

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.12.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 18.06.93 Bulletin 93/24.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC FILMS — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Dal'Molin Hervé et Vovelle Louis.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rioufrays Roger Rhône-Poulenc Chimie.

⑤4 Films en polymères à revêtement imperméable aux gaz et procédé pour les obtenir.

⑤7 Films à faible perméabilité aux gaz constitués par un
film support en polymère (A) comportant sur au moins une
de ses faces un revêtement barrière (B) caractérisé en ce
que ledit revêtement barrière est constitué en totalité ou en
partie par de l'amylose.

Les films selon l'invention peuvent trouver application
pour l'obtention d'emballages de produits sensibles à l'oxy-
gène.

FR 2 684 922 - A1



FILMS EN POLYMERES A REVETEMENT IMPERMEABLE AUX GAZ
ET PROCEDE POUR LES OBTENIR

La présente invention a pour objet des films en polymères
05 comportant un revêtement imperméable aux gaz constitué par un polymère à motifs glucopyranosides et leur procédé d'obtention.

Les films souples en polymères les plus divers sont largement utilisés dans l'emballage de nombreux produits en raison de leurs propriétés mécaniques, chimiques et physiques. Parmi les films les plus utilisés, on
10 peut citer les films en cellophane, nylon, polycarbonate, polyéthylène, polypropylène et polyester. En dépit d'un ensemble de propriétés qui les rend particulièrement intéressants dans ce type d'application, la plupart de ces films présentent des perméabilités aux gaz (notamment à l'oxygène et au gaz carbonique) trop importantes lorsqu'il s'agit d'assurer la protection de
15 produits sensibles à ces gaz, et notamment à l'oxygène tels que les produits alimentaires et les médicaments. Pour pallier cet inconvénient, on a proposé de mettre en place sur au moins l'une des faces des films en polymères un revêtement constitué par un matériau présentant une imperméabilité aux gaz inférieure à celle du film support et, dans certains cas, pratiquement
20 imperméable aux gaz. A cet effet, on a recours à des revêtements métalliques (en aluminium par exemple) ou à des revêtements en polymères. Ces derniers sont recherchés chaque fois que l'emballage doit être transparent. Parmi les polymères on fait appel de préférence aux polymères et copolymères du chlorure de vinylidène (PVDC) qui fournissent des revêtements à faible
25 perméabilité aux gaz et notamment à l'oxygène et au gaz carbonique. Cependant, pour des raisons d'hygiène alimentaire et d'environnement, l'utilisation du PVDC et des copolymères du chlorure de vinylidène est remise en question pour l'obtention de films à propriétés barrière et le problème se pose de remplacer ce type de polymères par des matériaux bon
30 marché, non toxiques et facilement biodégradables. La présente invention se propose précisément d'apporter une solution à ce problème.

Plus spécialement, la présente invention a pour objet des films à faible perméabilité aux gaz constitués par un film support en polymère (A) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement barrière (B)
35 caractérisé en ce que ledit revêtement barrière est constitué en totalité ou

en partie par de l'amylose.

L'amylose est un polymère à motifs glucopyranosides présent en proportions plus ou moins importantes dans l'amidon à côté d'autres composants tels que l'amylopectine. Au sens de la présente invention, on
05 entend par "revêtement constitué en totalité ou en partie d'amylose" un revêtement d'amylose pure ou un revêtement constitué par un amidon contenant au moins 10 % en poids d'amylose. On sait qu'il est aujourd'hui possible d'obtenir, à partir de certaines céréales, de l'amidon contenant jusqu'à 85 % en poids d'amylose. Pour l'obtention des films selon l'invention, il
10 est possible de faire appel directement à des amidons riches en amylose ou à l'amylose séparée des autres composants de l'amidon et en particulier de l'amylopectine.

Bien que le film support (A) puisse être un film cellulosique (cellulose, acétate de cellulose), un film en nylon, en polyoléfines
15 (polyéthylène, polypropylène) ou en polycarbonate, il s'agit de préférence d'un film en polyester semi-cristallin obtenu par extrusion d'un polyester linéaire sous forme d'un film amorphe étiré dans les conditions usuelles selon deux directions orthogonales puis soumis à une fixation thermique.

L'épaisseur du film support (A) n'est pas critique et peut varier
20 dans de larges limites. On fait appel cependant à des films ayant des épaisseurs compatibles avec une utilisation dans le domaine de l'emballage. Selon le type d'emploi visé, l'épaisseur du film support (A) peut être comprise entre 3 et 100 μm et de préférence entre 3 et 50 μm .

Les films supports (A) peuvent contenir des additifs usuels tels
25 que des agents glissants, des agents antistatiques ou des charges. Ils peuvent également comporter sur la face destinée à recevoir le revêtement d'amylose, un revêtement primaire d'adhésion destiné à favoriser l'adhésion du revêtement barrière au support. Dans le cas des films en polyester, on fait appel, de préférence, à des revêtements constitués par des copolyesters
30 et en particulier par des copolyesters comportant une pluralité de motifs dérivés de diols et/ou de diacides portant un ou plusieurs groupes acides sulfoniques ou sulfonates. De tels copolyesters ont été décrits notamment dans les brevets français publiés sous les n° 1.401.581 et 1.602.002, dans le brevet européen n° 0.129.674 et dans la demande de brevet européen
35 publiée sous le n° 0.403.525. Selon leur composition, ces copolyesters

peuvent être déposés sur le film support (A) par enduction d'une dispersion aqueuse ou par coextrusion ; dans ce dernier cas, le copolyester à groupes sulfonates peut être utilisé seul ou en mélange avec un polyester tel que celui constituant le film support (A) ou un copolyester différent

- 05 conformément à l'enseignement des brevets européens n° 0.267.856 et 0.272.993. On peut encore pourvoir les films supports (A) en polyester d'un revêtement primaire d'adhésion à base d'un copolymère greffé obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) éventuellement associé(s) à un ou plusieurs monomère(s) vinylique(s), en présence d'un
- 10 copolyester comportant une pluralité de motifs dérivés de diols et/ou de diacides portant un ou plusieurs groupes sulfoniques ou sulfonates tels que ceux décrits dans les brevets précités. De tels copolymères greffés ont été décrits dans le brevet européen n° 0.260.203 dont l'enseignement est incorporé par référence dans la présente demande.
- 15 Comme on l'a exposé précédemment, le revêtement barrière peut être constitué par de l'amidon à teneur variable en amylose ou par de l'amylose pure. Ainsi, on peut faire appel à de l'amidon contenant de 10 à 85 % en poids d'amylose. Par la suite, et par raison de commodité, on désignera l'amylose et l'amidon par le terme générique de "polyglucopyranosides". Le
- 20 poids moléculaire du polyglucopyranoside utilisé n'est pas critique pour les propriétés barrières du film revêtu ; on peut, par conséquent, utiliser des polyglucopyranosides de poids moléculaire variable. Toutefois, la solubilité dans l'eau du polyglucopyranoside diminuant avec l'augmentation du poids moléculaire, on choisit un polymère de poids moléculaire autorisant
- 25 l'obtention de solutions aqueuses de concentration aussi élevée que possible.

Le polyglucopyranoside est utilisé sous forme de solutions dans l'eau. La concentration des solutions aqueuses de polyglucopyranoside peut varier dans de larges limites. Cette concentration dépend du poids

30 moléculaire du polyglucopyranoside choisi et de sa teneur en amylose. D'un point de vue pratique, il est préférable de faire appel à des solutions aqueuses aussi concentrées que possible en polyglucopyranoside, pour éviter d'avoir à évaporer des quantités trop importantes d'eau, mais de viscosité suffisamment faible pour obtenir un dépôt aisé. De façon générale, on fait

35 appel à des solutions aqueuses contenant 5 % à 40 % en poids de

polyglucopyranosides.

Les solutions aqueuses de polyglucopyranoside peuvent être utilisées directement ou après addition d'additifs divers. On peut, par exemple, leur ajouter des agents susceptibles d'améliorer l'adhérence du
 05 revêtement de polyglucopyranoside au film support (A). Ainsi, dans le cas de films supports en polyester, on peut ajouter à la solution aqueuse de polyglucopyranoside, un copolyester dissipable dans l'eau (c'est-à-dire des copolyesters solubles dans l'eau ou pouvant conduire à des dispersions aqueuses stables) comportant une pluralité de motifs diols et/ou diacides
 10 portant un ou plusieurs groupes sulfoniques ou sulfonates tels que ceux décrits dans les brevets français précités et dans les demandes de brevets européens ou les brevets européens EP 0.129.674 et EP 0.260.203. On peut encore ajouter aux solutions aqueuses de polyglucopyranoside un ou plusieurs agents tensioactifs. On a constaté en particulier que certains agents
 15 tensioactifs réagissent avec le polyglucopyranoside avec création de liaisons hydrogènes conduisant à la micellisation de la solution de polyglucopyranoside dispersion aqueuse. Une telle interaction se traduit par l'obtention de revêtements barrières présentant des perméabilités aux gaz, et en particulier à l'oxygène, inférieures à celles obtenues avec le
 20 polyglucopyranoside seul. Les films à revêtement barrière constitué par un polyglucopyranoside et au moins un agent tensioactif constituent un objet préféré de la présente invention. Les agents tensioactifs sont choisis parmi les composés ioniques (cationiques ou anioniques) ou non ioniques susceptibles d'interaction avec le polyglucopyranoside. A ce titre, on peut
 25 citer :

a) des sels de sulfates acides d'alkyle, de formule générale :

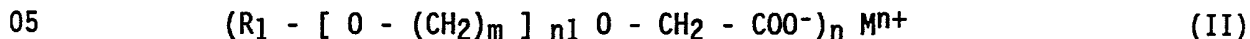


30 dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 8 à 30 atomes de carbone tels que les radicaux n-octyle, éthyl-2 hexyle, n-dodécyle, hexadécyle, octadécyle, tridécyle, et myristyle ; Mn^+ représente un cation alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium ; n est 1 ou 2.

Comme exemples spécifiques de tels sulfates, on peut citer, à
 35 titre non limitatif, le décylsulfate de sodium, le laurylsulfate de sodium,

le laurylsulfate de potassium, l'hexadécylsulfate de sodium, le laurylsulfate d'éthanolamine, le laurylsulfate de lithium ;

b) des polyalkoxycarboxylates de formule générale :



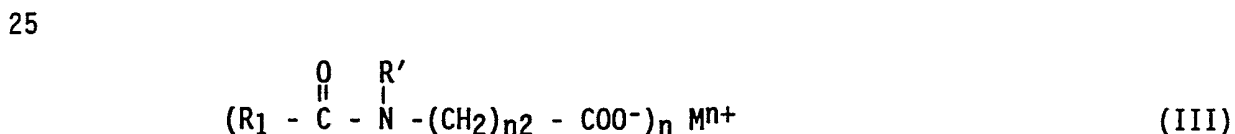
dans laquelle :

- R_1 est un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs double-liaisons éthylénique et de 8 à 30 atomes de
- 10 carbone ;
- m est un nombre entier allant de 2 à 4 ;
- n_1 est un nombre entier compris entre 2 et 10 ;
- M^{n+} représente un cation alcalin, alcalino-terreux ou ammonium.
- n est 1 ou 2.

- 15 De préférence, R représente un radical alkyle tels que ceux déjà cités ; m est égal à 2, n est égal à 1 et n_1 est compris entre 2 et 5 ;

- c) des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux ou d'ammonium, des acides carboxyliques aliphatiques saturés ou comportant une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques et de 8 à 30 atomes de carbone dans la chaîne
- 20 aliphatique. Comme exemples spécifiques, on peut citer à titre non limitatif le laurate de sodium, le palmitate de sodium, l'oléate de sodium, le linoléate de sodium, le linoléate de potassium ;

d) des sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux de N-acyl-amino-acides de formule générale :



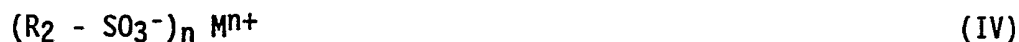
dans laquelle :

- 30 - R_1 représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs double-liaisons éthyléniques et de 8 à 30 atomes de carbone, tels que ceux cités plus haut ;
- R' représente un radical alkyle comportant de 1 à 5 atomes de carbone (méthyle, éthyle, propyle par exemple) ;
- 35 - n_2 représente un nombre entier de 1 à 6 ;

- M^{n+} représente un cation dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux (sodium, potassium, lithium, calcium) ou ammonium ;
- n est 1 ou 2.

De préférence, on fait appel à des N-acylsarcosinates tels que les
 05 N-cocoyl, N-lauryl, N-oléoylsarcosinates de sodium, potassium ou ammonium.

e) des sulfonates de formule générale :



10 dans laquelle :

- R_2 représente : un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou éthylénique, comportant de 8 à 30 atomes de carbone ; un radical alkylphényle dans lequel la partie alkyle comporte de 8 à 30 atomes de carbone ;

- 15 - M^{n+} représente un cation alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium ;
- n est 1 ou 2.

A titre d'exemple, on peut citer le dodécylsulfonate de sodium, le tridécylsulfonate de potassium, le dodécylbenzènesulfonate d'ammonium.

f) des sulfates d'alcool éthoxylés de formule générale :

20

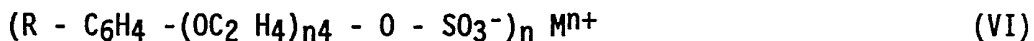


dans laquelle :

- R_1 a la signification donnée précédemment ;
- 25 - n_3 est un nombre entier compris entre 2 et 10 ;
- M^{n+} est un cation tel que ceux déjà cités ;
- n est 1 ou 2.

Plus spécifiquement, R_1 peut être un reste lauryle, myristyle, capryle, tridécyle et n_3 peut être égal à 2, 3 ou 5.

30 g) des alkylphénols éthoxylés et sulfatés de formule générale :



dans laquelle :

- 35 - R a la signification donnée pour la formule (I) ;

- n_4 est un nombre entier de 2 à 10 ;
- M^+ est un cation tel que ceux déjà cités ;
- n est 1 ou 2.

Comme exemples de ce type de composés, on peut citer le sulfate de sodium et de nonylphénol éthoxylé ; le sulfate de potassium et de laurylphénol éthoxylé ; le sulfate d'ammonium et myristylphénol éthoxylé.

h) des oxydes d'amines de formule générale :



dans laquelle :

- R_1 a la signification donnée ci-avant
- R' et R'' , identiques ou différents représentent des radicaux alkyles comportant de 1 à 5 atomes de carbone (méthyle, éthyle, propyle par exemple), éventuellement substitués par un groupe hydroxyle (hydroxy-2 éthyle par exemple).

Comme exemples spécifiques d'oxydes d'amines, on peut citer : le cétyldiméthylamine-N-oxyde ; le lauryl diéthylamine-N-oxyde ; le stéaryldiméthylamine-N-oxyde ; l'oléyldiméthylamine-N-oxyde ; le myristyldiméthylamine-N-oxyde.

i) des sels d'ammonium quaternaires de formule générale :



dans laquelle :

- R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés saturés ou comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone, linéaires ramifiés ou cyclique, l'un au moins et deux au plus des radicaux R_3 à R_6 représentant un radical hydrocarboné aliphatique

comportant de 8 à 30 atomes de carbone ;

- A représente un anion minéral ou organique tels qu'un anion chlorure, bromure, iodure, sulfonate, carboxylate, sulfate, phosphate.

Comme exemples de radicaux R_3 à R_6 , on peut citer des radicaux
05 alkyle linéaires ou ramifiés comportant de 1 à 30 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, propyle, butyle, hexyle, éthyl-2-hexyle, décyle, dodécyle, hexadécyle ; des radicaux cycloalkyles comportant de 5 à 16 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, cyclododécyle ; des radicaux aromatiques tels que le radical phényle ; des radicaux
10 alcényles tels que le radical heptadécadiène-8,11 yle ; le radical heptadécatriène-8,11,14 yle.

A titre d'exemples de sels d'ammonium quaternaire, on peut citer le chlorure de distearyldiméthylammonium ; le sulfate de méthyle et de dilauryldiméthylammonium.

15 Les agents tensio-actifs précités sont choisis en tenant compte de la nature du film à revêtir et en particulier de la valeur de l'énergie de surface du film considéré de façon à assurer le meilleur mouillage possible de la surface. Ainsi, avec les films en polyester dont l'énergie de surface est sensiblement égale à 47 mJ/m^2 , on fait appel, de préférence, à un agent
20 tensio-actif dont la tension superficielle γ_1 à la concentration micellaire critique de ses solutions aqueuses est inférieure à 40 mJ/m^2 . De ce point de vue, le sulfate de sodium et de dodécyle convient particulièrement bien pour le revêtement de films en polyester par des compositions aqueuses de polyglucopyranosides.

25 Lorsqu'on fait appel à un agent tensio-actif, la quantité mise en oeuvre dépend de sa nature et de la concentration en polyglucopyranoside de la composition aqueuse de revêtement. De façon générale, cette quantité est choisie pour que l'interaction polyglucopyranoside/agent tensio-actif soit la plus élevée possible. Plus précisément, la quantité d'agent tensio-actif
30 mise en oeuvre, pour une composition aqueuse de concentration donnée en polyglucopyranoside, est choisie pour que la concentration en agent tensio-actif de la composition finale se situe au voisinage de sa concentration micellaire critique (c'est-à-dire la concentration à laquelle des micelles d'agent tensio-actif commencent à se former dans le système
35 considéré). Naturellement, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en

faisant appel à une quantité d'agent tensio-actif conduisant à une concentration d'agent tensio-actif, dans le système considéré, inférieure ou supérieure à la concentration micellaire critique. Plus précisément, la concentration en agent tensio-actif dans la solution de polyglucopyranoside
05 peut représenter de 0,5 à 2,5 fois la concentration micellaire critique. Les quantités adéquates d'agent tensio-actif peuvent être aisément déterminées par l'homme de métier, au moyen d'essais simples, sur la base de ces considérations générales.

Le dépôt du revêtement barrière sur le film support (A) peut être
10 réalisé par les différentes techniques connues de l'homme de métier (cf. par exemple G.L. BOOTH Modern Plastics (1958) n° 9, pages 91 et suivantes et n° 10, pages 90 et suivantes ; Encyclopedia of Polymers Science, Vol. 3, pages 552-562). Ainsi, la solution de polyglucopyranoside, contenant le cas échéant un agent tensio-actif, peut être déposée par gravité à partir d'une
15 couleuse à fente, ou par passage du film (A) dans la solution ou encore au moyen de rouleaux de transfert. L'épaisseur de la couche est contrôlée par tout moyen approprié. Dans le cas de films soumis à un ou plusieurs étirages, le dépôt du revêtement peut avoir lieu soit avant tout étirage du film (enduction en ligne), soit après étirage avant ou après thermofixation
20 (enduction en reprise). On préfère toutefois procéder à l'enduction du film polyester avant l'étirage ou entre deux étirages.

Préalablement à l'enduction, le film support (A) peut être soumis à un traitement de surface choisi parmi ceux habituellement utilisés et, plus particulièrement, parmi les traitements physiques. Ainsi, la face
25 destinée à recevoir le revêtement peut être soumise à des décharges électriques (traitement corona) ou à des radiations ionisantes. Cependant, de tels traitements ne sont pas indispensables.

La quantité de composition aqueuse d'enduction déposée sur le film dépend d'une part de sa teneur en extrait sec et, d'autre part, de
30 l'épaisseur désirée pour le revêtement. Lorsque le dépôt de la solution de polyglucopyranosides est effectué sur un film soumis à des étirages, la quantité de composition dépend également du moment où est réalisé le revêtement ; en effet, si le revêtement a lieu avant étirage, il convient de tenir compte de la variation d'épaisseur qui résulte de cette opération.

35 L'épaisseur de la couche barrière de polyglucopyranoside peut varier

dans de larges limites, en fonction des propriétés barrières désirées pour le film fini. En général, on cherche, pour des raisons pratiques, à obtenir la couche la plus fine possible pour les propriétés barrières les plus élevées. L'épaisseur de la couche barrière est généralement comprise entre
05 0,1 μm et 5 μm et, de préférence, entre 0,2 et 1,5 μm . La couche barrière peut être déposée sur une seule face du film support (A) ou sur ses deux faces.

Après enduction, le film support portant la couche aqueuse de polyglucopyranoside est séché pour évaporer l'eau et provoquer la
10 coalescence du polyglucopyranoside. Cette évaporation est réalisée à une température comprise entre 70 et 180°C et de préférence entre 100 et 140°C, le cas échéant, sous pression réduite.

Les films conformes à la présente invention peuvent être utilisés pour la réalisation d'emballages pour le stockage de produits sensibles aux
15 gaz et notamment à l'oxygène. Ils conviennent tout particulièrement bien à la réalisation d'emballages alimentaires.

Les exemples suivants illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique. Dans ces exemples, la perméabilité à l'oxygène a été déterminée conformément à la norme ASTM D 3985-81.

20 Dans les exemples ci-après, on a utilisé comme film support (A) un film en polytéréphtalate d'éthylèneglycol (PET) de 12 μm d'épaisseur, présentant une perméabilité à l'oxygène (PO_2) de 120 $\text{cc}/\text{m}^2/24 \text{ h}$.

EXEMPLE 1

25 1/ Préparation d'une solution aqueuse à 10 % en poids d'amidon.

Dans un bécher de 200 ml équipé d'un système d'agitation par barreau aimanté, on introduit 10 g d'amidon à 30 % en poids d'amylose, puis 90 g d'eau déminéralisée et on soumet l'ensemble à une agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète de l'amidon.

30 2/ Préparation d'un film enduit.

Sur une pièce de film en PET de 12 μm d'épaisseur, de 29 cm de longueur et 21 cm de largeur, on dépose au moyen d'un appareil d'enduction équipé d'une barre filetée n° 0 (barre de Meyer) une couche de 4 μm de la solution d'amidon obtenue précédemment. Le film enduit est séché dans une
35 étuve ventilée à 80°C pendant 2 mn. On obtient ainsi un film enduit

comportant un revêtement homogène d'amidon, d'épaisseur 0,5 μm qui présente une perméabilité à l'oxygène (PO_2) de 85 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{j}$.

EXEMPLES 2 à 6

05 En opérant comme à l'exemple 1, on a préparé des solutions aqueuses à 10 % en poids d'amidon contenant 30 % en poids d'amylose et des quantités variables de dodécylsulfate de sodium (SDS). A l'aide de ces solutions, on a préparé, en utilisant la méthode de l'exemple 1, des films à couche barrière de 0,5 μm d'épaisseur après séchage à 80°C, dont on a
10 déterminé la perméabilité à l'oxygène. Les résultats suivants ont été obtenus :

15

EX	SDS % (1)	PO_2 $\text{cc}/\text{m}^2/24$ h
2	0,2	87,5
3	0,4	35
4	0,5	32,5
5	0,6	35
6	0,8	70

20

25

(1) pourcentage pondéral dans la solution d'amidon.

La concentration micellaire critique du SDC dans la solution aqueuse d'amidon à 10 % en poids est de 0,5 % en poids. La CMC du système a été déterminée par mesure de la tension superficielle γ_l du système en
30 fonction de la teneur en SDS (cf. Encyclopedia of Chemical Technology, 3ème Ed., Vol. 22, p. 344-345).

35

EXEMPLES 7 à 13

En opérant comme à l'exemple 2, on a préparé des films enduits par dépôt sur le même film polyester d'une solution aqueuse contenant 10 % en poids d'amidon à 30 % en poids d'amylose d'une part et d'autre part 0,5 % en poids de dodécylsulfonate de sodium. La quantité de solution déposée

05 représente 0,70 g d'extrait sec par m² (soit une épaisseur de 0,5 µm).

Les films enduits ont été séchés en étuve ventilée à différentes températures. Les résultats suivants ont été obtenus :

10

15

20

EX	Température de séchage °C	P02 cm ³ /m ² /24 h
7	80	32,5
8	90	29
9	100	23
10	110	15
11	120	5
12	130	8
13	140	12

25

EXEMPLE 14

En opérant comme à l'exemple 1, on a préparé une solution à 10 % en poids d'amylose dans une solution aqueuse de potasse, puis un film de PET comportant un revêtement de 0,5 µm d'épaisseur d'amylose après séchage à

30 80°C. Le film obtenu présente une perméabilité à l'oxygène de 65 cm³/m²/j.

35

REVENDICATIONS

1/ Films à faible perméabilité aux gaz constitués par un film support en polymère (A) comportant sur au moins une de ses faces un
05 revêtement barrière (B) caractérisé en ce que ledit revêtement barrière est constitué en totalité ou en partie par de l'amylose.

2/ Films selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche barrière est constituée par de l'amidon contenant au moins 10 % en poids
10 d'amylose.

3/ Films selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que la couche barrière contient une quantité efficace d'au moins un agent tensio-actif susceptible d'une interaction avec l'amylose.
15

4/ Films selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est un sel de sulfates acides d'alkyle, de formule générale :



20 dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 8 à 30 atomes de carbone, M^{n+} représente un cation alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium et n est 1 ou 2.

25 5/ Films selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que la quantité d'agent tensio-actif présent dans l'amylose ou l'amidon représente de 0,5 à 2 fois la concentration micellaire critique de l'agent tensio-actif dans une solution aqueuse d'amylose ou d'amidon.

30 6/ Films selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le film polyester-support (A) est un film en polytéréphtalate d'alkylène glycol.

35

7/ Films selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que l'épaisseur du revêtement barrière est comprise entre 0,1 et 5 μm .

05 8/ Procédé d'obtention des films barrières suivant les revendications 1 à 7, consistant à déposer par tout moyen approprié sur au moins une face d'un film-support (A) une couche d'une solution aqueuse d'amidon ou d'amylose contenant, le cas échéant, un agent tensio-actif
10 chauffage à une température comprise entre 70 et 180°C.

15

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9115680
FA 466452

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-1 448 091 (STALEY) * page 4, colonne de droite, ligne 29 - page 5, colonne de gauche, ligne 30 * ---	1-8
X	WO-A-9 014 938 (GOODMAN FIELDER WATTIE) * page 17, ligne 13 - page 18, ligne 8 * ---	1,2,6,7
X	WO-A-9 116 375 (TOMKA) * page 3, ligne 13 - page 4, ligne 5 * ---	1
X	US-A-2 357 380 (BRANT) * page 1, colonne de droite, ligne 24 - ligne 29; exemple * ---	1,3,4
A	WORLD PATENTS INDEX Section Ch, Week 09, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 78-16720A & JP-A-53 005 278 (FUJI OIL) 18 Janvier 1978 * abrégé * ---	1
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 23, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 85-139380 & JP-A-60 076 336 (MITSUBISHI ACETATE) 30 Avril 1985 * abrégé * ---	1
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 29, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 83-714177 & JP-A-58 098 251 (SUMITOMO BAKELITE) 11 Juin 1983 * abrégé * -----	1
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 AOUT 1992		ATTALLA G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		