

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 28 décembre 1984.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPi « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦① Demandeur(s) : BP CHIMIE, société anonyme. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Bernard Berrier et Jean Paul Thiersault.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Jean Paul Chambert.

⑤④ Compositions à base d'un polymère d'éthylène pour la fabrication de film auto-adhésif et étirable à la température ambiante.

⑤⑦ L'invention concerne des compositions à base de poly-  
mère d'éthylène, caractérisées en ce qu'elles comprennent,  
d'une part, de 80 à 99 % en poids d'au moins un polymère ou  
copolymère d'éthylène ayant une densité inférieure ou égale à  
0,935 et, d'autre part, de 1 à 20 % en poids de l'ensemble  
constitué :

a. D'un agent favorisant l'adhésivité choisi parmi les polybu-  
tènes liquides et les polypropylènes atactiques et

b. D'au moins une cire cristalline en quantité comprise entre  
0,01 et 50 % en poids par rapport à cet ensemble.

L'invention a pour objet des compositions de polymère ou de copolymère d'éthylène, applicables à la fabrication de films auto-adhésifs et étirables à la température ambiante, ainsi que les films fabriqués à partir desdites compositions.

5 Il est déjà connu de préparer des compositions pour films de matière plastique auto-adhésifs et étirables à la température ambiante, ces compositions comprenant, d'une part, un polymère ou copolymère d'éthylène et, d'autre part, un agent favorisant l'adhésivité. Le polymère ou copolymère d'éthylène  
10 mis en oeuvre dans ces compositions est généralement choisi parmi les polyéthylènes de basse densité obtenus par polymérisation de l'éthylène à l'aide d'un catalyseur radicalaire, les copolymères d'éthylène et d'ester vinylique obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'ester vinylique à l'aide d'un catalyseur radicalaire, les polyéthylènes de basse densité linéaires obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'au moins  
15 une autre alpha-oléfine à l'aide d'un système catalytique de type Ziegler ou d'un catalyseur de type Phillips, ou bien des mélanges de deux ou plusieurs de ces polymères ou copolymères d'éthylène. Par ailleurs, l'agent favorisant l'adhésivité, mis  
20 en oeuvre dans ces compositions, est généralement choisi parmi les copolymères d'éthylène et de propylène de type élastomère, les polybutènes liquides, les polyisobutènes, les polypropylènes atactiques, ou les polymères hydrocarbonés amorphes,  
25 constitués généralement de résines polycycliques hydrogénées, telles que des résines hydrogénées de polycyclopentadiène, de polyterpène ou de coumarène-indène.

Les films fabriqués à partir de telles compositions doivent présenter, tout d'abord, des caractéristiques d'éti-  
30 rage et des propriétés mécaniques, telles qu'allongement à la rupture et résistances à la déchirure et à la rupture, permettant l'étirage à la température ambiante. Ces films doivent présenter par ailleurs des propriétés d'adhésivité, notamment une résistance au décollement et une facilité d'utilisation  
35 dans les techniques du film auto-adhésif qui permettent l'au-

tomatisation des opérations d'emballage.

On constate cependant que les films réalisés à partir de telles compositions présentent généralement deux types de défauts importants. Le premier de ces défauts est lié à l'aspect graisseux de ces films, notamment quand l'agent favorisant l'adhésivité est choisi parmi les polybutènes ou les polyisobutènes. Cet aspect graisseux peut, dans certains cas, perturber la conduite automatisée des opérations d'emballage et provoquer, en outre, une certaine détérioration des objets emballés. Le second défaut présenté par ces compositions est lié à une diminution importante de l'adhésivité ou de la résistance au décollement des films, quand la température ambiante augmente. Un tel phénomène est particulièrement gênant quand les objets emballés au moyen de ces films sont soumis à une action de la chaleur, stockés ou transportés dans des pays où la température ambiante est relativement élevée.

Pour diminuer ou supprimer l'aspect graisseux de ces films, il a déjà été proposé d'ajouter aux compositions pour film auto-adhésif et étirable, des mono et/ou di-glycérides d'acides gras. On constate que les films obtenus ont effectivement un meilleur aspect de surface, mais que leur pouvoir adhésif est sensiblement réduit.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'il est possible d'éviter les défauts cités précédemment et de fabriquer à partir de nouvelles compositions de polymère ou de copolymère d'éthylène, des films auto-adhésifs et étirables à la température ambiante, dans des conditions de mise en oeuvre facilitées. Plus particulièrement, ces films présentent à la fois des propriétés mécaniques excellentes et des propriétés d'adhésivité nettement améliorées.

La présente invention a donc pour objet des compositions à base de polymère d'éthylène, caractérisées en ce qu'elles comprennent, d'une part, de 80 à 99 % en poids d'au moins un polymère ou copolymère d'éthylène ayant une densité inférieure ou égale à 0,935 et, d'autre part, de 1 à 20 % en poids de l'ensemble constitué :

- a) d'un agent favorisant l'adhésivité, choisi parmi les polybutènes ou polyisobutènes et les polypropylènes atactiques et
- b) d'au moins une cire cristalline, en quantité comprise entre 0,01 et 50 % en poids par rapport à cet ensemble, cette cire cristalline ayant un ou plusieurs points de fusion mesurés par analyse enthalpique différentielle, compris entre 50 et 200°C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 250 et 15 000

Les polymères ou copolymères d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935 mis en oeuvre dans les compositions selon la présente invention peuvent être choisis parmi une grande variété de polymères. Ils peuvent être choisis en particulier parmi les polyéthylènes de basse densité, de préférence comprise entre 0,920 et 0,930, obtenus par polymérisation de l'éthylène en présence d'un catalyseur radicalaire, tel qu'un peroxyde organique, sous une pression élevée, pouvant être comprise entre environ 6 et 250 MPa et à une température comprise entre environ 40 et 300°C. Ils peuvent également être choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'un ester vinylique d'un acide gras, de préférence aliphatique et saturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone. Ainsi, on peut utiliser comme ester vinylique, le propionate de vinyle, l'hexanoate de vinyle, l'octanoate de vinyle, le béhénate de vinyle ou l'acétate d'isopropényle, ou de préférence l'acétate de vinyle.

Ces copolymères d'éthylène et d'ester vinylique contiennent au moins 89 % en poids et de préférence de 91 à 95 % en poids d'éthylène, leur densité étant comprise de préférence entre 0,917 et 0,933. Ils sont obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'un ester vinylique en présence d'un catalyseur radicalaire tel qu'un peroxyde organique, sous une pression élevée, comprise entre environ 6 et 270 MPa et à une température comprise entre environ 40 et 300°C.

Les polymères ou copolymères d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935, utilisés dans les compositions selon la

invention sont toutefois choisis, de préférence, parmi les polyéthylènes de basse densité linéaires, obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine, en présence d'un système catalytique de type Ziegler ou d'un catalyseur de type

5 Phillips. Ainsi par exemple on peut utiliser comme polyéthylène de basse densité linéaire, des copolymères d'éthylène et d'une autre alpha-oléfine pouvant comporter de 3 à 12 atomes de carbone, telles que le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4-pentène-1, et l'octène-1, ou bien des terpolymères d'éthylène, de propylène ou

10 de butène-1, et d'une autre alpha-oléfine pouvant comporter de 5 à 12 atomes de carbone. Ces polyéthylènes de basse densité linéaire contiennent généralement de 80 à 98 %, de préférence de 85 à 97 % en poids d'éthylène, leur densité pouvant être comprise entre 0,880 et 0,935 et de préférence comprise entre 0,900 et 0,930. Ils peuvent

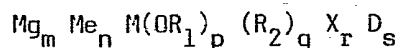
15 être fabriqués par copolymérisation sous une pression inférieure à 6 MPa, en particulier comprise entre 0,1 et 5 MPa, soit à une température comprise entre 40 et 100°C au sein d'un milieu d'hydrocarbure liquide inerte dans lequel le copolymère produit est en suspension, soit en à une température comprise entre environ 110 et 300°C au

20 sein d'un hydrocarbure liquide inerte dans lequel le copolymère produit est dissous.

Il est toutefois particulièrement avantageux de fabriquer les polyéthylènes de basse densité linéaire par copolymérisation, en l'absence d'hydrocarbure liquide, d'éthylène et d'au moins une

25 autre alpha-oléfine, en lit fluidisé et/ou éventuellement agité mécaniquement, à l'aide d'un système catalytique de type Ziegler constitué, d'une part, d'un catalyseur comprenant un composé halogéné d'un métal de transition appartenant aux groupes IV, V et VI de la classification périodique des éléments et, d'autre part,

30 d'un catalyseur comprenant un composé organométallique d'un métal appartenant aux groupes I à III de cette classification. Un exemple non limitatif d'un tel catalyseur a pour formule générale :



dans laquelle Me est un atome d'aluminium et/ou de zinc, M est un

35 atome d'un métal de transition appartenant aux groupes IV, V

et VI de la classification périodique des éléments, de préférence un atome de titane et/ou de vanadium, R est un groupement alcoyle comprenant de 2 à 14 atomes de carbone,  $R_2$  est un groupement alcoyle comprenant de 2 à 12 atomes de carbone, X est un atome  
 5 de chlore et/ou de brome, D est un composé donneur d'électron comprenant au moins un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, avec :

- m compris entre 0,5 et 50, de préférence compris entre 1 et 10
- 10 n compris entre 0 et 1, de préférence compris entre 0 et 0,5
- p compris entre 0 et 3
- q compris entre 0 et 1, de préférence compris entre 0 et 0,5
- r compris entre 2 et 104, de préférence compris entre 3 et 24
- 15 s compris entre 0 et 60, de préférence compris entre 0 et 20

Il est également possible de fabriquer les polyéthylènes de basse densité linéaire, selon un procédé de copolymérisation en phase gazeuse d'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine, à l'aide  
 20 d'un catalyseur par exemple de type Phillips comprenant un composé d'oxyde de chrome associé à un support granulaire à base d'oxyde réfractaire et activé par traitement thermique à une température d'au moins 250°C et d'au plus égale à la température à laquelle le support granulaire commence à se fritter, sous une at-  
 25 mosphère non réductrice, de préférence une atmosphère oxydante. La teneur pondérale en chrome du catalyseur est comprise entre 0,05 et 30 %, de préférence comprise entre 0,1 et 3 %. Le catalyseur peut comprendre, outre le composé d'oxyde de chrome, un composé du titane, en quantité telle que la teneur pondérale en tita-  
 30 ne dudit catalyseur est comprise entre 0,1 et 20 % de préférence comprise entre 0,5 et 8 %. Le support granulaire à base d'oxyde réfractaire peut être choisi parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de titane ou des mélanges ou des coprécipités de deux ou de plusieurs de ces oxydes.  
 35 L'activation par traitement thermique du catalyseur peut être réalisée en présence de composés du fluor, tels que l'hexafluorotitanate, le tétrafluoroborate et l'hexafluorosilicate d'ammo-

nium, et éventuellement en présence d'un composé du titane choisi parmi les alcooates de titane.

Dans les compositions selon la présente invention, deux ou plusieurs des polymères ou copolymères d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935 tels que ceux cités précédemment peuvent être utilisés simultanément en mélange. Ainsi par exemple on peut utiliser un mélange constitué, d'une part, d'un polyéthylène de basse densité ou d'un copolymère d'éthylène et d'ester vinylique et d'autre part, d'un polyéthylène de basse densité linéaire, le mélange contenant de 10 à 99 % en poids et de préférence de 60 à 99 % en poids de polyéthylène de basse densité linéaire.

Les polymères ou copolymères d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935, utilisés dans les compositions selon la présente invention, ont un indice de fluidité ( $IF_{2,16}$ ) mesuré à 190°C sous une charge de 2,16kg, compris entre 0,1 et 10 g/10 minutes, de préférence compris entre 0,2 et 5g/10 minutes. Ils peuvent présenter une largeur de répartition des masses moléculaires comprise entre 2 et 15, et de préférence comprise entre 3 et 8, largeur calculée par le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  à la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  déterminées par chromatographie par perméation sur gel. Ils peuvent par ailleurs présenter un paramètre d'écoulement  $n$  compris entre 15 et 400 de préférence compris entre 20 et 200,  $n$  étant le rapport de l'indice de fluidité  $IF_{21,6}$  mesuré à 190°C sous une charge de 21,6kg à l'indice de fluidité  $IF_{2,16}$ .

Par analyse anthalpique différentielle à balayage, après recuit à 200°C, maintien à cette température pendant 20 minutes, refroidissement à la vitesse de 16°C par minute et chauffage à la vitesse de 16°C par minute, les polymères ou copolymères d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935 mis en oeuvre dans les compositions selon la présente invention, présentent un ou plusieurs points de fusion compris entre 100 et 130°C. Toutefois, on utilise plus avantageusement un polymère ou un copolymère d'éthylène présentant un ou plusieurs points de fusion compris entre 110°C et 128°C et de préférence un point de fusion unique compris

entre 115°C et 123°C, correspondant à une phase cristalline ayant une répartition particulière des dimensions des cristallites. Ce ou ces points de fusion peuvent être de préférence accompagnés d'une plage de fusion étalée entre 100 et 120°C environ, correspondant à  
5 une phase amorphe relativement importante. L'enthalpie de fusion des polymères ou copolymères d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935 peut être comprise entre 40 et 170 J/g, de préférence comprise entre 60 et 120 J/g. Leur degré de cristallinité, déduit des mesures d'enthalpie de fusion, peut être compris entre 15 et  
10 60 %, de préférence compris entre 20 et 45 %.

Les compositions à base de polymère d'éthylène selon la présente invention doivent comporter de 1 à 20 % en poids de l'ensemble constitué d'un agent favorisant l'adhésivité et d'au moins une cire cristalline. Une teneur inférieure à 1 % en poids ne  
15 permettrait pas de donner aux films obtenus à partir de telles compositions les propriétés d'adhésivité désirées. Au contraire, une teneur supérieure à 20 % en poids affecterait les propriétés mécaniques des films. La teneur pondérale est comprise entre 2 et 15 % en poids quand l'agent favorisant l'adhésivité est un polybutène ou un polyisobutène et entre 5 et 20 %  
20 quand l'agent favorisant l'adhésivité est un polypropylène atactique.

On peut utiliser un polybutène fabriqué par polymérisation cationique du butène-1 ou des butènes-2 ou d'un mélange de butène-1 et des butènes-2. Il est également possible de fabriquer un polybutène par copolymérisation d'isobutène avec du butène-1 et/ou des butènes-2, notamment à l'aide d'un catalyseur de type Friedel-Crafts, tel que le trichlorure d'aluminium, le trifluorure de bore, les tétrachlorures d'étain ou de titane. On peut également utiliser  
30 un polyisobutène fabriqué par polymérisation de l'isobutène, à l'aide d'un catalyseur cationique.

Les polybutènes ou polyisobutènes qui conviennent pour préparer les compositions selon l'invention, possèdent une masse moléculaire moyenne en nombre, comprise entre 500 et 10 000, de préférence comprise entre 700 et 5 000. On peut utiliser à titre  
35 d'exemple, des polybutènes vendus par BP CHIMIE sous les appella-

- 8 -

tions commerciales NAPVIS D 3<sup>(R)</sup>, NAPVIS D 10<sup>(R)</sup>, NAPVIS D 30<sup>(R)</sup>,  
NAPVIS D 200<sup>(R)</sup> ou leurs mélanges. Les polybutènes ou polyisobu-  
tènes présentent par ailleurs une viscosité à 100°C comprise entre  
10 et 10<sup>6</sup> centistokes, de préférence comprise entre 50 et 5 x 10<sup>4</sup>  
5 centistokes, viscosité mesurée selon la norme NF-T-60100 ou la  
norme ASTM-D-445.

Il est également possible d'utiliser, en tant qu'agent fa-  
vorisant l'adhésivité, un polypropylène atactique. Il s'agit prin-  
cipalement de polypropylène ou de copolymères de propylène et d'é-  
10 thylène ayant une densité comprise entre 0,85 et 0,91 et ayant une  
masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 50 000,  
de préférence comprise entre 1 000 et 10 000 et plus particulière-  
ment comprise entre 1 000 et 5 000 et présentant une absence tota-  
le de cristallinité selon l'analyse anthalpique différentielle.

15 La présence de cire cristalline dans les compositions se-  
lon l'invention à une grande importance. La nature de la cire cris-  
talline doit être choisie en fonction de la nature des constituants  
des compositions et en particulier de la nature des polymères d'é-  
thylène et de l'agent favorisant l'adhésivité, en vue d'une effica-  
20 cité maximale pour éviter les défauts des compositions antérieure-  
ment connues. Ainsi l'utilisation de cette cire cristalline propo-  
sée dans le cadre de la présente invention permet d'une façon inat-  
tendue non seulement d'améliorer très sensiblement les propriétés  
d'adhésivité des films obtenus à partir de ces nouvelles composi-  
25 tions, mais aussi de préserver les excellentes propriétés mécani-  
ques de ces films et même de les améliorer, ce que n'avait jamais  
pu être réalisé jusqu'à présent.

La quantité de cire cristalline dans l'ensemble constitué  
avec l'agent favorisant l'adhésivité est comprise entre 0,01 et  
30 50 % en poids et de préférence comprise entre 0,1 et 10 % en poids.  
Une quantité trop faible de cire cristalline ne permettrait pas  
d'améliorer les propriétés d'adhésivité des films, notamment à tem-  
pérature ambiante relativement élevée, et de supprimer l'aspect  
l'aspect gras en surface de ces films. Une quantité au con-  
35 traire trop importante de cire cristalline diminuerait les proprié-  
tés d'adhésivité des films quelle que soit la température ambiante.

Par analyse enthalpique différentielle à balayage, après recuit à 200°C, maintien à cette température pendant 20 minutes, refroidissement à la vitesse de 16° C par minute et chauffage à la vitesse de 16°C par minute, la cire cristalline mise en oeuvre  
5 dans les compositions selon l'invention doit présenter un ou plusieurs points de fusion compris entre 50 et 200°C, de préférence compris entre 60° et 160°C. Cette cire cristalline possède ainsi une phase cristalline ayant une répartition des dimensions des cristallites qui convient particulièrement bien à la nature des  
10 constituants des compositions selon l'invention. L'enthalpie de fusion de cette cire cristalline est comprise généralement entre 60 et 300 J/g, de préférence comprise entre 80 et 200 J/g

Les cires cristallines qui conviennent pour préparer les compositions selon l'invention, présentent par ailleurs une masse  
15 moléculaire moyenne en nombre, mesurée par osmométrie ou par chromatographie par perméation sur gel, comprise entre 250 et 15 000, de préférence comprise entre 300 et 10 000, et plus particulièrement comprise entre 300 et 5 000.

Ces cires cristallines peuvent être choisies parmi une  
20 grande variété de cires, allant des cires naturelles jusqu'aux cires de synthèse. Parmi les cires naturelles, on peut utiliser des cires animales telles que la cire d'abeille, des cires végétales telles que la cire de Carnauba dont le constituant majeur est l'ester de l'acide cérotique et de l'alcool myricilique, ayant une masse  
25 moléculaire de 830, des cires paraffiniques d'origine pétrolière isolées du distillat paraffineux, se présentant à l'examen microscopique sous forme de longues aiguilles ainsi que des cires microcristallines d'origine pétrolière, séparées des résidus de distillation au moyen de solvants, se présentant à l'examen microscopique  
30 sous forme de petits cristaux irréguliers et peu allongés.

Parmi les cires de synthèse, par exemple, on peut utiliser soit des cires microcristallines obtenues par synthèse de type Fischer-Tropsch, ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises généralement entre 400 et 1000, soit des cires de polyéthylène  
35 lène de haute ou de basse densité obtenues par polymérisation directe de l'éthylène ou par dégradation de polyéthylènes de masses mo-

- 10 -

léculaires moyennes élevées, ces cires de polyéthylène ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 300 et 15.000, de préférence comprises entre 400 et 5 000, soit une huile de ricin hydrogénée dont le constituant majeur est le triglycéride de l'acide ricinoléique hydrogéné, de masse moléculaire 938, soit encore des cires constituées d'amides aliphatiques de masses moléculaires élevées, ayant par exemple un point de fusion de l'ordre de 145°C.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les méthodes connues de mélange, telles que l'emploi d'un malaxeur de type Banbury, d'un tambour à culbutage, d'un mélangeur continu ou discontinu ou d'une extrudeuse de mélange à mono-vis ou double vis. Elles peuvent aussi être préparées en mélangeant au préalable l'agent favorisant l'adhésivité avec la cire cristalline à une température proche de la température de fusion de la cire cristalline ou supérieure à celle-ci, le mélange ainsi obtenu se présentant à la température ambiante (20°C) sous forme de gel. Ce mélange peut être mis en oeuvre dans la composition selon l'invention soit à la température ambiante, soit préalablement réchauffé entre 50 et 200°C, afin de retrouver la fluidité nécessaire au moment de son addition au polymère ou copolymère d'éthylène de densité inférieure ou égale à 0,935. On peut, si on le désire, ajouter aux compositions selon l'invention les additifs habituellement employés avec les polymères ou copolymères d'éthylène, tels que des agents anti-oxydants, des agents stabilisants, des composés absorbant d'ultra-violet, des agents antistatiques, des colorants ou pigments.

Des films auto-adhésifs et étirables à la température ambiante, de type monocouche ou multicouche, peuvent être obtenus à partir des compositions selon l'invention par extrusion-soufflage au moyen d'une filière cylindrique et à une température généralement comprise entre 180 et 280°C, avec un taux de gonflage pouvant être compris entre 1,5 et 4. Ils peuvent aussi être obtenus par extrusion au moyen d'une filière plate, la face la plus adhésive du film étant celle en contact avec le rouleau de refroidissement. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur comprise entre 10 et 150 mi-

crons environ. Ils ont un aspect non graisseux en surface et présentent une résistance au décollement élevée et relativement peu sensible à la température ambiante, ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques.

- 5 La résistance au décollement des films, caractérisant leurs propriétés d'adhésivité, est déterminée en mettant en oeuvre des éprouvettes constituées par des bandes de film de 5cm de large, mises en regard les unes par rapport aux autres sur une longueur de 3cm (soit une surface de  $15 \text{ cm}^2$ ) et sous une pression de  $830 \text{ g/cm}^2$
- 10 pendant 30 minutes. Ces éprouvettes sont ensuite soumises à une force de traction à une vitesse de 250 millimètres par minute, la distance entre mâchoires étant initialement de 50 millimètres. On mesure la force de traction (en Newton) nécessaire au décollement ainsi que l'allongement (en millimètre) de l'éprouvette avant sé-
- 15 paration des deux parties.

Sur ces films, on mesure les résistances à la déchirure dans le sens parallèle et dans le sens transversal, déterminées selon la norme ASTM-D-1922 et exprimées en grammes pour des films de 25 microns d'épaisseur.

- 20 L'invention est illustrée par les exemples suivants :

#### Exemple 1

La composition (A) pour film auto-adhésif et étirable à la température ambiante est la suivante :

- 25 a) 96,5 % en poids d'un polyéthylène de basse densité linéaire obtenu par copolymérisation d'éthylène et de butène-1 en phase gazeuse au moyen d'un lit fluidisé, ayant une teneur pondérale en motifs dérivés du butène-1 de 7,5 %, une densité de 0,918 (à  $20^\circ\text{C}$ ), un indice de fluidité ( $\text{IF}_{2,16}$ ) de 0,9, un paramètre d'écoulement ( $n$ ) de 25, une largeur de répartition des masses moléculaires ( $M_w / M_n$ ) de 4,5, un point de fusion unique déterminé par analyse enthalpique différentielle égal à  $123^\circ\text{C}$  et une enthalpie de fusion de  $96 \text{ J/g}$ ;
- 30 b) 3,5 % en poids d'un mélange constitué de 99 % en poids d'un polybutène d'appellation commerciale NAPVIS D 30<sup>®</sup>
- 35 vendu par BP CHIMIE, ayant une masse moléculaire

moyenne en nombre de 1350 et une viscosité à 100°C de 650 centistokes, et de 1 % en poids d'une cire cristalline obtenue par synthèse de type Fischer-Tropsch, d'appellation commerciale SASOLWAX H2 (R) vendu par SASOL (Afrique du Sud).

- 5 Cette cire cristalline présente une masse moléculaire en nombre déterminée par osmométrie, égale à 600, deux points de fusion, déterminés par analyse enthalpique différentielle, égaux à 78 et 103°C et une enthalpie de fusion de 193 J/g.

La composition (A) est additionnée de :

- 10 0,1 % en poids de stéarate de calcium

0,02 % en poids d'un agent anti-oxydant de type phénol encombré d'appellation commerciale IRGANOX 1076 (R) vendu par CIBA-GEIGY et

0,08 % en poids d'un agent stabilisant phosphoré, d'appellation commerciale IRGAFOS 168 (R) vendu par CIBA-GEIGY.

- 15 Les films sont réalisés à partir de cette composition par extrusion-soufflage au moyen d'une filière cylindrique, sous forme d'une gaine d'épaisseur de 35 microns. Les caractéristiques d'adhésivité des films déterminées par leur résistance au décollement sont évaluées après une période de 24 heures. Les résultats  
20 sont rassemblés dans le Tableau I. L'analyse de ces résultats montre que les films obtenus à partir de la composition (A) ont un aspect non gras en surface et présentent à la fois d'excellentes propriétés d'adhésivité à 23°C, caractérisées par des valeurs élevées de leur résistance au décollement et de leur allongement avant rupture et des propriétés mécaniques très satisfaisantes.

#### Exemple 2 (comparatif)

- La composition (B) pour film auto-adhésif et étirable à la température ambiante est identique à la composition (A) décrite à l'exemple 1, excepté le fait que l'on n'utilise pas de  
30 cire cristalline. La composition (B) est additionnée de stéarate de calcium, d'IRGANOX 1076 (R) dans les mêmes proportions que la composition (A).

- Les films sont réalisés comme à l'exemple 1. Les résultats  
35 sont rassemblés dans le Tableau I. L'analyse de ces résultats mon-

tre que les films obtenus à partir de la composition (B) ont un aspect gras-  
seux en surface et présentent des propriétés d'adhé-  
sivité à 25°C médiocres, caractérisées par des valeurs relativement  
faibles de leur résistance au décollement et de leur allongement  
5 avant rupture.

#### Exemple 3 (comparatif)

La composition (C) pour film auto-adhésif et étirable à la  
température ambiante est la suivante :

- 10 a) 95,75 % en poids d'un polyéthylène de basse densité li-  
néaire identique à celui utilisé à l'exemple 1.
- b) 3,5 % en poids d'un polybutène identique à celui utili-  
sé à l'exemple 1.
- 15 c) 0,75 % en poids d'un produit comprenant des mono et di-  
glycérides d'acide oléique d'appellation commerciale  
ATMER 121<sup>(R)</sup> vendu par ATLAS CHEMICAL (France).

La composition (C) est additionnée de stéarate de calcium  
d'IRGANOX 1076<sup>(R)</sup> et d'IRGAFOS 168<sup>(R)</sup> dans les mêmes proportions  
que la composition (A) de l'exemple 1. Les films sont réalisés  
comme à l'exemple 1.

20 Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I. L'analyse  
de ces résultats montre que les films obtenus à partir de la com-  
position (C) ont un aspect non gras-  
seux en surface, mais présen-  
tent des propriétés d'adhésivité à 25°C médiocres, caractérisées  
par des valeurs relativement faibles de leur résistance au décol-  
25 lement et de leur allongement avant rupture.

#### Exemple 4

La composition (D) pour film auto-adhésif et étirable à la  
température ambiante est la suivante :

- 30 a) 96,5 % en poids d'un polyéthylène de basse densité li-  
néaire obtenu par copolymérisation d'éthylène et de  
butène-1 en phase gazeuse au moyen d'un lit fluidisé,  
ayant une teneur pondérale en motifs dérivés du butène-  
1 de 5,5 % une densité de 0,928 (à 20°C), un indice de  
fluidité (IF<sub>2,16</sub>) de 4,2, un paramètre d'écoulement (n)  
35 de 22, une largeur de répartition des masses moléculai-  
res (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 3,2, un point de fusion unique détermi-

né par analyse enthalpique différentielle, égal à 126°C  
et une enthalpie de fusion de 125 J/g

- b) 3,5 % en poids d'un mélange constitué de 99 % en poids  
d'un polybutène identique à celui utilisé à l'exemple  
1 et de 1 % en poids d'une cire cristalline identique  
à celle utilisée à l'exemple 1.

La composition (D) est additionnée de stéarate de calcium,  
d'IRGANOX 1076<sup>(R)</sup> et d'IRGAFOS 168<sup>(R)</sup> dans les mêmes proportions  
que la composition (A) de l'exemple 1.

Les films sont réalisés comme à l'exemple 1. Les résultats  
sont rassemblés dans le tableau 1. L'analyse de ces résultats mon-  
tre que les films obtenus à partir de la composition (D) ont un as-  
pect non gras en surface et présentent à la fois d'excellen-  
tes propriétés d'adhésivité à 23°C, caractérisées par des valeurs  
élevées de leur résistance au décollement et de leur allongement  
avant rupture et des propriétés mécaniques très satisfaisantes.

#### Exemple 5 (comparatif)

La composition (E) pour film auto-adhésif et étirable à la  
température ambiante est identique à la composition (D) décrite à  
l'exemple 4, excepté le fait qu'elle ne comprend pas de cire cris-  
talline. La composition (E) est additionnée de stéarate de calcium,  
d'IRGANOX 1076<sup>(R)</sup> et d'IRGAFOS 168<sup>(R)</sup> dans les mêmes proportions que  
la composition (A) de l'exemple 1.

Les films sont réalisés comme à l'exemple 1. Les résultats  
sont rassemblés dans le tableau 1. L'analyse de ces résultats mon-  
tre que les films obtenus à partir de la composition (E) ont un as-  
pect gras en surface et présentent des propriétés d'adhésivité  
à 23°C médiocres, caractérisées par des valeurs relativement fai-  
bles de leur résistance au décollement et de leur allongement avant  
rupture.

#### Exemple 6 (comparatif)

La composition (F) pour film auto-adhésif et étirable à la  
température ambiante est la suivante :

- a) 95,75 % en poids d'un polyéthylène de basse densité li-  
néaire identique à celui utilisé à l'exemple 4  
b) 3,5 % en poids d'un polybutène identique à celui utili-

- 15 -

sé à l'exemple 1.

- c) 0,75 % en poids d'un produit comprenant des mono et diglycérides d'acide oléique, identique à celui utilisé à l'exemple 3.

5 La composition (F) est additionnée de stéarate de calcium d'IRGANOX 1076<sup>(R)</sup> et d'IRGAFOS 168<sup>(R)</sup> dans les mêmes proportions que la composition (A) de l'exemple 1.

Les films sont réalisés comme à l'exemple 1. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. L'analyse de ces résultats mon-  
10 tre que les films obtenus à partir de la composition (F) ont un aspect non graisseux de surface, mais présentent des propriétés d'adhésivité à 23° C médiocres caractérisées par des valeurs relativement faibles de leur résistance au décollement et de leur allongement avant rupture.

15 Exemple 7

La composition (G) pour film auto-adhésif et étirable à la température ambiante est la suivante :

- a) 96,5 % en poids d'un polyéthylène de basse densité linéaire identique à celui utilisé à l'exemple 1.  
20 b) 3,5 % en poids d'un mélange constitué de 99 % en poids d'un polybutène d'appellation commerciale NAPVIS D 10<sup>(R)</sup> vendu par BP CHIMIE (France), ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 970 et une viscosité à 100°C de 220 centistokes et de 1 % en poids d'une cire  
25 cristalline identique à celle utilisée à l'exemple 1.

La composition (G) est additionnée de stéarate de calcium, d'IRGANOX 1076<sup>(R)</sup> et d'IRGAFOS 168<sup>(R)</sup> dans les mêmes proportions que la composition (A) de l'exemple 1.

Les films sont réalisés comme à l'exemple 1. Les résultats  
30 sont rassemblés dans le tableau 2. L'analyse de ces résultats montre que les films obtenus à partir de la composition (G) présentent des propriétés d'adhésivité relativement peu altérées quand la température s'élève de 23 à 50°C.

TABLEAU I

| EXEMPLE           | Composition | Résistance<br>au décollement<br>à 23°C<br>(N) | Allongement<br>avant rupture<br>à 23°C<br>(mm) | Aspect<br>de surface | Résistance à la déchirure<br>(film de 25 d'épaisseur) |                         |
|-------------------|-------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------|
|                   |             |                                               |                                                |                      | sens parallèle<br>(g)                                 | sens transversal<br>(g) |
| 1                 | (A)         | 21,1                                          | 191                                            | non grassex          | 136                                                   | 400                     |
| 2<br>(comparatif) | (B)         | 20,3                                          | 165                                            | grassex              | 140                                                   | 360                     |
| 3<br>(comparatif) | (C)         | 15,7                                          | 104                                            | non grassex          | 230                                                   | 480                     |
| 4                 | (D)         | 20,2                                          | 182                                            | non grassex          | 130                                                   | 400                     |
| 5<br>(comparatif) | (E)         | 19,3                                          | 154                                            | grassex              | 140                                                   | 360                     |
| 6<br>(comparatif) | (F)         | 15,5                                          | 98                                             | non grassex          | 280                                                   | 470                     |

TABLEAU II

| EXEMPLE | Composition | Résistance au<br>décollement<br>(N) |        | Allongement avant rupture<br>(mm) |        |
|---------|-------------|-------------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
|         |             | à 23°C                              | à 50°C | à 23°C                            | à 50°C |
| 7       | (G)         | 19,3                                | 12,2   | 183                               | 129    |

REVENDEICATIONS

1. Compositions à base de polymère d'éthylène, caractérisées en ce qu'elles comprennent, d'une part, de 80 à 99 % en poids d'au moins un polymère ou copolymère d'éthylène ayant une densité inférieure ou égale à 0,935 et d'autre part, de 1 à 20 % en poids de l'ensemble constitué :
  - a) d'un agent favorisant l'adhésivité choisi parmi les polybutènes liquides et les polypropylènes atactiques et
  - b) d'au moins une cire cristalline en quantité comprise entre 0,01 et 50 % en poids par rapport à cet ensemble, cette cire cristalline ayant un ou plusieurs points de fusion, déterminés par analyse enthalpique différentielle, compris entre 50 et 200 °C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 250 et 15 000.
2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polymère ou copolymère d'éthylène a un indice de fluidité, mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 kg, compris entre 0,1 et 10 g/10 minutes.
3. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polymère ou le copolymère d'éthylène est choisi parmi soit les polyéthylènes de basse densité et les copolymères d'éthylène et d'ester vinylique obtenus sous pression élevée et à haute température, à l'aide de catalyseur radicalaire, soit parmi les polyéthylènes de basse densité linéaire obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'au moins une autre alpha-oléfine, à l'aide d'un système catalytique de type Ziegler ou d'un catalyseur de type Phillips.
4. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que les polybutènes ou polyisobutènes ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 10 000, de préférence comprise entre 700 et 5 000.
5. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que les polypropylènes atactiques ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 50 000, de préférence comprise entre 1 000 et 10 000.
6. Procédé de préparation des compositions selon l'une des reven-

dications 1 à 5, caractérisées en ce que l'agent favorisant l'adhésivité et la cire cristalline sont mélangés avant d'être additionnés au polymère ou copolymère d'éthylène.

- 5 7. Films auto-adhésifs et étirables à la température ambiante, caractérisées en ce qu'ils sont obtenus par extrusion soufflage ou par extrusion à travers une filière plate à partir de compositions selon l'une des revendications 1 à 5.