



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101999900770866
Data Deposito	30/06/1999
Data Pubblicazione	30/12/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	03	C		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	65	D		

Titolo

PROCEDIMENTO DI TRATTAMENTO DI UN CONTENITORE IN VETRO PER L'ADESIONE DI UN POLIMERO TERMOPLASTICO.

DESCRIZIONE

annessa a domanda di brevetto per INVENZIONE INDUSTRIALE avente per titolo:
**PROCEDIMENTO DI TRATTAMENTO DI UN CONTENITORE IN VETRO
PER L'ADESIONE DI UN POLIMERO TERMOPLASTICO.**

A nome: BORMIOLI ROCCO & FIGLIO S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
PARMA (PR), Via San Leonardo n. 41.

Inventori designati: BIAVATI ALBERTO, TEBALDI STEFANO.

I Mandatari: Ing. Fabrizio DALLAGLIO (Albo n. 325 BM) e Ing. Stefano GOTRA
(Albo n. 503 BM), domiciliati presso BUGNION S.p.A. in PARMA, Via Garibaldi,
22.

Depositata il **30 GIU. 1999**

al N. **PR99A000053**

Forma oggetto del presente trovato un procedimento di trattamento di un
contenitore in vetro per l'adesione di un polimero termoplastico.

Da parecchio tempo sono in commercio contenitori in vetro per uso alimentare
e cosmetico, la cui imboccatura è chiusa ermeticamente da un coperchio termosaldato
5 all'imboccatura stessa e realizzato mediante associazione di un film di alluminio con
un film di polimero termosaldabile.

Uno dei problemi di tali contenitori è dato dallo scarso potere adesivo del
coperchio sul vetro dell'imboccatura. In assenza di un opportuno trattamento
preliminare del piano bocca del contenitore, l'adesione del film polimerico è scarsa
10 oppure si distacca in breve tempo specialmente nel caso del confezionamento di
prodotti contenenti acqua.

Sono noti vari procedimenti per migliorare tale adesione i quali hanno in comune
una fase preliminare di deposizione di ossido di stagno o di titanio.





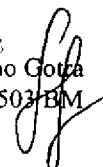
Da GB-A-2 139 997 è noto un procedimento di applicazione di una resina acrilica, che però non è completamente soddisfacente sia in termini di tenuta alla chiusura, sia perché non applicabile a tutti i tipi di vetro, quale per esempio il vetro opale. Inoltre, trattandosi di un composto applicato a spruzzo, può causare
5 inconvenienti di natura estetica particolarmente avvertiti ad esempio nei contenitori dei cosmetici.

US-A-4 389 266 descrive un procedimento di deposizione sulla bocca dei contenitori di un complesso metallorganico di cromo (fumarato di cromo III), ma anche in questo caso i risultati non sono completamente soddisfacenti poiché sono influenzati
10 dal tipo di vetro con cui è realizzato il contenitore. Inoltre il complesso di cromo ha una stabilità limitata nel tempo con conseguente decadimento delle proprietà saldanti, evidenziato talvolta da un'adesione irregolare.

FR 93 04 329 descrive l'impiego di nitrato di cromo, anche questo non completamente soddisfacente soprattutto in certe particolari condizioni, ed inoltre
15 potrebbe dar luogo a qualche limitazione nell'impiego per prodotti alimentari, per la presenza di un metallo pesante.

Da FR 2 723 939 è noto un procedimento di trattamento dell'imboccatura di un recipiente in vetro secondo il preambolo della rivendicazione 1, per consentire l'applicazione di un film di alluminio associato ad un film di polimero termosaldabile
20 che nel loro complesso costituiscono un coperchio per il recipiente. Tale procedimento prevede il deposito di uno strato di ossido metallico, preferibilmente ossido di stagno o titanio, e il deposito di uno strato di sale solubile di alluminio, preferibilmente costituito da nitrato di alluminio in soluzione acquosa. Ciò dà risultati soddisfacenti con i vari tipi di vetro per contenitori (sodico-calcico, opale e borosilicato), ma mostra
25 alcune limitazioni nelle condizioni di applicazione, allontanandosi dalle quali





l'adesione del film polimerico diventa debole. La temperatura della bocca del contenitore deve essere infatti compresa tra 100°C e 120°C (e ciò costringe ad un accurato ed intenso preriscaldamento del contenitore) e le condizioni di termosaldatura (per conduzione) indicate sono piuttosto drastiche: 270°C (temperatura di contatto),
5 5 bar, 1,5 secondi, soprattutto per l'elevata temperatura necessaria.

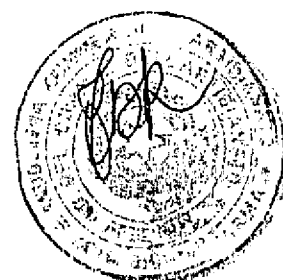
Scopo del presente trovato è quello di eliminare i suddetti inconvenienti rendendo disponibile un procedimento di trattamento dell'imboccatura di contenitori in vetro che consenta un'adesione ottimale e durevole degli accoppiati sui diversi tipi di vetro destinati al confezionamento di prodotti alimentari, cosmetici, farmaceutici.

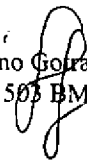
10 Ulteriore scopo è quello di consentire un'adesione ermetica e duratura sia nel confezionamento dei prodotti contenenti acqua che nel confezionamento di prodotti secchi.

Detti scopi sono pienamente raggiunti dal procedimento oggetto del presente trovato, che si caratterizza per quanto contenuto nelle rivendicazioni sotto riportate ed
15 in particolare per il fatto che prevede l'applicazione sull'imboccatura di un composto comprendente Zirconio e/o Zirconile. Nel significato della presente invenzione, un composto comprendente Zirconio è scelto tra uno o più sali di Zirconio in uno qualsiasi dei suoi stati di ossidazione. In generale con sali di Zirconio si intendono qui sia sali propriamente detti che sali complessi, che possono essere organici e/o inorganici, in
20 forma polimerica, gelatinosa o cristallina.

Preferibilmente il composto comprendente Zirconio è scelto ad esempio tra uno o più dei seguenti sali o complessi quali ossidi sol, ossidi misti, ossialogenuri, alogenuri, alogenocomplessi, idrossidi, silicati, solfati, fosfati, cromati, nitrati, acetati, ossalati, ammonio carbonati, lattati.

25 Il composto comprendente Zirconio può essere applicato preferibilmente





mediante tecniche PVD, impiantazione ionica o deposizione per pirolisi a caldo.

Detto composto, oltre a comprendere Zirconio o al posto di comprendere Zirconio, può comprendere preferibilmente uno o più sali di Zirconile o complessi di Zirconile.

- 5 Detto composto, oltre a comprendere Zirconio e/o Zirconile, può comprendere in miscela anche uno o più sali di altri metalli di transizione come ad esempio cromo, zinco, o non di transizione come ad esempio alluminio, stagno, in tutte le proporzioni che consentono di raggiungere gli scopi della presente invenzione.

- Preferibilmente il composto comprendente Zirconio e/o Zirconile è applicato
10 sull'imboccatura del contenitore ad una temperatura compresa tra 70°C e 100°C.

Preferibilmente il composto comprendente Zirconio viene applicato ad una concentrazione in peso di Zirconio nelle soluzioni acquose inferiore al 10%, ed ancor più preferibilmente compresa tra 0,04% e 0,50%.

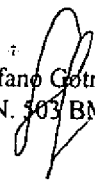
- Questa ed altre caratteristiche risulteranno meglio evidenziate dalla descrizione
15 seguente di una preferita forma di realizzazione illustrata, a puro titolo esemplificativo e non limitativo, nelle unite tavole di disegno, in cui:

- la figura 1 illustra un contenitore in vetro;
- la figura 2 illustra schematicamente un impianto che realizza il procedimento.

- Con riferimento alle figure, con 1 è stato indicato un contenitore in vetro la cui
20 imboccatura 2, preferibilmente piana e con diametro almeno pari a 2mm, deve essere ermeticamente sigillata con un coperchio, non illustrato in quanto di forma laminare nota.

- I contenitori di vetro 1, in uscita da una macchina di formatura 3 degli stessi
contenitori, sono immediatamente convogliati su un nastro trasportatore 4, in fila
25 singola o su più file, verso un dispositivo 5, di tipo noto, che provvede all'applicazione





di composti di stagno (ad esempio monobutil triclorostagno IV) o di titanio (ad esempio tetracloruro di titanio) ad una temperatura di circa 500°C, sufficiente per la deposizione di un sottile strato di ossido metallico per pirolisi sulla intera superficie dei contenitori.

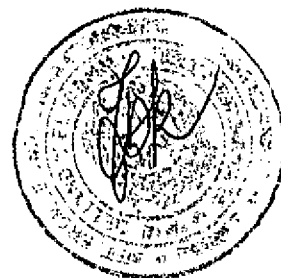
5 Successivamente i contenitori entrano in un tunnel di ricottura 6 nel quale si realizza la riduzione controllata delle tensioni interne del vetro.

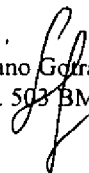
 All'uscita dal tunnel di ricottura 6 può essere presente un dispositivo 7 di applicazione di un lubrificante (ad esempio emulsioni di politene, acido oleico). La lubrificazione superficiale dei contenitori viene eseguita se è necessario ridurre l'attrito
10 reciproco e quindi il rischio di sfregi superficiali nel corso delle manipolazioni successive.

 Poiché la presenza di trattamenti lubrificanti ostacola la successiva originale deposizione di composti comprendenti Zirconio e/o Zirconile, è prevista una fase di fiammatura delle imboccature mediante opportuni bruciatori 8. Tale fase di fiammatura
15 consente anche di preriscaldare le imboccature per la successiva fase di deposizione del composto di Zirconio mediante uno o più rulli applicatori 9 (due nel caso illustrato) rivestiti con materiale assorbente e alimentati da un dispositivo dosatore 10.

 Detto dispositivo dosatore 10 contiene preferibilmente in soluzione uno o più sali di Zirconio o complessi di Zirconio (e/o di Zirconile) in uno qualsiasi degli stati di
20 ossidazione come già sopra riportato. In tale dispositivo dosatore possono essere presenti in miscela anche altri sali o complessi di metalli, come ad esempio metalli alcalini, alcalini terrosi, di transizione e non di transizione.

 L'applicazione delle soluzioni acquose di Zirconio avviene per contatto, mentre composti organometallici di Zirconio sono applicabili mediante PVD oppure
25 impiantazione ionica o deposizione per pirolisi a caldo.





Il presente procedimento prevede quindi l'originale utilizzo di un composto comprendente Zirconio e/o Zirconile nei significati già menzionati, come prodotto promotore di adesione fra il vetro e lo strato polimerico dell'accoppiato polimero-alluminio del coperchio laminare.

5 I sali di Zirconio o di Zirconile possono essere organici e/o inorganici in forma polimerica, gelatinosa o cristallina, scelti ad esempio tra uno o più dei seguenti sali o complessi quali: ossidi sol, ossidi misti, ossialogenuri, alogenuri, alogeno complessi, idrossidi, silicati, solfati, fosfati, cromati, nitrati, acetati, ossalati, ammonio carbonati, lattati, applicabili secondo qualsiasi tecnologia, incluse le tecniche PVD, di
10 impiantazione ionica, di deposizione a caldo (ad esempio per pirolisi).

Preferibilmente il composto comprendente Zirconio è applicato sull'imboccatura ad una temperatura compresa tra 70°C e 100°C.

Preferibilmente la presente invenzione propone l'impiego di composti di Zirconio e/o di Zirconile solubili in acqua quali l'acetato, l'ammonio carbonato, il
15 nitrato, oppure il sol di zirconia ottenuto con tecnica sol-gel, restando tuttavia possibile l'impiego di altri composti di Zirconio e/o di Zirconile come precedentemente specificato.

Mediamente si ha un consumo di soluzione di Zirconio di circa 1 litro per 100.000 contenitori e preferibilmente nel dispositivo dosatore 10 sono impiegate
20 soluzioni aventi una concentrazione in peso di Zirconio inferiori al 10% e preferibilmente comprese tra 0.04% e 0.50%, pur se buone caratteristiche di adesione possono essere ottenute anche al di fuori dell'intervallo citato, a seconda del tipo di sali utilizzati o a seconda del tipo di miscele di sali o di complessi impiegati.

Il film polimerico di riferimento è il Surlyn® 1702, ma buone caratteristiche di
25 adesione possono essere ottenute anche con altri film.





La fase di trattamento preliminare con composti di stagno o di titanio non è indispensabile per garantire la tenuta con i sali di Zirconio, ma è consigliabile nel caso di vetro opale. In questo caso lo spessore preferibile di ossido di stagno è di almeno 30 CTU (equivalenti a $3,9 \mu\text{g}$ di SnO_2 / cm^2).

Pur non essendo strettamente indispensabile l'uso dei bruciatori 8 qualora non occorra asportare un preesistente trattamento lubrificante, è comunque consigliabile preriscaldare le bocche dei contenitori, con gli stessi bruciatori, a circa 70°C , temperatura notevolmente inferiore a quella usata nella tecnica nota.

Poiché i contenitori riempiti e sigillati possono rimanere in magazzino per periodi di tempo variabili e anche piuttosto lunghi, è necessario garantire la costanza nel tempo delle proprietà adesive del trattamento oggetto del presente procedimento.

Per simulare la resistenza all'invecchiamento sono state quindi individuate due metodiche:

a) immersione del contenitore in acqua a temperatura ambiente, con verifica giornaliera della forza di adesione (Tabella A);

b) permanenza del contenitore in camera umido statica a 25°C , 93% di umidità relativa con verifiche ogni 25 giorni della forza di adesione (Tabella B).

TABELLA A

Composto	Cromo fumarato	Alluminio nitrato	Zirconio ossido sol	Zirconio amm.carb.	Zirconio acetato
%	0.06	0.1	0.07	0.1	0.1
Iniziale	17 ± 2.1	18 ± 2.3	>25	>25	>25
1 g	9.0 ± 1.0	11 ± 1.2	19 ± 2.1	17 ± 1.9	>25
2 gg	2.1 ± 0.6	3.8 ± 0.4	13 ± 1.0	16 ± 1.2	17 ± 2.1
3 gg	0	0	8.1 ± 0.6	11 ± 0.8	15 ± 0.9
4 gg	0	0	6.7 ± 0.6	8.2 ± 0.7	12 ± 1.8

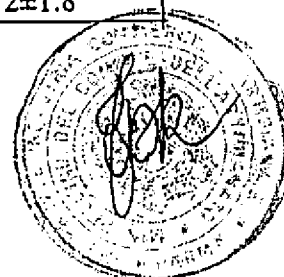


TABELLA B

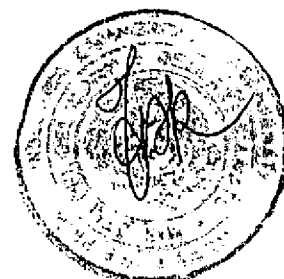
Composto	Cromo fumarato	Alluminio nitrato	Zirconio ossido sol	Zirconio amm.carb.	Zirconio acetato
%	0.06	0.1	0.07	0.1	0.1
Iniziale	17±2.1	18±2.3	>25	>25	>25
25 gg	10±1.8	13±1.8	17±1.8	19±1.3	22±2.1
50 gg	6.1±0.9	10±0.5	11±1.1	12±2.0	16±1.5
75 gg	1.9±0.8	8.1±0.6	8.9±0.9	12±1.6	17±1.7

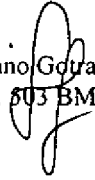
Nel caso ad esempio di una termosaldatura di un accoppiato Al-Surlyn® 1702 con temperatura di contatto di circa 240°C, tempo di contatto di circa 1,2 secondi e pressione di circa 3,5 bar (condizioni più favorevoli rispetto a quelle della tecnica nota), si perfora l'accoppiato (per consentire all'acqua di penetrare nel contenitore rendendo la prova più drastica) e si verifica la tenuta dopo immersione del contenitore per 24 ore in acqua a temperatura ambiente. La forza di apertura è determinata con un dinamometro per trazione dell'accoppiato a 90° rispetto al piano dell'imboccatura ed i valori nelle allegate tabelle sono espressi in Joule.

La percentuale si riferisce invece alla concentrazione peso/volume del metallo in soluzione, mentre il valore iniziale si riferisce alla forza di apertura dopo 10 giorni dall'applicazione.

Le temperature della imboccatura durante l'applicazione dei prodotti sono state le seguenti: 110°C circa per l'alluminio nitrato, 70°C circa per cromo fumarato e composti di Zirconio.

Dai dati illustrati nelle tabelle A e B risulta evidente come i composti di Zirconio permettano di variare la forza di apertura entro limiti relativamente ampi, pur conservando un'adesione omogenea sul piano dell'imboccatura.

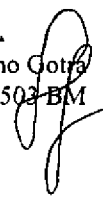




Per ottenere un'agevole apertura degli accoppiati ed evitare la lacerazione dell'accoppiato, piuttosto che aumentare la diluizione è preferibile diminuire la temperatura di contatto della testa saldante. Ad esempio a circa 200°C la forza di apertura si riduce a circa il 70% dei valori riportati nelle tabelle.

- 5 Il presente procedimento consente quindi di trattare l'imboccatura dei contenitori in vetro in modo tale che la successiva applicazione del coperchio laminare sia sostanzialmente insensibile all'invecchiamento. Tutto ciò è inoltre unito ad una elevata versatilità e praticità di impiego.

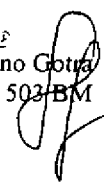




RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di trattamento di un contenitore in vetro per l'adesione di un polimero termoplastico costituente da solo od insieme ad uno strato di alluminio un coperchio laminare destinato ad essere sigillato ermeticamente all'imboccatura del
5 contenitore, comprendente eventualmente una fase di trattamento preliminare dell'imboccatura del contenitore con un ossido metallico, caratterizzato dal fatto di prevedere l'applicazione sull'imboccatura di un composto comprendente Zirconio e/o Zirconile.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui lo Zirconio è sotto forma
10 di sale o complesso in uno o più dei suoi stati di ossidazione.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui lo Zirconio è sotto forma di sale inorganico o complesso inorganico in uno o più dei suoi stati di ossidazione.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui lo Zirconio è sotto forma di sale organico o complesso organico in uno o più dei suoi stati di ossidazione.
- 15 5. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui lo Zirconio è in miscela con uno o più sali o complessi di Zirconile.
6. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui lo Zirconio e/o lo Zirconile sono in miscela con altri sali metallici, scelti tra cromo, zinco, alluminio, stagno.
- 20 7. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui lo Zirconio è scelto tra uno o più dei seguenti sali o complessi: ossidi sol, ossidi misti, ossialogenuri, alogenuri, alogenocomplessi, idrossidi, silicati, solfati, fosfati, cromati, nitrati, acetati, ossalati, ammonio carbonati, lattati, applicati mediante tecnica PVD oppure impiantazione ionica oppure deposizione per pirolisi a caldo.
- 25 8. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui la





fase di applicazione di detto composto comprendente Zirconio e/o Zirconile avviene ad una temperatura compresa tra 70°C e 100°C.

9. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui la concentrazione in peso di Zirconio in soluzione acquosa è compresa tra 0.04% e 0,5%.

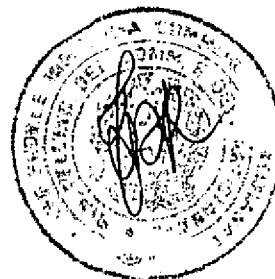
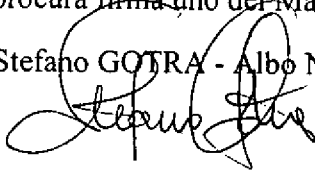
5 10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il composto comprendente Zirconio o Zirconile è Zirconio ossido sol, oppure Zirconio ammonio carbonato, oppure Zirconio acetato, oppure nitrato di Zirconile, in soluzione acquosa applicati per contatto.

10 11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il composto di Zirconio o di Zirconile è costituito da un composto organometallico di Zirconio applicato mediante tecnica PVD oppure impiantazione ionica oppure deposizione per pirolisi a caldo.

12. Contenitore in vetro caratterizzato dal fatto di comprendere un'imboccatura che, prima dell'applicazione di un coperchio laminare, è trattata con un procedimento
15 secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

per procura firma uno dei Mandatari

Ing. Stefano GOTRA - Albo N. 503 BM



PR 99e 000053

PR 99A 000053

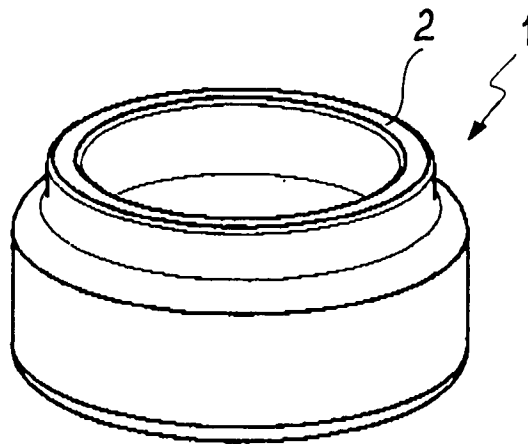
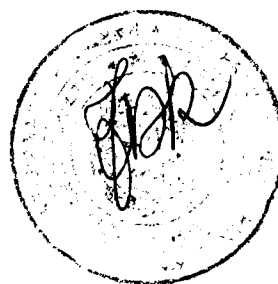
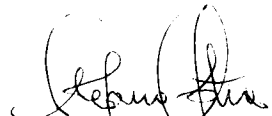


FIG. 1




Ing. STEFANO GOTRA
ALBO n. 503

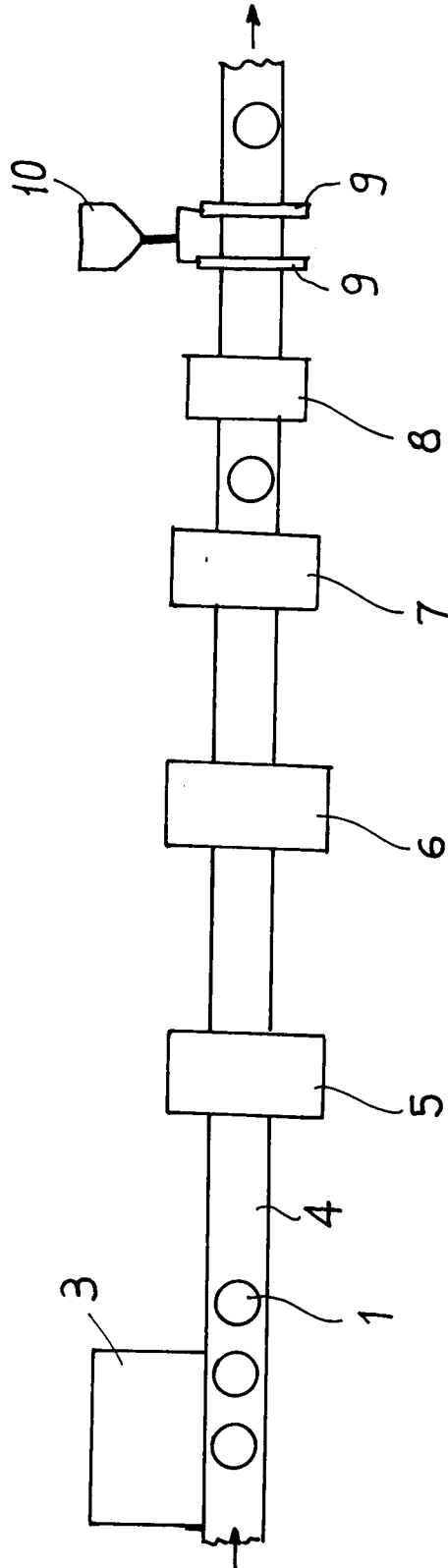


FIG. 2

PR99A000053

