

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 851 232**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **03 01895**

⑤1 Int Cl⁷ : B 65 D 77/20, B 65 D 41/44, 65/40, B 32 B 27/32, 31/
30, B 29 C 47/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.02.03.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.08.04 Bulletin 04/34.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE
EUROPE Société par actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ANDRE JEAN MARC et BARRANX
PATRICK.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : PECHINEY.

⑤4 MATÉRIAU D'OPERCULAGE ET OPERCULES PREDECOURTES A BASE DE POLYOLEFINE.

⑤7 Le matériau d'operculage ou opercule, destiné à
l'operculage de récipients ou pots en polyoléfine, typique-
ment en PP, forme un matériau multicouche d'épaisseur E
comprise entre 30µm et 140 µm, est destiné à obturer par
thermoscellage un récipient ou pot typiquement à base de
PP, et est caractérisé en qu'il comprend:

a) une couche externe CE en polyoléfine, d'épaisseur
Ee allant de 0,9.E à 0,6.E,

b) une couche de scellage CS, d'épaisseur Es allant de
0,1.E à 0,4.E, ladite couche de scellage comprenant au
moins 35 % en poids d'un composé élastomère à base de
polyoléfine CEP de module inférieur à 300 MPa, et au plus
65 % en poids de polyéthylène,

et est en outre caractérisé en ce que lesdites couches
externe et de scellage sont des couches des couches co-
extrudées, de manière à ce que ledit matériau multicouche
soit un matériau co-extrudé.

FR 2 851 232 - A1



MATERIAU D'OPERCULAGE ET OPERCULES PREDECOUPEES A BASE DE POLYOLEFINE

5 DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine des opercules destinés à obturer, par thermoscellage, des récipients ou des pots en matière thermoplastique, typiquement en PP, ces opercules étant ensuite pelables de manière à pouvoir ouvrir ledit récipient ou pot en séparant
10 l'opercule par simple traction manuelle sur un bord dudit opercule.

L'invention concerne plus particulièrement des opercules multicouches ne comprenant pas de feuille d'aluminium.

Ces opercules sont typiquement utilisés pour le conditionnement de produits laitiers frais, tels que par exemple des yogourts.

15

ETAT DE LA TECHNIQUE

20 On connaît déjà de nombreux opercules multicouches pelables exempts de feuille d'aluminium.

Ces opercules comprennent au moins une couche dite de structure S assurant la tenue mécanique de l'opercule et une couche de thermoscellage T adaptée au matériau formant ledit récipient ou ledit pot, de manière à former le matériau représenté de manière
25 symbolique par S / T, la couche extérieure étant le plus à gauche et la couche de scellage à droite.

Mais généralement une couche intermédiaire I de liaison vient lier les couches externes S et T de manière à assurer la cohésion du matériau multicouche représenté par S / I / T.

30 L'opercule peut en outre comprendre une couche extérieure protectrice P apte à résister thermiquement au thermoscellage, la structure type du matériau étant alors P / S / I / T

ou éventuellement P / I / S / T, ou encore P / I / S / I' / T, I et I' étant deux couches de liaison.

Ainsi, on connaît, par le document EP 0 475 887-B1, des opercules du type :

PBT (8-40 μ m) / SBS (20/250 μ m) / PBT (8-40 μ m) / SBS (5-30 μ m),

- 5 où PBT désigne un polybutylène-téréphtalate et SBS un copolymère de styrène et butadiène.

De même, on connaît, par le document EP 0524 488-A1, des opercules du type :

PBT / SBS+Polymère incompatible / SBS + PS ou HIPS / Couche de scellage T,

où PS et HIPS désignent du polystyrène et du polystyrène choc.

- 10 De même, on connaît, par le document EP 0 258 527-B1, des opercules du type :
PET ou PA / PE + élastomère thermoplastique.

De même, on connaît, par le document EP 0 669 206-A1, des opercules du type :

PET ou PA / papier ou PP ou PE ou PA / PET ou PE / Couche de scellage T.

De même, on connaît, par le document EP 0 795 491-A2, des opercules du type :

- 15 Couche de silicone / PP / Couche de scellage T.

De même, on connaît, par le document DE 43 20 796-A1, un matériau thermoscellable et co-extrudé à trois couches du type : PS / PET / SBS + copolymère vinyltoluène-styrène, ou à quatre couches du type : PET / PS / PET / SBS + copolymère vinyltoluène-styrène.

20

PROBLEMES POSES

- 25 Dans le domaine des opercules ou les matériaux d'opercelage multicouches, des recherches sont effectuées en permanence, pour apporter simultanément les améliorations suivantes qui visent prioritairement :

- à réduire le prix de revient des opercules, que ce soit par le choix des matières premières et/ou par le procédé de fabrication, typiquement en fabriquant ledit matériau par co-extrusion,
- 30 - et à obtenir un opercule en un seul type de matériau, typiquement d'une même famille chimique de matériau, et donc facile à recycler.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 5 Selon l'invention, le matériau d'operculation ou opercule, destiné à l'operculation de récipients ou pots en polyoléfine, typiquement en PP, forme un matériau multicouche d'épaisseur E comprise entre 30 μ m et 140 μ m, et destiné à obturer par thermoscellage un récipient ou pot typiquement à base de PP, et est caractérisé en qu'il comprend :
- a) une couche externe CE en polyoléfine, d'épaisseur Ee allant de 0,9.E à 0,6.E,
 - 10 b) une couche de scellage CS, d'épaisseur Es allant de 0,1.E à 0,4.E, ladite couche de scellage comprenant au moins 45% en poids d'un composé élastomère à base de polyoléfine, ou CEP en abrégé, de module inférieur à 300 MPa,
- et est en outre caractérisé en ce que lesdites couches externe CE et de scellage CS sont des couches des couches co-extrudées, de manière à ce que ledit matériau multicouche
15 soit un matériau co-extrudé.

Le matériau d'operculation selon l'invention résout les problèmes posés. En effet, comme illustré dans les exemples de réalisation, la demanderesse a trouvé :

- d'une part, qu'il était possible de former un matériau d'operculation entièrement à base
20 de matière polyoléfinique,
- d'autre part, qu'il était possible de former un matériau d'operculation multicouche dépourvu d'adhésif entre les couches dudit matériau multicouche,
- enfin, que ledit matériau multicouche pouvait être un matériau co-extrudé.

Ainsi, le matériau d'operculation selon l'invention est simultanément très économique et
25 facile à recycler.

Par composé élastomère à base de polyoléfine (CEP en abrégé), on entend différents types de produits qui comprennent au moins 50% en poids de polyoléfine, et qui se distinguent de polyoléfines standard en particulier par leur faible module inférieur à 300
30 MPa, et de préférence inférieur à 100 MPa. Ce sont par exemple les produits suivants :

- les polyisobutylènes, et copolymères polyoléfiniques de l'isobutylène, y compris les caoutchoucs dits "butyl", halogénés ou non,
- les copolymères éthylène-propylène à propriétés élastomériques (EPR),
- les terpolymères éthylène-propylène-diène,
- 5 - les copolymères à base d'éthylène et/ou de propylène et d'un monomère éthylénique ou diénique ayant de 6 à 16 atomes de carbone.

Comme composé élastomère à base polyoléfine CEP, on peut aussi utiliser des mélanges ou des systèmes hétérophasiques, par exemple un copolymère statistique
10 éthylène-propylène hétérophasique modifié par un élastomère, comme illustré dans les exemples.

Selon l'invention, ladite composé élastomère à base de polyoléfine CEP peut être un polymère, copolymère ou mélange de polymères ou de copolymères dans lequel la part pondérale d'oléfine dans le CEP - typiquement d'éthylène, propylène, isobutylène - est
15 d'au moins 50 %, de manière à permettre un recyclage dudit matériau d'opercule dans une matière polyoléfinique, mais la part pondérale d'oléfine du CEP peut, de préférence, dépasser 80%, voire atteindre 100%.

20 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, ledit matériau peut comprendre une couche centrale CC en polyoléfine, éventuellement chargée en pigment, et dans ce cas, typiquement chargée en pigment minéral blanc, ladite couche centrale d'épaisseur E_c telle que $E_e + E_c$ aille de
25 $0,95.E$ à $0,6.E$ étant intercalée entre ladite couche externe CE et ladite couche de scellage CS, de manière à former une structure multicouche représentée symboliquement par CE / CC / CS.

En effet, il peut être avantageux d'avoir une couche centrale CC et une couche extérieure CE toutes deux en matériau polyoléfinique, mais cependant typiquement distinctes, la
30 couche centrale CC comprenant plus de 70% en poids de PP de manière à former la couche de structure dudit matériau multicouche, la couche externe CE comprenant un

mélange de PP et de PE, de manière à former une couche facilement imprimable comprenant typiquement moins de 60% en poids de PP.

Ladite polyoléfine desdites couches externe CE ou centrale CC est choisie parmi le PP
5 homopolymère ou copolymère ou le PE de densité supérieure à 0,930, typiquement le HDPE, ou un mélange de PP et de PE, ou un copolymère de PP et de PE.

Selon une modalité de l'invention, ladite couche centrale peut comprendre comme pigment blanc typiquement de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, à une teneur
10 pondérale allant de 0,5 % à 25%.

Cependant, ladite couche externe peut contenir un pigment minéral typiquement blanc à une teneur pondérale allant de 0,5 à 5%.

En outre, ladite couche externe peut contenir une charge minérale micronisée, telle que
15 du talc, à une teneur pondérale allant de 2% à 12% en poids et de typiquement de 5 à 10%.

Par ailleurs, et si besoin est, au moins une des couches dudit matériau multicouche peut comprendre un matériau barrière ou encore une charge minérale nanoparticulaire à base
20 d'argile exfolié.

Les charges minérales, notamment les charges minérales micronisées peuvent en effet présenter plusieurs avantages. Elles peuvent d'une part former un matériau de renfort de la matrice thermoplastique polyoléfinique, de manière à augmenter ses caractéristiques
25 mécaniques. Elles peuvent aussi réduire le "curl" ou tuilage des opercules formés à partir dudit matériau d'operculage. Elles peuvent en outre conduire à un état de surface favorable notamment au dépilage, notamment dans le cas d'opercules prédécoupés formés à partir dudit matériau d'operculage. Elles peuvent enfin présenter des propriétés particulières, notamment des propriétés de barrière.

Selon l'invention, ladite couche centrale peut avoir une épaisseur E_c allant de $0,2.(E_e+E_c)$ à $0,9.(E_e+E_c)$, et de préférence supérieure à $0,6.(E_e+E_c)$ de manière à ce que ladite épaisseur E_c soit typiquement au moins égale à $0,5.E_e$, et qu'ainsi ladite couche centrale forme à la fois par sa proportion importante de PP, et par son épaisseur
5 la couche de structure dudit matériau d'operculage.

Il est avantageux que ladite couche centrale comprenne - ou soit formée par - un matériau plastique de recyclage extrudable.

Selon l'invention, et en particulier lorsque ledit composé élastomère à base de polyoléfine CEP est un copolymère d'éthylène et de propylène modifié par un élastomère, ladite couche de scellage CS peut comprendre au moins 45 % en poids dudit composé élastomère à base de polyoléfine CEP, et au plus 55 % en poids de polyéthylène, et de préférence de 50 à 65 % en poids de composé élastomère à base polyoléfine CEP et de 30 à 40 % en poids de polyéthylène, ledit polyéthylène étant
15 typiquement un PE radicalaire ou un PEHD.

La teneur en polyéthylène permet notamment de moduler la force de pelage dudit matériau d'operculage sur des récipients ou pots en PP.

Typiquement, une impression peut recouvrir en totalité ou en partie ladite couche externe. En effet, ledit matériau d'operculage est généralement imprimé sur sa face
20 externe.

Dans ce cas, une couche de vernis de protection peut recouvrir ladite impression et/ou ladite couche externe.

Ladite couche de vernis de protection peut comprendre une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à augmenter la résistance thermique dudit matériau, et éventuellement à réduire l'endommagement de ladite impression durant ledit thermoscellage.
25

Selon l'invention, ladite couche de scellage peut comprendre une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à contrôler le coefficient de glissement desdits opercules, leur force de pelage après thermoscellage, et éventuellement leur dépilage.
30

Ladite charge dispersée peut être une charge minérale choisie parmi les charges suivantes : silice, talc, argile exfolié sous forme de nanoparticules. ladite couche de scellage

Ladite charge dispersée dans la couche de scellage peut être à une teneur pondérale allant de 2 à 10%, et typiquement de 4% à 8%.

Typiquement, ladite charge peut être du talc.

Cependant, ladite couche de scellage peut comprendre en outre un agent de glissement typiquement choisi parmi : l'érucamide, l'oléamide, un PEHD, un copolymère polyéther bloc amide ou un polymère fluoré, à une teneur pondérale allant de 0,1 à 5 % en poids.

10

Avantageusement, ladite épaisseur E dudit matériau multicouche peut aller de 60 μm à 120 μm .

En ce qui concerne ledit composé élastomère à base polyoléfine CEP, il est de bas module, ledit module dudit composé élastomère à base de polyoléfine CEP étant un module de flexion ou un module de traction. De préférence ledit module est inférieur à 100 MPa et peut aller typiquement de 20 à 80 MPa.

La demanderesse a observé qu'il suffisait de sélectionner parmi tous les matériaux polyoléfiniques ou majoritairement à base de polyoléfine, ceux qui présentent un bas module pour obtenir ledit composé élastomère à base polyoléfine CEP selon l'invention.

Typiquement, ledit composé élastomère à base de polyoléfine CEP peut être un copolymère statistique de PP et de PE hétérophasique, comprenant un élastomère comme phase dispersée, ledit élastomère étant typiquement un EPR (ethylene propylene rubber), ou éventuellement un autre élastomère à base de polyoléfine. En effet, comme illustré dans les exemples de réalisation, on obtient ainsi un matériau d'opercule très performant.

Comme déjà mentionné, ledit matériau multicouche est un matériau co-extrudé, qui peut être obtenu soit à l'aide d'une filière annulaire par co-extrusion dite "bulle", soit à l'aide d'une filière plate par co-extrusion dite "cast".

30

Un autre objet de l'invention est constitué par des opercules prédécoupés formés à partir du matériau d'operculage selon l'invention.

En effet, ledit matériau d'operculage peut être utilisé soit directement en bande, soit sous forme d'opercules prédécoupés en piles, et cela, en fonction des dispositifs de conditionnements, typiquement des produits frais tels que des pots de yaourt ou de produits laitiers frais.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'un matériau d'operculage selon l'invention.

10 Dans ce procédé, on peut extruder typiquement en bulle ledit matériau multicouche, ledit matériau multicouche comprenant trois couches, la couche externe CE étant à base de polyoléfine, la couche centrale CC étant à base de polyoléfine, la couche de scellage CS dudit matériau multicouche comprenant au moins 35 % en poids dudit composé élastomère à base de polyoléfine CEP et de module inférieur à 300 MPa, et au plus 65 %
15 en poids de polyéthylène.

Typiquement, ladite couche centrale peut comprendre au moins 70% de PP et une couche externe comprenant de 50 à 65% de PP et de 15 à 35% de PEHD, de manière à faciliter l'impression de ladite couche externe, l'épaisseur Ec de ladite couche centrale étant de 1,5 à 2,5 fois plus grande, et typiquement deux fois plus grande, que l'épaisseur
20 Ee de ladite couche externe.

Ladite couche de scellage CS peut présenter une épaisseur Es allant typiquement de 0,05.E à 0,40.E, et allant de préférence de 0,1.E à 0,35.E.

25 EXEMPLES DE REALISATION

A) Fabrication du matériau d'operculage :

Trois essais ont été réalisés par co-extrusion en bulle d'un matériau à 3 couches CE/CC/CS sur co-extrudeuse industrielle avec filière de sortie de 300 mm de diamètre.

Le tableau qui suit résume l'épaisseur et la composition de chaque couche pour chaque essai 1 à 3 :

- essai 1 : film blanc de 790 mm de laize et de 110 μm d'épaisseur,
- essai 2 : film blanc de 790 mm de laize et de 100 μm d'épaisseur,
- 5 - essai 3 : film blanc de 790 mm de laize et de 110 μm d'épaisseur.

Essai	CE	Ee μm	CC	Ec μm	CS	Es μm
1	- PP : 59% (a) - PE : 25% (b) - PP+ : 5% (c) - PE+ : 10% (d) - Ad. E : 1% (e)	27,5	- PP : 76% (a) - PP+ : 13% (c) - PE+ : 10% (d) - Ad. E : 1% (e)	55	- CEP : 57% (f) - PE : 34% (g) - PE+ : 5% (d) - Ad. H: 3% (h) - Ad. E : 1% (e)	27,5
2	- PP : 59% (a) - PE : 25% (b) - PP+ : 5% (c) - PE+ : 10% (d) - Ad. E : 1% (e)	25	- PP : 76% (a) - PP+ : 13% (c) - PE+ : 10% (d) - Ad. E : 1% (e)	50	- CEP : 57% (f) - PE : 34% (i) - PE+ : 5% (d) - Ad.H: 3,5% (h) - Ad.E: 0,5% (e)	25
3	- PP : 59% (a) - PE : 25% (b) - PP+ : 5% (c) - PE+ : 10% (d) - Ad. E : 1% (e)	27,5	- PP : 76% (a) - PP+ : 13% (c) - PE+ : 10% (d) - Ad. E : 1% (e)	55	- CEP : 57% (j) - PE : 34% (g) - PE+ : 5% (d) - Ad. H:3,5% (h) - Ad. E: 0,5% (e)	27,5

(a) : PP homopolymère

(b) : PEHD de densité égale à 0,9255

10 (c) : compound de PP et de TiO_2 à 50 % en poids de TiO_2

(d) : compound de LDPE et de talc à 65 % en poids de talc

(e) : additif E comprenant un fluoropolymère

(f) : Adflex Q 100F de la Société Basell de 80 MPa de module de flexion

(g) : PEHD de densité égale à 0,962 et MI de 8

(h) : compound de PP à 6% d'agent glissant (érucamide)

(i) : PE radicalaire de densité égale à 0,923 et MI de 0,3

(j) : Hifax 7334XEP de la Société Basell de 20 MPa de module de flexion.

5 **B) Résultats obtenus :**

Dans ce qui suit, les résultats indiqués en **caractère gras** sont considérés comme des résultats positifs.

10 **B1 : Essais de pelabilité des opercules sur pots en PP après thermoscellage type BHS**
avec mors plat (largeur : 3 mm) pendant 1s sous une pression de 0,4 bar, en fonction de la température de scellage T (°C).

L'examen a porté sur trois critères :

- a) le scellage, qui a été noté "0", "1" ou "2" selon qu'il y a respectivement, une absence de scellage, un scellage insuffisant, ou un scellage satisfaisant,
- 15 b) la pelabilité, qui a été notée "-" lorsque la pelabilité s'effectue en dents de scie ou par saccades, et "+" lorsqu'elle est douce et régulière,
- c) la présence éventuelle d'un écran protecteur entre le mors chauffant et l'opercule, notée "oui" ou "non" selon qu'un écran était nécessaire ou non.

Essais	Température de scellage				
	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C
1					
a)	0	1	1	2	2
b)		+	+	+	+
c)		non	non	non	non
2					
a)	0	1	2	2	2
b)		-	-	+	+
c)		non	non	oui	oui
3					
a)	0	1	1	2	2

b)		+	+	+	+
c)		non	non	non	oui

B2 : Mesure d'adhérence d'opercules imprimés scellés sur pots PP dans les conditions de B1, en fonction de la température de scellage.

- 5 Les valeurs sont exprimées en gramme-force (1000 grammes-force = 9,81 N).

Pour chaque essai et pour chaque température, l'adhérence a été mesurée à trois moments - notés "pop", "tour" et "fin", pour indiquer successivement la force exercée sur l'opercule en début d'ouverture, ensuite durant le délaminage de l'opercule, et en fin d'ouverture.

Essais	Température de scellage				
	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C
1	Non	Trop faible			
pop	mesurable		407	643	1158
tour			17	45	165
fin			153	424	861
2	Non	Trop faible			
pop	mesurable		509	959	1528
tour			36	88	258
fin			425	676	1305
3	Non	Trop faible			
pop	mesurable		274	785	775
tour			14	38	115
fin			159	354	675

10

B3 : Tenue à la pression à sec de pots PP scellés par les opercules comme indiqué en B1.

Les résultats indiquent en fonction de la température de scellage la pression en bar à laquelle il n'y a plus d'étanchéité. Les mesures ont été réalisées avec des opercules imprimés et avec des opercules non imprimés.

Essai	Température de scellage			
	130° C	140° C	150° C	160° C
1				
non imprimé	0,19	0,25	0,46	0,65
imprimé	0,25	0,41	0,51	0,55
2				
non imprimé	0,34	0,45	0,49	0,60
imprimé	0,34	0,44	0,58	0,64
3				
non imprimé	0,27	0,45	0,48	0,41
imprimé	0,16	0,35	0,45	0,54

- 5 B4 : Tenue à la pression après 72h au froid de pots PP scellés par les opercules comme indiqué en B1.

Les résultats indiquent en fonction de la température de scellage la pression en bar à laquelle il n'y a plus d'étanchéité. Les mesures ont été réalisées avec des opercules imprimés.

Essai	Température de scellage			
	130° C	140° C	150° C	160° C
1	0,25	0,44	0,53	0,70
2	0,26	0,49	0,66	0,79
3	0,26	0,39	0,51	0,69

10

B5 : Mesure du "curl" ou tuilage des opercules prédécoupés

Test de mesure du "curl" :

- 15 On place un masque de découpe dans lequel un carré de 10 cm x 10 cm a été découpé, sur l'échantillon à tester, le masque étant orienté de façon à ce que deux côtés du carré soient parallèles au sens machine de l'échantillon, les deux autres étant parallèles au sens travers de l'échantillon.

On découpe en croix, le long des diagonales du carré, l'échantillon, de manière à former 4 pointes, deux orientées dans le sens machine, et deux orientées dans le sens travers.

On mesure d'une part la distance D (cm) entre les pointes en regard, et d'autre part les hauteurs H-H' (cm) des pointes en regard par rapport au plan horizontal de référence.

- 5 Les mesures ont été effectuées sur le film co-extrudé des essais 2 et 3, avant et après impression.

Essai	Sens Travers		Sens Marche	
	D (cm)	H-H' (cm)	D (cm)	H-H' (cm)
2				
avant impression	0	0-0	1,0	1,4-1,2
après impression	0,3	0,5-0,5	0,9	1,2-1,4
3				
avant impression	0	0-0	0,18	0,68-0,60
après impression	0	0-0	0,15	0,60-0,55

C) Conclusions :

- 10 Les résultats précédents démontrent la possibilité d'obtenir un matériau d'opercule ainsi que des opercules prédécoupés correspondants satisfaisant l'ensemble des exigences rencontrées habituellement dans l'opercule des pots ou récipients en PP.

15 AVANTAGES DE L'INVENTION

Il est important de noter que les matériaux d'opercule fabriqués selon l'invention typiquement par co-extrusion en bulle permettent d'obtenir :

- 20 - une mise en œuvre aisée avec une séparation des deux films en contact formant la bulle, en sortie d'extrudeuse,
- une productivité élevée, et typiquement au moins égale à 185 kg/h pour une machine de coextrusion avec filière de sortie de 300 mm de diamètre,
- un matériau d'opercule en bobine qui ne présente pas de collage entre les spires,

- un matériau d'opercelage typiquement plan, même après découpage en opercules, de manière à former des opercules prédécoupés exempts de tuilage ou "curling", comme démontré ci-après en B5.

- 5 Ces matériaux destinés typiquement à l'opercelage de pots en PP sont donc très économiques par rapport aux opercules de l'état de la technique, qui font appel soit à des matériaux autres que des couches à base de polyoléfine (couches de papier, feuille aluminium, PET, PA, etc....), soit à des techniques de lamination ou de complexage qui utilisent notamment des couches d'adhésif pour solidariser les couches de matériaux
- 10 différents entre elles.

En outre, compte tenu de sa composition, le matériau d'opercelage selon l'invention forme un matériau recyclable, qui peut être recyclé typiquement dans un matériau polyoléfinique ou éventuellement dans une couche centrale de tout matériau

15 multicouche polyoléfinique.

REVENDICATIONS

1. Matériau d'opercule ou opercule, destiné à l'opercule de récipients ou pots en polyoléfine, typiquement en PP, formant un matériau multicouche d'épaisseur E comprise entre $30\mu\text{m}$ et $140\mu\text{m}$, et destiné à obturer par thermoscellage un récipient ou pot typiquement à base de PP, caractérisé en qu'il comprend :
- 5
- a) une couche externe CE en polyoléfine, d'épaisseur E_e allant de $0,9.E$ à $0,6.E$,
 - b) une couche de scellage CS, d'épaisseur E_s allant de $0,1.E$ à $0,4.E$, ladite couche de scellage comprenant au moins 35 % en poids d'un composé élastomère à base de polyoléfine CEP de module inférieur à 300 MPa, et au plus 65 % en poids de polyéthylène,
- 10
- et en outre caractérisé en ce que lesdites couches externe et de scellage sont des couches co-extrudées, de manière à ce que ledit matériau multicouche soit un matériau co-extrudé.
- 15
2. Matériau selon la revendication 1 comprenant une couche centrale CC en polyoléfine, éventuellement chargée en pigment, et dans ce cas, typiquement chargée en pigment minéral blanc, ladite couche centrale d'épaisseur E_c telle que $E_e + E_c$ aille de $0,95.E$ à $0,6.E$ étant intercalée entre ladite couche externe CE et ladite couche de scellage CS, de manière à former une structure multicouche représentée symboliquement par CE / CC / CS.
- 20
3. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel ladite polyoléfine desdites couches externe CE ou centrale CC est choisie parmi le PP homopolymère ou copolymère ou le PE de densité supérieure à 0,930, typiquement le HDPE, ou un mélange ou un copolymère de PP et de PE.
- 25
4. Matériau selon une quelconque des revendications 2 à 3 dans lequel ladite couche centrale CC comprend comme pigment blanc typiquement de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, à une teneur pondérale allant de 0,5 % à 25%.
- 30

5. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ladite couche externe CE contient un pigment minéral typiquement blanc à une teneur pondérale allant de 0,5 à 5%.
- 5 6. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel ladite couche externe CE contient une charge minérale micronisée, telle que du talc, à une teneur pondérale allant de 2% à 12% en poids et de typiquement de 5 à 10%.
7. Matériau selon une quelconque des revendications 2 à 6 dans lequel ladite couche
10 centrale CC a une épaisseur E_c allant de $0,2.(E_e+E_c)$ à $0,9.(E_e+E_c)$.
8. Matériau selon la revendication 7 dans laquelle ladite couche centrale CC comprend - ou est formée par - un matériau plastique de recyclage extrudable.
- 15 9. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel ladite couche de scellage CS comprend au moins 45 % en poids dudit composé élastomère à base de polyoléfine CEP, et au plus 55 % en poids de polyéthylène, et de préférence de 50 à 65 % en poids dudit composé élastomère à base de polyoléfine CEP et de 30 à 40 % en poids de polyéthylène, ledit polyéthylène étant typiquement un PE radicalaire ou un
20 PEHD.
10. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel une impression recouvre en totalité ou en partie ladite couche externe.
- 25 11. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel une couche de vernis de protection recouvre ladite impression et/ou ladite couche externe.
12. Matériau selon la revendication 11 dans lequel ladite couche de vernis de protection comprend une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à augmenter la
30 résistance thermique dudit matériau, et éventuellement à réduire l'endommagement de ladite impression durant ledit thermoscellage.

13. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel ladite couche de scellage CS comprend une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à contrôler le coefficient de glissement desdits opercules, leur force de pelage après thermoscellage, et éventuellement leur défilage.
14. Matériau selon la revendication 13 dans lequel ladite charge dispersée est une charge minérale choisie parmi les charges suivantes : silice, talc, argile exfoliée sous forme de nanoparticules.
15. Matériau selon la revendication 14 dans lequel ladite charge dispersée dans la couche de scellage est à une teneur pondérale allant de 2 à 10%, et typiquement de 4% à 8%.
16. Matériau selon la revendication 15 dans lequel ladite charge est du talc.
17. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel ladite couche de scellage CS comprend en outre un agent de glissement typiquement choisi parmi : l'érucamide, l'oléamide, un PEHD, un copolymère polyéther bloc amide ou un polymère fluoré, à une teneur pondérale allant de 0,1 à 5 % en poids.
18. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel ladite épaisseur E va de 60 μm à 120 μm .
19. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 18 dans lequel ledit module va typiquement de 20 à 80 MPa.
20. Matériau selon une quelconque des revendications 9 à 19 dans lequel ledit composé élastomère à base de polyoléfine CEP est typiquement un copolymère statistique de PP et de PE hétérophasique, comprenant un élastomère comme phase dispersée, ledit élastomère étant typiquement un EPR.

21. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 20 dans lequel ledit matériau multicouche est un matériau co-extrudé, soit à l'aide d'une filière annulaire par co-extrusion dite "bulle", soit à l'aide d'une filière plate par co-extrusion dite "cast".

5

22. Opercules prédécoupés formés à partir du matériau d'opercule selon une quelconque des revendications 1 à 21.

23. Procédé de fabrication d'un matériau d'opercule selon une quelconque des revendications 1 à 21 dans lequel on extrude typiquement en bulle ledit matériau multicouche, ledit matériau multicouche comprenant trois couches, la couche externe CE étant à base de polyoléfine, la couche centrale CC étant à base de polyoléfine, la couche de scellage CS dudit matériau multicouche comprenant au moins 35 % en poids dudit composé élastomère à base de polyoléfine CEP et de module inférieur à 300 MPa, et au plus 65 % en poids de polyéthylène.

10
15

24. Procédé selon la revendication 23 dans lequel ladite couche centrale CC comprend au moins 70% de PP et une couche externe CE comprenant de 50 à 65% de PP et de 15 à 35% de PEHD , de manière à faciliter l'impression de ladite couche externe CE, l'épaisseur E_c de ladite couche centrale étant de 1,5 à 2,5 fois plus grande, et typiquement deux fois plus grande, que l'épaisseur E_e de ladite couche externe CE.

20

25. Procédé selon une quelconque des revendications 23 à 24 dans lequel ladite couche de scellage CS présente une épaisseur E_s allant typiquement de $0,05.E$ à $0,40.E$, et allant de préférence de $0,1.E$ à $0,35.E$.

25



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 630681
FR 0301895

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 716 698 A (WILHELM ADOLF ET AL) 10 février 1998 (1998-02-10) * colonne 1, ligne 51-57 * * colonne 3, ligne 6 - colonne 4, ligne 18 * * colonne 5, ligne 18 - colonne 7, ligne 58 * * colonne 9, ligne 46-67 * * colonne 11, ligne 10 - colonne 12, ligne 29 *	1-7,9, 13-18, 20,21	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</p> <p>B32B C08L C08J B29C C08K</p>
A	US 5 997 968 A (HOEPPENSTEIN LOTHAR ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) * colonne 1, ligne 43-50 * * colonne 3, ligne 33 - colonne 5, ligne 25 * * colonne 6, ligne 28 - colonne 7, ligne 45 * * colonne 9, ligne 63 - colonne 10, ligne 45 * * colonne 12, ligne 39-59 * * exemple 1 *	1-7,9, 13-18, 20,21	
A	DE 44 10 235 A (GIZEH WERK GMBH) 28 septembre 1995 (1995-09-28) * colonne 2, ligne 7 - colonne 3, ligne 18 * * colonne 3, ligne 62 - colonne 5, ligne 13 * * colonne 6, ligne 17-37 *	2,3,5-9, 18,21,22	
A	EP 1 258 348 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 20 novembre 2002 (2002-11-20) * page 2, ligne 35 - page 5, ligne 18 * -/--	2,3, 21-25	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 octobre 2003		Lindner, T	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 630681
FR 0301895

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 4 643 926 A (MUELLER WALTER B) 17 février 1987 (1987-02-17) * colonne 1, ligne 62 - colonne 2, ligne 2 * * colonne 2, ligne 52 - colonne 3, ligne 5 * * colonne 3, ligne 53 - colonne 4, ligne 39; figure 1 * * colonne 8, ligne 1-12; tableau 5 *	1,2,9, 20,21	
A	US 5 314 749 A (SHAH GAUTAM P) 24 mai 1994 (1994-05-24) * colonne 1, ligne 22-55 * * colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 58 *	2,3,9,21	
A	EP 0 700 777 A (GRACE W R & CO) 13 mars 1996 (1996-03-13) * page 3, ligne 24-39 * * page 5, ligne 15-30 * * exemples 1,3 *	1-3,21, 23-25	
A	EP 0 763 422 A (GRACE W R & CO) 19 mars 1997 (1997-03-19) * page 3, ligne 31-42 *	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 octobre 2003		Lindner, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0301895 FA 630681**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-10-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5716698	A	10-02-1998	CA 2153752 A1	14-01-1996
			DE 59507273 D1	30-12-1999
			DK 692373 T3	03-04-2000
			EP 0692373 A1	17-01-1996
			ES 2141868 T3	01-04-2000
			FI 953395 A	14-01-1996
			NO 952768 A	15-01-1996
			ZA 9505736 A	15-01-1996
US 5997968	A	07-12-1999	DE 19548789 A1	03-07-1997
			AU 727649 B2	21-12-2000
			AU 7643296 A	03-07-1997
			CA 2193194 A1	28-06-1997
			EP 0781652 A2	02-07-1997
			ZA 9610852 A	27-06-1997
DE 4410235	A	28-09-1995	DE 4410235 A1	28-09-1995
EP 1258348	A	20-11-2002	DE 10124209 A1	21-11-2002
			CZ 20021727 A3	15-01-2003
			EP 1258348 A1	20-11-2002
			HU 0201678 A2	28-01-2003
			PL 353948 A1	02-12-2002
US 4643926	A	17-02-1987	AU 588545 B2	21-09-1989
			AU 4740585 A	06-11-1986
			BR 8503523 A	09-12-1986
			CA 1265033 A1	30-01-1990
			DE 3580269 D1	29-11-1990
			DE 3588069 D1	25-01-1996
			DE 3588069 T2	09-05-1996
			DK 335485 A	30-10-1986
			EP 0199871 A2	05-11-1986
			EP 0310143 A1	05-04-1989
			IE 63142 B1	22-03-1995
			IE 80463 B1	29-07-1998
			IE 940540 L	29-10-1986
			JP 2009082 C	11-01-1996
			JP 7020689 B	08-03-1995
			JP 61249751 A	06-11-1986
			NZ 212695 A	30-06-1988
ZA 8505252 A	26-03-1986			
US 5314749	A	24-05-1994	AU 651817 B2	04-08-1994
			AU 7518491 A	05-12-1991
			CA 2041351 A1	26-11-1991

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0301895 FA 630681**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-10-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5314749 A		NZ 237840 A	26-05-1993
EP 0700777 A	13-03-1996	EP 0700777 A1	13-03-1996
		AT 198292 T	15-01-2001
		CA 2157635 A1	08-03-1996
		DE 69426490 D1	01-02-2001
		DE 69426490 T2	28-06-2001
		DK 700777 T3	30-04-2001
		US 5895694 A	20-04-1999
EP 0763422 A	19-03-1997	EP 0763422 A1	19-03-1997

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82