

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : **2 635 331**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 14900**

(51) Int Cl⁵ : C 09 J 123/10.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 16 novembre 1988.

(30) Priorité : JP, 10 août 1988, n° 197864/1988.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 16 février 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : MITSUI TOATSU CHEMI-
CALS, INC. — JP.

(72) Inventeur(s) : Toru Ueki ; Hajime Sentoku ; Takashi
Miyazaki ; Eiichi Sugihara.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

(54) Adhésif à utiliser entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique dans
des matériaux d'emballage.

(57) L'invention concerne un adhésif destiné à être utilisé
entre une couche de polypropylène et une couche de copoly-
mère éthylène-alcool vinylique.

L'adhésif selon l'invention comprend A) 98,9 à 59,9 % en
poids d'un polypropylène modifié partiellement ou totalement
greffé avec un acide carboxylique insaturé ou son dérivé, B)
1,0 à 40 % en poids d'un copolymère éthylène- α -oléfine ayant
une densité de 0,915 à 0,940 g/cm³ et un point de fusion de
115 à 130°C et C) 0,1 % en poids ou plus, mais moins de
3 % en poids, d'un élastomère synthétique du type hydrocar-
bure.

Applications : fabrication de bouteilles multicouches consti-
tuées d'une couche de polypropylène et d'une couche de
copolymère éthanol-alcool vinylique.

FR 2 635 331 - A1

D

La présente invention concerne un adhésif à utiliser entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique.

05 On a besoin d'une résine ayant une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une faible perméabilité d'oxygène comme matériau d'emballage pour les aliments et les produits pharmaceutiques.

Comme résines de faible perméabilité à la vapeur d'eau, les résines n'ayant pas de groupes polaires comme les polyoléfines, par exemple le polyéthylène et le polypropylène, sont excellentes.
10 Cependant, les résines n'ayant pas de groupes polaires ont l'inconvénient que la perméabilité à l'oxygène est élevée, de sorte que le contenu du matériau d'emballage fait de ces résines est susceptible de s'altérer.

D'autre part, comme résines de faible perméabilité à
15 l'oxygène, les résines ayant des groupes polaires comme les copolymères éthylène-alcool vinylique sont excellentes. Cependant, les résines ayant des groupes polaires ont l'inconvénient que la perméabilité à la vapeur d'eau est élevée.

On utilise donc une polyoléfine en combinaison avec une
20 résine ayant une faible perméabilité à l'oxygène comme un copolymère éthylène-alcool vinylique, en formant ainsi un stratifié. Entre autres, un stratifié fait d'une combinaison de polypropylène et de copolymère éthylène-alcool vinylique a une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une faible perméabilité d'oxygène, ainsi
25 qu'une transparence et une rigidité excellentes et il est considéré comme particulièrement préférable pour les matériaux d'emballage et les récipients pour aliments et produits pharmaceutiques.

Incidentement, le polypropylène a une mauvaise affinité pour les résines ayant des groupes polaires comme les copolymères
30 éthylène-alcool vinylique et on ne peut pas le faire adhérer à ces résines par la méthode de moulage habituelle. En conséquence, on a tenté d'utiliser comme adhésif, pour coller une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique, un polypropylène modifié avec un acide carboxylique insaturé ou ses
35 dérivés (par exemple brevets des E.U.A. n° 3 931 449, 3 932 692 et 3 868 433). Comme moyen d'augmenter la force d'adhérence entre le

polypropylène et le copolymère éthylène-alcool vinylique, on a proposé un procédé dans lequel on ajoute un polyéthylène basse densité au polypropylène modifié greffé avec un acide carboxylique insaturé ou ses dérivés (par exemple brevet des E.U.A. n° 4 058 647) et un
05 procédé dans lequel on ajoute un polymère d'éthylène polymérisé par le procédé moyenne pression ou le procédé basse pression au polypropylène modifié greffé avec un acide carboxylique insaturé ou ses dérivés pour augmenter la force d'adhérence (par exemple publication de brevet japonais n° 36586/1984).

10 Cependant, dans le procédé où l'on ajoute le polyéthylène basse densité au polypropylène modifié, même si l'on ajoute au polypropylène modifié un polyéthylène basse densité habituel, c'est-à-dire un polyéthylène polymérisé par le procédé dit haute
15 augmentation suffisamment, tandis que selon un procédé dans lequel on ajoute au polypropylène modifié pour augmenter la force d'adhérence de l'adhésif un polymère d'éthylène polymérisé par le procédé basse pression ou le procédé moyenne pression, la force d'adhérence entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-
20 alcool vinylique est augmentée à un certain degré.

Cependant, lorsque la couche adhésive devient mince, si la feuille stratifiée est façonnée, à savoir si la feuille stratifiée est mise en forme sous pression, ou sous vide, ou si la feuille stratifiée est utilisée dans des conditions rigoureuses, la
25 force d'adhérence est insuffisante. Lorsqu'il n'y a pas une force d'adhérence suffisante, si la feuille stratifiée est utilisée comme matériau d'emballage, la délamination a lieu en partie là où la force d'adhérence est faible, conduisant à des produits parfois défectueux qui laissent passer de grandes quantités de vapeur d'eau
30 et d'oxygène

Pour empêcher une forte diminution de la force d'adhérence lorsque la feuille stratifiée est façonnée, on a suggéré des procédés dans lesquels on ajoute encore 3 à 20 % en poids d'un élastomère synthétique du type hydrocarbure au polypropylène modifié
35 partiellement ou totalement greffé avec un acide carboxylique insaturé ou son dérivé (par exemple brevet des E.U.A. n° 4 198 327).

Dans ces procédés, bien que la force d'adhérence soit suffisante à la température ambiante, lorsque l'on charge avec un liquide ayant une température élevée une bouteille multicouche de polypropylène et de copolymère éthylène-alcool vinylique stratifiés produite en utilisant cet adhésif et on applique ensuite à la bouteille à température élevée une force, par exemple, pour serrer un bouchon du type à vis, ceci s'accompagne d'un problème du fait que la résistance à la chaleur de la couche d'adhésif devient insuffisante et la couche d'adhésif et la couche de polypropylène et/ou la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique sont séparées. Lorsque l'on abaisse la force pour serrer le bouchon du type à vis, la séparation n'a pas lieu, mais dans le cas d'une bouteille de polypropylène, si le bouchon du type à vis n'est pas serré avec une force de couple de 30 kg ou plus à au moins 80°C, l'étanchéité n'est pas suffisante et conduit souvent à l'altération du contenu de la bouteille.

En conséquence, la présente invention a pour objet de proposer un adhésif ayant une force d'adhérence élevée et pouvant former une couche adhésive ayant une bonne résistance à la chaleur sans laisser une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique se séparer à une température élevée.

Les inventeurs ont effectué des recherches poussées pour résoudre les problèmes ci-dessus et ils ont trouvé qu'en produisant un stratifié en collant un polypropylène et un copolymère éthylène-alcool vinylique, lorsque le propylène modifié et un copolymère éthylène- α -oléfine ayant un point de fusion déterminé et une densité déterminée sont incorporés dans une quantité déterminée d'un élastomère synthétique du type hydrocarbure, on peut obtenir un adhésif ayant une force d'adhérence élevée entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique même à une température élevée, ce qui a conduit à la présente invention.

En conséquence, selon la présente invention, on propose un adhésif utilisé entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique, ledit adhésif comprenant

A) 98,9 à 59,9 % en poids d'un polypropylène modifié partiellement ou totalement greffé avec un acide carboxylique insaturé ou son dérivé, B) 1,0 à 40 % en poids d'un copolymère éthylène- α -oléfine ayant une densité de 0,915 à 0,940 g/cm³ et un point de fusion de 115 à 130°C et C) 0,1 % en poids ou plus, mais moins de 3 % en poids, d'un élastomère synthétique du type hydrocarbure.

Comme polypropylène modifié ou partiellement ou totalement greffé avec un acide carboxylique insaturé ou son dérivé à utiliser comme composant A) dans la présente invention, on peut utiliser sans aucun problème le polypropylène modifié utilisé de manière classique comme couche adhésive entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique (par exemple, publication de brevet japonais n° 43045/1984).

Le polypropylène pour la matière première du polypropylène modifié utilisé dans le composant A) peut être un homopolymère de propylène ou des copolymères de propylène avec une autre α -oléfine telle qu'éthylène, 1-butène, 3-méthylbutène-1, 1-hexène et 4-méthylpentène-1.

L'acide carboxylique insaturé ou son dérivé utilisé pour modifier le polypropylène est, par exemple, l'un des suivants : acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, acide fumarique, acide itaconique, anhydride maléique, anhydride citraconique, anhydride itaconique, acrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de butyle, acrylate de glycidyle, méthacrylate de glycidyle, maléate de monoéthyle, maléate de diéthyle, fumarate de monométhyle, itaconate de diéthyle, acrylamide, monoamide maléique, diamide maléique, N-monoéthylamide maléique, N,N-diéthylamide maléique, N-monobutylamide maléique, N,N-dibutylamide maléique, monoamide fumarique, diamide fumarique, N-mono-éthylamide fumarique, N,N-diéthylamide fumarique, N,N-dibutylamide fumarique, maléimide, N-butylmaléimide, N-phénylmaléimide, acrylate de sodium, acrylate de potassium, méthacrylate de sodium et méthacrylate de potassium et on préfère en particulier l'anhydride maléique.

La teneur en ledit acide carboxylique insaturé ou son dérivé qui sera utilisé pour modifier le polypropylène est de préférence de 10⁻⁴ à 5 % en poids et il est également possible de pré-

parer une résine mère d'un polypropylène modifié ayant une teneur en l'acide carboxylique insaturé ou son dérivé de 0,01 à 60 % en poids et de diluer de manière convenable la résine mère par un polypropylène non modifié en l'utilisant comme le polypropylène modifié. Le polypropylène à utiliser pour la dilution peut être ou non le même que le polypropylène de départ pour le polypropylène modifié. Dans ce dernier cas, on peut ajuster si on le souhaite la fluidité de la composition adhésive à l'état fondu pour qu'elle soit égale à celle de la couche de polypropylène à coller en utilisant un polypropylène différent du polypropylène de départ pour le polypropylène modifié, tel qu'un copolymère éthylène-propylène ayant une teneur en éthylène de 1,0 à 7,0 % en poids.

La teneur en polypropylène modifié est de préférence dans la gamme de 98,9 à 59,9 % en poids de la composition adhésive. Si la teneur est inférieure à 59,9 % en poids, la force d'adhérence au polypropylène est faible.

Comme copolymère éthylène- α -oléfine utilisé comme composant B) dans la présente invention, on peut utiliser un copolymère ayant une densité de 0,915 à 0,940 g/cm³ et un point de fusion de 115 à 130°C. Si l'on utilise un copolymère éthylène- α -oléfine ayant une gamme de densité extérieure à la gamme ci-dessus, par exemple un polyéthylène basse densité habituel obtenu par polymérisation en utilisant le procédé haute pression ou un polyéthylène haute densité ayant une densité de plus de 0,94 g/cm³, on ne peut pas garantir une force d'adhérence élevée. En particulier, on préfère un copolymère ayant un indice de fusion (ci-après dénommé MI) de 0,2 à 4,0.

Comme α -oléfine monomère copolymérisée avec l'éthylène, on utilise de préférence, par exemple, les suivantes : propylène, 1-butène, 1-pentène, 1-hexène, 1-heptène, 1-octène, 3-méthylbutène-1 et 4-méthylpentène-1 et on préfère en particulier le 1-hexène, le 1-octène et le 4-méthylpentène. Le copolymère est en général produit en présence d'un catalyseur qui peut donner une stéréorégularité élevée de l'éthylène.

La quantité du copolymère éthylène- α -oléfine du composant B) est de préférence de 1,0 à 40 % en poids de la composition adhé-

sive et si la quantité est de moins de 1,0 % en poids, la force d'adhérence à la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique est insuffisante. Si la quantité est supérieure à 40 % en poids, la force d'adhérence à la couche de polypropylène diminue.

05 L'élastomère synthétique du type hydrocarbure utilisé comme composant C) dans la présente invention est l'un des suivants : caoutchouc éthylène-propylène (EPM), copolymère éthylène-propylène-diène (EPDM), caoutchouc acrylonitrile-styrène, caoutchouc éthylène-1-butène, caoutchouc butyl, caoutchouc de butadiène, 10 caoutchouc styrène-butadiène (SBR), caoutchouc éthylène-butadiène (EBR), caoutchouc d'isobutylène, caoutchouc de chloroprène, polyéthylène chloré et polypropylène chloré. On préfère, entre autres, le caoutchouc éthylène-propylène (EPM) et le copolymère éthylène-propylène-butadiène (EPDM).

15 La teneur en élastomère synthétique du type hydrocarbure est dans la gamme de 0,1 à moins de 3 % en poids de la composition adhésive. L'adhésif ayant une teneur de plus de 3 % en poids possède une force d'adhérence à la température ambiante, mais une mauvaise résistance à la chaleur et ne convient pas pour produire, 20 par exemple, un récipient qui sera soumis à une force à une température élevée. Si la teneur est de moins de 0,1 % en poids, la force d'adhérence à la température ambiante est insuffisante.

On peut ajouter si nécessaire à l'adhésif de la présente invention d'autres résines ou additifs, par exemple, des résines 25 telles que polyéthylènes moyenne densité et basse densité habituels, polyéthylène haute densité, copolymères éthylène-alcool vinylique et Nylon, antioxydants, absorbeurs d'ultraviolets, pigments, colorants, charges, agents de nucléation, agents antibloquants, agents de glissement, agents antistatiques et retardateurs de flamme en quantités appropriées dans une gamme qui 30 n'abaisserait pas de manière marquante la force d'adhérence et la résistance à la chaleur de l'adhésif. En particulier, dans le cas où l'adhésif est fondu et extrudé, par exemple, à travers une extrudeuse, il est préférable de remplacer 50 % en poids ou moins 35 du copolymère éthylène- α -oléfine du composant B) par un polyéthylène du procédé haute pression ayant une densité de 0,915 à

0,935 et un point de fusion de 105 à 120°C, parce que l'on peut empêcher l'adhésif de coller sur la vis de l'extrudeuse, ce qui permet de faire fonctionner l'extrudeuse en continu de manière stable pendant une plus longue durée. On entend ici par "polyéthylène du procédé haute pression" le polyéthylène dit "basse densité" obtenu par la polymérisation radicalaire.

Le procédé de préparation de la composition adhésive de l'invention comprend diverses techniques connues, par exemple, un procédé dans lequel on mélange les composants ci-dessus, par exemple, dans un mélangeur à ruban, un mélangeur du type en V, un mélangeur basculant ou un mélangeur Henschel, et ensuite on les fait fondre et on les malaxe dans une extrudeuse, un mélangeur Banbury, un mélangeur à deux cylindres ou un malaxeur, et un procédé dans lequel on dissout les composés ci-dessus dans un solvant, on agite bien le mélange et on ajoute ensuite un non solvant pour déposer les composants.

Il n'y a pas de limite particulière à la couche de polypropylène et à la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique auxquelles s'applique l'adhésif de l'invention et on peut utiliser des couches de polypropylène et des couches de copolymères éthylène-alcool vinylique généralement connues. Ces couches peuvent contenir, si nécessaire, des additifs connus tels qu'antioxydants, absorbeurs d'ultraviolets, pigments, colorants, charges, agents de nucléation, agents antibloquants, agents de glissement, agents antistatiques et retardateurs de flamme. Egalement, la couche de polypropylène peut contenir des rognures du stratifié dans lequel on utilise l'adhésif de l'invention.

Le procédé de fabrication d'un stratifié en utilisant l'adhésif de l'invention comprend un procédé dans lequel on produit au préalable des films ou feuilles respectifs du polypropylène, du copolymère éthylène-alcool vinylique et de l'adhésif et on place l'adhésif entre les deux autres films ou feuilles de résines et on les colle thermiquement par pressage, un procédé dans lequel l'adhésif qui a été fondu est extrudé sur le film ou la feuille du polypropylène ou du copolymère éthylène-alcool vinylique et on place par-dessus le film ou la feuille de l'autre résine et un

procédé dans lequel on fait fondre le polypropylène, le copolymère éthylène-vinylque et l'adhésif dans une extrudeuse et on les co-extrude à travers une filière unique pour produire une feuille, un film ou une bouteille. La température d'extrusion à laquelle on extrude le polypropylène et le copolymère éthylène-alcool vinylque peuvent être la température d'extrusion classique. Il convient que la température d'extrusion pour l'adhésif soit en général de 190 à 300°C, de préférence de 200 à 280°C.

De préférence, l'épaisseur de la couche d'adhésif est dans la gamme de 0,005 à 0,1 mm. Si l'épaisseur est inférieure à 0,005 mm, la force d'adhérence obtenue est insuffisante. Si l'épaisseur est augmentée à 0,1 mm ou plus, la force d'adhérence ne peut pas être améliorée.

On peut faire varier la configuration du stratifié auquel on peut appliquer l'adhésif de l'invention, par exemple, le stratifié peut avoir la forme d'un film, d'une feuille, d'un tuyau, ou d'une plaque ondulée, et d'un récipient tel qu'une bouteille qui est produit par moulage par injection ou extrusion-soufflage, et il est également possible de produire d'abord une feuille stratifiée et la feuille stratifiée peut être mise sous forme de divers récipients ou analogues, par exemple, par moulage sous vide ou moulage sous pression. La présente invention est particulièrement préférable pour un récipient qui sera chargé, par exemple, avec un liquide ayant une température élevée, et qui sera fermé avec un bouchon du type vissant.

Exemples

Les exemples suivants illustrent encore la présente invention.

La force d'adhérence est mesurée selon la norme JIS K-6854 (test de séparation type T), les points de fusion du copolymère éthylène- α -oléfine et du polyéthylène sont déterminés à partir des endothermes maximum dans le procédé endothermique mesurés par calorimétrie différentielle programmée (élévation de température 10°C/min) et les indices de fusion ou MI du copolymère éthylène- α -oléfine, du polyéthylène, du copolymère éthylène-alcool

vinylque et de l'élastomère synthétique du type hydrocarbure et les densités du copolymère éthylène- α -oléfine, de l'élastomère synthétique du type hydrocarbure et du polyéthylène sont mesurés selon la norme JIS K-6760.

05

Exemples 1 et 2

On mélange dans un mélangeur Henschel 2 % en poids d'un produit (ci-après dénommé en abrégé GPP) obtenu en greffant 100 parties en poids d'un homopolypropylène (MI = 0,7) avec 15 parties en poids d'anhydride maléique, 88,3 % en poids d'un copolymère statistique éthylène-propylène (ayant une teneur en éthylène de 5 % et un MI = 1,5, ci-après dénommé PP diluant), 1,0 % en poids d'un caoutchouc éthylène-propylène (ayant une densité de 0,86 g/cm³ et un MI = 1,0, ci-après dénommé EPM) comme élastomère synthétique du type hydrocarbure et 8,7 % en poids d'un copolymère éthylène-1-octène (ayant un point de fusion de 126°C, une densité de 0,930 g/cm³ et un MI = 2,5) et ensuite on extrude à travers une extrudeuse de 30 mm pour obtenir des pellets d'un adhésif. Séparément, on mélange dans un mélangeur Henschel 2 % en poids de GPP, 79,6 % en poids de PP diluant, 1,0 % en poids d'EPM et 17,4 % en poids d'un copolymère éthylène-1-octène (ayant un point de fusion de 126°C, une densité de 0,930 g/cm³ et un MI = 2,5) et ensuite on extrude à travers une extrudeuse de 30 mm pour obtenir des pellets d'un adhésif.

On utilise chacun des adhésifs, un polypropylène (MI = 1,0) fabriqué par la demanderesse sous le nom de marque "Mitsui NOBLEN MJS-6" et un copolymère éthylène-alcool vinylque (MI = 1,3) fabriqué par la société Kuraray Co., Ltd. sous le nom de marque "EVAL F" pour produire chaque fois une bouteille de 500 ml à goulot fileté (dont le goulot à un diamètre extérieur de 22 mm et un diamètre intérieur de 20 mm) ayant cinq couches, c'est-à-dire une couche de polypropylène, une couche d'adhésif, une couche de copolymère éthylène alcool-vinylque, une couche d'adhésif et une couche de polypropylène, en utilisant une filière de soufflage multicouche. Le bloc d'alimentation est alimenté en polypropylène par une extrudeuse de 40 mm, en chacun des adhésifs par une extru-

deuse de 30 mm et en copolymère éthylène-alcool vinylique par une autre extrudeuse de 30 mm. Les épaisseurs des couches sont de 0,40 mm, 0,02 mm, 0,02 mm, 0,02 mm et 0,40 mm, respectivement. La température d'extrusion est de 210°C pour le polypropylène, les
05 adhésifs et le copolymère éthylène-alcool vinylique. On remplit chacune des bouteilles avec 500 ml d'eau chaude ayant une température de 80°C, on fixe à chaque bouteille un bouchon du type vissant et bien que la bouteille soit fermée avec une force de couple de 30 kg, la résistance à la chaleur de chacun des adhésifs est suffisante et la couche d'adhésive et la couche de polypropylène ou/et
10 la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique ne se séparent pas. La composition, la résistance à la chaleur et la force d'adhérence de chacun des adhésifs sont représentés dans le tableau ci-après.

15

Exemple 3

On répète l'exemple 1, sauf que la quantité d'EPM est de 0,5 % en poids, on utilise 12,0 % en poids d'un copolymère éthylène-1-hexène (ayant un point de fusion de 122°C, une densité
20 de 0,920 g/cm³ et un MI = 3,5) au lieu du copolymère éthylène-1-octène et on utilise le PP diluant en quantité de 85,5 % en poids, de manière à produire une bouteille multicouche. Cet adhésif a également une force d'adhérence suffisante et une résistance à la chaleur. La composition, la résistance à la chaleur et la force
25 d'adhérence de l'adhésif sont indiqués dans le tableau ci-après.

Exemples 4 et 5

On suit le mode opératoire indiqué dans les exemples 1 et 2, sauf qu'on utilise 2,0 % en poids d'un copolymère éthylène-propylène-diène (ayant une densité de 0,86 g/cm³ et un MI = 0,8,
30 ci-après dénommé EPDM) comme élastomère synthétique du type hydrocarbure et les teneurs en PP diluant sont de 87,3 et 78,6 % en poids, de manière à produire des bouteilles multicouches. La composition, la résistance à la chaleur et la force d'adhérence de
35 chacun des adhésifs sont indiqués dans le tableau ci-après.

Exemple 6

On répète l'exemple 4, sauf que la teneur en PP diluant est de 80,3 %, et on utilise 7,0 % en poids d'un polyéthylène (ayant un point de fusion de 108°C, une densité de 0,922 g/cm³ et un MI = 6,0). L'adhésif a une force d'adhérence et une résistance à la chaleur suffisantes. L'adhésif ne colle pas à la vis de l'extrudeuse à travers laquelle l'adhésif est extrudé. La composition, la résistance à la chaleur et la force d'adhérence de l'adhésif sont indiquées dans le tableau ci-après.

10

Exemples comparatifs 1, 2 et 3

Au lieu du copolymère éthylène-1-octène (ayant un point de fusion de 126°C, une densité de 0,930 et un MI = 2,5) utilisé à l'exemple 2, on utilise divers polymères d'éthylène et un copolymère d'éthylène qui sont à l'extérieur du cadre de la présente invention.

15

Exemple comparatif 1 : copolymère éthylène-propylène ayant une densité de 0,946, un point de fusion de 135°C et un MI = 1,1.

20

Exemple comparatif 2 : polyéthylène du procédé haute pression ayant une densité de 0,930, un point de fusion de 109°C et un MI = 4,0.

Exemple comparatif 3 : polyéthylène haute densité ayant une densité de 0,958, un point de fusion de 133°C et un MI = 1,0.

25

On produit des bouteilles multicouches de la même manière qu'à l'exemple 2.

La force d'adhérence et la résistance à la chaleur des bouteilles multicouches obtenues sont indiquées dans le tableau ci-après.

30

Dans tous les cas, la force d'adhérence à la température ambiante est très faible, en comparaison avec l'exemple 2.

Comme la force d'adhérence est très faible à la température ambiante, avant de mettre en oeuvre le test de résistance à la chaleur, la couche adhésive et la couche de polypropylène ou/et la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique se séparent, de

35

sorte que le test d'évaluation de la résistance à la chaleur ne peut pas être effectué.

Exemple comparatif 4

05 On répète l'exemple 1, sauf que l'élastomère synthétique du type hydrocarbure n'est pas ajouté et les teneurs en copolymère éthylène-1-octène et en PP diluant sont de 70 % en poids et 28 % en poids, respectivement, de manière à produire des bouteilles multi-couches. La composition, la résistance à la chaleur et la force
10 d'adhérence de chacun des adhésifs sont indiquées dans le tableau ci-après.

 En comparaison avec l'exemple 1, la force d'adhérence est faible et la résistance à la chaleur de chacun des adhésifs ne peut pas être mesuré comme dans les exemples comparatifs 1 à 3.

15

Exemple comparatif 5

 On répète l'exemple 1, sauf que le copolymère éthylène-1-octène n'est pas ajouté, la quantité d'EPM est de 4,0 % en poids et la teneur en PP diluant est de 94 % en poids, de manière à produire
20 une feuille stratifiée. La composition, la résistance à la chaleur et la force d'adhérence de l'adhésif sont indiquées dans le tableau ci-après.

 Bien qu'il n'y ait pas de problème quant à la force d'adhérence à la température ambiante, la résistance à la chaleur
25 est mauvaise et lorsque la bouteille est chargée avec 500 ml d'eau chaude ayant une température de 80°C, on y applique un bouchon du type vissant et on applique une force de couple de 30 kg pour fermer la bouteille, la couche d'adhésive, la couche de polypropylène et la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique se
30 séparent de manière désavantageuse.

Exemple comparatif 6

 On répète l'exemple 5, sauf que l'on utilise 20 % en poids d'EPDM et 60,6 % en poids de PP diluant, de manière à pro-
35 duire une bouteille multicouche. La composition, la résistance à la

chaleur et la force d'adhérence de l'adhésif sont indiquées dans le tableau ci-après.

05 Bien qu'il n'y ait pas de problème quant à la force d'adhérence à la température ambiante, la résistance à la chaleur est mauvaise de manière semblable à l'exemple 5 et lorsque l'on applique une force à une température élevée, la couche d'adhésif, la couche de polypropylène et la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique se séparent.

10 L'adhésif selon l'invention donne une bonne force d'adhérence entre la couche de polypropylène et la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique et pour produire, par exemple, une bouteille multicouche à partir de ces résines, comme la force d'adhérence à températures élevées est élevée en comparaison avec les résines adhésives classiques, lorsque la bouteille est chargée avec
15 un liquide ayant une température élevée et fermée par un bouchon du type vissant, il ne se produit pas de séparation entre la couche de polypropylène et la couche d'adhésif et/ou entre la couche de copolymère éthylène-alcool vinylique et la couche d'adhésive par
20 suite de l'absence de résistance à la chaleur. En conséquence, le stratifié de polypropylène et de copolymère éthylène-alcool vinylique dans lequel on utilise l'adhésif selon l'invention a une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une faible perméabilité à l'oxygène et la résistance à la chaleur du stratifié n'est pas dégradée.

TABEAU
Résultats expérimentaux

Expérience	Copolymère éthylène- α -oléfine				Polyéthylène			
	F (°C)	Densité (g/cm ³)	MI (g/10 min)	Teneur (% en poids)	F (°C)	Densité (g/cm ³)	MI (g/10 min)	Teneur (% en poids)
Exemple 1	126	0,930	2,5	8,7	-	-	-	-
Exemple 2	126	0,930	2,5	17,4	-	-	-	-
Exemple 3	122	0,920	3,5	12,0	-	-	-	-
Exemple 4	126	0,930	2,5	8,7	-	-	-	-
Exemple 5	126	0,930	2,5	17,4	-	-	-	-
Exemple 6	126	0,930	2,5	8,7	108	0,922	6,0	7,0
Exemple comparatif 1	135	0,946	1,1	17,4	-	-	-	-
Exemple comparatif 2	-	-	-	-	109	0,923	4,0	17,4
Exemple comparatif 3	-	-	-	-	133	0,958	1,0	17,4
Exemple comparatif 4	126	0,930	2,5	70,0	-	-	-	-
Exemple comparatif 5	-	-	-	-	-	-	-	-
Exemple comparatif 6	126	0,930	2,5	17,4	-	-	-	-

TABLEAU (suite)
Résultats expérimentaux

Elastomère Synthétique	PP modifié		Force d'adhérence (kg/cm)	Résistance à la chaleur de l'adhésif
	GPP (% en poids)	PP diluant (% en poids)		
1,0	2,0	88,3	1,3	bonne
1,0	2,0	79,6	1,5	bonne
0,5	2,0	85,5	1,2	bonne
2,0	2,0	87,5	1,7	bonne
2,0	2,0	78,6	1,6	bonne
2,0	2,0	80,3	1,5	bonne
1,0	2,0	79,6	0,3	la force d'adhérence est mauvaise à température ambiante et le test de résistance à la chaleur ne peut pas être effectué.
1,0	2,0	79,6	0,3	la force d'adhérence est mauvaise à température ambiante et le test de résistance à la chaleur ne peut pas être effectué.
1,0	2,0	79,6	0,2	la force d'adhérence est mauvaise à température ambiante et le test de résistance à la chaleur ne peut pas être effectué.
0,0	2,0	28,0	0,1	la force d'adhérence est mauvaise à température ambiante et le test de résistance à la chaleur ne peut pas être effectué.
4,0	2,0	94,0	1,1	Séparation des couches
20,0	2,0	60,6	1,6	Séparation des couches

REVENDEICATIONS

05 1. Adhésif à utiliser entre une couche de polypropylène et une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique, caractérisé en ce qu'il comprend A) 98,9 à 59,9 % en poids d'un polypropylène modifié partiellement ou totalement greffé avec un acide carboxy-
10 lique insaturé ou son dérivé, B) 1,0 à 40 % en poids d'un copolymère éthylène- α -oléfine ayant une densité de 0,915 à 0,940 g/cm³ et un point de fusion de 115 à 130°C et C) 0,1 % en poids ou plus, mais moins de 3 % en poids, d'un élastomère synthétique du type hydrocarbure.

2. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère éthylène- α -oléfine du composant B) a un indice de fusion de 0,2 à 4,0.

15 3. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on remplace 50 % en poids ou moins du copolymère éthylène- α -oléfine du composant B) par un polyéthylène du procédé haute pression ayant une densité de 0,915 à 0,935 g/cm³ et un point de fusion de 105 à 120°C.

20 4. Adhésif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit adhésif est utilisé pour la production d'une bouteille qui est constituée d'une couche de polypropylène et d'une couche de copolymère éthylène-alcool vinylique et en ce qu'elle est d'un type que l'on charge avec un liquide ayant une température élevée avant
25 de serrer un bouchon pour fermer la bouteille.