



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900135686
Data Deposito	09/08/1990
Data Pubblicazione	09/02/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B		

Titolo

FILM STRATIFICATO A MATRICE AMIDACEA E DI BASSA PERMEABILITA' E
PROCEDIMENTO PER LA SUA PRODUZIONE.

costituiti da solo amido.

Per ciò che riguarda più particolarmente la produzione di film, sono noti dal brevetto EP-A-0 032 802, film flessibili, autoportanti e biodegradabili formati a partire da composizioni comprendenti sostanze amidacee ed un copolimero etilene-acido acrilico.

La domanda di brevetto europeo No. 9011070.1 (non ancora pubblicata), a nome della richiedente descrive film biodegradabili formati a partire da composizioni comprendenti sostanze amidacee ed un copolimero etilene-alcool vinilico.

Questi film noti presentano buone caratteristiche di resistenza alla lacerazione ed alla dissoluzione in presenza di acqua e possono così essere utilizzati in sostituzione dei film convenzionali di materiale plastico-sintetico non biodegradabile, in un vasto campo di applicazioni. Tuttavia, in presenza di acqua, tali film hanno tendenza a rigonfiarsi, in modo tale per cui le loro proprietà barriera nei confronti della diffusione di gas e vapori risultano seriamente compromesse, precludendo il loro impiego in talune applicazioni per cui è importante questa proprietà.

E' stato riscontrato che film a matrice

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Film stratificato a matrice amidacea e di bassa permeabilità e ^{PROCEDIMENTO} ~~procedimenti~~ per la sua produzione"

di: Butterfly S.r.l., nazionalità italiana, Via XIII Giugno 8, 48100 Ravenna

Inventori designati: Catia BASTIOLI, Vittorio BELLOTTI, Giancarlo ROMANO, Maurizio TOSIN

Depositata il: 09 Agosto 1990

* * *

67634 - A-90

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce in generale a film biodegradabili a base di materiale amidaceo ed in particolare ad un film sostanzialmente insolubile in acqua ed idoneo a garantire, per almeno un certo periodo di tempo, un effetto barriera nei confronti di liquidi, gas e vapori e che, nello stesso tempo, sia rapidamente biodegradabile dopo il suo impiego.

La domanda di brevetto EP-A-O 327 505 descrive materiali polimerici a base di amido destrutturato e di un materiale polimerico sintetico termoplastico utili, in particolare, per la produzione di articoli stampati aventi migliorate caratteristiche di stabilità dimensionali, a seguito di esposizione all'umidità, rispetto a corrispondenti articoli

GIACOBACCI C. SETTA & PERAZZI S.p.A.

amidacea del tipo sopra citato possono essere rivestiti con un materiale idrofobico avente un'elevato effetto barriera e che gli strati di materiale a matrice amidacea ed idrofobico presentano buone caratteristiche di reciproco ancoraggio. E' così possibile ottenere film stratificati idonei ad applicazioni in cui l'effetto barriera nei confronti di gas e liquidi sia di importanza critica.

Costituisce un primo oggetto dell'invenzione un film stratificato, caratterizzato dal fatto che comprende almeno un primo strato di materiale polimerico a matrice amidacea sostanzialmente insolubile in acqua o al più rigonfiabile in acqua, ed un secondo strato aderente al primo di materiale idrofobico.

Come materiale polimerico a matrice amidacea, sostanzialmente insolubile in acqua, ma al più rigonfiabile in acqua, si intende un materiale in grado di assorbire acqua in quantità non superiore al 40% per 100 g del materiale stesso a temperatura ambiente, senza alcun effetto di solubilizzazione.

Materiali idonei all'impiego come primo strato a matrice amidacea, comprendono miscele polimeriche ottenibili portando a fusione un amido ed un polimero termoplastico sintetico, essenzialmente

insolubile in acqua, in presenza di acqua o di un plastificante autobollente, in condizioni di temperatura e pressione atte ad ottenere un materiale fuso omogeneo e processabile come materiale termoplastico.

I polimeri sintetici preferiti sono copolimeri etilenici scelti dal gruppo che consiste di etilene-alcool vinilico, etilene-acido acrilico, etilene-vinil acetato, terpolimeri di etilene-vinil acetato e alcool vinilico, ottenibili, ad esempio mediante idrolisi parziale di copolimeri di etilene-vinil acetato e copolimeri di etilene-alcool vinilico modificati mediante sostituzione parziale dei gruppi funzionali alcoolici con gruppi oxo o gruppi alchil carbonile.

Copolimeri di etilene-alcool vinilico preferiti presentano un contenuto di etilene da 10 a 90% in peso, preferibilmente da 10 a 40% in peso (15-50% molare) e più preferibilmente da 30 a 45% molare, con un indice Melt Flow compreso tra 2 e 50 e preferibilmente tra 6 e 20 (210°C, 2.16 Kg). Ulteriori caratteristiche preferite di tali polimeri:

- viscosità intrinseca (in DMSO a 30°C) 0,50-0,9
e preferibilmente 0,65-0,80
- distribuzione di peso molecolare M_w/M_n 1,3-4

- distribuzione di peso molecolare (GPC in tetraidrofurano)
- temperatura di fusione < 180°C
e preferibilmente 160-170°C
- grado di idrolisi* 90-99,9%
- * idrolisi basica e titolazione della base residua con acido.

Allo scopo di migliorare la biodegradabilità, tali copolimeri possono essere modificati mediante sostituzione parziale, preferibilmente da 0,1 a 5% molare, dei gruppi funzionali alcoolici con gruppi oxo e gruppi alchil carbonilici in cui l'alchile contiene da 1 a 4 atomi di carbonio. Tali polimeri modificati possono essere ottenuti mediante metodi di per sé noti dai corrispondenti copolimeri etilene-alcool vinilico.

I polimeri di etilene-vinil acetato, utilizzati nell'ambito della presente invenzione hanno preferibilmente un contenuto molare di vinil acetato da 5 a 90%, preferibilmente da 12 a 80% ed i corrispondenti copolimeri modificati mediante idrolisi del gruppo acetato presentano preferibilmente da 5 a 90% di gruppi acetati e idrolizzati.

Come copolimeri di etilene-acido acrilico possono essere utilizzati quelli descritti nel

brevetti EP-A-0 032 802.

Si intende che possono essere utilizzate miscele dei copolimeri sopra indicati come materiale polimerico del primo strato.

Il film costituente il primo strato dello stratificato presenta preferibilmente un contenuto d'acqua, derivante dal contenuto intrinseco di acqua dell'amido od acqua addizionata in fase di destrutturazione, inferiore al 6% e preferibilmente inferiore al 2% in peso.

Nel caso in cui acqua sia stata quindi appositamente aggiunta allo scopo di favorire la formazione di un materiale fuso processabile in un estrusore, si rende necessaria una riduzione del contenuto d'acqua mediante degasaggio, in uno stadio intermedio dell'estrusione a monte della filmatura.

Nel film costituente il primo strato, l'amido destrutturato ed il polimero sintetico possono essere presenti in rapporto da 1:9 a 9:1 e preferibilmente da 1:4 a 4:1, è tuttavia preferito l'impiego di composizioni a più elevato contenuto amidaceo ed in cui il polimero sintetico costituisce da circa 20 a 40% in peso rispetto alla somma di polimero sintetico ed amido.

I film possono comprendere un plastificante

JACOBACCI CASETTA & PERANI
S.p.A.

altobollente quale glicolepoletilenico, glicol-etilenico, glicolepropilenico, sorbitolo e glicerina in quantità da 0,05 a 100% in peso riferito al peso dell'amido e preferibilmente da 0,5 a 30% in peso. La presenza di plastificante è utile sia in fase di destrutturazione dell'amido, particolarmente con l'impiego di copolimeri di etilene-vinilalcol, sia in relazione a specifiche caratteristiche del film costituente il primo strato.

La natura dell'amido utilizzato nel materiale costituente il primo strato non è particolarmente critica e possono essere utilizzati sia amidi nativi, sia amidi fisicamente o chimicamente modificati quali amidi etossilati, amidi acetati, amidi cationici, amidi ossidati, amidi reticolati.

I procedimenti per la preparazione dei film costituenti il primo strato sono descritti nelle domande italiane IT 67691-A/89, 67692-A/89, 67413-A/89 e 67666-A/89, il cui contenuto è da intendersi incorporato nella presente descrizione.

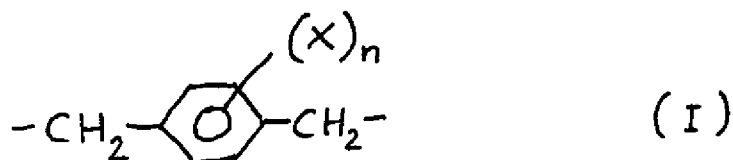
In una forma preferita di attuazione dell'invenzione, il materiale idrofobico costituente il secondo strato consiste essenzialmente di un rivestimento polimerico di poliparaxililene e/o suoi derivati di sostituzione, depositato sul film

JACOBACCI CASETTA & PERANI
S.p.A.

costituente il primo strato mediante tecnica di deposizione chimica in fase vapore. Lo spessore del secondo strato può variare entro ampi limiti ed in relazione all'ottenimento delle desiderate proprietà barriera sono preferibili spessori da circa 0,01 μm a circa 40 μm , e preferibilmente da 0,1 a 10 μm .

La tecnologia di applicazione di rivestimenti polimerici di poliparaxililene è di per sé nota e descritta ad esempio nella domanda di brevetto EP-A-0 302 457, tuttavia, in relazione a substrati di natura nettamente idrofobica.

Il radicale di paraxililene che si utilizza corrisponde alla formula:



in cui:

- X presenta un gruppo alichilico $\text{C}_1\text{--C}_6$, un gruppo arilico $\text{C}_6\text{--C}_{10}$, un gruppo arilalchilico $\text{C}_7\text{--C}_{16}$, un gruppo aloalchilico o aloarilalchilico, un gruppo acetossi, un gruppo amminoalchilico, un gruppo arilamminico, un



gruppo ciano, un gruppo alcossi, un gruppo idrossi, un gruppo nitro, un atomo di alogeno, un radicale solfonico, un radicale di ester-solfonico, un sostituito a base di fosforo, un gruppo solfidrico, un gruppo alch-il-solfossido od un atomo di idrogeno, e
- n è 0 od un intero da 1 a 4.

Poiché la loro reattività determina grosse difficoltà nell'immagazzinamento e nella manipolazione, i composti preferiti di partenza sono, nelle applicazioni pratiche i dimeri del paraxililene o (2,2)-paraciclofano e dei suoi derivati in accordo con la possibilità di sostituzione precedentemente indicata.

In effetti i dimeri del paraxililene sono solidi cristallini stabili a temperatura ambiente che possono essere facilmente immagazzinati e manipolati. I dimeri possono essere preparati mediante procedimenti convenzionali, ad esempio mediante pirolisi del paraxililene o mediante una degradazione di Hofmann a partire dal corrispondente idrossido di para-metil benzil-trimetilammonio.

Nella tecnica di applicazione del rivestimento polimerico, mediante deposizione di vapore sotto-vuoto i dimeri di paraxililene sono sottoposti a

ADG 111 115111 115111 115111

cracking pirolitico sottovuoto a temperatura superiore a 400°C per dare radicali reattivi di formula (I) che sono fatti condensare sulla superficie del substrato ottenendo omopolimeri o copolimeri del paraxililene, a seconda del dimero impiegato.

Insieme con il (2,2)paraciclofano e suoi derivati, si possono usare quantitativi ridotti di altri monomeri, quali l'anidride maleica, il cloroprene, che polimerizzano sulla superficie del film di materiale a matrice amidacea. I radicali bivalenti del paraxililene condensano e polimerizzano quasi istantaneamente sulla superficie del substrato formando un polimero compatto.

I principi costruttivi dei dispositivi per la deposizione dei vapori di radicali reattivi bivalenti del paraxililene sono di per sé noti ed illustrati ad esempio in Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, terza ed., volume 24, pagg. 746-747. Tali dispositivi comprendono un forno di evaporazione-cracking in cui è introdotto il (2,2)paraciclofano od un suo derivato, in comunicazione con una camera di deposizione mantenuta a temperatura inferiore della temperatura di condensazione dello specifico derivato di paraxililene.

La camera di deposizione può essere

convenientemente modificata ai fini della presente applicazione, per consentire la deposizione del rivestimento polimerico in modo continuo o semi-continuo.

L'applicazione di un monomero di paraxililene è compatibile con l'uso opzionale di agenti di promozione dell'adesione impiegati di solito nella tecnica di deposizione sotto vuoto, quali ad esempio composti silossanici, derivati del fosforo.

Monomeri del paraxililene preferiti sono a titolo di esempio, il cloroparaxililene, il dicloroparaxililene, il cianoparaxililene, lo iodoparaxililene, il fluoroparaxililene, l'idrossimetilparaxililene, l'etilparaxililene, il metilparaxililene, il carbometossiparaxililene e loro miscele.

In una forma alternativa di realizzazione dell'invenzione, il materiale idrofobico utilizzato per il secondo strato è un polimero contenente gruppi acidi liberi, preferibilmente un copolimero etilene-acido acrilico, un etilene-acido acrilico-acrilato di alchile.

Per la sua applicazione, sul primo strato a matrice amidacea, il polimero viene salificato con una base, preferibilmente con idrossido di ammonio

e reso così solubile in acqua. Tale soluzione può essere additivata con tensioattivi, cere emulsionate, silice, piliossietileni, acidi poliacrilici, polivinilpirrolidone, polivinilalcol ecc., per aumentare la bagnabilità nei confronti del film amideico e per ridurre l'appiccicosità del coating. La soluzione così ottenuta viene cosparsa sul primo strato con tecnica simile a quella della laccatura o della nebulizzazione, e sottoposta a trattamento termico ad una temperatura e per un tempo sufficiente a causare la rimozione del solvente acquoso e l'eliminazione dei gruppi salificanti ottenendo così un rivestimento polimerico insolubile in acqua.

In un'ulteriore forma alternativa di realizzazione dell'invenzione, il materiale idrofobico utilizzato per il secondo strato è costituito da un polimero di poliidrossialcanoato, particolarmente PHB (poliidrossibutirrato), PHB/V (poliidrossibutirrato/valerato), acidi lattici omopolimeri e copolimerizzati con acidi glicolici o con Σ -caprolattone, polietilene-vinilalcol, polietilene-vinilacetato.

Il rivestimento può essere effettuato per coestrusione da tecnologia di soffiaggio o di casting.



Anche in queste forme di attuazione sono stati ottenuti rivestimenti idrofobi con buone proprietà barriera e di ancoraggio al substrato amidaceo.

Il film stratificato secondo l'invenzione è particolarmente idoneo per la realizzazione di contenitori per deiezioni, ad esempio del tipo impiegato per trattamenti di colostomia. In questo caso lo strato di materiale idrofobico impedisce almeno per alcune ore lo sprigionarsi all'esterno di odori sgradevoli, ed in generale per packaging per alimenti ad alto contenuto d'acqua.

Il film stratificato secondo l'invenzione verrà ulteriormente descritto con riferimento agli esempi che seguono.

Esempio 1: Preparazione del primo strato amidaceo.

E' stata preparata una composizione avente la seguente composizione:

- 42% in peso di amido globe 03401 Cerestar (marchio registrato), non essiccato ed avente un contenuto intrinseco d'acqua dell'11% in es;
- 39% in peso di un copolimero di etilene/vinilalcol avente un contenuto molare di etilene del 42%, viscosità intrinseca (DMSO, 30°C) 0,39, Mw/Mn 3,6, temperatura di fusione a

BREVETTO D'INVENZIONE
DEPOSITATO IL 10/10/73
DALLA SOCIETÀ
JACOBAGGI CASETTA & PERANI
S.p.A.

164°C, grado di idrolisi 99,3, indice melt flow (230°C, 2,16 kg) 20;

- 12,8% in peso di glicerina;
- 3,2% in peso di acqua;
- 3% di copolimero EAA 5981 (Dow Chemical).

I componenti furono alimentati da un dosatore gravimetrico ad un estrusore Baker Perkins MPC/V-30 provvisto di un gruppo bivate diviso in due regioni, con diametro di vite di 30 mm e rapporto lunghezza/diametro della vite (L/D) di 10:1 e collegato ad un estrusore monovite con testa capillare ed avente un diametro di vite di 30 mm con rapporto L/D di 8:1, diviso in tre regioni. L'ugello capillare aveva un diametro di 4,5 mm. La temperatura di estrusione fu mantenuta nel campo da 120-180°C nella zona bivate dell'estrusore e nel campo da 170 a 140°C nella zona monovite.

L'estruso ottenuto fu trasformato in pellet e processato per estrusione soffiaggio per ottenere un film a circa 160°C.

Esempi 2-3

Un pezzo del film ottenuto secondo l'esempio 1 avente dimensioni di 30 cm X 30 cm è stato introdotto nella camera di deposizione di un impianto di deposizione da laboratorio disponibile in

commercio. 0,4 grammi di dicloro-di-p-xililene sono stati caricati nella sezione di evaporazione. Il dicloro-di-p-xililene è stato fatto evaporare sottovuoto ad una pressione di 0,05 mmHg a 220°C.

Il radicale divalente cloro-p-xililene è stato tenuto a 680°C e quindi lasciato polimerizzare sulla superficie fredda del film per due diversi tempi dando gli spessori riportati in Tabella

Esempio	Spessore del rivestimento (μm)	Permeabilità* al vapore d'acqua
1	0	1800
2	1,5	102
3	2	43

*Permeabilità espressa in $\text{g} \times 30 \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24 \text{ h.}$, determinata a 30°C, 90% di umidità relativa.

Esempio 4

Una soluzione acquosa di etilene-acido acrilico (20% di acido acrilico) al 10% è stata preparata portando il pH a 10, in presenza di ammoniaca.

Un campione di film dell'esempio 1 di dimensioni di 10cm X 20cm X 60 μm è stato immerso in tale soluzione per 10' e quindi essiccato a temperatura ambiente per 2 ore. Per tale film la permeabilità al valore a 38°C e 90% di umidità relativa è risultata essere 390g X 30 $\mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h}$ contro 1800g X

3 μ m/m² X 24h del film non trattato.

Tale trattamento impartisce al film anche una maggior trasparenza.

ALGOBACCI CASETTA & PERINO
S.p.A.



RIVENDICAZIONI

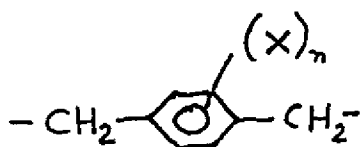
1. Film stratificato, caratterizzato dal fatto che comprende almeno un primo strato di materiale polimerico a matrice amidacea insolubile in acqua o al più rigonfiabile in acqua ed un secondo strato aderente al primo di materiale idrofobico.
2. Film stratificato secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il materiale polimerico a matrice amidacea è costituito da una composizione comprendente amido destrutturato e un copolimero di etilene scelto dal gruppo che consiste di etilene-alcool vinilico, etilene-alcool vinilico modificato per sostituzione parziale dei gruppi ossidrilici con gruppi oxo o alchil carbonile, etilene-acido acrilico, etilene-vinil acetato, terpolimeri etilene-alcool vinilico-vinil acetato e loro miscele.
3. Film stratificato secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il copolimero di etilene è etilene-alcool vinilico avente un contenuto di etilene da 15 a 50% in moli, preferibilmente da 30 a 45% in moli.
4. Film stratificato secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il copolimero di etilene comprende etilene-vinil acetato avente un

contenuto molare di vinil acetato da 12 a 80%.

(5.) Film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, in cui il primo strato comprende amido ed un copolimero di etilene in rapporto in peso da 1:4 a 4:1.

(6.) Film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5 in cui il materiale polimerico costituente il primo strato comprende inoltre un plastificante altobollente e presente un contenuto d'acqua non superiore a 6% in peso.

(7.) Film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il secondo strato è formato da un polimero o copolimero di un monomero di paraxililene avente formula:



(I)

in cui:

- X rappresenta un gruppo alchilico $\text{C}_1\text{--C}_6$, un gruppo arilico $\text{C}_6\text{--C}_{10}$, un gruppo arilalchilico $\text{C}_7\text{--C}_{16}$, un gruppo aloalchilico o aloarilalchilico, un gruppo acetosi, un gruppo

amminoalchilico, un gruppo arilamminico, un gruppo ciano, un gruppo alcossi, un gruppo idrossi, un gruppo nitro, un atomo di alogeno, un radicale solfonico, un radicale di ester-solfonico, un sostituyente a base di fosforo, un radicale solfidrico, un gruppo alch-il-solfossido od un atomo di idrogeno, e

- n è 0 od un intero compreso tra 1 e 4.

(8.) Film stratificato secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il monomero di paraxililene è scelto dal gruppo che consiste di cloroparaxililene, dicloroparaxililene, cianoparaxililene, iodoparaxililene, fluoroparaxililene, idrossimetilparaxililene, etilparaxililene, metilparaxililene, aminometilparaxililene, carbometossi paraxililene e loro miscele.

(9.) Film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che il materiale idrofobico del secondo strato è un polimero contenente gruppi acidi liberi.

(10.) Film stratificato secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detto polimero comprendente gruppi acidi liberi è un copolimero etilene-acido acrilico o etilene-acido

acrilico-acrilato di alchile.

(11.) Film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, caratterizzato dal fatto che il materiale idrofobico del secondo strato è un polimero di poliidrossialcanoato, un omopolimero di acidi lattici, un copolimero di acidi lattici copolimerizzato con acidi glicolici o con ϵ -caprolattone, polietilene-vinilalcol, polietilene-vinilacetato.

(12.) Contenitore per iniezioni ottenuto da un film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

(13.) Packaging per prodotti alimentari comprendente un film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 11.

(14.) Procedimento per la produzione di un film stratificato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 8, caratterizzato dal fatto che l'applicazione dello strato di materiale idrofobico sul substrato a matrice amidacea viene effettuato mediante deposizione in fase vapore sottovuoto di vapori reattivi di un monomero di paraxililene o suo derivato quali definiti nelle rivendicazioni 7 o 8 con condensazione di detti vapori sul substrato costituito dal film di materiale amidaceo.

DATE: 2/11/2014

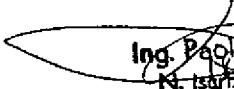
16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui alla soluzione acquosa del polimero sono addizionati additivi scelti tra tensioattivi, cere emulsionate, silice, poliossietileni, acidi poliacrilici, polivinilpirrolidone, polivinilalcol e loro miscele.

- 22 -

ottenuto mediante coestrusione da tecnologia di soffiaggio o di casting del primo strato amidaceo con il secondo strato idrofobico.

Il tutto sostanzialmente come descritto ed illustrato.

PER INCARICO


Ing. Paolo RAMBELLI
N. Iscritt. Albo 435
In proprio e per gli altri

