

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.07.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : BOSTIK SA Société Anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : ROBERT CHRISTOPHE et WIEGERT
BARBARA.

⑦③ Titulaire(s) : BOSTIK SA Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : Arkema France.

⑤④ AUTO-ADHESIFS THERMOFUSIBLES POUR EMBALLAGE REFERMABLE.

⑤⑦ AUTO-ADHESIFS THERMOFUSIBLES POUR EM-
BALLAGE REFERMABLE

La présente invention concerne une composition auto-
adhésive thermofusible comprenant :

- i) de 40% à 80% en poids d'au moins un copolymère A
but-1-ène-éthylène, ledit copolymère comprenant plus de
80% en poids d'unités dérivées de but-1-ène ;
- ii) de 1,5% à 4,5% en poids d'au moins un copolymère
T propylène-éthylène-butène, ledit copolymère T compre-
nant plus de 50% en poids d'unités dérivées de propylène ;
- iii) au moins une résine tackifiante non hydrogénée ob-
tenue par polymérisation, ou copolymérisation avec un hy-
drocarbure aromatique, de mélanges d'hydrocarbures
aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone is-
sus de coupes pétrolières.

Figure : néant



Description

Titre de l'invention : AUTO-ADHESIFS THERMOFUSIBLES POUR EMBALLAGE REFERMABLE

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention a pour objet une nouvelle composition auto-adhésive thermofusible, ainsi qu'un film multicouche destiné à la fabrication d'emballages (ou barquettes) refermables, qui comprend une couche adhésive constituée par ladite composition.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Les barquettes refermables sont utilisées dans l'industrie agroalimentaire et la grande distribution pour conditionner des denrées alimentaires, notamment des produits frais. De tels emballages sont décrits par le brevet US 4673601 et la demande de brevet EP 1053952.

[0003] Après une première ouverture de l'emballage et consommation d'une partie du produit alimentaire qu'il contient, l'utilisateur peut manuellement refermer l'emballage de façon substantiellement hermétique et assurer par conséquent, le cas échéant après mise au réfrigérateur, la conservation de la portion restante du produit. Une succession de réouvertures et de refermetures est également possible.

[0004] Ces emballages comprennent en général un contenant (ou réceptacle) et un opercule formant couvercle, qui sont fixés l'un à l'autre hermétiquement par soudage.

[0005] Le réceptacle, plus ou moins profond et relativement rigide, est constitué d'une feuille multicouche (dite également complexe ou composite) ayant une épaisseur minimale de 200 μm , en général comprise entre 200 et 1000 μm . Cette feuille est thermoformée de manière à présenter un fond plan sur lequel repose le produit alimentaire et un pourtour en forme de bande plane. Ce pourtour, généralement parallèle au fond, est lié par soudure à l'opercule, souple et plan, qui est constitué d'un film multicouche (qualifié également de complexe ou composite) d'épaisseur en général comprise entre 40 et 150 μm , et qui est désigné parfois par la dénomination de film d'operculage.

[0006] Lors de l'ouverture de l'emballage, le film d'operculage est séparé manuellement du réceptacle au niveau de la bande plane du pourtour. Cette opération laisse apparaître une couche adhésive au niveau de cette bande plane, tant sur la bande d'opercule que sur la bande de réceptacle qui étaient précédemment en contact. Ces 2 couches adhésives (continues ou discontinues) « dites filles » résultent de la rupture d'une couche adhésive initiale ou « mère » ou, éventuellement, de sa séparation (ou décollement) de l'une des 2 couches du film complexe multicouche qui lui sont adjacentes. La couche adhésive initiale est donc une des couches dudit film complexe

multicouche qui est lui-même un élément compris soit dans la feuille composite qui constitue le réceptacle soit, éventuellement, dans le film d'opercule.

[0007] Les 2 couches adhésives filles qui sont présentes, après ouverture de l'emballage, sur les bandes situées sur le pourtour respectif du réceptacle et de l'opercule sont donc en regard l'une de l'autre. Ainsi, il suffit de repositionner l'opercule sur le réceptacle, conformément à leur position dans l'emballage avant ouverture, afin de remettre en contact les 2 bandes de couches adhésives filles. Une simple pression manuelle permet alors d'obtenir la refermeture de l'emballage.

[0008] La composition adhésive qui constitue les couches adhésives mère et filles est donc nécessairement un adhésif sensible à la pression (également dénommé auto-adhésif ou encore PSA, de l'anglais « Pressure Sensitive Adhesive »).

[0009] Les compositions auto-adhésives thermofusibles comprennent typiquement des résines tackifiantes et des copolymères blocs styréniques incluant un bloc élastomère. Les compositions adhésives thermofusibles sont également dénommées couramment HMPSA correspondant aux initiales de la traduction anglaise « Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive ». Ce sont des substances solides à température ambiante qui ne contiennent ni eau ni solvant. Appliquées à l'état fondu, elles se solidifient lors de leur refroidissement, formant ainsi une couche adhésive qui assure la liaison entre les 2 couches minces de matériau polymérique thermoplastique à assembler, tout en offrant à l'emballage correspondant les propriétés avantageuses d'ouverture et de refermeture.

[0010] Un phénomène de « stick-slip » (communément appelé « collé-glissé ») peut être observé lors du pelage de l'adhésif pendant l'ouverture de l'emballage. Ce mouvement saccadé, qui crée des à-coups, engendre une sensation désagréable pour le consommateur qui préfère une ouverture en douceur et uniforme de l'emballage. La qualité de la rupture de l'adhésif est donc un paramètre important qui impacte le ressenti du consommateur.

[0011] Il existe donc un besoin d'une composition auto-adhésive thermofusible permettant de remédier au moins en partie à au moins l'un des inconvénients susmentionnés.

[0012] Il existe notamment un besoin d'une composition auto-adhésive thermofusible présentant un bon compromis entre propriétés adhésives et qualité de la rupture. En particulier, il existe un besoin d'une composition auto-adhésive thermofusible présentant un bon compromis entre une force de première ouverture suffisante, une force de refermeture maximale, et une bonne qualité de la rupture adhésive.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

COMPOSITION

[0013] La présente invention concerne une composition auto-adhésive thermofusible comprenant :

- [0014] - i) de 40% à 80% en poids d'au moins un copolymère A but-1-ène-éthylène, ledit copolymère comprenant plus de 80% en poids d'unités dérivées de but-1-ène ;
- [0015] - ii) de 1,5% à 4,5% en poids d'au moins un copolymère T propylène-éthylène-butène, ledit copolymère T comprenant plus de 50% en poids d'unités dérivées de propylène ;
- [0016] - iii) au moins une résine tackifiante non hydrogénée obtenue par polymérisation, ou copolymérisation avec un hydrocarbure aromatique, de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone issus de coupes pétrolières.
- [0017] Les pourcentages en poids des ingrédients sont par rapport au poids total de ladite composition auto-adhésive thermofusible.
- [0018] Dans le cadre de la présente invention, le terme « copolymère » fait référence à un polymère obtenu par la polymérisation d'au moins deux monomères différents. Le terme « copolymère » inclus les terpolymères qui comprennent trois types de monomères différents.
- [0019] Sauf indication contraire, les normes mentionnées dans toute la demande sont celles en vigueur à la date de dépôt de la demande.

Copolymère A

- [0020] La composition auto-adhésive thermofusible comprend de préférence de 45% à 80% en poids de copolymère(s) A, encore plus préférentiellement de 50% à 80% en poids par rapport au poids total de ladite composition. De façon encore plus préférée, la composition comprend de 50% à 70% en poids de copolymère(s) A par rapport au poids total de ladite composition.
- [0021] Le copolymère A peut avoir une densité inférieure allant de 0,800 à 0,899 g/cm³, de préférence de 0,850 à 0,895 g/cm³, et encore plus préférentiellement de 0,860 à 0,880 g/cm³.
- [0022] La densité peut être mesurée selon la norme ISO 1183-1.
- [0023] Le copolymère A peut avoir une dureté shore A inférieure ou égale à 90, de préférence inférieure ou égale à 70, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 65.
- [0024] La dureté shore A peut être mesurée selon la norme ISO 868.
- [0025] Le copolymère A peut avoir un indice de polydispersité (Mw/Mn) inférieur ou égale à 3, de préférence allant de 2 à 3.
- [0026] L'indice de polydispersité peut être mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), par exemple en utilisant un étalon de type polystyrène.
- [0027] Le copolymère A comprend de préférence plus de 82% en poids d'unités dérivées de but-1-ène, et encore plus préférentiellement plus de 90% en poids d'unités dérivées de but-1-ène.
- [0028] Le copolymère A peut comprendre au plus 20% en poids d'unités dérivées

d'éthylène, de préférence au plus 18% en poids d'unités dérivées d'éthylène, et encore plus préférentiellement au plus 10% en poids d'unités dérivées d'éthylène.

[0029] Les pourcentages en poids d'unités monomères sont par rapport au poids total dudit copolymère A.

[0030] Le pourcentage en poids d'unités monomères peut être déterminée par toute méthode connue, tel que par exemple par RMN.

[0031] Le copolymère A est de préférence obtenu par polymérisation en présence de catalyseurs de type métallocène qui sont bien connus dans le domaine.

[0032] Le copolymère A peut également être disponible commercialement. On peut par exemple citer le polymère Koattro KT MR06 commercialisé par LYON-DELLBASELL qui est un copolymère C2/C4 ayant un MFI à 190°C, 2,16 kg de 1,3 g/10 min et comprenant une teneur massique en éthylène C2 d'environ 8,3%.

Copolymère T

[0033] La composition auto-adhésive thermofusible comprend de préférence de 1,8 à 4,3% en poids de copolymère(s) T, préférentiellement de 2,0 à 4,0%, et encore plus préférentiellement de 2,0 à 3,5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

[0034] Le copolymère T peut être obtenu par polymérisation en présence de catalyseur de type métallocène ou Ziegler-Natta qui sont bien connus dans le domaine.

[0035] Un copolymère T peut aussi être disponible dans le commerce, tel que l'ADSYL 7622 XCP commercialisé par LYONDELLBASELL comprenant plus de 50% en poids d'unités dérivées de propylène et ayant une température de fusion de 132°C ainsi qu'un MFI à 230°C, 2,16kg de 5,6 g/10 min.

[0036] Le copolymère T comprend de préférence plus de 60% en poids d'unités dérivées de propylène, plus préférentiellement plus de 70% en poids d'unités dérivées de propylène, et encore plus préférentiellement plus de 80% en poids d'unités dérivées de propylène.

[0037] Le copolymère T peut comprendre de 1% à 25% en poids d'unités dérivées d'éthylène, de préférence de 1% à 10% en poids d'unités dérivées d'éthylène, et encore plus préférentiellement de 1% à 5% en poids d'unités dérivées d'éthylène.

[0038] Le copolymère T peut comprendre de 1% à 25% en poids d'unités dérivées de butène, de préférence de 2% à 15% en poids d'unités dérivées de butène, et encore plus préférentiellement de 5% à 12% en poids d'unités dérivées de butène.

[0039] Les pourcentages en poids d'unités monomères sont par rapport au poids total dudit copolymère T.

[0040] Le pourcentage en poids d'unités monomères peut être déterminée par toute méthode connue, tel que par exemple par RMN.

[0041] Le copolymère T est de préférence cristallin.

[0042] Le copolymère T a de préférence une température de fusion mesurée par DSC

(« Differential Scanning Calorimetry ») allant de 130°C à 160°C.

[0043] Le copolymère T a de préférence un indice d'écoulement (ou MFI) allant de 0,6 à 10 g/10min, de préférence de 2 à 10 g/10 min, et encore plus préférentiellement de 4 à 8 g/10 min.

[0044] L'indice d'écoulement (ou Melt Flow Index MFI) du copolymère T est mesuré à 230°C et sous un poids total de 2,16 kg, conformément à la condition d) de la norme ISO 1133. Le MFI est la masse de composition (préalablement placée dans un cylindre vertical) qui s'écoule en 10 minutes au travers d'une filière de diamètre fixé, sous l'effet d'une pression exercée par un piston chargé ayant le poids total de 2,16 kg.

Résine tackifiante iii)

[0045] La composition auto-adhésive thermofusible selon l'invention comprend au moins une résine tackifiante iii) non hydrogénée obtenue par polymérisation (ou copolymérisation avec un hydrocarbure aromatique) de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone (de préférence environ 5 atomes de carbone) issus de coupes pétrolières.

[0046] Lorsque la résine tackifiante est obtenue par copolymérisation de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone avec un hydrocarbure aromatique, il s'agit notamment de résines aliphatiques modifiées aromatiques. Il est bien connu de l'homme du métier que la teneur en radicaux aliphatiques est supérieure à celle en radicaux aromatiques dans des résines aliphatiques modifiée aromatiques.

[0047] De préférence, la résine tackifiante iii) non hydrogénée est obtenue par polymérisation de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone issus de coupes pétrolières.

[0048] La résine tackifiante iii) peut avoir une température (ou point) de ramollissement allant de 25° à 150°C, de préférence de 30° à 130°C, plus préférentiellement de 50°C à 120°C, et encore plus préférentiellement de 90° à 120°C.

[0049] La température de ramollissement est déterminée conformément au test normalisé ASTM E 28 dont le principe est le suivant. Un anneau en laiton de diamètre environ 2 cm est rempli de la résine à tester à l'état fondu. Après refroidissement à température ambiante, l'anneau et la résine solide sont placés horizontalement dans un bain de glycérine thermostaté dont la température peut varier de 5° C par minute. Une bille d'acier de diamètre environ 9,5 mm est centrée sur le disque de résine solide. La température de ramollissement est –durant la phase de montée en température du bain à raison de 5°C par minute- la température à laquelle le disque de résine flue d'une hauteur de 25,4 mm sous le poids de la bille.

[0050] La résine tackifiante iii) peut avoir une masse molaire moyenne en poids M_w généralement comprise entre 300 et 5000 Da, de préférence entre 1000 et 2000 Da.

[0051] Parmi les résines tackifiantes iii), on peut par exemple citer l'Escorez® 1310LC commercialisée par EXXONMOBIL CHEMICAL (Température de ramollissement de 94°C et une Mw d'environ 1800 Da) ou encore la Wingtack 98 commercialisée par CRAY VALLEY (Température de ramollissement de 98°C et une Mw d'environ 2000 Da).

[0052] La composition selon l'invention peut comprendre une teneur totale en résine(s) tackifiante(s) iii) allant de 18,5 à 58,5% en poids, de préférence de 18,5 à 53,5 % en poids, préférentiellement de 18,5 à 48,5% poids, et encore plus préférentiellement de 28,5% à 48,5 % par rapport au poids total de ladite composition.

[0053] La composition auto-adhésive thermofusible peut comprendre une résine tackifiante iii) telle que définie ci-dessus, ou un mélange de résines tackifiantes iii) telles que définies ci-dessus.

Résine tackifiante optionnelle iv)

[0054] La composition auto-adhésive thermofusible peut également comprendre en outre une ou plusieurs résine(s) tackifiante(s) iv) différente(s) de la résine iii) telle que définie ci-dessus.

[0055] La résine tackifiante iv) peut être choisie parmi celles ayant une masse molaire moyenne en poids M_w comprise entre 300 et 5000 Da.

[0056] La ou les résines tackifiantes iv) peuvent être choisies notamment parmi :

[0057] - iv-a) les colophanes d'origine naturelle ou modifiées, telles que par exemple la colophane extraite de la gomme de pins, la colophane de bois extraite des racines de l'arbre et leurs dérivés hydrogénés, deshydrogénés, dimérisés, polymérisés ou estérifiés par des monoalcools ou des polyols comme le glycérol ;

[0058] - iv-b) des résines obtenues par hydrogénation, polymérisation ou copolymérisation (avec un hydrocarbure aromatique) de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant environ 9 ou 10 atomes de carbone issus de coupes pétrolières.

[0059] Parmi les résines tackifiantes (iv-a), on peut par exemple citer la Sylvalite® RE 100S de la société Kraton Polymers (ester de colophane et de pentaérythritol ayant une température de ramollissement d'environ 100°C).

[0060] Parmi les résines tackifiantes (iv-b), on peut par exemple citer l'Escorez® 5400 commercialisé par la société ExxonMobil Chemical qui est une résine obtenue par polymérisation, puis hydrogénation d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant environ 9 ou 10 atomes de carbone et qui possède une température de ramollissement de 100°C et une Mw d'environ 570 Da.

[0061] De préférence, la composition auto-adhésive thermofusible de l'invention ne comprend pas de résine tackifiante choisie parmi les résines terpéniques (résines terpènes).

[0062] Les résines terpéniques couvrent notamment les résines terpéniques non modifiées,

les résines terpéniques modifiées par action de phénols (résines terpènes-phénols) ainsi que les résines terpéniques issues de copolymérisation (par exemple styrène/terpène). Les résines terpéniques peuvent résulter de la polymérisation d'hydrocarbures terpéniques comme par exemple le mono-terpène (ou pinène), en présence notamment de catalyseurs de Friedel-Crafts. Parmi les résines terpéniques sont notamment connues la Dercolyte® S115 disponible auprès de la société DRT (résine terpénique ayant une température de ramollissement de 115°C et un Mw d'environ 2300 Da, ou encore la Sylvares® TR7115 de Kraton Polymers.

[0063] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention ne comprend pas d'autre résine tackifiante que la(les) résine(s) tackifiante(s) iii) susmentionnée(s).

[0064] Selon un mode de réalisation préféré, la composition auto-adhésive thermofusible ne comprend pas de résines aromatiques hydrogénées en C9.

Composants additionnels/optionnels

[0065] Selon un mode de réalisation, la composition auto-adhésive thermofusible susmentionnée est constituée de :

[0066] - i) de 45% à 80% en poids d'au moins un copolymère A tel que défini ci-dessus ;

[0067] - ii) de 1,5% à 4,5% en poids d'au moins un copolymère T tel que défini ci-dessus ;

[0068] - iii) au moins une résine tackifiante non hydrogénée obtenue par polymérisation, ou copolymérisation avec un hydrocarbure aromatique, de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone issus de coupes pétrolières ;

[0069] - de 0% à 5% en poids de composant additionnel choisi dans le groupe constitué des stabilisants (antioxydants), des plastifiants, des agents anti-mottants, des pigments, des colorants, des charges organiques, des charges minérales, et de leurs mélanges.

[0070] La quantité totale en composant(s) additionnel(s) peut aller de 0,01% à 2% en poids, de préférence de 0,1% à 2% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

[0071] Les antioxydants peuvent être typiquement introduits pour protéger la composition d'une dégradation résultant d'une réaction avec de l'oxygène qui est susceptible de se former par action de la chaleur, de la lumière ou de catalyseurs résiduels sur certaines matières premières telles que les résines tackifiantes. Ces composés peuvent inclure des antioxydants primaires qui piègent les radicaux libres et sont généralement des phénols substitués comme l'Irganox® 1010 de BASF. Les antioxydants primaires peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres antioxydants tels que des phosphites comme l'Irgafos® 168 également de BASF, ou encore avec des stabilisants UV tels que des amines.

[0072] Les agents anti-mottants peuvent être choisis parmi le talc, le carbonate de calcium, le stéarate de calcium, la silice (naturelle ou synthétique) ou leurs mélanges.

[0073] On peut utiliser comme plastifiant une huile paraffinique et naphénique (comme le Primol® 352 de la société EXXONMOBIL) comprenant éventuellement des composés

aromatiques (comme le Nyflex® 222B).

- [0074] Selon un mode de réalisation préféré, la composition auto-adhésive thermofusible susmentionnée comprend :
- [0075] - i) de 45% à 80% en poids d'au moins un copolymère A tel que défini ci-dessus ;
- [0076] - ii) de 2,0% à 4,0% en poids d'au moins un copolymère T tel que défini ci-dessus ;
- [0077] - iii) au moins une résine tackifiante non hydrogénée obtenue par polymérisation, ou copolymérisation avec un hydrocarbure aromatique, de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone issus de coupes pétrolières ;
- [0078] - de 0% à 5% en poids de composant additionnel choisi dans le groupe constitué des stabilisants (antioxydants), des plastifiants, des agents anti-mottants, des pigments, des colorants, des charges organiques, des charges minérales, et de leurs mélanges.

Composition

- [0079] La composition auto-adhésive thermofusible peut avoir une teneur totale en polymères (copolymère A + copolymère T) allant de 41,5% à 84,5 %, de préférence de 46,8% à 84,3%, plus préférentiellement de 52% à 84%, et encore plus préférentiellement de 52 % à 73,5%.
- [0080] La composition auto-adhésive thermofusible peut comprendre un ratio massique polymères (copolymère A + copolymère T) : Résine(s) tackifiante(s) iii) allant de 40 : 60 à 90 : 10, de préférence de 45 : 55 à 85 : 15, encore plus préférentiellement de 50 : 50 à 70 : 30.
- [0081] La composition auto-adhésive thermofusible selon l'invention peut avoir un indice d'écoulement (ou MFI) allant de 5 à 50 g/10min, de préférence de 5 à 20 g/10 min, et encore plus préférentiellement de 5 à 15 g/10 min.
- [0082] L'indice d'écoulement (ou Melt Flow Index MFI) de la composition auto-adhésive thermofusible est mesuré à 190°C et sous un poids total de 2,16 kg, conformément à la condition d) de la norme ISO 1133. Le MFI est la masse de composition (préalablement placée dans un cylindre vertical) qui s'écoule en 10 minutes au travers d'une filière de diamètre fixé, sous l'effet d'une pression exercée par un piston chargé ayant le poids total de 2,16 kg. En l'absence de mention contraire les valeurs de MFI indiquées dans le présent texte ont été mesurées dans ces mêmes conditions.
- [0083] La composition auto-adhésive thermofusible selon l'invention se présente de préférence sous la forme de granulés de forme ellipsoïdale dont les dimensions moyennes du grand axe et du petit axe sont avantageusement les suivantes :
- [0084] - dimension moyenne du grand axe comprise entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 6 mm ;
- [0085] - dimension moyenne du petit axe comprise entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 6 mm.
- [0086] Les dimensions moyennes sont typiquement calculées en faisant la moyenne sur dix

mesures.

- [0087] La mesure des dimensions du grand axe et du petit axe des granulés peut se faire à l'aide d'un pied à coulisse.
- [0088] La composition auto-adhésive thermofusible peut être préparée sous cette forme par un procédé qui comprend :
- [0089] - une étape de mélange des ingrédients à chaud, entre 150°C et 220°C, au moyen d'une extrudeuse bi-vis munie d'un outil de découpe du produit extrudé du type coupe sous eau en sortie de la filière, puis
- [0090] - une étape de séchage et refroidissement, par exemple à température ambiante (23°C).
- [0091] Le procédé peut comprendre une étape de pré-mélange à chaud des copolymères A et T tels que définis ci-dessus, puis ladite étape de mélange des ingrédients (du pré-mélange avec les autres ingrédients tels que par exemple la résine tackifiante) à chaud entre 150°C et 250°C, au moyen d'une extrudeuse bi-vis munie d'un outil de découpe du produit extrudé du type coupe sous eau en sortie de la filière.

FILMS MULTICOUCHES

- [0092] La présente invention concerne également un film multicouche comprenant 2 couches minces B et C de matériau thermoplastique liées entre elles par une couche adhésive A, caractérisé en ce que ladite couche A est constituée par la composition auto-adhésive thermofusible telle que définie précédemment.
- [0093] La couche adhésive A assure de préférence la liaison entre une couche mince complexable B et une couche mince scellable et sécable C.
- [0094] L'épaisseur de la couche adhésive A peut être comprise entre 7 et 50 µm, de préférence comprise entre 7 et 35 µm, et encore plus préférentiellement comprise entre 7 et 25 µm.
- [0095] La couche complexable B peut être complexée (ou contre-collée) avec d'autres couches pour la réalisation de l'emballage, par exemple avec une couche rigide pour la réalisation du réceptacle.
- [0096] La couche scellable et sécable C permet d'assurer, au niveau du pourtour le long duquel le réceptacle est lié par soudure à l'opercule, la première ouverture de l'emballage, au moyen d'une zone fragilisée sécable. Après ouverture, la zone fragilisée laisse apparaître :
- [0097] - la couche adhésive mère sur la bande d'opercule et/ou sur la bande de réceptacle qui étaient en contact dans l'emballage fermé, et/ou
- [0098] - 2 couches adhésives filles résultant de la rupture de la couche adhésive mère et localisées sur la bande d'opercule et/ou la bande de réceptacle.
- [0099] Le matériau utilisable pour constituer les 2 couches B et C peut être un polymère thermoplastique (identique ou différent pour les 2 couches) tel que :

- [0100] - le polyéthylène (PE),
- [0101] - le polypropylène (PP),
- [0102] - un copolymère à base d'éthylène et de propylène,
- [0103] - le polyamide (PA),
- [0104] - le polyéthylènetéréphtalate (PET), ou encore
- [0105] - un copolymère à base d'éthylène comme par exemple un copolymère greffé anhydride maléïque, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH), un copolymère d'éthylène et d'un acrylate d'alkyle tel que l'acrylate de méthyle (EMA) ou de butyle (EBA),
- [0106] - le polystyrène (PS),
- [0107] - le polychlorure de vinyle (PVC),
- [0108] - le polyfluorure de vinylidène (PVDF),
- [0109] - un polymère d'acide lactique (PLA), ou
- [0110] - un polyhydroxyalkanoate (PHA).
- [0111] Le terme « copolymère » correspond à un polymère obtenu par polymérisation d'au moins deux monomères différents. Le terme « copolymère » inclus notamment les terpolymères.
- [0112] On préfère utiliser pour constituer les 2 couches B et C un matériau polyoléfinique, et tout particulièrement le PE, et encore plus préférentiellement un PE à basse densité (également désigné par l'appellation anglaise de Low Density PolyEthylene ou LDPE).
- [0113] L'épaisseur des couches B et C peut varier dans un large domaine allant de 5 à 150 μm .
- [0114] Le film multicouche selon l'invention peut comprendre, outre les couches A, B et C, une ou plusieurs couches additionnelles. Il peut par exemple s'agir de couches de liaison, ou de couches à effet barrière (par exemple contre l'oxygène, vapeur d'eau ou monoxyde de carbone), ou encore des couches permettant une résistance mécanique améliorée.
- [0115] Ces couches additionnelles peuvent être reliées à la couche adhésive directement, ou se trouver entre une couche B (ou C) et une autre couche additionnelle.
- [0116] Les couches de liaison sont également désignées par l'appellation de « couches intermédiaires » ou par le terme anglais de « tie layers » et ont généralement une épaisseur comprise entre 1 et 10 μm , de préférence entre 2 et 8 μm . L'utilisation de telles couches de liaison permet avantageusement d'améliorer la qualité de la refermeture du film multicouche, et donc de l'emballage refermable correspondant, assurant ainsi au consommateur de manière plus efficace la conservation de la portion restante du produit alimentaire périssable contenu dans l'emballage, après la première ouverture de ce dernier.
- [0117] Les couches de liaison sont avantageusement constituées de compositions, identiques

ou différentes, ayant une température de fusion d'environ 80 à 160°C et comprenant essentiellement des polymères choisis parmi des homopolymères ou copolymères d'éthylène, des homopolymères ou copolymères de propylène, des copolymères d'éthylène avec un comonomère polaire, et des homopolymères ou copolymères d'oléfines greffés (par exemple avec l'anhydride maléïque). Il est fait référence pour de plus amples précisions sur ces compositions à la demande de brevet US2013/0029553.

- [0118] Les couches à effet barrière peuvent être à base de copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique EVOH.
- [0119] Les couches permettant une résistance mécanique améliorée peuvent être à base de polyamide (PA), PVDF, et leurs mélanges.
- [0120] Le film multicouche selon l'invention peut comprendre, outre les 3 couches essentielles A, B et C, et des couches optionnelles additionnelles, d'autres couches minces nécessaires à la réalisation de l'emballage, comme par exemple :
 - [0121] - une couche rigide nécessaire à la tenue mécanique du réceptacle, ou
 - [0122] - une couche imprimable..
- [0123] Les matériaux utilisables pour constituer lesdites couches peuvent être identiques ou différents et comprennent en général des polymères thermoplastiques qui peuvent être choisis parmi les polymères cités précédemment pour les couches B et C.
- [0124] Selon une variante de réalisation, le film multicouche selon l'invention est un film à 3 couches constitué par la couche adhésive A et les 2 couches B et C, selon l'enchaînement B/A/C/ dans lequel le signe «/» signifie que les faces des couches concernées sont en contact direct.
- [0125] Selon une autre variante de réalisation, le film multicouche selon l'invention est un film à 5 couches constitué par la couche adhésive A, 2 couches additionnelles D et E et 2 couches externes B et C, selon l'enchaînement B/D/A/E/C dans lequel le signe «/» signifie que les faces des couches concernées sont en contact direct.
- [0126] Selon une autre variante de réalisation, le film multicouche selon l'invention est un film au moins 6 couches comprenant la couche adhésive A, les couches additionnelles D et E, une couche mince F, et les 2 couches externes B et C, selon l'enchaînement B/D/F/E/A/C.
- [0127] La présente invention concerne également un procédé de fabrication du film multicouche tel que défini précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de co-extrusion de la composition auto-adhésive thermofusible et des matériaux constitutifs des couches B et C et, le cas échéant, des couches additionnelles.
- [0128] De préférence, les compositions et matériaux constitutifs des couches A, B, C et, le cas échéant, D et E sont alimentés dans le dispositif de co-extrusion sous la forme de granulés de dimensions mentionnées précédemment. Ainsi, la composition auto-adhésive thermofusible mise en œuvre dans le film multicouche selon l'invention

permet, de façon particulièrement avantageuse, d'assurer à la fois les propriétés requises pour ledit film et la possibilité d'une présentation de ladite composition adhésive sous la forme des granulés précités. Les autres couches éventuellement comprises dans le film multicouche peuvent être obtenues soit par l'incorporation dans le dispositif de co-extrusion des matériaux constitutifs correspondants sous la forme de granulés de même taille (comme par exemple pour les couches additionnelles D et E), soit par un procédé de complexage du film directement issu de la co-extrusion, mettant en œuvre par exemple un adhésif à base de polyuréthane.

- [0129] Le dispositif de co-extrusion mis en œuvre dans le procédé de fabrication est de préférence un dispositif de co-extrusion par soufflage de bulle (également connu sous la dénomination de « co-extrusion par soufflage de gaine »). De façon connue de l'homme du métier, ce procédé comprend :
- [0130] - la fusion, dans des extrudeuses séparées, des compositions et matériaux constitutifs des couches A, B et C, ainsi que, le cas échéant, D et E, puis
 - [0131] - le passage des flux correspondants à travers un ensemble de filières annulaires et concentriques, de manière à former une bulle tubulaire à plusieurs couches, dans l'ordre correspondant à celui désiré pour la structure finale, puis
 - [0132] - l'expansion radiale (relativement à la filière annulaire) et l'étirement (dans le sens axial) de la bulle, puis
 - [0133] - le refroidissement de la bulle.
- [0134] Les caractéristiques géométriques des filières, de même que les paramètres du procédé tels que le taux d'expansion radiale et la vitesse d'étirement sont fixés de manière à obtenir l'épaisseur désirée pour les différentes couches constitutives du film multicouche. Il est notamment fait référence pour plus ample description du procédé de co-extrusion par soufflage de bulle à la demande de brevet US2013/0029553.
- [0135] La composition auto-adhésive thermofusible selon l'invention présente avantageusement un bon compromis entre propriétés adhésives et bonne qualité de la rupture. En particulier, la composition auto-adhésive thermofusible présente avantageusement un bon compromis entre :
- [0136] - une force de première ouverture suffisante (de préférence inférieure ou égale à 5 N/cm, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 4,8 N/cm),
 - [0137] - une force de refermeture maximale, notamment une force de 5ème ouverture maximale (par exemple supérieure ou égale à 0,6 N/cm), et
 - [0138] - une bonne qualité de la rupture (phénomène stick-slip réduit).

UTILISATIONS

- [0139] La présente invention concerne également l'utilisation du film multicouche tel que décrit précédemment pour la fabrication d'emballages refermables.
- [0140] L'utilisation pour la fabrication de barquettes refermables est particulièrement

avantageuse, et selon un mode de réalisation particulièrement préféré pour la fabrication du film d'opercule de ces barquettes.

[0141] Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 1 et 10 » inclus notamment les valeurs 1 et 10.

[0142] Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, et ne sauraient en aucun cas être interprétés pour en limiter la portée.

EXEMPLES

[0143] Ingrédients utilisés :

[0144] Escorez® 1310 LC : Résine tackifiante non hydrogénée obtenue par polymérisation de mélange d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant environ 5 atomes de carbone issus de coupes pétrolières. Elle présente une température de ramollissement de 94°C (fournisseur EXXONMOBIL CHEMICAL)

[0145] SONGNOX® 1010 (fournisseur SONGWON) : Antioxydant primaire

[0146] LDPE grade LD0304 : polyéthylène basse densité fabriqué en autoclave haute pression ayant un MFI à 190°C sous 2,16 kg de 4 g/10 min) (fournisseur TOTAL)

[0147] KOATTRO® KT MR06 : copolymère C2/C4 ayant un MFI à 190°C, 2,16 kg de 1,3 g/10 min et comprenant une teneur massique en éthylène C2 d'environ 8,3% (fournisseur LYONDELL BASELL)

[0148] Terpolymère T : C2/C3/C4 comprenant environ 3% en poids de C2, 9% en poids de C4, le reste étant du C3 et ayant un MFI à 230°C sous 2,16 kg de 5,50 g/10 min

[0149] Regalite® S1100 : Résine tackifiante hydrogénée issus de mélanges d'hydrocarbures aromatiques en C9. Elle présente une température de ramollissement de 100°C. (fournisseur EASTMAN CHEMICAL)

[0150] **Exemple 1 : Préparation des compositions adhésives**

[0151] Les compositions adhésives (cf tableau 1) sont d'abord préparées sous la forme de granulés de forme ellipsoïdale dont le grand axe et le petit axe ont respectivement une dimension moyenne comprise entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 6 mm, par mélange de leurs ingrédients à une température allant de 150°C à 200°C au moyen d'une extrudeuse à 2 vis, extrusion à travers une filière puis découpe du produit à l'aide d'un outil de granulation type coupe sous eau puis séchage et refroidissement à température ambiante (23°C). Le tableau 1 indique des pourcentages en poids.

[0152] **Exemple 2 : préparation des films tricouches B/A/C comprenant une couche A de la composition de l'exemple 1**

[0153] Ce film tricouche est fabriqué au moyen d'un dispositif pilote de co-extrusion par soufflage de bulle fonctionnant en continu, dans lequel 3 extrudeuses sont alimentées :

[0154] - pour l'une, par la composition de l'exemple 1 (composition n°1, n°2 ou n°3), et

[0155] - pour les 2 autres, par du LDPE.

- [0156] Les paramètres du procédé sont ajustés de manière à fabriquer un film tricouche constitué :
- [0157] - en tant que couche A, d'une couche d'épaisseur 15 μm constituée de la composition de l'exemple A,
- [0158] - en tant que couche mince complexable B, d'une couche d'épaisseur 30 μm constituée de LDPE ;
- [0159] - en tant que couche mince scellable et sécable C, d'une couche d'épaisseur 15 μm constituée également de LDPE.
- [0160] Plusieurs paramètres usuels ont été fixés, à savoir un taux d'expansion radiale de la bulle à 3,18, une vitesse d'étirement de 7 m/min et un débit global de 11 kg/heure.
- [0161] Le film tricouche ainsi obtenu a une épaisseur totale de 60 μm , une longueur de 50 m et est conditionné sous la forme d'une bobine de 250 mm de laize.
- [0162] Les différentes matières ont été introduites dans chaque extrudeuse, afin de remplir les vis et former la bulle de polymère à la sortie de la filière d'extrusion. Après 30 minutes de purge, les épaisseurs et stabilité de la bulle contrôlées, 50m de film ont été bobinés sur mandrins.
- [0163] Mesure de la force de première ouverture par pelage en T à 23°C :
- [0164] On découpe dans le film tricouche B/A/C obtenu précédemment des éprouvettes rectangulaires E1 de 25 cm de longueur et 3 cm de largeur.
- [0165] On utilise, par ailleurs, un film complexe PET/PE constitué d'une couche de PET d'épaisseur 23 μm qui est contrecollée par du polyuréthane (couche de 2 μm) sur une couche de PE de 50 μm d'épaisseur. On découpe dans ce film complexe des éprouvettes rectangulaires E2 de 25 cm de longueur et 3 cm de largeur.
- [0166] Une éprouvette E1 est alors placée en regard entre 2 éprouvettes E2, les 3 éprouvettes étant superposées, de manière à ce que les couches B et C de E1 soit en contact avec la couche de PE de E2.
- [0167] On procède alors à un scellage partiel, au moyen de deux mâchoires chauffantes à 130°C, appliquées sous une pression de 4,6 bar pendant 1 seconde, de manière à obtenir une zone scellée de forme rectangulaire (15 cm de longueur et 1 cm de largeur). Ladite zone scellée est disposée dans le sens de la longueur et se trouve au centre de l'assemblage des 3 éprouvettes superposées, de sorte que 5cm de films non scellés dépassent de part et d'autre dans le sens de la longueur, et 1cm de films non scellés dépassent de part et d'autre dans le sens de la largeur.
- [0168] Les bandes de films libres situées d'un même côté de l'assemblage des 3 éprouvettes, par rapport à la zone scellée, sont fixées :
- [0169] - à un premier dispositif d'attache (appelé mors) qui est relié à la partie fixe d'un appareil de traction, pour ce qui est de celle des 2 bandes E2 qui est face à la couche C de E1, et

- [0170] - à un second mors relié à la partie mobile dudit appareil de traction, pour ce qui est de l'autre bande E2 et de la bande E1.
- [0171] Les parties fixe et mobile de l'appareil de traction, qui est un dynamomètre, sont situées sur un même axe vertical.
- [0172] Les 3 bandes ainsi fixées, permettent, par déplacement des mors du dynamomètre, de solliciter (ou peler) l'interface entre la couche C du film B/A/C constitutif de E1 et le PE de E2 qui lui fait face.
- [0173] Alors qu'un mécanisme d'entraînement communique à la partie mobile une vitesse uniforme de 300 mm/minute conduisant au pelage des 3 éprouvettes E1 et E2 scellées, les extrémités se déplacent progressivement selon un axe vertical en formant un angle de 180°. Un capteur de force relié à ladite partie mobile mesure la force supportée par l'éprouvette ainsi maintenue. La mesure est réalisée dans une salle climatique maintenue à une température de 23°C.
- [0174] La force obtenue est la force de première ouverture (en N/cm) et est indiquée dans le Tableau 1 suivant.
- [0175] Mesure de la force de cinquième ouverture par pelage en T à 23°C :
- [0176] Les 2 parties de l'éprouvette précédente sont, après pelage, repositionnées en regard l'une de l'autre et mises en contact manuellement. Elles sont alors soumises à une pression exercée au moyen d'un rouleau de masse 2 kg avec lequel on procède à un mouvement d'aller-retour selon une direction parallèle à la longueur de l'éprouvette.
- [0177] On obtient ainsi une éprouvette de traction de forme identique à celle préparée pour le test de pelage précédent qui est alors répété.
- [0178] Les deux étapes sont réalisées 4 fois jusqu'à obtenir la force de cinquième ouverture. Celle-ci est indiquée dans le Tableau 1 suivant.

Détermination de la qualité de la rupture à 23°C

- [0179] La qualité de la rupture a été déterminée en analysant la forme de la courbe de la force de pelage de l'éprouvette en fonction du temps :
- [0180] Une rupture présentant un phénomène de « stick-slip » (communément appelé « collé-glissé ») est caractérisée par une courbe donnant la force de pelage en fonction du temps présentant des pics et des vallées caractéristiques d'une ouverture présentant un mouvement saccadé, qui crée des à-coups, qui se traduit par une sensation désagréable pour le consommateur lors du pelage de l'adhésif pendant l'ouverture de l'emballage.
- [0181] Une rupture homogène est caractérisée par une courbe donnant la force de pelage en fonction du temps présentant un plateau substantiellement uniforme qui se traduit par une ouverture douce de l'emballage pour le consommateur.

[0182] [Tableaux1]

		Composition n°1 (comparative)	Composition n°2 (invention)	Compositio n n°3 (invention)
	Terpolymère C2/C3/C4	3,1	4,2	3,1
	Koattro® KT MR 06	56,6	55,5	56,6
	Regalite® S1100	39,8	-	-
	Escorez® 1310LC	-	39,8	39,8
	SONGNOX® 1010 SB (AO)	0,5	0,5	0,5
	Total	100	100	100
Composition auto- adhésive (exemple 1)	MFI (g/10min)	10,4	11,0	11,5

Film tricouche (exemple 2)	Qualité rupture	Stick-slip observé	Pas de stick-slip Ouverture homogène	Pas de stick- slip Ouverture homogène
Film tricouche (exemple 2)	Force de pelage (N/cm) 1ère ouverture	5,9	5,0	4,4
Film tricouche (exemple 2)	Force de pelage (N/cm)	0,5	0,6	0,8

	5ème ouverture			
--	-------------------	--	--	--

[0183] Les compositions 2 et 3 selon l'invention conduisent avantageusement à un bon compromis entre force de pelage de 1^{ère} ouverture de 5,0 N/cm (composition 2) ou 4,4 N/cm (composition 3), force de 5^{ème} ouverture satisfaisante (0,6 et 0,8 N/cm), et ouverture homogène sans phénomène de stick-slip. En revanche, la composition comparative n°1 conduit à une qualité de la rupture non satisfaisante pour le consommateur en raison d'observation de phénomène stick-slip, et une force de 5^{ème} ouverture faible (0,5 N/cm).

Revendications

- [Revendication 1] Composition auto-adhésive thermofusible comprenant :
- i) de 40% à 80% en poids d'au moins un copolymère A but-1-ène-éthylène, ledit copolymère comprenant plus de 80% en poids d'unités dérivées de but-1-ène ;
 - ii) de 1,5% à 4,5% en poids d'au moins un copolymère T propylène-éthylène-butène, ledit copolymère T comprenant plus de 50% en poids d'unités dérivées de propylène ;
 - iii) au moins une résine tackifiante non hydrogénée obtenue par polymérisation, ou copolymérisation avec un hydrocarbure aromatique, de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone issus de coupes pétrolières.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 45% à 80% en poids de copolymère(s) A, de préférence de 50% à 80%, encore plus préférentiellement de 50% à 70% en poids de copolymère(s) A par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le copolymère A a un indice de polydispersité (M_w/M_n) inférieur ou égale à 3, de préférence allant de 2 à 3.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le copolymère A a une dureté shore A inférieure ou égale à 90, de préférence inférieure ou égale à 70, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 65.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère A comprend au plus 20% en poids d'unités dérivées d'éthylène, de préférence au plus 18% en poids d'unités dérivées d'éthylène, et encore plus préférentiellement au plus 10% en poids d'unités dérivées d'éthylène.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1,8 à 4,3% en poids de copolymère(s) T, préférentiellement de 2,0 à 4,0%, et encore plus préférentiellement de 2,0 à 3,5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le copolymère T comprend plus de 60% en poids d'unités dérivées de propylène, plus préférentiellement plus de 70% en poids d'unités dérivées de propylène, et encore plus préférentiellement

- plus de 80% en poids d'unités dérivées de propylène.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le copolymère T peut comprendre de 1% à 25% en poids d'unités dérivées d'éthylène, de préférence de 1% à 10% en poids d'unités dérivées d'éthylène, et encore plus préférentiellement de 1% à 5% en poids d'unités dérivées d'éthylène.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le copolymère T comprend de 1% à 25% en poids d'unités dérivées de butène, de préférence de 2% à 15% en poids d'unités dérivées de butène, et encore plus préférentiellement de 5% à 12% en poids d'unités dérivées de butène.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la teneur totale en résine(s) tackifiante(s) iii) va de 18,5 à 58,5% en poids, de préférence de 18,5 à 53,5 % en poids, préférentiellement de 18,5 à 48,5% poids, et encore plus préférentiellement de 28,5% à 48,5 % par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas d'autre résine tackifiante que la(les) résine(s) tackifiante(s) iii).
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle a un indice d'écoulement (ou MFI) allant de 5 à 50 g/10min, de préférence de 5 à 20 g/10 min, et encore plus préférentiellement de 5 à 15 g/10 min.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle a une teneur totale en polymères (copolymère A + copolymère T) allant de 41,5% à 84,5 %, de préférence de 46,8% à 84,3%, plus préférentiellement de 52% à 84%, et encore plus préférentiellement de 52 % à 73,5%.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend un ratio massique polymères (copolymère A + copolymère T) : résine(s) tackifiante(s) iii) allant de 40 : 60 à 90 : 10, de préférence de 45 : 55 à 85 : 15, encore plus préférentiellement de 50 : 50 à 70 : 30.
- [Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle est constituée de :
- i) de 40% à 80% en poids d'au moins un copolymère A tel que défini ci-dessus ;
 - ii) de 1,5% à 4,5% en poids d'au moins un copolymère T tel que défini

ci-dessus ;

- iii) au moins une résine tackifiante non hydrogénée obtenue par polymérisation, ou copolymérisation avec un hydrocarbure aromatique, de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant de 4 à 6 atomes de carbone issus de coupes pétrolières ;
- de 0% à 5% en poids de composant additionnel choisi dans le groupe constitué des stabilisants, des plastifiants, des agents anti-mottants, des pigments, des colorants, des charges organiques, des charges minérales, et de leurs mélanges.

- [Revendication 16] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de granulés de forme ellipsoïdale dont les dimensions moyennes du grand axe et du petit axe sont de préférence les suivantes :
- dimension moyenne du grand axe comprise entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 6 mm ;
 - dimension moyenne du petit axe comprise entre 1 et 10 mm, de préférence entre 2 et 6 mm.
- [Revendication 17] Film multicouche comprenant 2 couches minces B et C de matériau thermoplastique liées entre elles par une couche adhésive A, caractérisé en ce que ladite couche A est constituée par la composition auto-adhésive thermofusible telle que définie dans l'une des revendications 1 à 16.
- [Revendication 18] Film multicouche selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend 5 couches constitué par la couche adhésive A, 2 couches additionnelles D et E, et les 2 couches minces B et C, selon l'enchaînement B/D/A/E/C dans lequel le signe «/» signifie que les faces des couches concernées sont en contact direct.
- [Revendication 19] Utilisation du film multicouche tel que défini dans la revendication 17 ou 18, pour la fabrication d'emballages refermables.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909157
FR 2207723

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2021/127351 A1 (FULLER H B CO [US]) 24 juin 2021 (2021-06-24) * tableaux 1-3 * * revendication 1 * * page 1, lignes 4-5, 26-30 * -----	1-19	C09J123/20 C09J157/02 C09J7/29 C09J7/38 B32B7/12 B65D77/20 B65D53/08
A	EP 3 260 512 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 27 décembre 2017 (2017-12-27) * tableau 1 * * revendication 1 * * alinéas [0001], [0002], [0026] * -----	1-19	
A	US 2013/202836 A1 (MUSACCHI GIANLUCA [IT] ET AL) 8 août 2013 (2013-08-08) * tableaux 1, 2 * * revendication 1 * * alinéas [0001] - [0003] * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J C08L B32B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 février 2023		van Bergen, Marc	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207723 FA 909157**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-02-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2021127351 A1	24-06-2021	CA	3158291 A1	24-06-2021
		CN	114761507 A	15-07-2022
		EP	4077571 A1	26-10-2022
		US	2023026411 A1	26-01-2023
		WO	2021127351 A1	24-06-2021

EP 3260512 A1	27-12-2017	BR	112018069903 A2	05-02-2019
		CN	109072031 A	21-12-2018
		EP	3260512 A1	27-12-2017
		ES	2865028 T3	14-10-2021
		JP	7068201 B2	16-05-2022
		JP	2019522085 A	08-08-2019
		KR	20190019908 A	27-02-2019
		PL	3260512 T3	23-08-2021
		PT	3260512 T	17-03-2021
		RU	2019101207 A	21-07-2020
		US	2019119529 A1	25-04-2019
		WO	2017220333 A1	28-12-2017

US 2013202836 A1	08-08-2013	BR	112013009717 A2	19-07-2016
		CN	103154176 A	12-06-2013
		EP	2630211 A1	28-08-2013
		JP	6005649 B2	12-10-2016
		JP	2014500340 A	09-01-2014
		KR	20130129188 A	27-11-2013
		US	2013202836 A1	08-08-2013
WO	2012052429 A1	26-04-2012		
