



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑪ CH 653 291 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 32 B 7/10
B 32 B 15/20
B 32 B 27/08

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑳ Numero della domanda: 6811/82

㉔ Data di deposito: 23.11.1982

㉓ Priorità: 26.11.1981 IT 25289/81

㉔ Brevetto rilasciato il: 31.12.1985

㉔ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 31.12.1985㉓ Titolare/Titolari:
Moplefan S.p.A., Milano (IT)㉓ Inventore/Inventori:
Mauri, Luigi, Terni (IT)㉔ Mandatario:
Dr. Mario Pozzi, Lugano⑤④ **Accoppiati per imballaggi impermeabili ai gas, a base di pellicole poliolefiniche.**

⑤⑦ Si descrivono accoppiati per imballaggio impermeabili ai gas ed ai vapori. Sono costituiti da due pellicole poliolefiniche accoppiate fra di loro, di cui almeno una è una pellicola orientata di polipropilene. Almeno una delle due pellicole è rivestita con una lacca avente proprietà barriera ai gas e ai vapori e metallizzata sulla faccia in contatto con l'altra pellicola.

RIVENDICAZIONI

1. Accoppiati per imballaggi impermeabili ai gas ed ai vapori, costituiti da due pellicole di polimeri olefinici accoppiate tra loro mediante interposizione o meno di un adesivo, delle quali almeno una è una pellicola orientata di polipropilene e almeno una delle due pellicole è rivestita con una lacca avente proprietà barriera ai gas ed ai vapori e con uno strato metallizzato, sulla faccia in contatto con l'altra pellicola.

2. Accoppiati secondo la rivendicazione 1, in cui la pellicola orientata è costituita da polipropilene consistente prevalentemente da micromolecole isotattiche ed avente un indice di fusione compreso fra 0,5 e 5.

3. Accoppiati secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui la pellicola non orientata è costituita da polipropilene, polietilene, copolimeri cristallini propilene-etilene a prevalente contenuto di propilene, sia del tipo random sia a blocchi, mescole di polietilene o polipropilene fra di loro o con altri polimeri o copolimeri come i copolimeri propilene-etilene, copolimeri etilene-vinilacetato ecc.

4. Accoppiati secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui come pellicola non orientata si impiega una pellicola di polipropilene bi-orientato reso saldante per coesione o per laccatura.

5. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui la lacca avente barriera ai gas e ai vapori è costituita da copolimeri vinilidenici aventi un contenuto di unità vinilideniche superiori al 75% in peso.

6. Accoppiati secondo la rivendicazione 5, in cui il copolimero vinilidenico è scelto fra i copolimeri cloruro di vinilidene-acrilonitrile e i copolimeri cloruro di vinilidene-metil metacrilato.

7. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui la lacca avente barriera ai gas ed ai vapori è costituita da una miscela polimerica a base di polivinil-alcool a medio ed alto grado di idrolisi.

8. Accoppiati secondo la rivendicazione 7, in cui la miscela polimerica comprende polivinil-alcool e una polialchilenimmina come polietilenimmina, polipropilen-immina e simili.

9. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui lo spessore della lacca è compreso fra 1 e $20 \cdot 10^{-3}$ mm.

10. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 9, in cui lo strato metallizzato ha una resistività superficiale compresa fra 1 e 5 Ohm.

11. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 10, in cui lo strato metallizzato è costituito da alluminio.

12. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 11, in cui la pellicola metallizzata e rivestita con lacca è stampata.

13. Accoppiati secondo una delle rivendicazioni da 1 a 12, in cui fra le due pellicole è interposto uno strato di adesivo scelto fra gli adesivi sintetici costituiti da resine termoplastiche e gli adesivi termosaldanti.

La presente invenzione si riferisce ad accoppiati a base di pellicole da polimeri olefinici che presentano migliorate caratteristiche di impermeabilità ai gas e vapori e che sono particolarmente adatti alla fabbricazione di contenitori, bustine, sacchetti, recipienti e manufatti in genere destinati prevalentemente all'industria dell'imballaggio.

Come è noto, nei materiali destinati all'imballaggio si richiede un insieme di caratteristiche meccaniche, estetiche, di impermeabilità, di termosaldabilità ed altre, che difficilmente si possono trovare contemporaneamente nelle pellicole ottenute da un solo tipo di polimero.

Per questo vengono generalmente impiegati degli accoppiamenti, ottenuti dall'unione di più pellicole di sostanze diverse. Così, per esempio, sono noti accoppiati e laminati di pellicole

poliolefiniche con pellicole di altri polimeri termoplastici e/o con fogli metallici, come fogli di alluminio.

Sono altresì noti gli accoppiati costituiti da pellicole orientate di polipropilene con pellicole non orientate ottenute per filmatura di miscele di polipropilene con polietilene o di copolimeri cristallini etilene-propilene.

Nella domanda di brevetto italiana n. 30637 A/76 a nome della stessa Richiedente sono stati descritti e rivendicati accoppiati costituiti da due pellicole poliolefiniche delle quali una è una pellicola orientata di polipropilene e almeno una delle due pellicole è metallizzata sulla faccia in contatto con l'altra pellicola.

Gli accoppiati così ottenuti pur avendo ottime caratteristiche meccaniche e fisico-meccaniche come resistenza alla perforazione, resistenza della saldatura, termosaldabilità ecc., presentano una impermeabilità ai gas e ai vapori che non è del tutto soddisfacente per quelle applicazioni in cui è richiesta una impermeabilità molto spinta.

Scopo della presente invenzione è, pertanto, quello di realizzare degli accoppiati a base di pellicole poliolefiniche che oltre a mantenere inalterate le caratteristiche meccaniche e fisico-meccaniche tipiche di questi accoppiati, abbiano una elevata resistenza alla diffusione di gas e vapori.

È stato ora trovato e forma oggetto della presente invenzione, che questo ed altri scopi che risulteranno dalla descrizione che segue, vengono ottenuti da un accoppiato costituito da due pellicole di polimeri olefinici, accoppiate fra loro mediante interposizione o meno di un adesivo, delle quali almeno una è una pellicola orientata di polipropilene e almeno una delle due pellicole è rivestita con una lacca avente proprietà barriera ai gas e ai valori e metallizzata sulla faccia in contatto con l'altra pellicola.

La pellicola orientata è ottenuta per filmatura e stiro di polipropilene costituito prevalentemente da macromolecole isotattiche ed avente un indice di fusione compreso fra 0,5 e 5.

L'altra pellicola può essere una pellicola non orientata ottenuta per filmatura di polipropilene, polietilene, copolimeri cristallini propilene-etilene a prevalente contenuto di propilene, sia del tipo random sia a blocchi, mescole di polietilene o polipropilene fra di loro o con i copolimeri propilene-etilene o con altri polimeri come per esempio copolimeri etilene-vinilacetato, ecc.

Ai polimeri o copolimeri o miscele di polimeri possono essere addizionati, prima della filmatura, additivi noti come opacizzanti, stabilizzanti, lubrificanti, cariche, pigmenti ecc.

La pellicola non orientata può anche essere una pellicola di polipropilene biorientato purché reso saldante o per coestrusione o per laccatura.

Per la preparazione della pellicola non orientata, il polipropilene impiegato ha melt index preferibilmente compreso fra 0,5 e 20, il polietilene fra 0,5 e 15, i copolimeri etilene-propilene fra 7 e 20.

Il contenuto in etilene dei copolimeri è preferibilmente compreso fra 0,1 e 15%.

Nelle mescole, il polietilene o i copolimeri sono impiegati in ragione dell'1-50% in peso sul totale della mescola.

Lo spessore delle pellicole poliolefiniche impiegate nella presente invenzione è compreso fra 10 e $100 \cdot 10^{-3}$ mm.

La lacca avente proprietà barriera ai gas e ai vapori può essere costituita da qualsiasi polimeri o copolimeri e miscela di polimeri aventi questa proprietà.

Risultati particolarmente soddisfacenti sono stati ottenuti impiegando o i copolimeri vinilidenici aventi un contenuto di unità vinilideniche superiore al 75% in peso o le miscele di oligomeri a base di polivinil alcool a medio ed alto grado di idrolisi. Fra i copolimeri vinilidenici si sono dimostrati particolarmente idonei i copolimeri cloruro di vinilidene-acrilonitrile e cloruro di vinilidene-metil-metacrilato e fra le miscele a base di polivinil alcool, quelle con i polimeri delle alchilenimmine, come polietilenammina, polipropilenimmina e simili.

La lacca può essere applicata sul film orientato pretrattato con scariche elettriche continue e non perforanti o alla fiamma o con altri sistemi (esempio: ossidazione chimica). Detta lacca può essere applicata anche su film non stirato, o stirato in una sola direzione, nel qual caso lo stiro o gli stiri vengono effettuati prima della laccatura.

La laccatura può essere indifferentemente applicata su una o su ambedue le facce del film polipropilenico. La lacca secondo l'invenzione può essere applicata secondo i metodi noti, da soluzioni o dispersioni del polimero o copolimero o miscela, in acqua o in solventi organici, mediante spruzzatura, spalmatura, immersione e simili.

Lo spessore totale della lacca può variare da $1 \text{ a } 20 \cdot 10^{-3}$ mm.

Le metallizzazioni vengono effettuate sotto vuoto prima o dopo la laccatura con metalli come alluminio, zinco, oro, palladio e cadmio. Nel caso che la metallizzazione venga effettuata prima della laccatura, la pellicola viene prima, preferibilmente, sottoposta ad un trattamento con scariche elettriche non perforanti, o all'azione di una fiamma ossidante o sistemi ossidanti chimici e rivestito di un primer, secondo le tecniche note.

La metallizzazione più adatta ed economica per scopi di imballaggio è quella con alluminio.

Lo spessore dello strato metallico è tale da dare una resistività superficiale compresa fra 1 e 5 Ohm.

La pellicola metallizzata e rivestita con la lacca avente proprietà di barriera ai gas e ai vapori, può essere eventualmente stampata con inchiostri e lo stampaggio può essere effettuato prima o dopo la laccatura.

Gli accoppiati vengono in genere preparati mediante laminazione delle due pellicole fra loro, con o senza adesivi interposti, passandole fra rulli riscaldati a $30 + 90^\circ\text{C}$.

Sia l'accoppiamento delle due pellicole senza interporre adesivi, sia il rivestimento di una delle pellicole con uno strato termosaldante, possono essere effettuati anche con il metodo detto «extrusion coating».

Quando si impiegano adesivi essi vengono applicati su una faccia delle pellicole, secondo metodi noti, in particolare mediante spalmatura, a partire dalle loro soluzioni o dispersioni in acqua o in solventi organici. Come adesivi possono essere impiegati anche gli «hot-melts». Si impiegano in genere soluzioni di adesivo che hanno una concentrazione compresa tra il 5 e il 40% in peso, in modo da avere una quantità di adesivo sulla pellicola compresa tra 1 e 10 g/mq di superficie.

Gli adesivi che si sono dimostrati particolarmente adatti sono quelli sintetici costituiti da resine termoplastiche come esteri ed eteri cellululosici, esteri alchilici ed acrilici, poliamidi, poliuretani, poliesteri, o da resine termoindurenti come resine epossidiche, resine urea/formaldeide, fenolo/formaldeide, melammina/formaldeide o da gomme sintetiche.

Quali solventi dell'adesivo vengono impiegati in particolare idrocarburi come ligroina e toluolo, esteri come l'acetato di etile o chetoni come l'acetone e il metiletilchetone.

Gli accoppiati, oggetto della presente invenzione trovano particolare applicazione nel campo dell'imballaggio di prodotti alimentari, compreso l'imballaggio di prodotti sotto vuoto.

Nella realizzazione pratica vari cambiamenti e variazioni possono essere apportati entro lo spirito della presente invenzione e senza uscire dal suo ambito protettivo.

Allo scopo di meglio illustrare la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono dati alcuni esempi che hanno carattere illustrativo, esemplificativo ma non limitativo.

Negli esempi:

Le misure di trasmittanza vengono effettuate spettroscopicamente.

La permeabilità al vapore d'acqua viene misurata a 25°C secondo la Norma ASTM E-96.

La permeabilità ai gas viene misurata a 25°C secondo la Norma ASTM-D-1434.

Il melt index viene determinato secondo la norma ASTM-D-1238-65T.

La resistenza alla saldatura degli accoppiati è misurata con il metodo «peeling strength test» valutando, mediante un dinamometro di tipo Instron, la resistenza a trazione della saldatura.

La resistenza alla perforazione dell'accoppiato è misurata mediante un dinamometro di tipo Instron con un punzone di 1,4 millimetri di diametro e raccordo di 0,7 millimetri.

Esempio 1

A partire da polipropilene costituito da macromolecole prevalentemente isotattiche, preparato con catalizzatori stereospecifici ed avente melt index di 4, residuo all'estrazione eptanica di 96,5%, e ceneri 75 ppm, viene preparato un film biorientato mediante stiro in direzione longitudinale e trasversale. Il film viene prima sottoposto a scariche elettriche continue non perforanti, quindi viene laccato con una miscela di polivinilalcol/polietilenimmina nel rapporto in peso 80/20, per uno spessore di 0,8 g/mq ed infine metallizzato sotto vuoto con alluminio fino ad ottenere una resistività superficiale di 2 Ohm.

Il film (A) così ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $25 \cdot 10^{-3}$
- carico di rottura longitudinale	N/cm ² 13.000
- carico di rottura trasversale	N/cm ² 28.000
- allungamento longitudinale	% 180
- allungamento trasversale	% 45
- resistenza alla lacerazione (Elmendorf)	g/25 $\cdot 10^{-3}$ mm 12

Viene preparato un secondo film (B) per filmatura di polietilene a bassa densità, avente melt-index 2. Il film viene sottoposto a trattamento con scariche elettriche continue non perforanti.

I due films A e B vengono accoppiati interponendo un adesivo a base di poliuretano, applicato nello spessore di 1,5 g/mq. e facendo passare l'accoppiato fra rulli riscaldati a 60°C .

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $77 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	cm ³ /m ² $\cdot 24^h \cdot \text{N/m}^2$ $2 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	cm ³ /m ² $\cdot 24^h \cdot \text{N/m}^2$ $6 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	g/m ² $\cdot 24^h$ 2
- intervallo di saldabilità	$^\circ\text{C}$ $115^\circ + 125^\circ\text{C}$
- resistenza alla saldatura	g/cm 600
- resistenza alla perforazione	g 1200

Esempio 2

L'esempio 1 viene ripetuto, impiegando una miscela costituita da un copolimero viniliden-cloruro/acrilonitrile nel rapporto molare 80 : 20 per laccare il film A con uno spessore di 1,5 g/mq.

Il film prima della laccatura viene rivestito con un primer costituito da polietilenimmina.

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $53 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	cm ³ /m ² $\cdot 24^h \cdot \text{N/m}^2$ $2 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	cm ³ /m ² $\cdot 24^h \cdot \text{N/m}^2$ $8 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	g/m ² $\cdot 24^h$ 1'5
- intervallo di saldabilità	$^\circ\text{C}$ $115 + 125$
- resistenza alla saldatura	g/cm 600
- resistenza alla perforazione	g 1200

Esempio 3

L'esempio 1 viene ripetuto, impiegando come film B, un film non orientato, avente uno spessore di $25 \cdot 10^{-3}$ mm, preparato per filmatura di un copolimero cristallino random etilene-propilene avente il 2,5% di etilene, melt-index 12 e sottoposto, prima dell'accoppiamento, a trattamento con scariche elettriche continue non perforanti.

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $52 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $2 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $6 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	$\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24^h$ 3
- intervallo di saldabilità	°C 135-155
- resistenza alla saldatura	g/cm 650
- resistenza alla perforazione	g 1300

Esempio 4

Seguendo le modalità dell'esempio 1, viene preparato un accoppiato costituito da:

Film A:

Un film polipropilenico biorientato, avente spessore di $27,5 \cdot 10^{-3}$ mm trattato con scariche elettriche continue non perforanti, stampato con inchiostri a base di nitrocellulosa, primerizzato con polietilenimina, laccato per rivestimento con 0,8 g/mq di una miscela polivinilalcol/polietilenimina (80/20 in peso) e metallizzato sotto vuoto con alluminio fino ad una resistenza superficiale 2 Ohm.

Film B:

Un film non orientato, dello spessore di $25 \cdot 10^{-3}$ mm, preparato per filmatura di un copolimero cristallino random etilene-propilene avente il 3% di etilene, melt-index 12, sottoposto prima dell'accoppiamento a trattamento con scariche elettriche continue non perforanti.

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $54 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $15 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $45 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24^h$ 3
- intervento di saldabilità	°C 135 + 155
- resistenza alla saldatura	g/cm 600
- resistenza alla perforazione	g 1300

Esempio 5

Il film A dell'esempio 2 laccato con un copolimero vinilidencloruro-acrilonitrile nel rapporto molare 80 + 20, vie-

ne accoppiato, secondo le modalità dell'esempio 1 ad un film B non orientato, dello spessore di $25 \cdot 10^{-3}$ mm, preparato per filmatura di un copolimero cristallino random etilene-propilene avente il 2,5% di etilene, melt-index 12.

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $52 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $2 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $8 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	$\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24^h$ 1
- intervallo di saldabilità	°C 135 + 155
- resistenza alla saldatura	g/cm 650
- resistenza alla perforazione	g 1300

Esempio 6

Un film B non orientato dello spessore di $50 \cdot 10^{-3}$ mm, preparato per filmatura di un copolimero cristallino random etilene-propilene avente 2,5% di etilene e melt-index 12, viene accoppiato, secondo le modalità dell'esempio 1, ad un film A biorientato, ottenuto per filmatura di polipropilene costituito da macromolecole prevalentemente isotattiche avente melt-index di 4, residuo all'estrazione eptanica di 96,5 e ceneri 75 ppm, trattato con scariche elettriche continue non perforanti, metallizzato sotto vuoto con alluminio (resistività 2 Ohm) e laccato per rivestimento della faccia metallizzata con 0,8 g/mq. di una miscela 80 : 20 di polivinilalcol/polietilenimina.

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $77 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $1 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $4 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	$\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24^h$ 2
- intervallo di saldatura	°C 135 + 155
- resistenza alla saldatura	g/cm 700
- resistenza alla perforazione	g 1300

Esempio 7

L'esempio 6 viene ripetuto laccando il film A, nella parte metallizzata, mediante rivestimento con 1,5 g/mq di un copolimero vinilidencloruro-acrilonitrile nel rapporto molare 80 : 20.

L'accoppiato ottenuto presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore	mm $77 \cdot 10^{-3}$
- trasmittanza	% 1
- permeabilità a ossigeno	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $2 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità a anidride carbonica	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24^h \cdot \text{N}/\text{m}^2$ $6 \cdot 10^{-5}$
- permeabilità all'acqua	$\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24^h$ 1
- intervallo di saldabilità	°C 135 + 155
- resistenza alla saldatura	g/cm 700
- resistenza alla perforazione	g 1300