

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 novembre 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/102865 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**B65D 81/30**, 65/20, 1/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000900

(22) Date de dépôt international : 14 avril 2005 (14.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0403928 15 avril 2004 (15.04.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TER-  
GAL FIBRES** [FR/FR]; Rue Jules Vercurysse, F-02430  
Gauchy (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LEPAGE,  
Jean-Luc** [FR/FR]; 6, Chemin des Tours, F-69340  
FRANCHEVILLE (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre  
de Recherches de Lyon B.P. 62, F-69192 SAINT-FONS  
CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: PACKAGING ARTICLES, SUCH AS OPAQUE BOTTLES, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre : ARTICLES D'EMBALLAGE TELS QUE BOUTEILLES OPAQUES ET PROCEDE DE FABRICATION DE CES  
ARTICLES

(57) Abstract: The invention relates to opaque packaging articles, such as bottles, which can be used to store certain products, such as milk, such that they are shielded from visible and UV radiation. More specifically, the invention relates to: an opaque bottle which is obtained by means of injection blow moulding using a polyester-based composition, and a method of producing said packaging articles, particularly bottles. The polyester composition comprises a mineral filler containing a white pigment such as titanium oxide or zinc sulphur.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des articles d'emballages opaques tels que des bouteilles permettant le stockage à l'abri des rayonnements visibles et UV de certains produits tels que le lait. Elle concerne plus particulièrement une bouteille opaque obtenue par injection soufflage d'une composition à base de polyester et un procédé de fabrication des articles d'emballage, notamment d'une bouteille. La composition de polyester comprend une charge minérale constituée par un pigment blanc tel que de l'oxyde de titane ou du sulfure de zinc.



WO 2005/102865 A1

## Articles d'emballage tels que bouteilles opaques et procédé de fabrication de ces articles

La présente invention concerne des articles notamment d'emballages opaques tels que des  
5 bouteilles permettant le stockage à l'abri des rayonnements visibles et UV de certains produits tels que le lait.

Elle concerne plus particulièrement une bouteille opaque obtenue par injection soufflage d'une  
10 composition à base de polyester et un procédé de fabrication des articles d'emballage, notamment d'une bouteille.

Les bouteilles en matières thermoplastiques et plus particulièrement en polyester tel que le  
polyéthylène téréphtalate sont de plus en plus utilisées pour le stockage de liquides divers et  
variés, notamment de denrées alimentaires liquides comme l'eau, la bière, des boissons sucrés  
15 gazeuses ou non généralement appelées Soda. Elles sont également utilisées pour le stockage du lait et d'autres matières alimentaires solides ou liquides.

Toutefois, le lait peut se présenter sous différentes formes, selon le procédé de traitement  
appliqué, permettant une conservation pendant des durées plus ou moins longues. Ainsi, les laits  
20 crus, stérilisés doivent être utilisés très rapidement après leur mise en bouteille, au contraire, le lait UHT (ultra haute température) peut être conservé plusieurs mois après sa mise en bouteille.

Cette durée de conservation très longue impose des contraintes pour le récipient de stockage tel  
que bouteille ou boîte.

25

En effet, le goût du lait évolue sous l'effet des rayonnements U.V. et/ou visibles. Un lait présentant  
un goût altéré par ce phénomène est qualifié comme "avoir un goût lumière".

Cette évolution est notamment due à la dégradation de la vitamine B2 (Riboflavine) du lait sous  
30 l'effet d'une exposition lumineuse. En effet, la dégradation de cette vitamine dans le lait varie suivant l'intensité de la source lumineuse, de la durée d'exposition et également du domaine de longueurs d'onde de la source lumineuse.

Les rayonnements de longueurs d'ondes comprises entre 350 et 520 nm semblent être  
35 responsables de la dégradation de cette vitamine et donc de l'altération du goût du lait.

En conséquence, les contenants de stockage ou les emballages de ces contenants doivent présenter une transmission de la lumière très faible voire nulle pour les rayonnements de longueurs d'onde inférieure à 550 nm et plus généralement pour les rayons U. V. et le rayonnement visible. Cette spécification est d'autant plus importante que la durée de stockage du lait est longue.

Cette contrainte est très importante pour les laits de longue conservation tels que les laits UHT (Ultra Haute Température Traitement), ainsi que pour certains laits vitaminés sensibles aux rayonnements ou pour des produits laitiers dérivés tels que yaourt, crèmes ou analogues.

Des solutions pour la réalisation de contenants compatibles pour le stockage longue durée du lait ont déjà été proposées et sont largement utilisées.

Un des plus utilisés est la boîte ou brique en carton comprenant de nombreuses couches permettant d'obtenir une transmission de la lumière nulle pour le domaine de longueurs d'onde UV et visible.

Toutefois, les systèmes de fermeture de ces boîtes, notamment après une première utilisation ne sont pas pratiques et ne garantissent pas une fermeture efficace.

Pour remédier aux inconvénients de ces boîtes, tel que la rigidité, l'espace mort, la forme, la taille la maniabilité, il a été proposé des bouteilles notamment des bouteilles en polyéthylène haute densité (PEHD).

Néanmoins, pour obtenir un niveau de transmission de la lumière faible, ces bouteilles sont formées par des parois multicouches pouvant comprendre de trois à six couches réalisées en matières différentes.

Les couches externes contiennent généralement un pigment blanc constitué par de l'oxyde de titane pour donner un aspect esthétique compatible avec le produit stocké.

Comme couche intermédiaire, une couche à transmission faible de la lumière est présente. Cette couche comprend généralement un noir de carbone comme charge absorbante de la lumière. Enfin, une couche barrière à l'oxygène peut également être présente ainsi que des couches d'adhésifs pour obtenir une bonne stabilité de la structure.

Ces bouteilles requièrent des procédés de fabrication complexes. En outre, leur récupération et recyclabilité sont difficiles en mettre en œuvre compte tenu de la présence de plusieurs matières différentes.

5 L'invention a notamment pour but de remédier à ces inconvénients en proposant un nouveau procédé pour la fabrication de contenants ou articles notamment d'emballage présentant une transmission très faible de la lumière notamment dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 350 et 550 nm et plus généralement pour le rayonnement U. V. et le rayonnement visible. De tels articles peuvent être fabriqués par des procédés simples, déjà  
10 utilisés pour la fabrication de contenants classiques et présentent également l'avantage de pouvoir être recyclés facilement pour un même usage car ils sont obtenus à partir d'une seule matière et leur recyclage ne dégrade pas les propriétés intrinsèques du matériau.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'articles notamment pour l'emballage  
15 de produits tels que des denrées alimentaires par mise en forme d'une composition comprenant une matière thermoplastique en polyester ou polylactone et au moins une charge opacifiante constituée par une charge minérale blanche choisie dans le groupe comprenant les oxydes de titane, le sulfure de zinc, à une concentration pondérale comprise entre 2 % et 40 % par rapport au poids total de la composition, préférentiellement entre 4 et 20 %.

20

Comme articles pour l'emballage, on entend des films souples obtenus par extrusion, des boîtes ou conteneurs obtenus par injection moulage, et plus particulièrement des corps creux tels que des bouteilles obtenus par injection soufflage.

25 Selon l'invention, les articles sont formés par une seule couche obtenue à partir d'une composition telle que définie ci-dessus.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, les articles obtenus selon le procédé de l'invention présentant un taux de transmission de la lumière inférieur à 0,25 % pour des longueurs  
30 d'onde comprises entre 350 et 550 nm, notamment entre 400 nm et 550 nm et préférentiellement inférieur à 0,1 % dans ce domaine de longueurs d'onde.

Par taux de transmission de la lumière, on entend le rapport entre l'intensité lumineuse du rayonnement sortant de la paroi et l'intensité lumineuse du rayonnement incident appliqué sur la  
35 paroi. La mesure de ces intensités est effectuée sur le rayonnement selon une direction perpendiculaire à la surface de la paroi. Ainsi la transmission mesurée dans la présente invention est appelée 'la transmission normale' ou 'taux de transmission normale'.

Ce taux de transmission est fonction de la nature de la charge, de la concentration de celle-ci ainsi que de l'épaisseur de la paroi de l'article.

5 Ainsi, les articles obtenus par le procédé de l'invention présentent un taux de transmission normale inférieur à 0,25 % pour des épaisseurs de paroi comprises entre 0,2 et 0,6 mm. Avantageusement, le taux de transmission normale est inférieur à 0,20 %, de préférence inférieur à 0,1 %.

10 Selon l'invention, la charge minérale est un pigment blanc tels que les oxydes de titane sous forme rutil et/ou anatase. Ces oxydes de titane sont sous forme de particules de dimensions variables, avantageusement comprises entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ .

Ces particules peuvent être de l'oxyde de titane pur ou peuvent comprendre un noyau en oxyde  
15 de titane et un revêtement protecteur. Ce revêtement protecteur qui peut être constitué par une ou plusieurs couches d'oxydes de différents métaux et/ou de composés organiques permet de diminuer voire supprimer l'interaction entre l'oxyde de titane et le polymère formant la matrice de la composition. En effet, les charges convenables pour l'invention doivent présenter des propriétés et caractéristiques permettant de supprimer ou éviter toute action qui pourrait nuire au  
20 procédé de fabrication du polyester ou à ses propriétés.

Selon l'invention, une autre charge minérale formant un pigment blanc à savoir du sulfure de zinc permet d'obtenir des compositions convenables pour la fabrication d'articles notamment  
25 d'emballage présentant une opacification à la lumière convenable pour une concentration en charge compatible avec les procédés de mise en forme de la composition et sa fabrication.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les procédés de mise en forme de la composition conforme à l'invention sont des procédés classiquement utilisés pour la mise en forme des  
30 polyesters et la réalisation d'articles de formes et dimensions variées.

Les articles obtenus selon le procédé de l'invention peuvent être des films, pièces moulées, des profilés ou des corps creux fabriqués par utilisation des procédés classiques tels que injection-  
moulage, extrusion, pultrusion ou injection-soufflage.

35 Les procédés d'injection soufflage mis en œuvre pour la fabrication des bouteilles en polyester utilisées notamment pour le stockage de l'eau ou des sodas sont convenables pour la réalisation des bouteilles à partir d'une composition conforme à l'invention comprenant une charge minérale.

Les réglages des conditions d'injection et de soufflage sont usuelles pour un homme du métier et comparables à celles nécessaires pour adapter le procédé d'injection-soufflage à un polyester classique.

- 5 Les articles obtenus, notamment les bouteilles, sont formés par une seule couche de matériau et présentent un aspect esthétique convenable notamment pour le stockage du lait ou des produits laitiers.

10 Les propriétés de très faible transmission de la lumière des parois de la bouteille permettent l'utilisation d'une telle bouteille pour le stockage du lait ou des produits laitiers pendant une durée très longue, de plusieurs mois, sans constater une altération du goût de celui-ci. En conséquence, cette bouteille est convenable pour l'embouteillage des laits de longue conservation ou des laits sensibles à la lumière comme les laits UHT, les laits vitaminés ou d'autres produits sensibles à l'effet de la lumière.

15

Par ailleurs, l'utilisation comme matière plastique d'un polyester ou d'un polylactone permet d'obtenir des articles d'emballage, notamment des bouteilles présentant des bonnes propriétés mécaniques et pouvant être aisément recyclés.

- 20 De manière générale, les articles obtenus selon le procédé de l'invention, c'est à dire avec une composition polyester ou polylactone comprenant une charge minérale choisie parmi les oxydes de titane ou le sulfure de zinc sont particulièrement convenables pour le stockage de produits sensibles à l'effet de la lumière.

- 25 En outre, ces articles présentent une meilleure résistance au vieillissement car la charge minérale en réfléchissant une grande partie des rayons lumineux et en absorbant les rayons UV protège le polyester notamment au cœur de la paroi et sur la surface non exposée contre l'effet du rayonnement lumineux. Cet effet est notamment important dans le cas des articles de forte épaisseur comme les profilés, par exemple.

30

Selon l'invention, par polyester on entend une résine polyester choisie parmi le polyéthylène téréphtalate, le polyéthylène naphthalate, les copolymères de polyéthylène téréphtalate ou polyéthylène naphthalate pouvant contenir au moins un composé ou des unités récurrentes retardateur de cristallisation.

35

Dans la suite du présent texte le terme polyéthylène téréphtalate ou PET sera utilisé. Toutefois, les caractéristiques, procédés ou utilisations décrits pour ce polymère s'applique également au polyéthylène naphthalate.

- 5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la résine polyester est obtenue à partir de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique ou ses esters. Ces résines sont souvent désignées sous le sigle PET.

10 Par résine polyester ou PET, on désigne aussi bien un homopolymère obtenu uniquement à partir de monomères acide téréphtalique ou ses esters comme le diméthyltéréphtalate et éthylène glycol que des copolymères comprenant au moins 92,5% en nombre d'unités récurrentes d'éthylène téréphtalate. De tels polymères sont préférés de l'invention.

15 Le polyester peut également comprendre au moins un retardateur de cristallisation permettant, notamment au cours du refroidissement de l'article moulé ou injecté tel qu'une préforme, de ralentir ou retarder la cristallisation du polyester pour ainsi obtenir une cristallisation en cristaux de taille très petite en évitant la cristallisation sphérolitique et de pouvoir fabriquer un article avec des propriétés mécaniques acceptables. De tels propriétés peuvent être intéressantes dans certaines applications.

20 Ces agents retardateurs de cristallisation sont des composés difonctionnels tels que des diacides et/ou diols ajoutés au mélange de monomères avant ou au cours de la polymérisation du polyester.

25 Comme agent retardateur de cristallisation, on peut citer à titre d'exemples de diacides, l'acide isophtalique, l'acide naphthalènedicarboxylique, l'acide cyclohexane dicarboxylique, l'acide cyclohexane diacétique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et à tires d'exemples de diols, on peut citer les diols aliphatiques comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, les diols cycloaliphatiques de 6 à 20 atomes de carbone, les diols  
30 aromatiques comprenant de 6 à 14 atomes de carbone et leurs mélanges comme le di-éthylène glycol, le tri-éthylène glycol, les isomères du 1, 4-cyclohexane di-méthanol, le 1, 3-propane diol, le 1, 4-butane diol, le 1, 5-pentane diol, le (2, 4)-3méthylpentanediol, (1-4), 2 méthylpentanediol, (1, 3)2, 2, 4-triméthylpentanediol, (1, 3)-2éthylhexanediol, (1, 3)-2, 2-diéthylpropanediol, 1, 3-hexanediol, 1, 4-di(hydroxyéthoxy)benzène, 2, 2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, 2, 4 dihydroxy-  
35 1, 1, 3, 3-tétraméthylcyclobutane, 2, 2-bis(3-hydroxyéthoxyphényl)propane, 2, 2-bis (4-hydroxypropoxyphényl) propane et leurs mélanges.

Le diéthylène glycol est souvent présent dans les polyesters de manière inhérente car il se forme pendant la synthèse par condensation de deux molécules d'éthylène glycol. Selon la concentration désirée en unités récurrentes comprenant un reste de diéthylène glycol (DEG) dans le polyester final, soit du diéthylène glycol est ajouté aux mélanges de monomères, soit les conditions de synthèse du polyester sont contrôlées pour limiter la formation de diéthylène glycol.

Avantageusement, la concentration molaire en diéthylène glycol dans le polyester par rapport au nombre de moles de monomères diacides est inférieure à 3,5 %, de préférence inférieure à 2% molaire.

Les résines polyesters utilisées pour l'invention présentent un indice de viscosité IV pouvant être compris dans un domaine très large, avantageusement entre 0,5 dl/g et 1, 2 dl/g, de préférence entre 0, 6 dl/g et 1 dl/g.

L'indice de viscosité IV est mesuré sur une solution de polymère à 0,5 g de polymère /100 ml d'un solvant constitué d'orthodichlorobenzène et de phénol (50/50 en poids) à 25°C, selon la norme ISO 1628/5 du 15/06/1986. La solution de polymère est obtenue en prenant en compte le poids de la charge pour obtenir une concentration de 0,5 g de polymère, charge déduite.

L'indice de viscosité est généralement déterminé par analyse des granulés de polymère obtenus en fin de fabrication du polymère.

Dans le cas d'utilisation des compositions thermoplastiques de l'invention pour la réalisation de corps creux ou bouteilles, cet indice de viscosité IV peut être mesuré à partir du polymère constituant les parois de la bouteille

Pour effectuer cette mesure, un morceau de la bouteille est découpé puis coupé en petits morceaux pour permettre leur solubilisation.

Généralement, l'indice de viscosité du polyester est peu affecté au cours du procédé de fabrication du corps creux. Toutefois, l'indice de viscosité mesuré à partir de la paroi de la bouteille peut être inférieur ou supérieur à celui mesuré à partir des granulés alimentés dans l'étape d'injection. La valeur mesurée à partir des granulés est généralement très voisine de celle déterminée à partir de la bouteille.

Ces considérations sont également applicables pour l'indice de viscosité mesuré à partir du polyester formant les parois de la préforme obtenue après l'étape d'injection.



La composition thermoplastique de l'invention peut contenir d'autres composants tels que colorants, azurants, agents de protection contre la lumière et la chaleur, antioxydants, piègeur d'acétaldéhyde, par exemple. Cette liste est donnée uniquement à titre indicatif et n'est pas  
5 limitative.

Selon l'invention, la composition est fabriquée selon les procédés conventionnels de fabrication de polyesters. Dans un mode de réalisation préféré, la charge minérale ou pigment blanc est ajouté en début de polymérisation, dans le milieu contenant les monomères comme cela sera décrit ci-  
10 dessous.

Le procédé de l'invention peut également être mis en œuvre en utilisant comme matière, une composition obtenue par recyclage des articles, par exemple bouteille, obtenues avec une composition similaire. A titre d'exemple, les bouteilles usées et collectées sont broyées en  
15 particules de composition de polyester. Ces particules, peuvent être traitées, par exemple lavées et granulées, avant d'être utilisées comme matière première unique ou en mélange avec une composition obtenue selon le procédé ci-dessous, dans un procédé de fabrication de bouteilles par injection moulage et soufflage, par exemple.

Le procédé de fabrication des compositions thermoplastiques de l'invention comprend une première étape d'estérification ou de transestérification en présence ou absence de catalyseur. L'hydrolysate ou l'estérificate obtenu est ensuite polycondensé sous pression réduite en présence de catalyseurs tels que des composés d'antimoine, de titane ou de germanium, par exemple. Dans cette étape, de l'alcool ou de l'eau sont éliminés pour permettre un avancement de la réaction de  
20 polycondensation.

Selon l'invention, cette polycondensation est arrêtée quand le degré de polycondensation ou l'indice de viscosité a atteint la valeur désirée.

Le polyester obtenu est coulé dans des filières permettant d'obtenir des joncs qui sont ensuite transformés en granulés par coupe.

Ces granulés peuvent être soumis à un traitement thermique soit pour augmenter la viscosité du polymère (appelé PCS Post Condensation en phase Solide), soit pour diminuer la teneur en  
35 acétaldéhyde (séchage et évaporation à une température inférieure à celle d'un PCS)

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, pour limiter l'évolution du degré de polycondensation lors du traitement thermique décrit ci-dessus pour abaisser la teneur en acétaldéhyde, le polyester peut comprendre un monomère monofonctionnel, de préférence un monoacide. La teneur molaire en monomère monofonctionnel est comprise entre 0,5% en mole et 3% par rapport au total des monomères diacides.

Les monoacides convenables pour l'invention sont, par exemple l'acide benzoïque, l'acide naphthalénique, les acides aliphatiques présentant un point d'ébullition compatible avec le procédé de synthèse du polyester c'est-à-dire, avantageusement, au moins supérieur à celui de l'éthylène glycol ou leurs esters ou des monoalcools comme le cyclohexanol ou des alcools aliphatiques également présentant avantageusement un point d'ébullition supérieur à celui de l'éthylène glycol.

Il peut être ajouté aux polyesters de l'invention soit à l'étape de polymérisation soit dans le polyester fondu avant injection, différents additifs tels qu'azurants, colorants ou autres additifs stabilisants lumière, chaleur ou des antioxydants, par exemple.

Selon un mode de réalisation préféré, la charge minérale ou pigment blanc est mis en suspension, avantageusement dans un monomère du polyester à fabriquer. Comme monomère préféré pour réaliser cette suspension, on citera les diols utilisés dans la fabrication du polyester comme l'éthylène glycol. Par ailleurs, la dispersion de la charge minérale dans la composition est d'autant meilleure que la dispersion dans le monomère avant l'addition est homogène et que la charge soit dispersée sous forme de très petites particules sans gros agglomérats. Ces dispersions peuvent être réalisées avec tous les moyens connus tels que les agitateurs mécaniques classiques, les ultrasons, les dispositifs de mélange à forte énergie, tel que les homogénéiseurs de type Ultra-Turrax

La suspension de pigment blanc est ajoutée, avantageusement, dans le milieu réactionnel à l'étape d'estérification ou de transestérification.

La concentration en pigment blanc dans l'éthylène glycol est telle que la quantité en éthylène glycol utilisée pour cette étape peut représenter entre 20 et 100% de l'éthylène glycol total nécessaire à la synthèse du polymère.

Des additifs peuvent être utilisés pour faciliter cette mise en suspension.

Toutefois, le pigment peut être ajouté directement dans le milieu réactionnel, aux différentes étapes de la polymérisation, estérification, polycondensation, sous forme de poudre, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

5 Il peut aussi être incorporé dans le polymère, sous forme de poudre ou de mélange maître ou solutions concentrées, après synthèse du polymère, directement avant granulation de celui-ci, ou par mélange avec les granulés de polyester avant la fusion pour alimentation dans les procédés de mise en forme tels que injection-moulage ou extrusion. Ce pigment peut également être ajouté  
10 directement dans le polymère fondu avant l'alimentation dans les procédés de mise en forme ci-dessus.

L'utilisation de mélange-maître à forte concentration en charge minérale, par exemple supérieure à 30% en poids, est un des modes de réalisation préféré de l'invention. Le mélange maître comprend avantageusement une matrice polymérique également en polyester. Il est obtenu sous  
15 forme de granulés et peut être fabriqué selon le procédé de polymérisation décrit ci-dessus ou addition de la poudre de charge minérale dans le polyester à l'état fondu.

Avantageusement, les granulés de mélange-maître sont mélangés avec les granulés de polyester avant introduction dans les dispositifs de mise en forme notamment les moyens de fusion de la  
20 composition ou sont dosés dans le flux de granulés polyestr à l'entrée des dispositifs de mise en forme. Les granulés de mélange-maître peuvent également être ajoutés directement dans le polyester à l'état fondu.

Une des utilisations particulières et importantes de ces compositions et qui forme un objet de la  
25 présente invention est la fabrication de corps creux tels que bouteilles par la technique d'injection soufflage ou d'articles obtenus par injection moulage.

Dans ces utilisations, la composition thermoplastique conforme à l'invention est produite sous forme de granulés de dimensions plus ou moins variées ou est formée in-situ dans les dispositifs  
30 d'alimentation et de fusion des moyens de mise en forme, à partir d'une résine polyester ne comprenant pas de charge minérale avec addition soit à l'état solide soit par alimentation dans la résine déjà fondue de la charge minérale sous forme de poudre ou de mélange-maître, comme décrit ci-dessus.

35 Les granulés de composition, de résine polyester et/ou de mélange-maître sont avantageusement séchés pour obtenir une teneur en humidité inférieure à 50 ppm, de préférence à 20 ppm. Cette étape de séchage n'est pas obligatoire si la teneur en humidité du polyester est suffisamment

faible. Dans certains cas, il peut être avantageux de ne sécher que le polyester et d'introduire le mélange-maître sans séchage.

Les granulés sont ensuite introduits dans des procédés d'injection-soufflage pour la fabrication de  
5 contenants creux tels que des bouteilles. Ces procédés décrits dans de nombreuses publications et utilisés industriellement, à grande échelle, comprennent une première étape d'injection pour la fabrication de préformes. Dans une seconde étape, les préformes refroidies ou non sont réchauffées pour être soufflées à la forme des bouteilles désirées, avec éventuellement un bi-étirage.

10 Les préformes sont obtenues, par exemple, par fusion de la résine dans une presse d'injection à simple ou double vis, permettant également d'obtenir une plastification du polyester et de l'alimenter sous pression dans un distributeur muni de busettes et obturateurs chauffés, par exemple à une température comprise entre 260 °C et 285 °C.

15 La composition est injectée dans au moins un moule de la préforme puis refroidie pour obtenir une préforme solide. Le moule est muni des moyens de refroidissement adaptés pour contrôler la vitesse de refroidissement de celle-ci et éviter ainsi une cristallisation sphérolitique qui peut nuire à l'étape de soufflage. Un refroidissement rapide est aussi nécessaire pour obtenir des temps de  
20 cycle d'injection courts et donc des cadences élevées de production.

Après solidification, la préforme est éjectée et est soit refroidie à température ambiante pour être stockée et dans une étape ultérieure soufflée soit maintenue à une température intermédiaire et  
25 introduite directement, sans autre refroidissement dans une installation de soufflage comme décrite ci-dessous.

Dans ce procédé de fabrication des préformes, le polyester est fondu à une température de l'ordre de 280 °C, par exemple comprise entre 270 et 285 °C, puis injecté dans des moules.

30 Avantageusement, la température d'injection la plus basse possible sera utilisée pour limiter la formation d'acétaldéhyde, notamment pour diminuer la vitesse de formation d'acétaldéhyde.

En outre, il est avantageux que les moules soient refroidis à une température comprise entre 0°C et 10°C. Ce refroidissement est obtenu en utilisant tout fluide de refroidissement convenable  
comme, par exemple, l'eau glycolée.

35 Avantageusement, le cycle d'injection et refroidissement est de l'ordre de 10 secondes à 1 mn.

Le polyester formant la paroi de la préforme obtenue selon ce procédé présente un indice de viscosité compris entre 0,45 dl/g et 1,2 dl/g, avantageusement entre 0,60 dl/g et 1 dl/g.

5 Les préformes ainsi obtenues sont généralement utilisées dans des procédés de soufflage pour la fabrication de bouteilles. Ces procédés de soufflage sont également répandus et décrits dans de nombreuses publications.

Ils consistent généralement à introduire la préforme dans une installation de soufflage comportant des moyens de chauffage, avec ou sans sur-étirage.

10

La préforme est chauffée au moins au-dessus de la Tg (température de transition vitreuse) du polymère puis pré-soufflée par injection d'un gaz sous pression à une première pression pendant une première période.

15 Une seconde injection d'un gaz à une seconde pression permet d'obtenir la forme finale de la bouteille avant son injection après refroidissement.

De manière avantageuse, la température de chauffage de la préforme est comprise entre 80°C et 105°C. Ce chauffage est réalisé par tout moyen adapté, par exemple par des infrarouges dirigés vers la surface extérieure de la préforme. Ce chauffage est avantageusement réglé pour éviter  
20 d'obtenir une différence de température entre l'intérieur et l'extérieur de la préforme trop importante.

Avantageusement, le présoufflage de la préforme a lieu à une première pression comprise entre  $4 \cdot 10^5$  Pa et  $10 \cdot 10^5$  Pa (4 bars et 10 bars) pendant une période comprise entre 0,15 et 0,6  
25 secondes.

Le second soufflage est réalisé sous une seconde pression comprise entre  $3 \cdot 10^6$  Pa et  $4 \cdot 10^6$  Pa (30 et 40 bars) pendant une seconde période comprise entre 0,3 et 2 secondes.

30 De manière connue, une tige d'étirage peut également être introduite dans la préforme pendant les opérations de pré-soufflage et/ou de soufflage pour étirer partiellement la préforme.

Les bouteilles ainsi obtenues sont réalisées avec des parois formées par une seule couche de matériau.

35 Elles ont un aspect esthétique blanc compatible pour le stockage de denrées alimentaires telles que le lait. D'autres couleurs peuvent être obtenues en associant aux charges de l'invention des

pigments colorés qui peuvent être ajoutés dans le milieu de polymérisation ou mélangés aux granulés de PET avant fusion pour moulage par injection

Comme illustré ci-dessus, elles peuvent être obtenues selon des procédés conventionnels de fabrication de corps creux par injection soufflage.

5

En outre, ces bouteilles présentent des propriétés mécaniques permettant leur utilisation dans les procédés de remplissage à chaud, et les procédés comprenant une étape de stérilisation ou pasteurisation. Ces propriétés mécaniques sont également convenables pour le stockage des bouteilles par gerbage, quelque soit la température ambiante de stockage.

10

Les bouteilles ainsi obtenues présentent une transmission normale de la lumière très faible. Ainsi, après un stockage de lait UHT pendant 3 mois, le goût du lait n'a pas été altéré selon un panel de dégustateurs.

15 L'invention permet également de réaliser des bouteilles de différentes contenances et de formes diverses comme cela est déjà le cas pour les bouteilles translucides en polyester utilisées pour le stockage de denrées alimentaires, telles que l'eau.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration, sans caractère limitatif.

20

### Exemple 1

Les synthèses sont réalisées dans une installation discontinue constituée de deux réacteurs successifs, en acier inoxydable de 200 l chacun:

25 Le premier réacteur, équipé d'un système d'agitation vis / puit et d'une colonne permettant la séparation du glycol et de l'eau formée, permet de réaliser l'étape d'estérification, sous pression. Le second, équipé d'un système d'agitation vis / puit, permet de réaliser l'étape de polycondensation, sous vide progressif.

30 Dans cet exemple, la charge minérale utilisée est un oxyde de titane rutilé commercialisé sous la référence 2220 par la société KRONOS. La concentration pondérale dans la composition obtenue est de 4%.

35 Le polyéthylène téréphtalate synthétisé contient 2.3% molaire de motifs isophtaliques c'est à dire que les monomères acides utilisés sont un mélange d'acide téréphtalique (PTA) et d'acide isophtalique (AIP) contenant 2,3 % en mole d'AIP.

Le rapport du nombre de moles d'éthylène glycol [EG] au nombre total de moles de diacides est de 1.20.

Le catalyseur utilisé pour la polycondensation est l'oxyde d'antimoine et sa concentration pondérale, exprimée en Sb, est de 250 ppm par rapport au poids de polymère théoriquement obtenu à partir de la masse des monomères engagés.

Matières premières utilisées :

	- Acide téréphtalique (PTA) :	103.796 kg (624.99 moles)
	- Acide isophtalique (AIP) :	2.444 kg (14.71 moles)
10	- Ethylène glycol (EG) :	47.616 kg (768 moles)
	- TiO <sub>2</sub> Rutile (2220 de KRONOS):	5.340 kg
	- Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	36.8 g

Préparation de la charge minérale :

15 Dans un récipient inox, on introduit 35 kg de glycol (une partie des 47.616 kg indiqués ci-dessus), à température ambiante, puis, progressivement, sous agitation puissante, par exemple ultrasonique, les 5.340 kg d'oxyde de titane.

L'agitation est maintenue pendant 15 mn, après la fin de l'introduction de TiO<sub>2</sub>.

20 La suspension glycolique de l'oxyde de titane est transférée dans le réacteur d'estérification contenant le complément de glycol (12.616 kg). Le mélange d'acide téréphtalique et d'acide isophtalique est ajouté sous agitation. Après purge du réacteur avec de l'azote, puis mise de celui-ci sous pression absolue de 6.6 bar d'azote, la température de la masse réactionnelle est progressivement portée de 25 à 260°C en 60 mn, de 260 à 270°C en 10 mn et enfin de 270°C à 25 285°C, en 40 mn.

La réaction d'estérification débute lorsque la température de la masse réactionnelle atteint 240°C environ.

Le taux de reflux de l'eau distillée est réglé pour que la température en tête de colonne reste à 167 - 168°C pendant toute cette étape d'estérification.

30 Quand la distillation de l'eau est terminée, la pression dans le réacteur est ramenée à la pression atmosphérique.

L'oxyde d'antimoine est ensuite introduit dans la masse réactionnelle.

Celle-ci est transférée dans le second réacteur de polycondensation, préalablement inerté à l'azote et chauffé à 280°C.

35

Sous agitation, la pression dans le réacteur est progressivement portée à 1 mbar. Parallèlement, la température de la masse réactionnelle est portée à 285°C.

La pression est ensuite maintenue entre 1 et 0.5 mbar environ .

La polycondensation est suivie par mesure du couple d'agitation.

La vitesse de cette agitation est progressivement diminuée, au fur et à mesure que la viscosité de la masse réactionnelle augmente.

- 5 La durée totale de polycondensation sous pression inférieure à 1 mbar est de 190 mn  
En fin de polycondensation, le couple d'agitation atteint 81.6 mN .

Le polymère obtenu est coulé à travers une filière pour réaliser un jonc qui est débité sous forme de granulés.

10

### Exemple 2

L'exemple 1 est reproduit mais en doublant la masse de TiO<sub>2</sub> rutile 2220 pour obtenir une concentration pondérale égal à 8% dans la composition.

La durée totale de polycondensation sous pression inférieure à 1 mbar est de 180 mn

- 15 En fin de polycondensation, le couple d'agitation atteint 83.8 mN .

Le polymère obtenu est granulé selon les conditions indiquées dans l'exemple 1.

### Exemple 3

L'exemple 1 est reproduit mais en remplaçant le TiO<sub>2</sub> rutile par un TiO<sub>2</sub> de type anatase

- 20 commercialisé par la société SACHTLEBEN sous la dénomination commerciale HOMBITAN  
LO CR S M, au même taux pondéral de 4%.

Les conditions de synthèse sont identiques à celles des exemples précédents.

La durée totale de polycondensation sous pression inférieure à 1 mbar est de 175 mn

En fin de polycondensation, le couple d'agitation atteint 92.5 mN .

- 25 Le polymère obtenu est granulé comme dans l'exemple 1.

### Exemple 4

L'exemple 3 est reproduit mais en doublant la masse de TiO<sub>2</sub> Hombitan LO CR S M de SACHTLEBEN pour obtenir une concentration de 8% en poids de TiO<sub>2</sub> dans la composition.

- 30 Les conditions de synthèse sont identiques à celles des exemples précédents.

La durée totale de polycondensation sous pression inférieure à 1 mbar est de 140 mn

En fin de polycondensation, le couple d'agitation atteint 97 mN .

Le polymère obtenu est granulé comme dans l'exemple 1.



Les caractéristiques des polymères obtenus sont rassemblées dans le tableau I :

Tableau I

Exemple		1	2	3	4
Charge TiO <sub>2</sub>		4% rutile	8% rutile	4% anatase	8% anatase
Indice de viscosité		81.6 ml/g	75.6 ml/g	90.0 ml/g	84.4 ml/g
Coloration	L*	88.5	90.3	81.7	81.0
	a*	0.0	0.3	- 1.2	- 1.1
	b*	5.8	5.9	4.4	3.7

- 5 La coloration est déterminée par mesure avec un colorimètre MINOLTA CR310 selon la norme CIE L\*a\*b\*.
- Avant transformation, les granules de polymères sont cristallisés par stockage sous vide pendant 16 h à 130°C.
- 10 Afin de vérifier le niveau d'opacification des différents polymères synthétisés, des films ont été réalisés par pressage de granules, à chaud, l'épaisseur des films obtenus et caractérisés étant du même ordre de grandeur que celle de la paroi des bouteilles généralement injectées / soufflées

Les résultats obtenus en transmission résiduelle UV / visibles sont rassemblés dans le tableau II :

15

Tableau II

Exemple		1	2	3	4	PET témoin, sans charge
Charge TiO <sub>2</sub>		4% rutile	8% rutile	4% anatase	8% anatase	
Épaisseur du film		310 µm	330 µm	340 µm	340 µm	320 µm
Seuil de coupure (*)		409 nm	434 nm	407 nm	473 nm	315 nm
Taux de transmission normale(%) à λ =	300 nm	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	400 nm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	33
	500 nm	0.09	0.04	0.07	0.02	40
	600 nm	0.12	0.06	0.12	0.05	44.5

(\*) longueur d'onde ( $\lambda$ ) en dessous de laquelle aucune transmission résiduelle n'est détectable c'est à dire inférieure à 0,01%

Les transmissions résiduelles UV / visible des films obtenus ont été mesurées sur spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 9.

- 5 Ces essais montrent clairement le niveau très faible voir nul de la transmission normale des films obtenus avec les compositions de l'invention.

Ces résultats sont représentatifs de ceux qui sont obtenus avec les parois d'une bouteille réalisée avec une composition conforme aux exemples ci-dessus.

10

En outre, des bouteilles de 0,5 litre de contenance ont été réalisées avec les compositions des exemples 2 et 4. Ces bouteilles ont été remplies avec du lait selon la méthode UHT et conservées pendant 3 mois sous un éclairage de 300 Lux, représentatif de l'éclairage des magasins. Une dégustation du lait stocké a été organisée selon la procédure classique d'évaluation du goût. Le

15 lait présente un goût non altéré c'est à dire « sans goût lumière ».

#### Exemple 5

La synthèse de la composition conforme à l'invention est réalisée dans un réacteur discontinu de 7.5 L, en acier inoxydable.

- 20 Ce réacteur est équipé :

- d'un système d'agitation à double ruban hélicoïdal équipé d'un couplemètre permettant de suivre l'étape de polycondensation, par évaluation de la viscosité de la masse réactionnelle,
- d'une colonne permettant de séparer l'eau du glycol, lors de l'étape d'estérification.

- 25 Ce réacteur fonctionne sous pression, lors de l'étape d'estérification et sous pression réduite, lors de l'étape de polycondensation.

- 30 La charge minérale utilisée est de l'oxyde de titane anatase Hombitan LC-S, commercialisée par la société SACHTLEBEN. La concentration pondérale en oxyde de titane dans la composition obtenue est de 8%.

Le taux de motifs isophtaliques et le rapport molaire éthylène glycol / nombre total de moles diacides sont les mêmes que pour les exemples 1 à 4, de même que le taux d'oxyde d'antimoine employé.

Matières premières utilisées :

	- Acide téréphtalique (PTA) :	2595 g	(15.632 moles)
	- Acide isophtalique (AIP) :	61.1 g	(0.368 moles)
5	- Ethylène glycol (EG) :	1190 g	(19.2 moles)
	- TiO <sub>2</sub> Anatase (Hombitan LC-S) :	268 g	
	- Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0.938 g	

On prépare une suspension de la charge minérale par introduction, dans un bécher de 2 L, de  
10 900g de glycol, à température ambiante, et sous agitation dans un homogénéiseur du type Ultra  
Turrax de 268 g de TiO<sub>2</sub>. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 mn.

La suspension glycolique de TiO<sub>2</sub> est ensuite introduite dans le réacteur d'estérification ainsi que  
le complément d'éthylène glycol.

15 Après purge du réacteur à l'azote, la pression est portée à 6.6 bar absolus d'azote.  
La température est portée de 25 à 260°C en 50 mn, maintenue à 260°C pendant 30 mn et enfin  
progressivement portée à 280°C, en 50mn.

La réaction d'estérification commence lorsque la température de la masse réactionnelle atteint  
250°C environ.

20 Le taux de reflux dans la colonne est réglé de manière à maintenir une température en tête de  
colonne de 161 – 162°C.

Quand la distillation de l'eau provenant de l'estérification est terminée, la pression dans le  
réacteur est ramenée à la pression atmosphérique.

25 L'oxyde d'antimoine, préalablement solubilisé à 160°C dans 30 ml de glycol, est alors introduit à  
chaud dans la masse réactionnelle.

La pression dans le réacteur est progressivement portée à 0.7 mbar, en 80 mn.

Parallèlement, la température est portée à 285°C, en 50 mn, puis maintenue à cette température .

30 La polycondensation est suivie par mesure du couple d'agitation, elle est arrêtée lorsque ce  
couple atteint 2.3 mN.

La durée de polycondensation est de 60 mn.

Le polymère obtenu est ensuite granulé par coulée sous forme d'un jonc dans un bac à eau et  
35 coupe du jonc dans un granulateur .

**Exemple 6**

L'exemple 5 est reproduit mais en remplaçant l'oxyde de titane anatase Hombitan LC-S par de l'oxyde de titane anatase 1075 commercialisé par la société KRONOS, au même taux pondéral de 8% dans la composition finale.

5 Les conditions de synthèse sont identiques à celles de l'exemple 5.

La durée de polycondensation de 53 mn. Le polymère est granulé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5.

**Exemple 7**

10 L'exemple 5 est reproduit mais en remplaçant l'oxyde de titane anatase Hombitan LC-S par de l'oxyde de titane anatase 1014 commercialisé par la société KRONOS, au même taux pondéral de 8%.

Les conditions de synthèse sont identiques à celles des exemples 5 et 6. La durée de  
15 polycondensation de 72 mn. Le polymère est granulé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5.

**Exemple 8**

L'exemple 5 est reproduit mais en remplaçant l'oxyde de titane anatase Hombitan LC-S par de l'  
20 oxyde de titane anatase A-HRF commercialisé par la société HUNTSMAN, au même taux pondéral de 8%.

Les conditions de synthèse sont identiques à celles des exemples 5 à 7. La durée de  
25 polycondensation de 80 mn. Le polymère est granulé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5.

**Exemple 9**

L'exemple 5 est reproduit mais en remplaçant l'oxyde de titane anatase Hombitan LC-S par de l'  
30 oxyde de titane anatase A-PP2 commercialisé par la société HUNTSMAN, au même taux pondéral de 8%.

Les conditions de synthèse sont identiques à celles des exemples 5 à 8. La durée de polycondensation de 55 mn. Le polymère est granulé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5.

Les caractéristiques des polymères obtenus sont rassemblées dans le tableau III :

Tableau III

Exemple		5	6	7	8	9
concentration pondérale d'oxyde de titane (*)		7.5%	7.8%	7.8%	8.0%	7.7%
Indice de viscosité		66.7 ml/g	67.7 ml/g	70.4 ml/g	73.0 ml/g	66.7 ml/g
Coloration	L*	80.1	84.6	83.8	82.5	84.3
	a*	1.5	1.8	2.3	1.2	1.5
	b*	7.4	7.4	8.6	7.3	7.0

(\*) Cette concentration est déterminée par mesure du taux de cendres, par pyrolyse de la composition à 800 - 850°C.

Les résultats obtenus en transmission normale résiduelle UV / visible déterminée selon la méthode décrite pour les exemples 1 à 4, sont rassemblés dans le tableau IV :

Tableau IV

Exemple		5	6	7	8	9
concentration pondérale d'oxyde de titane (*)		7.5%	7.8%	7.8%	8.0%	7.7%
Epaisseur du film		300 µm	300 µm	310 µm	320 µm	300 µm
Seuil de coupure		500 nm	410 nm	480 nm	490 nm	490 nm
Taux de transmission normale (%) à $\lambda =$	400 nm	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	500 nm	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
	600 nm	0.05	0.09	0.06	0.055	0.055
	700 nm	0.09	0.13	0.10	0.095	0.095

**Exemple 10**

Cet exemple décrit la réalisation de préformes et des bouteilles, en utilisant une composition conforme à l'invention obtenue par mélange d'un mélange maître à base PET contenant 60% d'oxyde de titane anatase Hombitan LO-CR-SM (de SACHTLEBEN) avec un polymère PET contenant 2.1% molaire de motifs isophtaliques et dont l'indice de viscosité est de 83 ml/g. Le rapport pondéral de mélange est de 13,3% de mélange maître et 86,7% de polyester. Les granulés de mélange-maitre et de résine polyester sont mélangés préalablement de manière homogène.

10

Les préformes sont fabriquées par utilisation d'une presse à injecter HUSKY LX 160T, comprenant un moule double empreinte avec une vis de diamètre 42 mm.

Les préformes obtenues ont un col de 28 mm. le temps de cycle est de 14.4 s

15

Les conditions d'injection sont les suivantes :

- Profil de température des zones de fusion dans le fourreau contenant la vis : 270°C - 275°C - 275°C - 275°C - 275°C - 275°C - 275°C - 275°C
- Vitesse de la vis : 44% de la vitesse maximale autorisée par la machine
- Profil de température du pot d'injection :  
270°C - 270°C - 270°C
- Temps d'injection : 2.45 s
- Pression d'injection: 34 bar
- Température de l'eau de refroidissement : entrée : 4.2°C  
sortie : 4.8°C

20

25

Les préformes obtenues avec une composition contenant 8% en poids de TiO<sub>2</sub> présentent un poids de 27.7 g.

Les préformes sont soufflées sur une presse à injecter SIDEL SBO 1 équipée avec un moule pour bouteille de 500 ml et deux fours équipés de lampes infra-rouge successifs pour chauffer la préforme selon un profil de chauffage déterminé. Dans les essais ci-dessous, le premier four n'a pas été utilisé et les réglages des lampes du second four sont indiqués dans le tableau V ci-dessous.

30

Les conditions de soufflage mises en œuvre sont indiquées dans le tableau V :

tableau V

Cadence (bouteilles / h)		1000
Puissance lampes (second four) (%)	10	0
	9	0
	8	0
	7	0
	6	64
	5	60
	4	50
	3	40
	2	29
	1	30
Température apparente des préformes		101°C
Pressions	Présoufflage	9 bar
	Soufflage	35 bar
Durée	Présoufflage	0.12 s
	Soufflage	1.45 s
	Dégazage	0.50 s
	Temps de cycle total	2.07 s

L'épaisseur du corps des bouteilles obtenues est de 350  $\mu\text{m}$  environ.

Les transmissions normales résiduelles UV / visible des bouteilles obtenues sont les suivantes :

- 5
- Epaisseur de la paroi : 345  $\mu\text{m}$
  - Seuil de coupure : 440 nm
  - Transmission normale résiduelle
- $\lambda = 400 \text{ nm} : < 0.01\%$
- $\lambda = 500 \text{ nm} : 0.015\%$
- 10
- $\lambda = 600 \text{ nm} : 0.03\%$
- $\lambda = 700 \text{ nm} : 0.045\%$

# Revendications

1. Procédé de fabrication d'articles notamment pour emballage ou stockage de matières caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en forme une composition comprenant une matrice en polyester et au moins une charge minérale formant un pigment blanc choisie dans le groupe  
5 comprenant les oxydes de titane, le sulfure de zinc, la charge minérale étant présente à une concentration pondérale comprise entre 2 % et 40 % par rapport au poids total de la composition.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de titane est choisi parmi les oxydes de titane sous forme rutilé et/ou les oxydes de titane sous forme anatase.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde de titane est sous forme de particules revêtues par une ou plusieurs couches protectrices.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polyester est un polyéthylène téréphtalate ou polyéthylène naphtalate comprenant au moins 92,5% en nombre de motif récurrent éthylène téréphtalate ou éthylène naphtalate.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition est obtenue par mélange d'une résine polyester avec un mélange maître comprenant au moins 30 % en poids de charge minérale format le pigment blanc.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange maître comprend une  
25 résine polyester comme matrice.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les articles d'emballage sont sous forme de film, pièces moulées, profilés ou corps creux obtenus par injection moulage, extrusion, pultrusion ou par injection soufflage.
- 30 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les corps creux sont des bouteilles obtenues par injection soufflage.
9. Articles d'emballage obtenus par le procédé selon l'une des revendications précédentes et  
35 présentant une transmission normale de la lumière dans le domaine de longueur d'ondes



comprises entre 350 et 550 nm, inférieure à 0,25 % de préférence inférieure à 0,1 % pour une épaisseur de paroi comprise entre 0,2 mm et 0,6 mm.

- 5 10. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'article est une bouteille obtenue par injection-soufflage, la paroi du corps de la bouteille présentant une transmission normale de la lumière inférieure à 0,25 %.
11. Utilisation des articles selon la revendication 9 ou 10, pour le stockage du lait ou des produits laitiers.

10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000900

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B65D81/30 B65D65/20 B65D1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 591 905 A (LAITEIRES BRIDEL) 4 May 1970 (1970-05-04) page 1, lines 1-3 page 1, line 32 - page 2, line 43; figures 1,2	1,7-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0100, no. 40 (M-454), 18 February 1986 (1986-02-18) -& JP 60 193630 A (SUMIKA KARAA KK; others: 01), 2 October 1985 (1985-10-02) abstract	1,2,4,7,8
X	US 4 594 211 A (MOHNHAUPT DIETRICH) 10 June 1986 (1986-06-10) column 2, line 10 - line 50 column 3, line 20 - column 4, line 52	1-7
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2005

Date of mailing of the international search report

07/09/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grondin, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000900

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 475 110 A (HOECHST AG) 18 March 1992 (1992-03-18) page 1, line 17 - page 2, line 32 page 4, line 55 - page 5, line 14 -----	1-4,7
X	WO 95/03217 A (SCHULMAN A INC) 2 February 1995 (1995-02-02)	1,2,5-8
A	page 13, line 12 - line 18; figures 2,3 -----	9
X	US 3 784 661 A (HANNON M ET AL) 8 January 1974 (1974-01-08)	1,5-8
A	column 10, line 1 - line 41; claims 6,7 -----	9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000900

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1591905	A	04-05-1970	NONE	
JP 60193630	A	02-10-1985	JP 1728887 C JP 3076652 B	29-01-1993 06-12-1991
US 4594211	A	10-06-1986	FR 2572732 A1	09-05-1986
EP 0475110	A	18-03-1992	DE 4026656 A1 DE 59109078 D1 EP 0475110 A1 ES 2125230 T3 FI 913952 A ZA 9106645 A	27-02-1992 28-01-1999 18-03-1992 01-03-1999 24-02-1992 29-04-1992
WO 9503217	A	02-02-1995	WO 9503217 A1	02-02-1995
US 3784661	A	08-01-1974	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR2005/000900

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 B65D81/30 B65D65/20 B65D1/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B65D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 591 905 A (LAITEIRES BRIDEL) 4 mai 1970 (1970-05-04) page 1, ligne 1-3 page 1, ligne 32 - page 2, ligne 43; figures 1,2	1,7-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0100, no. 40 (M-454), 18 février 1986 (1986-02-18) -& JP 60 193630 A (SUMIKA KARAA KK; others: 01), 2 octobre 1985 (1985-10-02) abrégé	1,2,4,7, 8
X	US 4 594 211 A (MOHNHAUPT DIETRICH) 10 juin 1986 (1986-06-10) colonne 2, ligne 10 - ligne 50 colonne 3, ligne 20 - colonne 4, ligne 52	1-7
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <p style="text-align: center;">29 août 2005</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <p style="text-align: center;">07/09/2005</p>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tlx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <p style="text-align: center;">Grondin, D</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR2005/000900

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 475 110 A (HOECHST AG) 18 mars 1992 (1992-03-18) page 1, ligne 17 - page 2, ligne 32 page 4, ligne 55 - page 5, ligne 14 -----	1-4,7
X	WO 95/03217 A (SCHULMAN A INC) 2 février 1995 (1995-02-02)	1,2,5-8
A	page 13, ligne 12 - ligne 18; figures 2,3 -----	9
X	US 3 784 661 A (HANNON M ET AL) 8 janvier 1974 (1974-01-08)	1,5-8
A	colonne 10, ligne 1 - ligne 41; revendications 6,7 -----	9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000900

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1591905	A	04-05-1970	AUCUN	
JP 60193630	A	02-10-1985	JP 1728887 C JP 3076652 B	29-01-1993 06-12-1991
US 4594211	A	10-06-1986	FR 2572732 A1	09-05-1986
EP 0475110	A	18-03-1992	DE 4026656 A1 DE 59109078 D1 EP 0475110 A1 ES 2125230 T3 FI 913952 A ZA 9106645 A	27-02-1992 28-01-1999 18-03-1992 01-03-1999 24-02-1992 29-04-1992
WO 9503217	A	02-02-1995	WO 9503217 A1	02-02-1995
US 3784661	A	08-01-1974	AUCUN	