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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900347163
Data Deposito	09/02/1994
Data Pubblicazione	09/08/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	F		

Titolo

ARTICOLI ESPANSI DI MATERIALE PLASTICO BIODEGRADABILE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

NOVAMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte 31.

MI 94 A 000228

09 feb. 1994 * * * * *

La presente invenzione riguarda articoli espansi di materiale plastico biodegradabile e il procedimento per la loro preparazione.

Nel settore dei materiali espansi, utilizzati in particolare per imballaggi protettivi, è sempre più sentito il bisogno di sostituire il polistirene espanso con materiali che soddisfino i sempre più severi requisiti di biodegradabilità.

A tale scopo è stato proposto l'utilizzo di materiali a base di amido.

La domanda europea EP-A-087 847 descrive un processo per la preparazione di articoli espansi a base di amido, mediante riscaldamento di amido o materiali contenenti amido in una pressa estrusore in presenza del 10-30% in peso di acqua e di un agente espandente, e successiva estrusione.

La domanda europea EP-A-375 831 descrive articoli espansi costituiti da amido ad alto contenuto di amilosio, dotati di buone caratteristiche meccaniche e di struttura a celle chiuse. Questi articoli espansi vengono preparati mediante estrusione in presenza di acqua a temperature comprese tra 150 e 250°C, eventualmente seguita da un trattamento di termoformatura.

La domanda internazionale pubblicata WO 91/02023 descrive articoli espansi di materiale plastico biodegradabile preparati mediante estrusione di una composizione contenente amido e un polimero sintetico scelto tra etilene-vinil alcol e etilene-acido acrilico, in presenza di un acido polimerico e bicarbonato di sodio quale agente espandente.

Tuttavia, operando secondo i metodi della tecnica nota, è difficile preparare articoli espansi aventi forme complesse e spessori elevati. Inoltre, gli articoli espansi così ottenuti non sono generalmente dotati di soddisfacente stabilità dimensionale.

Lo scopo della presente invenzione è quello di fornire articoli espansi di materiale plastico biodegradabile che siano esenti dagli svantaggi della tecnica nota, e che siano dotati di buone caratteristiche meccaniche, in particolare buona resilienza e compressibilità.

Costituisce pertanto un oggetto della presente invenzione un articolo espanso di materiale plastico biodegradabile costituito da particelle espanse agglomerate, aventi densità compresa tra 0.1 e 0.003 g/cm^3 e dimensioni comprese tra 0.5 e 10 mm di diametro, dette particelle essendo costituite da un materiale comprendente:

- da 50 a 95%, preferibilmente da 60 a 95%, in peso di amido termoplastico,
- da 0.5 a 45%, preferibilmente da 2 a 35%, in peso di al-

meno un polimero termoplastico, e

- da 2 a 20%, preferibilmente da 5 a 17%, in peso di acqua.

Le particelle espanse che costituiscono l'articolo espanso oggetto della presente invenzione hanno densità preferibilmente compresa tra 0.06 e 0.005 g/cm^3, e dimensioni preferibilmente comprese tra 1 e 5 mm.

Dette particelle espanse hanno struttura a pori chiusi. Esse possono essere in forme varie e, in particolare, in forma sostanzialmente sferica.

La presenza di uno o più polimeri termoplastici nella composizione delle suddette particelle espanse consente di migliorare la "melt strength" della composizione, ottenendo articoli espansi dotati di buona resilienza e bassa sensibilità all'umidità.

L'amido termoplastico utilizzabile quale componente delle suddette particelle espanse può essere un amido nativo, preferibilmente amido di mais o di patata, oppure amidi ad alto contenuto di amilosio, preferibilmente superiore a 30% in peso, e amidi "waxy".

Si possono inoltre utilizzare amidi fisicamente e chimicamente modificati, quali amidi etossilati, amidi ossipropilati, amidi acetati, amidi butirrati, amidi propionati con grado di sostituzione compreso tra 0.1 e 2, amidi cationici, amidi ossidati, amidi reticolati, amidi gelatinizzati, amidi complessati con polimeri in grado di dare complessazione tipo

"V", ad esempio con copolimeri etilene/alcol vinilico (EVOH), etilene/acido acrilico (EAA), etilene/anidride maleica, etilene/etil acrilato/anidride maleica, amidi graffati, amidi degradati, amidi destrutturati.

L'amido nativo è normalmente impiegato senza essere preventivamente essiccato, con il suo contenuto d'acqua di circa 9-16% in peso.

I polimeri termoplastici utilizzabili quali componenti delle particelle espanse sono scelti tra:

i. polimeri di origine naturale, modificati e non, in particolare derivati della cellulosa quali acetato di cellulosa, butirrato di cellulosa, aventi grado di sostituzione compreso tra 1 e 2.5, eventualmente plastificati, alchilcellulose, idrossialchilcellulose, carbossialchilcellulose e particolarmente carbossimetilcellulosa, e inoltre chitosano, pullulano o caseina e caseinati;

ii. polimeri di origine sintetica o di fermentazione biodegradabili, in particolare poliesteri quali omopolimeri e copolimeri di idrossiacidi alifatici aventi da 2 a 24 atomi di carbonio, o dei corrispondenti lattoni o lattidi, inoltre poliesteri derivati da acidi bifunzionali e dioli alifatici, ad esempio:

   - poli(epsilon-caprolattone), i suoi copolimeri graffati o a blocchi, i prodotti di reazione degli oligomeri o dei polimeri del caprolattone con isociana-

ti aromatici o alifatici,

- polimeri dell'acido lattico o del lattide, polimeri dell'acido glicolico o di poliglicolide, copolimeri dell'acido lattico o dell'acido glicolico,
- poliidrossibutirrato o poliidrossibutirrato-valerato,
- polialchilen-succinati ed in particolare polietilen- e/o polibutilen-succinato, polietilen- o polibutilen-adipato, polietilen- o polibutilen-sebacato, polietilen- o polibutilen-azelato, polietilen- o polibutilen-brassilato e loro copolimeri, eventualmente copolimerizzati con isocianati alifatici o aromatici, eventualmente aumentati in peso molecolare mediante "chain-extenders";

iii. polimeri in grado di formare complessi di tipo "V" con l'amilosio, ovvero polimeri contenenti gruppi idrofilici intercalati a sequenze idrofobiche, quali:

- copolimeri etilene-vinilalcol contenenti fino a 50% in peso, preferibilmente 10-44% in peso, di unità etileniche, copolimeri etilene-vinilalcol ossidati o terminati con acidi grassi o graffati con policaprolattone o modificati con monomeri acrilici o metacrilici e/o piridinio,
- copolimeri etilene-vinilacetato, anche parzialmente idrolizzati,

- copolimeri etilene-esteri acrilici,
- terpolimeri etilene-esteri acrilici-anidride maleica o etilene-vinil acetato-glicidil metacrilato,
- copolimeri dell'etilene con acidi insaturi quali acido acrilico, acido metacrilico, acido crotonico, acido itaconico, anidride maleica, etc., in particolare copolimeri etilene/acido acrilico contenenti 5-50% in moli, e preferibilmente 10-30% in moli, di unità derivanti dall'acido acrilico,
- terpolimeri etilene-vinil acetato idrolizzato del tutto o in parte con acido acrilico o metacrilico o crotonico o itaconico,
- poliammidi alifatiche 6-6, 6-9 o 12, poliuretani alifatici, copolimeri random o a blocchi poliuretano-poliammide, poliuretano-poliestere, poliuretano-polietere, poliammide-poliestere, poliammide-polietere, poliestere-polietere;

iv. polimeri in grado di formare legami a idrogeno con l'amido, particolarmente polivinilalcol nei vari gradi di idrolisi, eventualmente modificato con acrilati o metacrilati, polivinilalcol preventivamente plastificato o modificato al fine di abbassarne il punto di fusione, eventualmente contenente gelificanti quali acido borico, borati o fosfati, copolimeri del vinilacetato nei vari gradi di idrolisi con vinilpirrolidone o stirene, polie-

tilossazoline, polivinilpiridina.

Polimeri termoplastici preferiti sono il polivinil alcol, i copolimeri di un monomero olefinico, preferibilmente etilene, con un monomero scelto tra vinil alcol, vinil acetato, acido acrilico e acido metacrilico, i poliesteri alifatici, quali il policaprolattone, il polibutilen-succinato e loro copolimeri, e le poliammidi alifatiche.

Le particelle espanse che costituiscono l'articolo espanso della presente invenzione contengono, preferibilmente, un agente nucleante.

La quantità di tale agente nucleante nel materiale espanso è compresa tra 0.005 e 5% in peso, preferibilmente tra 0.05 e 3% in peso, più preferibilmente tra 0.2 e 2% in peso.

Agenti nucleanti utilizzabili sono, ad esempio, composti inorganici quali talco (silicato di magnesio), carbonato di calcio, etc., eventualmente trattati in superficie con promotori di adesione quali silani, titanati etc. Inoltre, possono essere utilizzate cariche organiche quali gusci di lieviti provenienti dalla lavorazione della barbabietola, polpa di barbabietola essiccata, macinata e polverizzata, polvere di legno, polvere di cellulosa, etc.

L'agente nucleante può essere addizionato alla miscela utilizzata per la preparazione delle particelle espanse oppure, in alternativa, può essere addizionato alle particelle espanse in forma di master-batch. In tal caso il master-batch

può contenere quantità comprese tra il 10 e il 50% di uno o più fillers.

Le particelle espanse possono inoltre contenere uno o più agenti lubrificanti e/o disperdenti aventi indice di bilancio idrofilico/lipofilico (HLB) compreso tra 3 e 25, preferibilmente compreso tra 6 e 20. Quando utilizzati, questi sono presenti in quantità comprese tra 0.01 e 5% in peso, preferibilmente tra 0.1 e 3% in peso.

Le particelle espanse possono anche contenere uno o più agenti plastificanti. Quando utilizzati, questi sono presenti in quantità comprese tra 0.5 e 20% in peso, preferibilmente tra 0.5 e 5.0% in peso.

Agenti plastificanti utilizzabili sono, ad esempio, quelli descritti nella domanda di brevetto internazionale pubblicata WO 92/14782, il contenuto della quale si intende incorporato nella presente descrizione. Particolarmente adatti sono glicerina, sorbitolo, mannitolo, eritritolo, polivinil alcol a basso peso molecolare, oltre ai derivati ossietilati o ossipropilati dei suddetti composti, ed inoltre l'urea.

Inoltre, le particelle espanse possono contenere uno o più agenti ritardanti di fiamma, che possono essere addizionati alla miscela utilizzata per la preparazione delle particelle espanse oppure, in alternativa, possono essere addizionati alle particelle espanse in forma di master-batch, in particolare in combinazione con l'agente nucleante.

Quando utilizzati, detti agenti ritardanti di fiamma sono presenti in quantità comprese tra 0.1 e 20% in peso, preferibilmente comprese tra 1 e 10% in peso, più preferibilmente tra 2 e 5% in peso.

Gli agenti ritardanti di fiamma utilizzabili possono essere scelti tra quelli derivati da prodotti fosforati, solforati o alogenati o loro combinazioni. Adeguati allo scopo sono, ad esempio, trifenilfosfato, tributilfosfato, tricresilfosfato, tributossifenilfosfato, melammina pirofosfato, ammonio polifosfato, etilendiammina, ammonio polifosfato, guanidinio fosfato, anidride tetrabromoftalica, paraffine alogenate, difenilossido a vario grado di bromurazione, ammonio solfato, ammonio solfammato, etc. Particolarmente vantaggiosi sono ammonio solfato, ammonio solfammato, ammonio polifosfato, guanidinio fosfato e melammina pirofosfato.

Altri agenti ritardanti di fiamma utilizzabili sono idrossido di alluminio, ossido di antimonio, ammonio perborato, ammonio octamolibdato, etc.

Nel caso di particolari applicazioni può essere richiesta la presenza nelle particelle espanse di sostanze aventi azione repellente verso i roditori, che possono essere addizionate alla miscela utilizzata per la preparazione delle particelle espanse, oppure possono essere addizionati alle particelle espanse in forma di microcapsule contenenti il principio attivo, o in forma di master-batch, in particolare in combinazione

con gli agenti nucleanti e/o ritardanti di fiamma.

A tal scopo possono essere utilizzate sostanze quali N,N-dietil-m-toluamide, dietilfenilacetamide , 2-decenale, ammonio cloruro, potassio clorato, terpenoidi, cicloeximide, diguanidinoazaeptadecano etc. Preferiti sono i terpenoidi e, in particolare, mentolo e limonene.

Quando utilizzati, questi repellenti sono presenti in quantità comprese tra 0.1 e 5% in peso, preferibilmente comprese tra 1 e 3% in peso.

Le particelle espanse che costituiscono l'articolo espanso dell'invenzione possono essere preparate mediante un processo di estrusione della composizione a base di amido, effettuato mediante estrusore monovite o bivite.

Tale processo di estrusione, effettuato in presenza di un'ulteriore quantità di acqua compresa tra il 5 e il 20% in peso, porta alla destrutturazione dell'amido presente nella composizione. Tuttavia, il contenuto di acqua deve essere regolato da un sistema di degasaggio in modo da avere un contenuto totale di acqua all'ugello compreso tra 5 e 20% in peso.

In alternativa, si possono convenientemente utilizzare granuli di amido termoplastico preventivamente destrutturato secondo le tecniche descritte, ad esempio, nelle domande internazionali pubblicate WO 92/02363 e WO 92/14782, il contenuto delle quali si intende incorporato nella presente domanda.

I suddetti processi di estrusione vengono effettuati a

temperature generalmente comprese tra 150 e 250°C, con tempi di permanenza generalmente compresi tra 20 secondi e 15 minuti. Il taglio in testa viene effettuato a velocità elevata, in modo che il fuso venga tagliato quando non è ancora solidificato e pertanto le particelle che si formano assumono forma sostanzialmente sferica. Si opera con valori dello "shear" in testa generalmente superiori a 1000 sec^{-1}, preferibilmente superiori a 3000 sec^{-1}.

Un altro metodo per la preparazione delle particelle espanse consiste in un trattamento di compressione/decompressione di particelle non espanse di dimensioni comprese tra 20 μm e 1 mm di diametro. Le suddette particelle non espanse sono ottenibili, ad esempio, mediante estrusione in filiere a più fori e successivo taglio in testa, oppure mediante macinazione di granuli aventi dimensioni superiori. Queste particelle non espanse vengono sottoposte ad una pressione compresa tra 2 e 100 bar in presenza di umidità in equilibrio con l'acqua contenuta nel materiale, a temperature comprese tra 40 e 200°C, e quindi ad una rapida decompressione.

Ancora un altro metodo per preparare le particelle espanse è quello di sottoporre particelle non espanse del tipo sopra descritto ad un trattamento di riscaldamento mediante microonde.

Gli articoli espansi di materiale plastico biodegradabile secondo la presente invenzione possono essere preparati

mediante un processo di agglomerazione di particelle espanse del suddetto materiale.

Costituisce pertanto un altro oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di articoli espansi di materiale plastico biodegradabile, comprendente le operazioni di:

- sottoporre particelle espanse aventi densità compresa tra 0.1 e 0.005 g/cm^3 e dimensioni comprese tra 0.5 e 10 mm di diametro, dette particelle essendo costituite da un materiale comprendente:
  - da 50 a 95% in peso, preferibilmente da 60 a 95% in peso, di amido termoplastico,
  - da 0.5 a 45% in peso, preferibilmente da 2 a 35% in peso, di almeno un polimero termoplastico, e
  - da 2 a 20% in peso, preferibilmente da 5 a 17% in peso, di acqua,

  ad un trattamento termico e/o con almeno un agente di rivestimento per modificare le superfici di dette particelle rendendole in grado di interagire stabilmente l'una con l'altra quando intimamente contattate, e
- successivamente mantenere le suddette particelle espanse in intimo contatto fra loro per un tempo sufficiente a consentirne l'agglomerazione.

Le buone proprietà di resilienza delle particelle espanse le rendono in grado di resistere a fenomeni di collassamento

quando sottoposte allo stadio di intima contattazione.

Agenti di rivestimento utilizzabili nel processo della presente invenzione sono, ad esempio:

i. acqua allo stato liquido, eventualmente con aggiunta di sali e/o additivi, oppure allo stato gassoso;

ii. soluzioni, sospensioni e/o emulsioni acquose o da fuso di sostanze polimeriche o monomeriche, naturali o sintetiche;

iii. solventi con "sufficiente potere bagnante";

iv. soluzioni, sospensioni e/o emulsioni nei suddetti solventi di sostanze polimeriche o monomeriche, naturali o sintetiche;

v. polimeri aventi punto di fusione inferiore a 130°C, preferibilmente inferiori a 90°C.

Esempi di agenti di rivestimento utilizzabili in soluzione, sospensione o emulsione acquosa nel processo della presente invenzione sono:

- polivinil acetato;
- polivinil butirrato;
- copolimeri del vinil acetato o del vinil butirrato con uno o più monomeri scelti tra esteri vinilici, acrilati, metacrilati, allil derivati, sali di piridinio, acrilonitrile, acrilammide, vinil pirrolidone, vinil piridina, vinil imidazoli eventualmente parzialmente o totalmente idrolizzati;

- polivinil acetato o polivinil butirrato graffati con poliesteri alifatici, quali policaprolattone, o polimeri dell'acido lattico;
- polivinil alcol ad alto o basso grado di idrolisi, eventualmente pretrattato con plastificanti e/o addizionato di gelificanti quali, ad esempio, acido borico, borati, titanati;
- polivinil alcol modificato mediante acetalizzazione, eterificazione, esterificazione;
- copolimeri a blocchi del polivinil alcol con polivinil acetato o stirene;
- polivinil alcol terminato con acidi grassi;
- polivinil alcol graffato con poliossietilene e/o poliossipropilene;
- amido nativo di qualsiasi origine, eventualmente idrossialchilato, cationico, ossidato, reticolato, idrolizzato o modificato con gruppi esterici, eterici e/o fosfato;
- caseina e caseinati;
- alchil-cellulosa, idrossialchil-cellulosa ed esteri della cellulosa, quali acetato di cellulosa e carbossimetil-cellulosa, eventualmente plastificati e/o modificati con esteri alifatici quali caprolattone;
- lattice di gomma naturale;
- gomme naturali, quali gomma arabica, eventualmente graffate con acrilammide, acrilonitrile, stirene o esteri

acrilici;

- acido alginico, alginati, acido abietico, rosin resin, agar-agar, guar, carragene, xantano, pullulano, chitosani, Shellac, gelatine animali, proteine, emulsionanti, disperdenti, cariche;
- polimeri ionomerici salificati con ammonio o sodio derivati da acido poliacrilico, copolimeri etilene/acido acrilico, copolimeri acrilammide/acido acrilico, acido polistirensolfonico;
- omo- e copolimeri di natura prevalentemente alifatica, in particolare poliuretani, poliammidi, poliesteri quali policaprolattone, acido polilattico, poliidrossibutirrato-valerato, polibutandiolo succinato, e loro copolimeri con alcoli polifunzionali parzialmente sostituiti.

Tra le sopra elencate sostanze, particolarmente adatto ad essere utilizzato in agenti di rivestimento nel processo dell'invenzione è il polivinil acetato.

Il procedimento per la preparazione di articoli espansi oggetto della presente invenzione preferibilmente comprende una operazione di:

- trattamento termico e/o di areazione, precedente, contemporaneo o successivo allo stadio di intima contattazione delle particelle, al fine di facilitare l'evaporazione delle sostanze liquide e/o la polimerizzazione delle sostanze monomeriche presenti nell'agente di rivestimento.

Gli articoli espansi così ottenuti possono essere convenientemente sottoposti ad un ulteriore post-trattamento di essiccamento dell'articolo espanso ottenuto.

Questo post-trattamento, che consente di eliminare gli eventuali residui di acqua o di solvente, può essere effettuato in ambiente secco, umido o condizionato. Nel caso in cui l'agente di rivestimento comprende una sostanza monomerica in grado di polimerizzare, il post-trattamento può inoltre servire a portare a completamento la reazione di polimerizzazione e/o l'agglomerazione delle particelle. Lo stadio di post-trattamento può altresì assicurare una stabilizzazione della forma del manufatto ottenuto.

Nel caso in cui l'agente di rivestimento venga utilizzato sotto forma di emulsione, questa può contenere agenti emulsionanti e/o agenti inspessenti in quantità comprese tra 0.05 e 3% in peso, preferibilmente comprese tra 0.1 e 2% in peso, più preferibilmente tra 0.2 e 1% in peso.

Agenti emulsionanti utilizzabili sono, ad esempio, i tensioattivi aventi indice di bilancio idrofilico/lipofilico (HLB) compreso tra 3 e 25, preferibilmente compreso tra 6 e 20. Particolarmente efficaci sono i tensioattivi derivati da poliossietilene o da poliossipropilene sia direttamente esterificati con acidi grassi quali, ad esempio, i poliossietileni (4-20 moli) esterificati con acido laurico, palmitico o stearico, sia mediante esterificazione di zuccheri poliossietilati

quali, ad esempio, i sorbitoli ossietilati (4-20 moli) esterificati con 1-6 moli di un acido grasso. Tensioattivi utilizzabili sono inoltre i nonolfenoli ossietilati, gli eteri ed esteri della lanolina, gli oleati della trietanolammina, gli esteri del poliglicerolo con acidi grassi, gli eteri tra poliossietilene ed alcoli grassi quali, ad esempio, l'alcool stearilico, cetilico o colesterolo, PEG-tallow amine, PEG-castor oil.

Agenti inspessenti utilizzabili sono, ad esempio, sodiocarbossimetilcellulosa, metilcellulosa, gomme naturali, argille, etc.

Secondo una forma di realizzazione preferita, il processo oggetto della presente invenzione può essere convenientemente effettuato utilizzando una apparecchiatura del tipo di quella schematicamente illustrata in figura 1.

Con riferimento al disegno di figura 1, con 1, 3 e 9 sono indicati setti di separazione scorrevoli azionati pneumaticamente mediante i sistemi di apertura/chiusura indicati rispettivamente con i numeri 2, 4 e 10.

Con il setto 1 aperto le particelle espanse vengono caricate nella camera di dosaggio 5; quindi il setto 1 viene chiuso e, mediante apertura del setto 3, le particelle vengono fatte cadere nella camera di nebulizzazione 6; il setto 3 viene quindi richiuso ed il nebulizzatore 7, contenente l'agente di rivestimento, viene messo in funzione per un periodo suffi-

ciente a consentire la saturazione della camera 6 con l'agente di rivestimento; a questo punto, il nebulizzatore 7 viene disattivato; quindi, mediante apertura del setto 9, le particelle vengono fatte cadere nel condotto 11; le parti femmina 14 e maschio 15 dello stampo 13 sono mantenute in posizione tale che l'ampiezza della fessura 16 sia inferiore al diametro dei granuli; il setto 9 viene quindi richiuso e, mediante il pistone 12, le particelle vengono convogliate nello stampo e sottoposte ad una pressione; lo stampo viene infine aperto mediante il pistone 17 per liberare il manufatto ottenuto.

Secondo un'altra forma di realizzazione preferita, il processo oggetto della presente invenzione può essere convenientemente effettuato sottoponendo le particelle espanse al trattamento con l'agente di rivestimento direttamente lungo il canale di immissione alla camera di formatura in apparecchiature del tipo di quelle utilizzate per la sinterizzazione di particelle di polistirene espanso (stampo forato).

Ancora, l'agente di rivestimento può essere convenientemente immesso direttamente dai buchi dello stampo dopo riempimento con le particelle espanse.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

CARATTERIZZAZIONI

Test di resilienza

Misura l'abilità del materiale a recuperare la sua forma

iniziale dopo essere stato sottoposto ad una forza che ne ha causato una deformazione.

Un cilindro avente 125 mm di diametro e 150 mm di altezza viene riempito con particelle espanse, le quali vengono schiacciate dalla sonda piana di un dinamometro che avanza ad una velocità di 25 mm/min. La sonda comprime la particelle per il 33% dell'altezza del cilindro, quindi ritorna nella posizione iniziale. Dopo 1 minuto, la sonda effettua un secondo trattamento di compressione sulle particelle con le stesse modalità del primo. Il valore di resilienza, espresso in percentuale, è dato dal rapporto tra la forza applicata per la prima compressione e quella per la seconda compressione, moltiplicato per 100.

Densità

d_{app} (kg/m^3) densità apparente di particelle espanse calcolata dal peso di un volume di 5 l di particelle;

d_{bulk} (kg/m^3) densità picnometrica delle singole particelle espanse;

d_{exp} (kg/m^3) densità picnometrica dell'articolo espanso.

ESEMPIO 1

E' stata preparata una miscela avente la seguente composizione:

- 75% in peso di amido di patata,
- 10% in peso di polivinilalcol avente grado di idrolisi

dell'86%, e

- 15% in peso di acqua.

Questa composizione è stata alimentata ad un estrusore bivite APV 2030 avente diametro (d) = 30 mm e rapporto tra lunghezza e diametro (L)/(d) = 30. Si è operato nelle seguenti condizioni:

- giri vite (RPM) = 150
- profilo termico: 60°C/100°C/180°C/170°C/155°C
- portata = 10 Kg/h.

Il degasaggio è stato regolato in modo tale da mantenere un contenuto d'acqua totale di circa 14%.

I granuli così ottenuti, insieme a 0.5% di talco avente diametro medio delle particelle di circa 1.5 μm, sono stati alimentati ad un estrusore monovite OMC avente diametro (d) = 40 mm e rapporto tra lunghezza e diametro (L)/(d) = 28, avente testa dotata di 4 ugelli aventi (d) = 0.8 mm e (L)/(d) < 1.

Si è operato nelle seguenti condizioni:

- giri vite (RPM) = 40
- profilo termico: 80°C/120°C/190°C/190°C/200°C
- portata = 52 Kg/h
- taglio in testa: 4000 rpm.

Sono stati ottenuti granuli di un materiale espanso, le caratteristiche dei quali sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 2

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio

1, ma utilizzando una miscela avente la seguente composizione:

- 64% in peso di amido di patata,
- 25% in peso di EVOH avente contenuto di unità etileniche del 44% in moli, grado di idrolisi del 99.8%, e Mw = 70000,
- 10% in peso di acqua, e
- 1% in peso di glicerina monooleato.

Il contenuto di acqua del granulo è di circa 10%. Le caratteristiche dell'espanso sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 3

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 1, ma utilizzando una miscela avente la seguente composizione:

- 78% in peso di amido di patata,
- 7% in peso di EVOH avente contenuto di unità etileniche del 44% in moli, grado di idrolisi del 99.8%, e Mw = 70000,
- 8% in peso di polivinilalcol avente grado di idrolisi dell'86%,
- 6% in peso di acqua, e
- 1% in peso di glicerina monooleato.

Il contenuto di acqua del granulo è di circa 12%. Le caratteristiche dell'espanso sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 4

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 1, ma utilizzando una miscela avente la seguente composizione:

- 69% in peso di amido di patata,
- 10% in peso di poli(caprolattone) PCL 787 UC,
- 5% in peso di Pellethane (2102-85AE) copolimero a blocchi caprolattone-uretano,
- 15% in peso di acqua, e
- 1% in peso di glicerina monooleato.

Il contenuto di acqua del granulo è di circa 10%. Le caratteristiche dell'espanso sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 5

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 1, ma utilizzando una miscela avente la seguente composizione:

- 75% in peso di amido di patata,
- 10% in peso di un copolimero etilene-acido acrilico della Dow Chemical, avente il 20% in moli di unità acriliche, e
- 15% in peso di acqua.

Il contenuto di acqua del granulo è di circa 10%. Le caratteristiche dell'espanso sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 6

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 1, ma utilizzando una miscela avente la seguente composizione:

- 75% in peso di amido di patata,
- 10% in peso di acetato di cellulosa, avente grado di sostituzione 2.5, plastificato con il 20% di caprolattone, e
- 15% in peso di acqua.

Il contenuto di acqua del granulo è di circa 12%. Le caratteristiche dell'espanso sono riportate in Tabella 1.

ESEMPIO 7

La camera di dosaggio 5 dell'apparecchio illustrato nella Figura 1, avente volume di 2 litri, è stata caricata fino a riempimento di particelle espanse ottenute dall'esempio 3. Quindi, seguendo la procedura sopra descritta, sono stati trattati con un'emulsione Vinavil NPC (Enichem Synthesis) contenente polivinil acetato al 50%, nebulizzata mediante il nebulizzatore 7.

Sul manufatto ottenuto è stato effettuato un post-trattamento di essiccamento in camera condizionata a 23°C e umidità relativa (RH) = 30% per 15 ore.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

ESEMPIO 8

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 7, ma utilizzando l'emulsione Vinavil NPC (Enichem Synthesis) diluita con acqua nel rapporto acqua/Vinavil di 1:10.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

ESEMPIO 9

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 7, ma utilizzando l'emulsione Vinavil NPC (Enichem Synthesis) diluita con acqua nel rapporto acqua/Vinavil di 1:5.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

ESEMPIO 10

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 7, ma utilizzando l'emulsione Vinavil NPC (Enichem Synthesis) diluita con acqua nel rapporto acqua/Vinavil di 1:2.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

ESEMPIO 11

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 10, con la differenza che i granuli utilizzati sono quelli ottenuti nell'esempio 2.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

ESEMPIO 12

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 10, con la differenza che i granuli utilizzati sono quelli ottenuti nell'esempio 1.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

ESEMPIO 13

Si è operato secondo la procedura descritta nell'esempio 10, con la differenza che il post-trattamento di essiccamento è stato effettuato in camera condizionata a 23°C e umidità relativa (RH) = 55% per 15 ore.

Le caratteristiche del prodotto espanso sono riportate in Tabella 2.

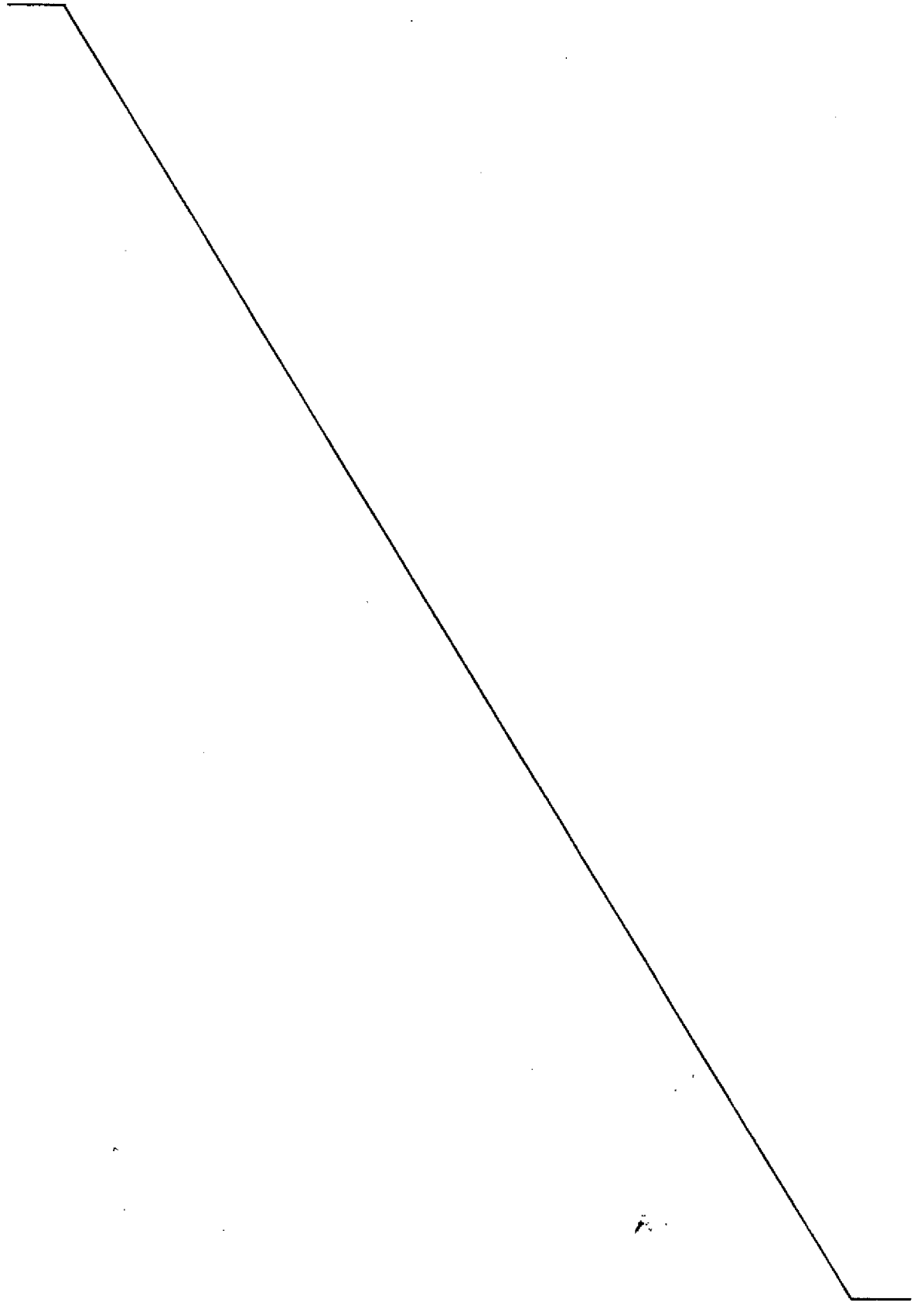


TABELLA 1

Esempio	diametro particelle (mm)	d_{app} (Kg/m^3)	d_{bulk} (Kg/m^3)	resilienza (%)
1	3.5	15	32	65
2	3.0	10	21	71
3	3.2	14	28	75
4	3.3	21	39	65
5	3.2	16	35	68
6	3.5	21	40	58

TABELLA 2

Esempio	Temperatura stampo (°C)	d_{exp} (Kg/m^3)	ritiro longitudinale (%)
7	20	50	3
8	20	43	3.5
9	20	40	4
10	20	36	5
11	20	25	1
12	20	60	23
13	30	46	12

RIVENDICAZIONI

1. Articolo espanso di materiale plastico biodegradabile costituito da particelle espanse agglomerate, aventi densità compresa tra 0.1 e 0.003 g/cm^3 e dimensioni comprese tra 0.5 e 10 mm di diametro, dette particelle essendo costituite da un materiale comprendente:
   - da 50 a 95% in peso di amido termoplastico,
   - da 0.5 a 45% in peso di almeno un polimero termoplastico, e
   - da 2 a 20% in peso di acqua.
2. Articolo espanso secondo la rivendicazione 1, in cui il polimero termoplastico è scelto tra polivinil alcol, i copolimeri di un monomero olefinico con un monomero scelto tra vinil alcol, vinil acetato, acido acrilico e acido metacrilico, poliesteri alifatici e le poliammidi alifatiche.
3. Articolo espanso secondo la rivendicazione 2, in cui il monomero olefinico è l'etilene.
4. Articolo espanso secondo la rivendicazione 2, in cui il poliestere alifatico è scelto tra il policaprolattone, il polibutilen-succinato e loro copolimeri.
5. Articolo espanso secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui il materiale che costituisce le particelle espanse comprende da 0.005 a 5% in peso di almeno un agente nucleante.

6. Articolo espanso secondo la rivendicazione 5, in cui l'agente nucleante è scelto tra talco, carbonato di calcio, gusci di lieviti provenienti dalla lavorazione della barbabietola, polpa di barbabietola essiccata, macinata e polverizzata, polvere di legno e polvere di cellulosa.

7. Articolo espanso secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il materiale che costituisce le particelle espanse comprende da 0.01 a 5% in peso di almeno un agente lubrificante e/o disperdente evente indice di bilancio idrofilico/lipofilico (HLB) compreso tra 3 e 25.

8. Articolo espanso secondo una delle rivendicazioni da 1 a 7, in cui il materiale che costituisce le particelle espanse comprende da 0.5 a 20% in peso di almeno un agente plastificante.

9. Articolo espanso secondo la rivendicazione 8, in cui l'agente plastificante è scelto tra glicerina, sorbitolo, mannitolo, eritritolo, polivinil alcol a basso peso molecolare, oltre ai derivati ossietilati o ossipropilati dei suddetti composti, e urea.

10. Procedimento per la preparazione di articoli espansi di materiale plastico biodegradabile, comprendente le operazioni di:

    - sottoporre particelle espanse aventi densità compresa tra 0.1 e 0.003 g/cm^3 e dimensioni comprese tra 0.5 e 10 mm di diametro, dette particelle essendo

costituite da un materiale comprendente:

- da 50 a 95% in peso di amido termoplastico,
- da 0.5 a 45% in peso di almeno un polimero termoplastico, e
- da 2 a 20% in peso di acqua.

ad un trattamento termico e/o con almeno un agente di rivestimento per modificare le superfici di dette particelle rendendole in grado di interagire stabilmente l'una con l'altra quando intimamente contattate, e

- successivamente mantenere le suddette particelle espanse in intimo contatto fra loro per un tempo sufficiente a consentirne l'agglomerazione.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui l'agente di rivestimento è scelto tra:

i. acqua allo stato liquido, eventualmente con aggiunta di sali e/o additivi, oppure allo stato gassoso;

ii. soluzioni, sospensioni e/o emulsioni acquose o da fuso di sostanze polimeriche o monomeriche, naturali o sintetiche;

iii. solventi con "sufficiente potere bagnante";

iv. soluzioni, sospensioni e/o emulsioni nei suddetti solventi di sostanze polimeriche o monomeriche, naturali o sintetiche;

v. polimeri aventi punto di fusione inferiore a 130°C, preferibilmente inferiori a 90°C.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui l'agente di rivestimento contiene polivinil acetato.

13. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 10 a 12, comprendente una operazione di:

- trattamento termico e/o di areazione, precedente, contemporaneo o successivo allo stadio di intima contattazione delle particelle, al fine di facilitare l'evaporazione delle sostanze liquide e/o la polimerizzazione delle sostanze monomeriche presenti nell'agente di rivestimento.

14. Procedimento secondo una delle rivendicazioni da 10 a 13, comprendente un post-trattamento di essiccamento dell'articolo espanso ottenuto, effettuato in ambiente secco, umido o condizionato.

Milano, 9 febbraio 1994

COL

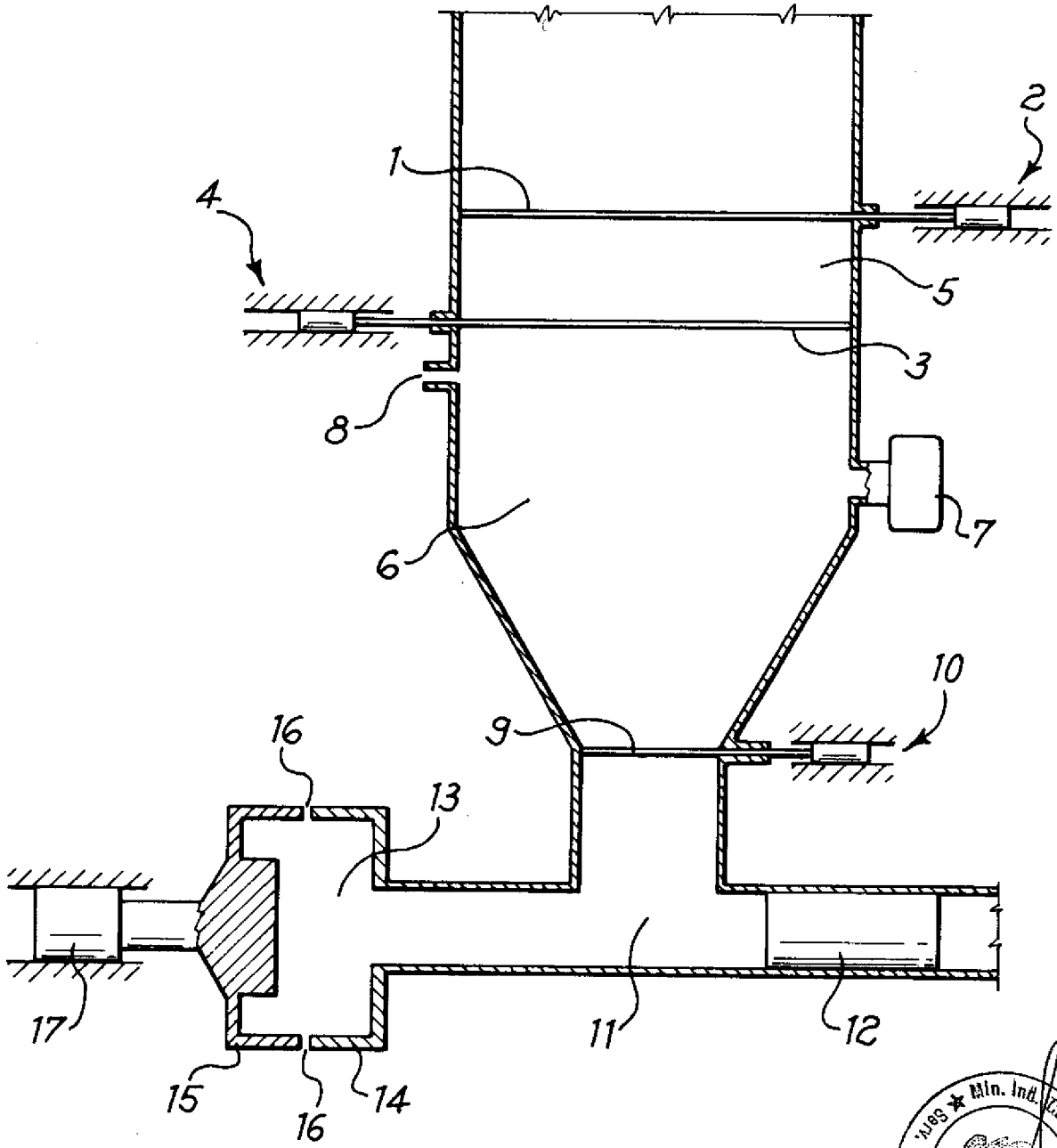
p. NOVAMONT S.p.A.

S P H E R I L E N E S.r.l.

(Dott. Enrico Zanoli)

FIG. 1

MI 94 A 00228



p. NOVAMONT S.p.A.
SPHEIRLENE S.r.l.
(Dott. Enrico Zanoli)

Min. Ind. Comm. e Art. Serv. Brevetti Milano