

283

N. 690911

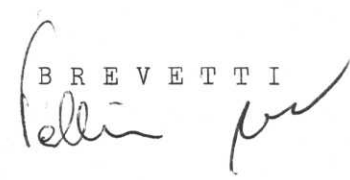
0.283

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI		Oggetto: A V V I S O	Stato ITALIA
Emittente SPEB - BREV SEZIONE BREVETTAZIONE MARCHI E CONSULENZE		Deposito Domanda Brevetto in:	Ns. rif.: 0.283
Argomento: Film di polipropilene rivestiti con copolimeri.		I.I./dl	Eventuale rif. licenziante
Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.			
Titolare Soc. Montecatini - Milano.			
Inventore G. Natta, G. Crespi, A. Monaci			
Titolo "Pellicole e manufatti termosaldabili a base di polimeri cristallini delle alfa-olefine e procedimento per la loro preparazione".			
Data deposito 21/3/1963	N. di dep. provv. 33.101	N. di classifica	
Priorità Brevetto concesso il 24.06.65 con il n. 690.911			
Distinti saluti.			
			
DESTINATARI:		N. resti allegati:	
Spett. Istituto Ricerche			
"Polymer" - Terni		2	
c.p.c. "Polymer" - Sede		2	
Prof. GIULIO NATTA		1	
" " " D O T E C - Sede			
Milano, li 3/4/1963			

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Pellicole e manufatti termosaldabili a base di polimeri ori
stallini delle alfa-olefine e procedimento per la loro prepara-
zione",

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERA-
RIA E CHIMICA - MILANO.

La presente invenzione si riferisce alla preparazione di pel-
licole a base di polimeri cristallini delle alfa-olefine fa-
cilmente termosaldabili ed impiegabili per la fabbricazione
di contenitori, bustine, sacchetti, recipienti e manufatti
in genere destinati all'industria dell'imballaggio.

In precedenti brevetti a nome della richiedente sono stati
descritti metodi per la preparazione di pellicole da polimeri
cristallini delle alfa-olefine, in particolare da polipropi-
lene consistente essenzialmente di macromolecole isotattiche.
E' stata altresì descritta la preparazione, con metodi di-
versi, di pellicole stirate in una o due direzioni.

Per le loro proprietà meccaniche, protettive ed ottiche, i
film da poliolefine cristalline, in particolare da polipro-
pilene, sono materiali per cui il più vasto campo di impiego
prevedibile è quello dell'imballaggio.

Una difficoltà allo sviluppo delle applicazioni in questo
campo è rappresentata dal fatto che, per la trasformazione
del film in imballaggio finito, non può essere utilizzata

la maggior parte delle macchine automatiche o semiautomatiche, in quanto tali macchine non sono in grado di lavorare o trasformare film termoplastici, quali quelli da poliolefine, in particolare da polipropilene. Ciò è conseguenza del fatto che le macchine automatiche o semiautomatiche sono state progettate e costruite tenendo conto delle caratteristiche del materiale finora più diffuso come inballaggio, vale a dire il film di cellophane. La differenza fondamentale tra i film poliolefinici, in particolare di polipropilene, ed i film di cellophane, consiste nel fatto che i film poliolefinici sono materiali termoplastici mentre il cellophane è un materiale insensibile al calore, fino al raggiungimento del suo limite di infiammabilità.

Ciò implica come conseguenza, un diverso comportamento dei due tipi di materiali nei riflessi dei dispositivi automatici di termosaldatura connessi alle normali macchine da inballaggio: mentre infatti il cellophane che normalmente è rivestito con una vernice termoplastica che lo rende termosaldabile, si salda appunto senza difficoltà, i film poliolefinici, ed in specie di polipropilene, fondono nei punti di contatto con gli elementi saldati e tendono ad appiccicarsi a questi ed a lacerarsi, rendendo praticamente impossibile il mantenimento di un ragionevole regime di marcia nella macchina. Uno scopo della presente invenzione è ora un procedimento per rendere termosaldabili i film poliolefinici. Un altro

scopo del trovato è un metodo per rendere gli stessi film lavorabili con le macchine convenzionali, e poco o affatto appiccicosi. Un ulteriore scopo dell'invenzione è costituito da film formati da un supporto poliolefinico e da un rivestimento, che rende i film stessi termosaldabili e lavorabili colle macchine convenzionali, oltre a conferire loro buone caratteristiche di scivolosità e di trasparenza.

Abbiamo ora trovato con sorpresa e forma oggetto della presente invenzione che è possibile ottenere pellicole termosaldabili da film poliolefinici stirati o meno, applicandovi un rivestimento costituito da copolimeri olefinici, più particolarmente da copolimeri dell'etilene con propilene o butene. I Copolimeri olefinici adatti per il rivestimento su film di supporto poliolefinico, devono avere punto di fusione inferiore a 160°C, aderire bene al film, presentare solubilità sufficiente a dare rivestimenti trasparenti, non essere appiccicosi.

Il rivestimento viene applicato su pellicole poliolefiniche di partenza che hanno o meno subito uno stiro in una o due direzioni e che sono state preferibilmente sottomesse a trattamenti chimici o elettrici che ne aumentano la capacità ricettiva verso la sostanza o strato di copertura.

I copolimeri olefinici adatti ad essere impiegati quali agenti di rivestimento possono essere amorfi; è stato però osservato che il rivestimento costituito da copolimeri che han-

no una certa cristallinità, presenta caratteristiche generali migliori.

Il rivestimento può indifferentemente essere applicato su una o su ambedue le facce del film poliolefinico bistrato o meno.

Il rivestimento secondo l'invenzione può essere applicato da soluzioni o dispersioni del copolimero di rivestimento, in acqua o in solventi organici, per spalmatura, immersione e operazioni simili.

Lo spessore del rivestimento può variare da 1 a 20 micron. Il grado di adesione del rivestimento sulla pellicola di supporto viene misurato ponendo un pezzo di nastro cellulosico adesivo a pressione sulla superficie del film rivestito e quindi strappando immediatamente il nastro cellulosico stesso dalla detta superficie; i rivestimenti con eccellente adesione devono rimanere fermamente attaccati alla pellicola di supporto; i rivestimenti con scarsa o cattiva adesione sono invece parzialmente o totalmente asportati dalla pellicola di supporto. Viene altresì misurata con il metodo del "peeling test", valutando, mediante un dinamometro, la resistenza a trazione della saldatura.

I valori di "peeling test" sono considerati buoni se superano i 200 g/2,5 cm. Si deve però rilevare che i valori di resistenza alla saldatura devono essere riferiti al tipo di applicazione a cui è destinato il film rivestito; così, 200 g/2,5 cm si deve ritenere valore ottimo se l'applicazione è, ad e-

sempio, la saldatura di film rivestito destinato a contenere sigarette; ben diverso è invece il caso dell'applicazione del film rivestito al contenimento di riso, zucchero e simili, per i quali sono necessarie resistenze alla saldatura più elevate. I supporti a cui vengono applicati i rivestimenti termosaldabili, secondo la presente invenzione, sono costituiti da film ottenuti da polimeri del propilene e dell'etilene, ai quali possono essere addizionati stabilizzanti, lubrificanti, pigmenti coloranti, agenti ad azione antistatica, cariche e simili. I copolimeri etilene-propilene di rivestimenti possono essere sottoposti o meno a trattamenti che ne migliorano le caratteristiche ai fini dell'impiego come lacca termosaldante. Per esempio possono venir sottoposti ad estrazioni con opportuni solventi che ne eliminino le frazioni più appiccicose o quelle meno solubili.

Nei dettagli della pratica della presente invenzione possono essere portate ampie variazioni e cambiamenti, senza allontanarsi dallo spirito e dagli scopi della invenzione.

Seguono alcuni esempi che illustrano il trovato senza peraltro limitarlo.

ESEMPIO 1

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polipropilene, di una soluzione di copolimero etilene-propilene in un mezzo solvente sostituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 50° con dispositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato essiccato in forno a 75°C.

La laccatura è stata eseguita su una sola faccia.

Il film rivestito Presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 1,5 μ
- adesione (scotch-tape test) : buona
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm</u>
50°	0
120°	120
140°	510

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: buona appiccicosità: assente

Il film di polipropilene impiegato è stato preparato per estrusione di un polimero (avente $[\eta]$ determinata in tetralina a 135°, di 2,1, ceneri = 0,015 %, residuo all'estrazione eptanica = 96 %), e successivo stiro bidirezionale; ha uno spessore di 25 μ . Prima di essere rivestito non è stato sottoposto a pretrattamenti.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene, con catalizzatori costituiti da tricoloruro di titanio ($TiCl_3$) violetto e alluminodietilmonocloruro ($AlEt_2Cl$) a 70°C.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli: 27/73
- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°): 0,91
- cristallinità (misurata ai raggi X) : 5-10 %

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrazione con acetato di etile onde eliminare i bassi pesi molecolari che provocano appiccicosità. Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

ESEMPIO 2

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polipropilene, di una soluzione di copolimero etilene-propilene, in un mezzo solvente costituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 50° con dispositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato essiccato in forno a 75°C.

La laccatura è stata eseguita su una sola faccia.

Il film rivestito presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 1,3 μ
- adesione (scotch-tape test) : buona
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm</u>
50°	0
120°	150
140°	700

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: buona appiccicosità: assente

Il film di polipropilene impiegato è stato preparato per estrusione di un polimero (avente $[\eta]$ determinata in tetralina a 135°, di 2,1, ceneri = 0,015%, residuo all'estrazione eptanica = 96%), e successivo stiro bidirezionale; ha uno spessore di 25 μ . Prima di essere rivestito non è stato sottoposto a trattamento elettronico.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene con catalizzatori costituiti da $TiCl_3$ violetto e $AlEt_2Cl$ a 70°C.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli : 7/93
- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°) : 0,7
- cristallinità (misurata ai raggi X) : 45 %

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrusione con acetato di etile. Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

ESEMPIO 3

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polipropilene, di una soluzione di copolimero etilene-propilene, in un mezzo solvente costituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 55° con di-

spositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato essiccato in forno a 75°C.

Il film rivestito presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 1,0 μ
- adesione (scotch-tape test) : mediocre
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm</u>
50°	0
120°	100
140°	350

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: sufficiente appiccicosità: assente

Il film di polipropilene impiegato è stato preparato per estrusione di un polimero (avente $[\eta]$ determinata in tetralina a 135°, di 2,1, ceneri 0,015 %, residuo all'estrazione eptanica = 96 %), e successivo stiro bidirezionale; ha uno spessore di 25 μ . Prima di essere rivestito non è stato sottoposto a trattamento elettronico.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene, con catalizzatori costituiti da $TiCl_3$ violetto e $AlEt_2Cl$, a 70°C.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli 80/20
- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°) 2,07
- cristallinità (misurata ai raggi X) 40%

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrazione con acetato di etile. Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

A causa del peso molecolare relativamente elevato, la dissoluzione nel solvente si presentava difficoltosa.

ESEMPIO 4

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polipropilene, di una soluzione di copolimero etilene-propilene, in un mezzo solvente costituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 40° con dispositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato essiccato in forno a 75°C.

Il film rivestito presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 1,5 μ
- adesione (scotch-tape test) : mediocre
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm</u>
50°	0
100°	110
140°	300

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: buona appiccicosità: presente

Il film di polipropilene impiegato è stato preparato per estrusione di un polimero (avente $[\eta]$ determinata in tetralina a 135°, di 2,1, ceneri 0,015 %, residuo all'estrazione eptanica = 96%), e successivo stiro bidirezionale; ha uno spessore di 25 μ . Prima di essere rivestito non è stato sottoposto a trattamento elettronico.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene, con catalizzatori a base di vanadio triacetilacetato e alluminodietilmonocloruro.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli ca. 50/50
- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°) 1,5
- cristallinità (misurata ai raggi X) nulla

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrazione con acetato di etile. Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

ESEMPIO 5

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polipropilene di una soluzione di copolimero etilene-propilene in un mezzo solvente costituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 45° con di-

spositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato essiccato in forno a 75°C.

Il film rivestito presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 1,9 μ
- adesione (scotch-tape test) : buona
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm.</u>
50°	0
120°	180
140°	510

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: molto buona appiccicosità: assente

Il film di polipropilene impiegato è stato preparato per estrusione di un polimero (avente $[\eta]$ determinata in tetralina a 135° di 2,1, ceneri 0,015 %, residuo all'estrazione eptanica = 96%), e successivo stiro bidirezionale; ha uno spessore di 25 μ . Prima di essere rivestito non è stato sottoposto a pretrattamenti.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene, con catalizzatore costituito da sodio-ottile e tetracloruro di titanio ($TiCl_4$) a 70°.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli 10/90
- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°) 2,5

- cristallinità (misurata ai raggi X) amorfo

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrazione con acetato di etile. Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

ESEMPIO 6

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polipropilene di una soluzione di copolimero etilene-propilene in un mezzo solvente costituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 55° con dispositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato essiccato in forno a 75°C.

Il film rivestito presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 1,3 μ
- adesione (scotch-tape test) : buona
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm</u>
50°	0
120°	130
140°	500

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: buona appiccicosità: assente

Il film di polipropilene impiegato è stato preparato per e-

strusione di un polimero (avente $[\eta]$ determinata in tetralina a 135° di 2,1, ceneri 0,015%, residuo all'estrazione eptanica = 96%), e successivo stiro bidirezionale; ha uno spessore di 25 μ . Prima di essere rivestito è stato sottoposto a un pretrattamento elettronico.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene, con catalizzatori costituiti da $TiCl_3$ violetto e $AlEt_2Cl$ a 70°C.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli : 27/73
- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°) : 0,91
- cristallinità (misurata ai raggi X) : 5-10 %

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrazione con acetato di etile.

Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

ESEMPIO 7

Viene preparato un film rivestito, termosaldabile, adatto per la preparazione di imballaggi, mediante spalmatura, su film di polietilene di una soluzione di un copolimero etilene-propilene in un mezzo solvente costituito da esano.

La laccatura è stata effettuata a temperatura di 50° con dispositivo Kampf tipo Labmaster; il film laccato è stato es-

siccatato in forno a 75°C.

La laccatura è stata eseguita su una sola faccia.

Il film rivestito presenta le seguenti caratteristiche:

- spessore della laccatura : 2 μ
- adesione (scotch-tape test) : buona
- resistenza della saldatura (peeling test):

<u>t° di saldatura</u>	<u>res. in g/2,5 cm</u>
50°	0
100°	80
120°	320

- caratteristiche generali del film laccato:

trasparenza: discreta (diminuzione dovuta al film)

appiccicosità: assente

Il film di polietilene impiegato è stato ottenuto per estrusione di un polimero (prodotto con polimerizzazione radicalica), avente peso molecolare medio 30.000 (determinato secondo Harris - Journal of Pol. Sci. - 1952, pag. 353) e avente una cristallinità ai raggi X di circa 65%. Prima di essere rivestito non è stato sottoposto a pretrattamenti.

Il copolimero etilene-propilene, impiegato per il rivestimento è stato ottenuto per polimerizzazione di etilene e propilene, con catalizzatore costituito da $TiCl_3$ violetto e $AlEt_2Cl$ a 70°C.

Presenta le seguenti caratteristiche:

- composizione etilene-propilene in moli : 27/73

- $[\eta]$ (misurata in tetralina a 135°) : 0,91

- cristallinità (misurata ai raggi X) : 5-10 %

Prima dell'impiego come agente di rivestimento, il copolimero è stato sottoposto ad estrazione con acetato di etile. Dopo dissoluzione nel solvente di laccatura, si è proceduto ad una filtrazione per la separazione di eventuali residui insolubili.

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Pellicole termosaldabili, caratterizzate da un supporto a base di polimero olefinico e da un rivestimento, sovrapposto sul supporto, costituito da un copolimero olefinico.
- 2) Pellicole secondo la rivendicazione 1, in cui il supporto è a base di polietilene.
- 3) Pellicole secondo la rivendicazione 1, in cui il supporto è a base di polipropilene consistente essenzialmente di macromolecole isotattiche.
- 4) Pellicole secondo le rivendicazioni da 1 a 3, in cui il supporto è un film stirato in una o più direzioni.
- 5) Pellicole secondo le rivendicazioni 1-4, in cui il rivestimento è costituito da un copolimero dell'etilene.
- 6) Pellicole secondo la rivendicazione 5, in cui il rivestimento è costituito da un copolimero etilene-propilene.
- 7) Pellicole secondo la rivendicazione 5, in cui il rivestimento è costituito da un copolimero etilene-butene.
- 8) Pellicole secondo la rivendicazione 5, in cui il rivesti-

mento è costituito da un copolimero contenente dal 5 al 95% in moli di etilene.

9) Pellicole termosaldabili per imballaggio costituite da un film di supporto in polipropilene consistente essenzialmente di macromolecole isotattiche, e da un rivestimento applicato su detto film di supporto^o/costituito da copolimero etilene-propilene, la resistenza della saldatura effettuata a 140°C di detto film essendo uguale almeno a 200 g/inch.

10) Articoli da imballaggio ottenuti dalle pellicole secondo le rivendicazioni precedenti.

11) Procedimento per la preparazione di pellicole secondo le rivendicazioni da 1 a 9, caratterizzato dal fatto che si estrude in forma di film una poliolefina eventualmente in miscela con stabilizzanti, lubrificanti, pigmenti, cariche e/o agenti antistatici, si stira il film estruso almeno in una direzione, lo si sottomette eventualmente ad un pretrattamento per aumentare la sua adesione, e lo si riveste almeno su una sua faccia con un copolimero olefinico.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la poliolefina è polietilene.

13) Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la poliolefina è polipropilene consistente essenzialmente di macromolecole isotattiche.

14) Procedimento secondo le rivendicazioni 11-13, in cui i film di supporto vengono sottoposti a pretrattamenti chimici,

elettrici o termici (alla fiamma) per aumentarne l'adesività.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 11-14, in cui al film di supporto vengono applicati rivestimenti costituiti da copolimeri etilene-propilene o etilene-butene.

16) Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 15, in cui il rivestimento di copolimero viene applicato per spalmatura, laminazione, extrusion coating, o immersione.

17) Pellicole secondo quanto descritto ed esemplificato.

18) Procedimento secondo quanto descritto ed esemplificato.

Milano,

I.I./mf