig. 1

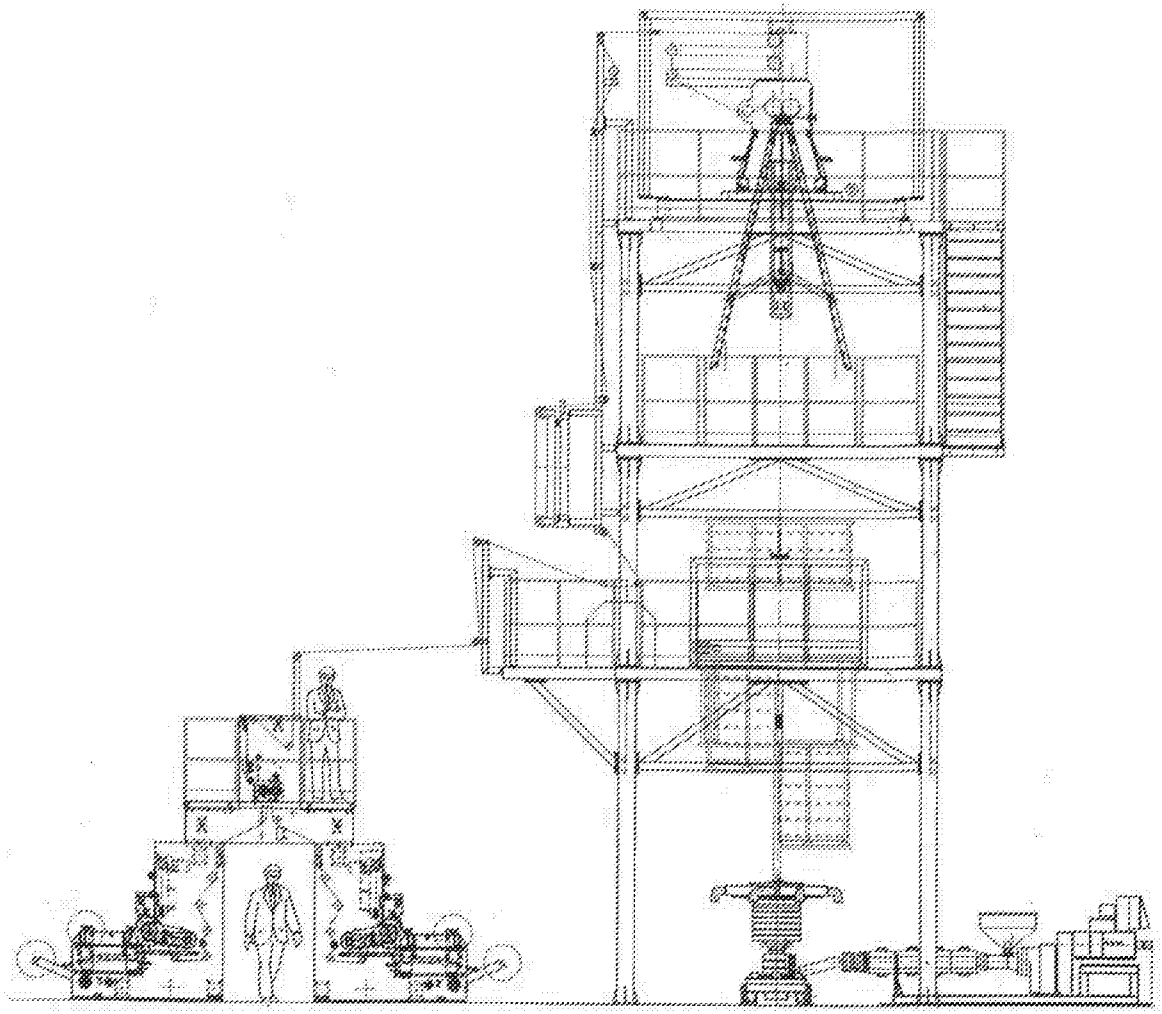


Fig. 2