



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900440795
Data Deposito	15/05/1995
Data Pubblicazione	15/11/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	C		

Titolo

COMPOSIZIONE TERMOPLASTICA ADATTA ALLO STAMPAGGIO SU DI UN TAPPO PER FORMARE UNA GUARNIZIONE

15 MAG. 1995

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"COMPOSIZIONE TERMOPLASTICA ADATTA ALLO STAMPAGGIO SU DI UN TAPPO PER FORMARE UNA GUARNIZIONE"

della FORECO S.R.L., con sede a Marcallo con Casone (Milano)

TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda una composizione termoplastica adatta allo stampaggio su un di un tappo per formare una guarnizione in tale tappo. In particolare sono note guarnizioni di questo tipo in cui ad esempio, la tenuta di un tappo a vite di polipropilene o polietilene su bottiglie o contenitori di plastica è assicurata introducendo, tra il tappo e il recipiente una guarnizione di una composizione polimerica termoplastica.

Il procedimento più comunemente impiegato per lo stampaggio di tali guarnizioni sul tappo consiste nel portare a fusione la composizione polimerica termoplastica, nel depositare la quantità necessaria di fuso sulla superficie interna del tappo, e nel praticare poi un'azione di compressione tramite l'ausilio di un punzone, raffreddato per facilitare il rilascio dell'elemento di tappo. In questo modo il punzone solidifica il fuso e gli conferisce il profilo richiesto.

Per garantire che la guarnizione non si distacchi dal tappo e che la tenuta si mantenga costante nel tempo, pur sottoponendo il tappo a ripetute azioni di apertura e chiusura, sono necessarie alcuni accorgimenti che esaltano l'adesione, senza

MI 95A 000980

cambiare la sagoma interna del tappo.

In particolare per i tappi metallici l'adesione del materiale termoplastico può essere esaltata verniciando con lacca o altro adesivo la banda stagnata o cromata, sulla quale la guarnizione si depone. Tale artificio non può essere usato nel caso di capsule in plastica, perchè queste sono prodotte singolarmente per iniezione, e non consentono l'applicazione di vernici o altri adesivi. Nel caso in particolare di tappi in polipropilene, l'adesione può essere migliorata sia preriscaldando il tappo prima dell'applicazione del materiale fuso, sia depositando quest'ultimo a temperatura superiore a 200°C. Utilizzando tappi in polipropilene entrambe le soluzioni presentano degli inconvenienti perchè il tappo può distorcersi o addirittura incorrere a parziale fusione.

Quanto sopra rappresenta il campo principale di utilizzazione industriale dell'invenzione, campo che tuttavia non costituisce una limitazione della stessa, in quanto la presente invenzione può trovare applicazione in campi equivalenti nei quali debba essere utilizzata una guarnizione all'interno di un tappo.

E' quindi necessario realizzare un materiale termoplastico che assicuri una buona adesione, pur evitando inconvenienti di deformazione del tappo.

Prescindendo dall'applicazione ai tappi, esistono materiali che aderiscono, ad esempio, a lamine di polipropilene e

polietilene. Tali materiali però possono interagire dannosamente con gli alimenti racchiusi nel contenitore, come descritto ad esempio dal brevetto EP 0117516, in cui è evidenziato l'impiego di etilene o di un estere acrilico.

I brevetti EP 205914 e EP 32804 descrivono delle composizioni a base di miscele di etilene-vinil acetato e polietilene e un copolimero etilene-polipropilene ad alto contenuto di etilene più vari additivi. Tali composizioni però non possono consentire di depositare il prodotto a temperature inferiori a 200°C e pertanto non possono essere utilizzati per gli scopi sopra descritti. Il brevetto EP 339831 tratta del problema dell'adesione a bassa temperatura e descrive una composizione stampabile sul tappo formata da etilene vinil acetato, un copolimero polipropilene etilene a basso contenuto di etilene, che agisce da compatibilizzante tra guarnizione e tappo. Si è tuttavia verificato in pratica che prima di tutto l'elevato contenuto di etilene vinil acetato insegnato da tale documento comporta dei problemi a causa della possibile idrolisi dell'estere una volta che la guarnizione viene a contatto con l'alimento, comportando così una possibile contaminazione dell'alimento. In secondo luogo si è osservato un peggioramento delle caratteristiche meccaniche dopo lungo contatto con le bevande. Infine, ed è ancora più importante, si è verificato che l'adesione tra il tappo e la guarnizione è così debole da non consentire neppure di essere rilevata con un dinamometro

normalmente impiegato per queste prove.

Uno scopo della presente invenzione è pertanto quello di risolvere i problemi sopra illustrati, con una composizione termoplastica che consenta di stampare una guarnizione sul tappo, con una buona adesione.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di evitare l'impiego nella composizione del polimero termoplastico di componenti che possano degradarsi come ad esempio le gomme butadieniche, e/o cedere parti di essi al prodotto alimentare contenuto, come ad esempio EVA .

Un altro scopo è quello di evitare l'uso di componenti liquidi che possono migrare.

Un altro scopo è quello di mantenere inalterate le caratteristiche meccaniche della guarnizione, anche dopo un lungo contatto con i prodotti alimentari.

Un altro scopo è quello di ottenere una formulazione semplice, con pochi componenti, semplificando così i problemi di produzione.

Non ultimo scopo è quello di semplificare il procedimento di stampaggio con una composizione che sia facilmente lavorabile a basse temperature, evitando di introdurre problemi di taglio o di stampaggio.

Questi ed altri scopi sono raggiunti dalla composizione secondo l'invenzione adatta allo stampaggio su di un tappo per formare una guarnizione in detto tappo comprendente:

a) almeno un polimero termoplastico scelto tra: polipropilene, polietilene, copolimero elastomerico polietilene-polipropilene, etilene vinil acetato, leghe polietilene-polipropilene, copolimeri stirene butadiene stirene, terpolimeri etilene-propilene-diene, e un coterpolimero dell'etilene; e

b) un copolimero eterofasico a matrice polipropilenica nel quale è contenuto un copolimero etilene propilene avente una temperatura di fusione da 120 a 160°C e un melt flow index variabile da 0,5 a 8 gr/10'.

Preferibilmente il copolimero eterofasico ha un modulo compreso tra 60 e 350 Mpa; più preferibilmente compreso fra 70 e 90 Mpa, secondo ASTM D 790. In questo modo si incrementa la capacità di aderire.

Preferibilmente la percentuale di copolimero eterofasico sul totale in peso è compresa fra 3 a 30%, più preferibilmente tra 5% e 10%.

Preferibilmente il copolimero etilene-propilene contenuto nel copolimero eterofasico è contenuto in una quantità da 20% a 80%, più preferibilmente da 30% a 70%, ancora più preferibilmente da 40% a 60%.

Preferibilmente tale coterpolimero dell'etilene di cui al punto a) è scelto tra: polietilene-polipropilene lineare a densità da molto bassa a bassa, copolimero polietilene lineare a bassa densità e polietilene a densità molto bassa, copolimero polietilene lineare a bassa densità e polietilene a bassa

densità, copolimero polietilene a densità ultra bassa e polietilene a densità molto bassa.

Preferibilmente il coterpolimero dell'etilene ha densità da 0,880 a 0,910.

Preferibilmente il coterpolimero dell'etilene ha un melt flow index da 0,8 a 15 gr/10', preferibilmente da 7 a 13.

Preferibilmente il coterpolimero dell'etilene è un copolimero di polietilene a densità ultra bassa e polietilene a densità molto bassa, ottenibile attraverso la preparazione di una miscela di etilene - butene - propilene in fase gas (quindi non utilizzando solventi), che viene compressa ad alta pressione ed iniettata dentro un vessel dove incontra una temperatura di circa 230-240°C che si autogenera al momento dell'introduzione del catalizzatore Ziegler Natta. In questo modo in meno di un minuto si formano le catene molecolari, quindi si abbassa la pressione, la temperatura scende ed il materiale viene granulato.

Secondo un altro aspetto la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di una composizione termoplastica adatta allo stampaggio su di un tappo, per formare una guarnizione in detto tappo, in cui detto procedimento comprende la miscelazione di:

a) almeno un polimero termoplastico scelto tra: polipropilene, polietilene, copolimero elastomerico polietilene-polipropilene, etilene vinil acetato, leghe polietilene-polipropilene, copolimeri stirene butadiene e stirene,

terpolimeri etilene-propilene-diene, e un coterpolimero dell'etilene; e

b) o un copolimero eterofasico a matrice polipropilenica nel quale è contenuto un copolimero etilene-propilene, avente una temperatura di fusione da 120 a 160°C e un melt flow index variabile da 0,5 a 8 gr/10'.

Preferibilmente il copolimero eterofasico è ottenibile con un procedimento di polimerizzazione multistadio come descritto nell'articolo "In situ polyolefin alloys" (Giuliano Cecchin Macromol. Symp. 78,213-228(1994) Huthing & Wepp Verlag, Basel), con catalizzatori Ziegler Natta ad alta resa e ad alta stereospecificità basati su cloruro di magnesio supportato su cloruro di titanio.

Preferibilmente il copolimero eterofasico è ottenibile introducendo il copolimero etilene-propilene, contenuto nel polimero eterofasico, durante la fase di polimerizzazione che forma la matrice polipropilenica. La morfologia che ne deriva è costituita da un tessuto cocontinuo che consiste in fibrille allineate secondo la direzione di iniezione e di poche e piccole inclusioni sferoidali; le fibrille sono costituite da una serie di lamelle principalmente orientate perpendicolarmente rispetto all'asse della fibrilla. Tale situazione deriva probabilmente dall'impossibilità per la fase cristallina di svilupparsi in sferuliti, dovuto sia alla mancanza di spazio disponibile, sia ad una possibile nucleazione del sistema all'interfaccia di gomma

ricca di propene-polipropilene. Tale morfologia, ricavata dall'analisi (TEM) di un copolimero supersoffice, è simile a quella di fibre di polipropilene ad alta elasticità e questo spiega alcune proprietà meccaniche peculiari del materiale, quale l'elevata capacità di allungamento, l'elevata durezza dopo deformazione, nonché un soddisfacente ritorno elastico.

Empiricamente si nota che per avere un allungamento del materiale pari al 100%, è necessario applicare una tensione pari solo al 30% della scala dello strumento; questo implica che il copolimero eterofasico può essere visto come un intermedio tra un elastomero termoplastico poliolefinico crosslinkato e un prodotto poliolefinico convenzionalmente soffice. Queste sue caratteristiche possono concorrere al notevole incremento di adesione apportato alla guarnizione.

Preferibilmente il componente a) è formato da un prodotto venduto con il marchio Clearflex, commercializzato dalla Enichem, il componente b) è commercializzato con il marchio Adflex dalla Montell.

Per favorire il distacco, la lavorabilità del materiale e la sua eventuale pigmentazione, la composizione può includere additivi commerciali in quantità convenzionali, non oltre il 5% in peso rispetto al peso totale della composizione.

Preferibilmente sono assenti coadiuvanti per il distacco e per la fusione nonché coadiuvanti di scorrimento, data la buona processabilità della composizione formulata secondo l'invenzione.

In questo modo è possibile evitare che venga ridotta l'adesione della guarnizione al tappo di polipropilene.

Le composizioni, pur avendo una importanza particolare quando il tappo è in polipropilene, sono utilizzabili anche per tappi in polietilene, alluminio o altri materiali metallici. I tappi sono generalmente a vite, ma possono essere anche a pressione.

La composizione può essere prodotta per miscelazione meccanica dei componenti e successiva estrusione, può essere granulata e conservata per uso successivo o direttamente iniettata fusa nei tappi. Per la deposizione di un quantitativo noto di fuso nei tappi di polipropilene per il successivo stampaggio, vengono usati i mezzi noti di taglio e di stampaggio.

Se il tappo è, come preferibilmente è, di polipropilene, e a vite, normalmente non viene preriscaldato al momento della deposizione del fuso. Il fuso viene colato nel tappo ad una temperatura variabile tra 200° e 150°C e viene stampato a temperature tipicamente tra 150°C e 180°C. Le dimensioni del tappo possono variare da 20 a 100 mm di diametro esterno mentre quelle della guarnizione coincidono con il diametro interno del tappo. Il tappo può essere fornito di antifurto o anello antimanomissione.

L'invenzione verrà meglio chiarita con riferimento ai seguenti esempi, allegati a scopo illustrativo e non limitativo.

Le composizioni, elencate nella tabella No. 1 allegata, sono

state preparate per miscelazione meccanica, con un miscelatore per granuli, operante a temperatura ambiente, per una durata di 15'.

La composizione è stata estrusa e granulata, oppure calandrata dopodiché è stata fusa ad una temperatura di 160°C e colata su lastre del polipropilene usato per produrre tappi a vite e, mediante l'ausilio di una pressa è stata compressa per circa 8 secondi con una pressione di 5-6 bar.

L'adesione è stata valutata a freddo su campioni circolari fustellati, di diametro di 20 mm, utilizzando un dinamometro commerciale (Acquati) opportunamente attrezzato di un sistema di ventose, che mediante il vuoto consentono l'afferraggio del campione nonché la misura dell'adesione in un campo compreso tra 0,5 e 2 kg/cm².

Il melt flow index è stato misurato utilizzando un melt flow index (ATS Faar) secondo le norme ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg). Le relative temperature di fusione sono state determinate attraverso DSC - Differential Scanning Calorimetry (Perkin Elmer).

La densità è stata misurata valutando la spinta di Archimede in acqua distillata (sistema Sartorius secondo la norma ASTM D 792).

Tutte le composizioni sono state prodotte per calandratura, ad eccezione delle composizioni delle prove 5, 6, 7, 9, che sono state estruse con un volume a livello industriale e del granulato ottenuto è stato poi fuso e applicato sui tappi ad una

temperatura di 160°C, mediante punzonatura a freddo. I valori di adesione, misurati nel modo sopra descritto, ma direttamente sui tappi, sono rimasti invariati.

Essendo la prova 6 della tabella No. 1 quella con i risultati più interessanti, si riportano in tabella No. 2 le miscele analizzate per arrivare alla composizione di tale prova.

TABELLA NO. 1

PROVE	COMPOSIZIONE (%)	MFI gr/10'	TEMPERATURA DI FUSIONE (°C)	ADESIONE (kg/cm ²)
PROVA 1	EVA (90%) Catalloy (8.5%) Colorante (1%) Sciolvante (0.5%)	6.45	97	1
PROVA 2	UL/VLDPE 1 (70.5%) Catalloy (3.5%) Colorante (1%) PE (20%)	6.06	107.3	1
PROVA 3	UL/VLDPE 1 (75%) Catalloy (8.5%) Colorante (1%) PE (15%) Sciolvante (0.5%)	5.76	106	0.9
PROVA 4	UL/VLDPE 1 (80.5%) Catalloy (8.5%) Colorante (1%) PE (10%)	5.9	107	2
PROVA 5	UL/VLDPE 1 (90%) Catalloy (8.5%) Colorante (1%) Sciolvante (0.5%)	5.76	110	1.5
PROVA 6	UL/VLDPE 1 (90.5) Catalloy (8.5%) Colorante (1%)	5.76	110.9	2
PROVA 7	UL/VLDPE 2 (90.5%) Catalloy (8.5%) Colorante (1%)	9.1	107.29	1.4
PROVA 8	UL/VLDPE 2 (90%) Catalloy (8.5%) Colorante (1%) Sciolvante (0.5%)	9.1	110.9	0.9
PROVA 9	UL/VLDPE 2 (89%) Catalloy (10%) Colorante (1%)	9.0	109.9	1.2
PROVA 10	Clearflex MPDO (100%)	7.5	123	non registrabile

Tabella No. 2

PROVE	COMPOSIZIONE (%)	MFI gr/10'	ADESIONE (kg/cm ²)
PROVA 6 A	UL/VLDPE 1 (96.5) Catalloy (2.5%) Colorante (1%)	6.6	0.3
PROVA 6 B	UL/VLDPE 1 (94.5) Catalloy (4.5%) Colorante (1%)	6.4	0.4
PROVA 6 C	UL/VLDPE 1 (92.5) Catalloy (6.5%) Colorante (1%)	6.00	0.7
PROVA 6	UL/VLDPE 1 (90.5) Catalloy (8.5%) Colorante (1%)	5.76	2
PROVA 6 D	UL/VLDPE 1 (88.5) Catalloy (10.5%) Colorante (1%)	5.4	1.1

EVA è l'Escorene UL 00714 è un copolimero etilene-vinil acetato con un melt flow index 7 gr/10' e con il 14% di vinil acetato.

Il catalloy è Adflex Q 100 F prodotto dalla Montell. Esso è un copolimero eterofasico di polipropilene a matrice random contenente dal 60 al 65% di copolimero a diversa bloccosità polietilene-polipropilene con contenuto di unità C₃ pari al 70% in peso rispetto al totale del copolimero. Questo ha un melt flow index (230° C/2,16 kg) di 0,6 gr/10'.

PE è Lacqtene 1200 MN 18 ed è un polietilene a bassa densità con melt flow index 22 gr/10', commercializzato da Elf Atochem.

UL/VLDPE 1 è Clearflex MPDO ed è un copolimero contenente polietilene a molto bassa densità e polietilene ad ultra bassa densità con melt flow index 7,5 gr/10' e con densità 0,9 gr/cm³, commercializzato dalla Enichem.

UL/VLDPE 2 è Clearflex MQBO ed è un copolimero contenente polietilene a molto bassa densità e polietilene ad ultra bassa densità con melt flow index 13 gr/10' e con densità 0,911 gr/cm³, commercializzato dalla Enichem .

Lo scivolante è Crodammide ER con punto di fusione compreso tra 78 e 81°C, valore di iodio compreso tra 75 e 82, purezza minima amide 98%, commercializzato dalla Croda Universal Ltd.

Colorante è un pigmento, commercializzato da Ital master.

Nella prova No. 1 l'adesione è buona, ma la composizione contiene etilenvinil acetato caratterizzato da un odore

sgradevole associato alla sua possibilità di interagire con gli alimenti.

Dalle prove No. 2-3-4 si osserva che aumentando la quantità di UL/VLDPE 1 l'adesione aumenta. La prova No. 10, di paragone al di fuori del brevetto, mostra, però, che è comunque necessario introdurre una percentuale di Adflex per garantire l'adesione.

Si nota anche come lo scivolante riduca il fenomeno di adesione (prova No. 3, No. 4-5 e No. 7-8). Dal confronto della prova 6 e 7 si nota che l'adesione diminuisce, pur rimanendo alta, questo suggerisce che è preferibile utilizzare un materiale polietilenico con densità non superiore a $0,900 \text{ gr/cm}^3$.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione termoplastica adatta allo stampaggio su di un tappo per formare una guarnizione in detto tappo, in cui detta composizione comprende:

a) almeno un polimero termoplastico scelto tra: polipropilene, polietilene, copolimero elastomerico polietilene-polipropilene, etilene vinil acetato, leghe polietilene-polipropilene, copolimeri stirene butadiene stirene, terpolimeri etilene-propilene-diene, e un coterpolimero dell'etilene ; e

b) un copolimero eterofasico a matrice polipropilenica, nel quale è contenuto un copolimero etilene-propilene, avente una temperatura di fusione da 120 a 160°C e un melt flow index variabile da 0,5 a 8 g/10'.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1 in cui una percentuale di detto copolimero eterofasico sul totale in peso è compresa tra 3% e 30%, preferibilmente tra 5% e 10%.

3. Copolimero secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detto copolimero eterofasico è ottenibile con un procedimento di polimerizzazione multi stadio, con catalizzatori Ziegler Natta ad alta resa e stereospecificità supportati su cloruro di magnesio.

4. Composizione secondo la rivendicazione 3 in cui detto copolimero eterofasico è ottenibile introducendo detto copolimero etilene-propilene, contenuto in detto polimero eterofasico, durante la fase di polimerizzazione che forma detta matrice

polipropilenica.

5. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui in detto copolimero etilene-propilene contenuto in detto copolimero eterofasico è contenuto in una quantità da 20% a 80%, preferibilmente da 30% a 70%, più preferibilmente da 40% a 60%.

6. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detto coterpolimero dell'etilene è scelto tra: polietilene-polipropilene lineare a densità da molto bassa a bassa, polietilene lineare a bassa densità-polietilene a densità molto bassa, polietilene lineare a bassa densità-polietilene a bassa densità, polietilene a densità ultra bassa-polietilene a densità molto bassa.

7. Composizione secondo la rivendicazione 6 in cui detto coterpolimero dell'etilene ha una densità da 0,880 a 0,910.

8. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni 6 o 7 in cui detto coterpolimero dell'etilene ha un melt flow index da 0,8 a 15 gr/10'.

9. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni da 6 a 8 in cui detto coterpolimero dell'etilene è polietilene a densità ultra bassa-polietilene a densità molto bassa.

10. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detto copolimero eterofasico ha un modulo da 60 a 350 Mpa e preferibilmente da 70 a 90 Mpa.

11. Composizione secondo almeno una delle rivendicazioni

precedenti in cui detto copolimero eterofasico ha morfologia fibrillare.

12. Tappo di polipropilene avente una guarnizione formata con una composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti.

13. Contenitore per prodotti alimentari comprendente un tappo e una guarnizione formata con una composizione secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti.

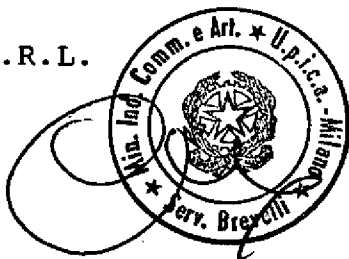
14. Procedimento per la preparazione di una composizione termoplastica adatto allo stampaggio su di un tappo per formare una guarnizione in detto tappo, in cui detto procedimento comprende la miscelazione di:

a) almeno un polimero termoplastico scelto tra: polipropilene, polietilene, copolimero elastomerico polietilene-polipropilene, etilene vinil acetato, leghe polietilene-polipropilene, copolimeri stirene butadiene stirene, terpolimeri etilene-propilene-diene, e un coterpolimero dell'etilene ; e

b) un copolimero eterofasico a matrice polipropilenica, nel quale è contenuto un copolimero etilene-propilene, avente una temperatura di fusione da 120 a 160°C e un melt flow index variabile da 0,5 a 8 gr/10'.

15. Ogni nuova caratteristica o nuova combinazione di caratteristiche qui descritta o rivendicata.

p. FORECO S.R.L.



INTERNAZIONALE BREVETTI
Ingg. Zini, Merenasi & C. s.r.l.