

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

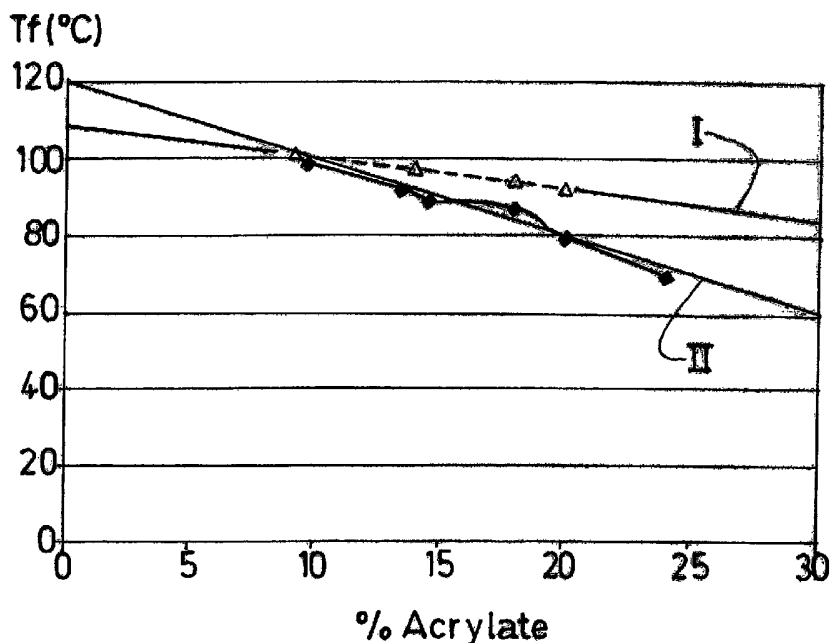
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/035391 A2**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B32B 27/00**
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/03669
- (22) Date de dépôt international :  
25 octobre 2002 (25.10.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
01/13908 26 octobre 2001 (26.10.2001) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE EUROPE**  
[FR/FR]; 1, rue de l'Union, F-92843 Rueil Malmaison (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ANDRE, Jean-Marc** [FR/FR]; 18, allée du Pré Blanc, F-38240 Meylan (FR). **BARRANX, Patrick** [FR/FR]; 1793, route de Cambran, F-40180 Sort en Chalosse (FR). **FILLON, Bertrand** [FR/FR]; 42, allée des Noisettes, F-38340 Voreppe (FR).
- (74) Mandataire : **PIGASSE, Daniel**; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).
- (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MULTILAYER SEALING MATERIALS OR PEELABLE SEALS

(54) Titre : MATERIAUX D'OPERCULAGE OU OPERCULES PELABLES MULTICOUCHES



(57) Abstract: The invention concerns a sealing material or a seal forming a multilayer material of thickness E ranging between 30  $\mu\text{m}$  and 140  $\mu\text{m}$ , and designed to close by heat-sealing a container or jar typically based on PP or PS. It comprises a) an outer polyolefin layer (CE), of thickness Ee ranging between 0.9E and 0.6E; b) a sealing layer (CS), of thickness Es ranging between 0.1E and 0.4E, said sealing layer and said outer polyolefin layer having a melting point, respectively Ts for the sealing layer and To for the polyolefin layer, such that To - Ts is at least equal to 20 °C, and preferably at least equal to 30 °C. The invention provides the advantages of an inexpensive material easy to use and to be recycled.

[Suite sur la page suivante]



WO 03/035391 A2



SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement*

**Publiée :**

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

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

---

**(57) Abrégé :** Le matériau d'opercule ou opercule forme un matériau multicouche d'épaisseur E comprise entre 30µm et 140 µm, et est destiné à obturer par thermoscellage un récipient ou un pot typiquement à base de PP ou de PS. Il comprend: a) une couche externe CE en polyoléfine, d'épaisseur Ee allant de 0,9.E à 0,6.E; b) une couche de scellage CS, d'épaisseur Es allant de 0,1.E à 0,4.E, ladite couche de scellage et ladite couche externe en polyoléfine présentant une température de fusion, notée respectivement Ts pour la couche de scellage et To pour la couche en polyoléfine, telle que To-Ts soit au moins égal à 20 °C, et de préférence au moins égal à 30 °C. Avantages: matériau économique, facile à utiliser et à recycler.

## MATERIAUX D'OPERCULAGE OU OPERCULES PELABLES MULTICOUCHES

## 5    DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne des opercules destinés à obturer, par thermoscellage, des récipients ou des pots en matière thermoplastique, typiquement en PS ou PP, ces opercules étant ensuite pelables de manière à pouvoir ouvrir ledit récipient ou pot en séparant l'opercule par simple traction manuelle sur un bord dudit opercule.

10 L'invention concerne plus particulièrement des opercules multicouches ne comprenant pas de feuille d'aluminium.

Ces opercules sont typiquement utilisés pour le conditionnement de produits laitiers frais, tels que par exemple des yogourts.

15

## ETAT DE LA TECHNIQUE

20 On connaît déjà de nombreux opercules multicouches pelables exempts de feuille d'aluminium.

Ces opercules comprennent au moins une couche dite de structure S assurant la tenue mécanique de l'opercule et une couche de thermoscellage T adaptée au matériau formant ledit récipient ou ledit pot, de manière à former le matériau représenté de manière symbolique par S / T, la couche extérieure étant le plus à gauche et la couche de scellage à droite.

25 Mais généralement une couche intermédiaire I de liaison vient lier les couches externes S et T de manière à assurer la cohésion du matériau multicouche représenté par S / I / T.

30 L'opercule peut en outre comprendre une couche extérieure protectrice P apte à résister thermiquement au thermoscellage, la structure type du matériau étant alors P / S / I / T

ou éventuellement P / I / S / T, ou encore P / I / S / I' / T, I et I' étant deux couches de liaison.

Ainsi, on connaît, par le document EP 0 475 887-B1, des opercules du type :

PBT (8-40 $\mu$ m) / SBS (20/250  $\mu$ m) / PBT (8-40  $\mu$ m) / SBS (5-30  $\mu$ m),

- 5 où PBT désigne un polybutylène-téréphtalate et SBS un copolymère de styrène et butadiène.

De même, on connaît, par le document EP 0524 488-A1, des opercules du type :

PBT / SBS+Polymère incompatible / SBS + PS ou HIPS / Couche de scellage T,

où PS et HIPS désignent du polystyrène et du polystyrène choc.

- 10 De même, on connaît, par le document EP 0 258 527-B1, des opercules du type :

PET ou PA / PE + élastomère thermoplastique.

De même, on connaît, par le document EP 0 669 206-A1, des opercules du type :

PET ou PA / papier ou PP ou PE ou PA / PET ou PE / Couche de scellage T.

De même, on connaît, par le document EP 0 795 491-A2, des opercules du type :

- 15 Couche de silicone / PP / Couche de scellage T.

De même, on connaît, par le document DE 43 20 796-A1, un matériau thermoscellable et co-extrudé à trois couches du type : PS / PET / SBS + copolymère vinyltoluène-styrène, ou à quatre couches du type : PET / PS / PET / SBS + copolymère vinyltoluène-styrène.

20

## PROBLEMES POSES

- 25 Dans le domaine des opercules ou les matériaux d'opercule multicouches, des recherches sont effectuées en permanence, pour apporter au moins une des améliorations suivantes qui visent prioritairement :

- soit à réduire le prix de revient des opercules, que ce soit par le choix des matières premières et/ou par le procédé de fabrication,
  - soit à abaisser la température de thermoscellage, de manière à limiter les risques de
- 30 dégradation du décor, les opercules étant généralement imprimés, et à réduire le coût énergétique du thermoscellage,

et qui, en outre, visent :

- soit à élargir la plage de température de thermoscellage, afin d'obtenir un scellage de qualité requise dans une plage d'au moins 20°C,
- soit enfin à obtenir un toucher ou une "main", ou une ouverture, particulièrement agréable pour le consommateur final.

#### DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 10 Selon l'invention, le matériau d'operculage ou opercule forme un matériau multicouche d'épaisseur E comprise entre 30µm et 140 µm, et destiné à obturer par thermoscellage un récipient ou pot typiquement à base de PP ou de PS, et comprend :
- a) une couche externe CE en polyoléfine, d'épaisseur Ee allant de 0,9.E à 0,6.E,
  - b) une couche de scellage CS, d'épaisseur Es allant de 0,1.E à 0,4.E, ladite couche de
- 15 scellage et ladite couche externe en polyoléfine présentant une température de fusion, notée respectivement Ts pour la couche de scellage et To pour la couche en polyoléfine, telle que To – Ts soit au moins égal à 20°C, et de préférence au moins égal à 30°C.

De manière surprenante, la demanderesse a constaté qu'il était possible de former des

20 opercules d'une part avec un nombre limité de couches, et d'autre part, en utilisant pour former la couche principale, ou couche support, une polyoléfine, à savoir le matériau plastique typiquement le plus économique, de manière à résoudre ainsi les principaux problèmes posés, et en utilisant une couche de scellage à "basse" température de fusion.

Grâce à cette combinaison de moyens, le matériau d'operculage selon l'invention et les

25 opercules dérivés peuvent être scellés sur pots en PS ou PP sans destruction de l'opercule ou marquage prononcé des opercules par les mors de scellage.

En outre, il a été observé qu'il n'était plus nécessaire avec ce type d'opercule d'utiliser une feuille d'aluminium ou une couche de métallisation formant une couche barrière.

30

#### DESCRIPTION DES FIGURES

- La figure 1 est un graphique portant en abscisse le pourcentage d'acrylate de méthyle de l'EMA et en ordonnée la température de fusion T°C mesurée par DSC (differential scanning calorimetry) correspondant au maximum de la courbe DSC.
- 5 La courbe I correspond à un EMA dit "tubulaire" selon les essais 2 et 4, et pour lequel le gradient  $\Delta T/\Delta\%$ , en valeur absolue, vaut environ 0,70.
- La courbe II correspond à un EMA dit "autoclave" selon les essais 1 et 3, et pour lequel le gradient  $\Delta T/\Delta\%$ , en valeur absolue, vaut 2 environ.
- 10 Les figures 2a à 2d illustrent, par des coupes schématiques, 3 modalités de matériau d'operculage selon l'invention.
- La figure 2a correspond à une structure CE/CS où CE désigne la couche externe et CS la couche de scellage.
- La figure 2b correspond à la structure CE/CC/CS où CC désigne la couche centrale.
- 15 La figure 2c correspond à la structure VS/IP/CE/CS où IP désigne une impression appliquée sur le matériau de la figure 2a, où VS désigne un vernis de surimpression destiné à protéger l'impression IP.
- La figure 2d correspond à la structure VS/IP/CE/CC/CS.
- 20 Les figures 3a et 3b sont des courbes de DSC relatives à deux types de couches externes, celle de la figure 3a correspondant à 100% de PP, comme dans les essais No 1 et 2, celle de la figure 3b correspondant à un mélange 70% en poids de PP et de 25% en poids de PE, comme dans l'essai 5.
- 25 La figure 4 est une courbe de DSC relative à une couche de scellage comprenant un mélange de 65% en poids d'EMA et de 35% de PE métallocène selon essai No 10.
- La figure 5 est une courbe de DSC relative à un matériau d'operculage comprenant une couche externe en PP, une couche centrale en PE, et une couche de scellage en EMA,
- 30 selon l'essai 1.

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, ladite couche externe peut former un mélange de polyoléfines  
5 comprenant une polyoléfine, à au moins 50% en poids dans ledit mélange, présentant  
ladite température de fusion  $T_0$ .

De même, ladite couche de scellage peut comprendre un constituant majoritaire en poids  
présentant ladite température de fusion  $T_s$ .

En effet, comme l'a observé la demanderesse, l'invention n'exige pas que l'ensemble des  
10 constituants de ladite couche externe présentent une température  $T_0$ , et que l'ensemble  
des constituants de la couche de scellage présente ladite température de fusion  $T_s$ , telle  
que l'on ait  $T_0 - T_s$  au moins égal à  $20^\circ\text{C}$ . Il suffit seulement que les constituants  
majoritaires en poids dans chacun des mélanges satisfassent à la condition  $T_0 - T_s \geq$   
20 $^\circ\text{C}$ .

15 Comme représenté schématiquement sur la figure 2b, et dans tous les exemples sauf les  
exemples 8 et 11, le matériau d'opercule peut comprendre en outre une couche  
centrale CC en polyoléfine, éventuellement chargée en pigment, et dans ce cas,  
typiquement chargée en pigment minéral blanc, ladite couche centrale CC d'épaisseur  $E_c$   
20 telle que  $E_e + E_c$  aille de  $0,9.E$  à  $0,6.E$ , étant intercalée entre ladite couche externe CE et  
ladite couche de scellage CS, de manière à former une structure multicouche représentée  
symboliquement par CE / CC / CS.

Dans ce cas, on obtient typiquement un matériau totalement opaque et de couleur  
blanche, ce qui permet d'obtenir à la fois un aspect attractif et un contraste élevé avec  
25 l'impression qui est généralement formée sur ce matériau. Cependant, tout type, de  
pigment et de couleur peut être utilisé selon l'invention, pour autant qu'il soit conforme  
aux réglementations en vigueur.

L'intérêt d'avoir une couche centrale CC réside aussi dans la possibilité de d'adapter la  
formulation de chacune des couches CE et CC de manière à leur conférer deux fonctions  
30 ou propriétés distinctes, à savoir une imprimabilité suffisante pour ladite couche externe

CE, et une résistance mécanique (par exemple un module de traction) élevée pour ladite couche centrale.

De préférence, ladite couche centrale CC présente également une température de fusion  $T_c$  voisine de  $T_o$ .

5

Typiquement, ladite polyoléfine de ladite couche externe CE et de ladite couche centrale CC peut être choisie parmi le PP homopolymère ou copolymère ou le PE de densité supérieure à 0,930, typiquement le HDPE, ou un mélange ou un copolymère de PP et de PE. Ladite couche centrale peut comprendre comme pigment blanc typiquement de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, à une teneur pondérale allant de 0,5 % à 25%.

10

Selon l'invention, ladite couche de scellage peut être choisie parmi :

- a) un EMA à une teneur pondérale en acrylate de méthyle allant de 12% à 24%,
  - b) un EVA à une teneur en acétate de vinyle allant de 12% à 24%,
  - 15 c) un EBA à une teneur en acrylate de butyle allant de 12% à 24%,
  - d) un EEA à une teneur en acétate d'éthyle allant de 12% à 24%,
  - e) un mélange d'EMA ou d'EVA ou d'EBA ou d'EEA avec du PE ou du PP,
- le point de fusion DSC de ladite couche de scellage étant compris entre 70°C et 120°C, et de préférence entre 90°C et 100°C.

20 Ladite couche de scellage peut comprendre de l'EMA à une teneur pondérale en acrylate de méthyle allant de 16 à 24 %, et de préférence de 18% à 24%.

Etudiant en particulier les propriétés intrinsèques des EMA et des EVA, la demanderesse a observé qu'il était avantageux que ledit EMA soit un EMA présentant un gradient  $\Delta T/\Delta\%$  inférieur en valeur absolue à 1,5 °C/%, comme illustré sur la figure 1.

25

Typiquement, ledit gradient  $\Delta T/\Delta\%$  peut être inférieur en valeur absolue à 1 °C/%, et de préférence inférieur en valeur absolue à 0,80 °C/%.

En effet, la demanderesse a observé que les EMA selon l'invention, toutes choses égales par ailleurs, à savoir à même pourcentage d'acrylate de méthyle dans l'EMA et à même "melt index" MI, permettaient d'obtenir un matériau d'opercule particulièrement

30



avantageux. En effet, ils permettent simultanément d'une part, d'obtenir des forces de scellage significativement supérieures à celles obtenues avec les EMA standards, d'autre part de pouvoir fabriquer le matériau d'opercule par tout procédé de coextrusion, y compris le procédé dit "bulle" pour lequel les problèmes de collage sont rédhibitoires, et enfin d'obtenir un scellage à température assez basse pour pouvoir utiliser comme couche externe ou centrale un matériau à base de polyoléfine, y compris à base de PE.

Selon l'invention, ledit EMA peut être un EMA dit "tubulaire" obtenu par copolymérisation tubulaire d'éthylène et d'acrylate de méthyle, cet EMA pouvant être utilisé seul ou en mélange.

Comme illustré sur la figure 1, et comme observé par la demanderesse, cet EMA présente un gradient ou coefficient  $\Delta T/\Delta\%$  faible en valeur absolue, typiquement inférieur à celui d'un EMA obtenu par un procédé de polymérisation en autoclave. A ce jour, la demanderesse n'a pu émettre d'hypothèse pour expliquer les propriétés particulières de ce type d'EMA à faible gradient  $\Delta T/\Delta\%$ .

Cependant, ledit EMA peut être aussi un EMA dit "autoclave" obtenu par copolymérisation en autoclave d'éthylène et d'acrylate de méthyle, cet EMA pouvant être utilisé seul ou en mélange, ledit EDMA ayant de préférence au moins 20% en poids d'acrylate de méthyle et ayant notamment 24% en poids d'acrylate de méthyle. En effet, la demanderesse a trouvé avantageux d'utiliser un EMA qui, à la fois, présente un taux élevé d'acrylate de méthyle, et qui soit extrudable en bulle, c'est-à-dire sans collage de la bulle de film extrudé.

Ainsi, ladite couche scellante peut comprendre ledit EMA "autoclave" et une résine SBS (copolymère styrène-butadiène-styrène), la teneur pondérale en EMA allant de 55% à 85%, et typiquement de 65% à 75%, la teneur pondérale en SBS allant de 45% à 15% et typiquement de 35% à 25%.

De même, ledit EMA peut comprendre un mélange d'EMA "tubulaire" et d'EMA "autoclave", dans un rapport pondéral allant de 80-20 à 20-80. Dans ce cas, il a été observé un effet de synergie, l'EMA "tubulaire" contribuant à améliorer la tenue à la

pression, et l'EMA "autoclave" contribuant à apporter une douceur d'ouverture très recherchée.

Dans le cas où ledit pot est en PP, ladite couche de scellage peut comprendre typiquement de 10 à 50% en poids d'un terpolymère à base PP métallocène à bas point  
5 de fusion, de manière à obtenir un niveau prédéterminé pour la force de scellage.

Dans le cas où ledit pot est en PS ou en PP, ladite couche de scellage peut comprendre de 30 % à 100% en poids de PE métallocène, et de 70% à 0% en poids d'EMA.

10 Selon l'invention, ladite couche centrale peut avoir une épaisseur  $E_c$  allant de  $0,2.(E_e+E_c)$  à  $0,9.(E_e+E_c)$ . Avantagement, ladite couche centrale peut comprendre – ou être formée par – un matériau plastique extrudable de recyclage.

Ladite couche centrale seule ou associée à la couche externe peut ainsi former la couche de structure du matériau d'opercule. Ainsi, dans le matériau d'opercule selon  
15 l'invention, il n'est pas nécessaire que ladite couche externe forme l'essentiel de la couche de structure destinée à apporter les caractéristiques mécaniques requises, ou forme un écran thermique résistant à l'impact des mors de scellage, compte tenu des températures de scellage relativement basses rendues possibles avec le matériau d'opercule selon l'invention.

20

Comme déjà indiqué, et selon une première modalité de l'invention, ledit matériau multicouche peut être un matériau co-extrudé, soit à l'aide d'une filière annulaire par co-extrusion dite "bulle", soit à l'aide d'une filière plate par co-extrusion dite "cast".  
Cependant la co-extrusion dite "bulle" est préférée à la co-extrusion cast, car elle est  
25 plus avantageuse que la co-extrusion "cast" à la fois pour des raisons économiques (coût de l'investissement moindre) et pour sa souplesse de production, le matériau multicouche selon l'invention, et en particulier la couche de scellage, ayant dans un grand nombre de cas d'avoir une structure de permettant de décoller les deux parois de la "bulle" en sortie d'extrudeuse – condition indispensable pour la mise en œuvre de ce  
30 procédé.

Cependant, selon une seconde modalité de l'invention, et comme illustré dans l'exemple 11, ladite couche de scellage peut être une couche d'enduction, ladite couche externe CE, et éventuellement ladite couche centrale CC, formant un film support – typiquement extrudé ou co-extrudé – pour ladite couche d'enduction.

- 5 Selon une première variante de ladite seconde modalité, ladite couche d'enduction peut être une couche de vernis, typiquement un vernis à base d'EVA ou d'EMA, ledit vernis étant repéré, ou non repéré et appliqué sur la totalité dudit film.

Selon une seconde variante, ladite couche d'enduction peut être une couche de hot-melt.

- Ladite couche de hot-melt peut former un mélange comprenant typiquement de 20 à  
10 30% en poids de résine élastomère, typiquement un SEBS, de 20 à 30% en poids de paraffine, de 20 à 30% en poids de talc, et de 20 à 30% en poids d'un agent tackifiant, typiquement une résine de pétrole hydrogénée.

Dans le cas de ladite seconde modalité de l'invention, ledit support peut être un OPP ou  
15 BOPP d'épaisseur allant de 50  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ , et de préférence de 60  $\mu\text{m}$  à 90  $\mu\text{m}$ , blanc ou transparent.

De préférence, ledit OPP ou BOPP peut être un OPP ou BOPP cavité, blanc, de densité allant de 0,50 à 0,80, d'épaisseur comprise entre 70  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ , et typiquement égale à 75  $\mu\text{m}$ . Un OPP ou BOPP est dit "cavité" lorsqu'il présente une densité très inférieure  
20 à la densité standard du PP, de l'OPP, ou du BOPP (PP biorienté).

Dans le matériau d'opercule selon l'invention, ladite couche externe peut aussi contenir un pigment minéral typiquement blanc à une teneur pondérale allant de 0,5 à 5%.

- 25 En outre, ladite couche externe peut contenir une charge minérale micronisée, telle que du talc, à une teneur pondérale allant de 2% à 12% en poids et de typiquement de 5 à 10%. Cette charge minérale permet notamment d'obtenir une "main" ou un toucher particulier qui plait particulièrement au consommateur final.

Généralement, une impression recouvre en totalité ou en partie ladite couche externe, et une couche de vernis de protection peut recouvrir ladite impression et/ou ladite couche externe.

5 Selon l'invention, ladite couche de vernis de protection peut comprendre une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à augmenter la résistance thermique dudit matériau, et éventuellement à réduire l'endommagement de ladite impression durant ledit thermoscellage.

Ladite couche de scellage peut comprendre une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à contrôler le coefficient de glissement desdits opercules, leur force de pelage après thermoscellage, et éventuellement leur dépilage.

Ladite charge dispersée, typiquement minérale, peut être choisie parmi les charges suivantes : silice, talc, argile exfolié sous forme de nanoparticules.

Ladite charge dispersée dans la couche de scellage peut être présente dans ladite couche de scellage à une teneur pondérale allant de 2 à 10%, et typiquement de 4% à 8%.

15 Ladite charge dispersée peut être du talc.

Ladite charge dispersée peut comprendre en outre un agent de glissement typiquement choisi parmi : l'érucamide, l'oléamide, un PEHD, un copolymère polyéther bloc amide.

20 Selon l'invention, le matériau d'opercule présente une épaisseur totale E allant de préférence de 60  $\mu\text{m}$  à 110  $\mu\text{m}$ .

Un autre objet de l'invention est constitué par les opercules prédécoupés formés à partir du matériau d'opercule selon l'invention.

25 Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'un matériau d'opercule multicouche par co-extrusion. Selon ce procédé, on peut extruder typiquement en bulle ledit matériau multicouche, ladite couche de scellage dudit matériau multicouche comprenant un mélange comprenant un premier EMA et typiquement une résine complémentaire choisie parmi : un second EMA d'une nature  
30 différente dudit premier EMA, un PE métallocène, un SBS dans une proportion

pondérale allant de 30/70 à 70/30, ladite couche externe, et éventuellement ladite couche centrale, comprenant un PP ou étant constituée par du PP typiquement homopolymère.

On peut également choisir pour ledit matériau multicouche une couche centrale comprenant au moins 50% de PE et une couche externe comprenant de 50 à 65% de PP et de 15 à 35% de PE, de manière à faciliter l'impression de ladite couche externe, l'épaisseur  $E_c$  de ladite couche centrale étant de 1,5 à 2,5 fois plus grande, et typiquement deux fois plus grande, que l'épaisseur  $E_e$  de ladite couche externe.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de fabrication d'un matériau d'opercule multicouche par enduction de vernis ou de hot-melt sur un film support qui peut être un film OPP ou BOPP cavité, blanc, de densité allant de 0,50 à 0,80 et de préférence de 0,55 à 0,75, et d'épaisseur typiquement comprise entre 60  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$ , et typiquement égale à 75 $\mu\text{m}$ .

Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation d'un film OPP ou BOPP cavité, blanc, de densité allant de 0,50 à 0,80 et de préférence de 0,55 à 0,75, et d'épaisseur typiquement comprise entre 60  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$ , et typiquement égale à 75 $\mu\text{m}$  pour former un film support d'un matériau multicouche dans le procédé de fabrication d'un matériau d'opercule multicouche par enduction.

20

## EXEMPLES DE REALISATION

### A) Essais réalisés

On a réalisé des essais par extrusion (série A1), et des essais par enduction (série A2) :

#### A1) Essais d'extrusion :

No Essai C ou B* Ep. $\mu\text{m}$	Couche Externe CE	Ep.CE $\mu\text{m}$	Couche Centrale CC	Ep.CC $\mu\text{m}$	Couche de scellage CS % en poids	Ep. CS $\mu\text{m}$
1	100 % PP	30	52% HDPE	50	100% EMA*	20

C 100			30% LLDPE 18% MM1*		Exxon TC120	
2 C 100	"	"	"	"	100% EMA* Dupont Elvaloy 1820	"
3 B 100	54% PPH* 25% HDPE* 21% MM2*	35	41% PPH* 45% HDPE* 14% MM2*	45	90% EMA* Lotryl 18MG02 10% PEHD	20
4 B 100	"	"	"	"	80% EMA* Elvaloy 1820 15% HDPE 5% MM3*	"
5 B 100	70% PPH* 25% HDPE 5% MM1*	30	60%HDPE 15% PPH* 12%MM1* 13%MM2*	50	28% EMA* Elvaloy 1820 64% EMA Lotryl 18MG02 6% MM2* 2% MM4*	20
5' B 100	100% PPH*	20	100% PP Inspire D114 (Dow Chem.)	60	"	20
6 B 100	60%PPH* 25%HDPE 10%MM2* 5%MM1*	35	38%HDPE 48%PPH* 14% MM1*	45	88% EMA Elvaloy1218 12%MM2*	20
7 B 100	"	"	"	"	87% EMA Elvaloy1218 10%HDPE	"

					3%MM4*	
8 B 80	100%HDPE	60	-----	0	100% EMA à 24% AM*	20
9 B 100	70% PPH* 25% HDPE 5% MM1*	30	60%HDPE 15% PPH* 12%MM1* 13%MM2*	50	100% EMA à 24% AM*	20
10 B	100%PPH*	20	100% PP Inspire D114 (Dow Chem.)	60	33% PE métallocène* 63% de Lotryl 18MG02 4% MM2*	20

\*

- C ou B = matériau d'opercule sous forme de film coextrudé "Cast" ou "Bulle"
- PPH = PP homopolymère de densité égale à 0,90
- HDPE = PE haute densité de densité égale à 0,955
- 5 - MM1 = mélange maître de PE à 70% en poids de TiO<sub>2</sub>
- MM2 = mélange maître de PE à 55% en poids de talc
- MM3 = mélange maître de PE et de silice (1500 ppm de silice)
- MM4 = mélange maître d'EVA contenant un agent glissant
- EMA Elvaloy 1820 de Dupont : EMA à 20% d'acrylate de méthyle qui correspond à la
- 10 courbe I de la figure 1, et qui présente un gradient  $\Delta T/\Delta\%$  de 0,7 °C/% (en valeur absolue). Cet EMA a été fabriqué par un procédé de polymérisation tubulaire. Son point de fusion (DSC) est de 92°C.
- EMA Elvaloy 1218 de Dupont : EMA à 18% d'acrylate de méthyle. Cet EMA a été
- 15 94°C.

- EMA TC120 de Exxon : EMA à 21% d'acrylate de méthyle qui correspond à la courbe II de la figure 1, et qui présente un gradient  $\Delta T/\Delta\%$  de 2 °C/% environ (en valeur absolue). Son point de fusion (DSC) est de 76°C.

- EMA Lotryl 18MG02 de Atofina : EMA à 18% d'acrylate de méthyle qui correspond à la courbe II de la figure 1, et qui présente un gradient  $\Delta T/\Delta\%$  de 2 °C/% environ (en valeur absolue). Son point de fusion (DSC) est de 87°C.

Ces deux derniers EMA ont été fabriqués par polymérisation en autoclave.

- EMA 24% d'acrylate de méthyle : EMA autoclave 24MBG005 de Atofina.

- PE métallocène : Affinity PL 1881 de Dow Plastics. Son point de fusion est de 100°C.

10

Il est important de noter que les matériaux d'opercule fabriqués selon l'invention par co-extrusion en bulle (essais N° 3 à 10) permettent d'obtenir :

- une mise en œuvre aisée avec une séparation des deux films en contact formant la bulle, en sortie d'extrudeuse,

- une productivité élevée, et typiquement au moins égale à 185 kg/h pour une machine de coextrusion avec filière de sortie de 300 mm de diamètre.

- un matériau d'opercule typiquement exempt de tuilage ou "curling", le matériau d'opercule restant plan, même après découpage en opercules.

20

## A2) Essais d'enduction :

No Essai	Couche Externe	Ep.CE	Couche Centrale	Ep.CC	Couche de	Ep. CS
Ep. $\mu\text{m}$	CE	$\mu\text{m}$	CC	$\mu\text{m}$	scellage CS	$\mu\text{m}$ ou
					% en poids	$\text{g}/\text{m}^2$
11	OPP	75	-----	0	Laque à base	4
79	Trespaphan EPH blanc BOPP cavité				d'EVA* Proxseal J9184 de Sovereign	



\* laque EVA : laque J9184AT de Sovereign en milieu toluène à 25,5% d'extrait sec et à point de fusion inférieur à 110°C.

### **B) Résultats obtenus :**

- 5 Les essais ont été comparés à un produit témoin "Témoin A" correspondant à un produit standard du commerce, par exemple du type POLYMIX ® ou MIXPAP ®, et de structure :

Impression / Papier / adhésif / PET (métallisé) / Vernis Primaire / Vernis de thermoscellage

10

Dans tous les cas, les matériaux d'opercule ont été thermoscellés sur pots en PS avec mors pénétrant, avec une pression de 0,4 bar sur machine BHS Werk ® type VL1600, et pendant 1 seconde, et cela pour différentes températures T de scellage.

- 15 On a également thermoscellé les matériaux d'opercule avec des mors plats – avec un plat de 1 à 3 mm de large- non pénétrant dans le PS, les mors dits pénétrants étant de mors à profil en ogive. L'avantage de pouvoir utiliser un mors plat réside dans le fait de rendre peu visible à invisible le cordon de scellage.

- 20 On a mesuré successivement la tenue à la pression à sec (voir B1), la tenue à la pression à froid et à sec, et à froid et milieu humide (voir B2), ainsi que l'adhérence des opercules (voir B3). Lorsque, pour une température de scellage donnée, ne figure pas une valeur numérique, cela signifie que cette température de scellage est exclue, soit parce qu'il n'y a pas de scellage pour les températures inférieures à celle considérées pour les mesures en question, soit parce que le film est détérioré pour les températures de scellage
- 25 supérieures à celle considérées pour les mesures en question.

#### B1 – Résultats de tenue à la pression à sec :

Les résultats indiquent, pour chaque température de scellage, la pression en bar à laquelle il n'y a plus d'étanchéité.

30

ESSAIS sur pots PS	TEMPERATURE de SCELLAGE
-----------------------	-------------------------

	T = 110°C	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C
1	0,4	0,5	0,5	-----
2	>0,8	> 0,8	>0,8	-----
3	-----	-----	0,2	0,3
4	-----	0,3	>0,8	> 0,8
5	-----	0,31	0,48	0,53
6	0,34	0,30	0,40	0,44
7	0,20	0,21	0,21	0,25
8	-----	0,60	0,62	0,57
9	-----	0,57	0,60	0,58
11	0,35	0,35	0,35	-----
Témoins A	0,4 à 200°C			

ESSAIS sur pots PP	TEMPERATURE de SCELLAGE			
	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C	T = 150°C
5'	-----	0,24	0,36	0,39
10	-----	0,19	0,24	0,26

B2 - Tenue à la pression (en bar) en milieu humide et froid (après 72 heures), soit avec

- 5 pot vide, soit avec pot contenant une solution aqueuse d'acide lactique à 3% :

ESSAIS Pot PS vide	TEMPERATURE de SCELLAGE			
	T = 110°C	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C
1	0,5	0,55	0,55	-----
2	0,6	>0,8	>0,8	-----
3	-----	-----	0,2	0,2
4	-----	0,3	0,4	0,4
5	-----	-----	0,28	0,52
6	0,20	0,19	0,20	0,40
7	-----	0,14	0,20	0,22

8	-----	0,55	0,72	0,67
9	-----	0,54	0,69	0,66
10	-----	-----	0,25	0,36
11	-----	-----	0,30	0,30
Témoin A	0,4 à 200°C			

ESSAIS Pot PP vide	TEMPERATURE de SCELLAGE			
	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C	T = 150°C
5'	-----	0,34	0,35	0,40
10	-----	0,25	0,39	0,41

Il est considéré qu'une bonne valeur se situe à partir d'environ 0,4 bar, mais les produits  
 5 ayant une tenue à la pression d'au moins 0,30 bar sont déjà intéressants et utilisables. Si  
 l'on voulait augmenter la sécurité de la fermeture, il conviendrait d'avoir au moins 0,5  
 bar.

Les essais en milieu froid et humide simulent les conditions de stockage des pots de  
 yaourts.

10 Il convient de noter que certains produits (voir par exemple les essais 1, 2, 4, 5', 8, 9,  
 10, 11) présentent une tenue à la pression assez peu sensible à la température, ce qui est  
 avantageux sur un plan pratique puisque la température des mors de scellage peut  
 présenter une certaine latitude sans risque d'avoir de grandes variations de tenue à la  
 pression.

15

ESSAIS "Solution lact."	TEMPERATURE de SCELLAGE			
	T = 110°C	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C
1	0,5	0,6	0,6	-----
2	0,65	0,8	> 0,8	-----
3	-----	-----	0,2	0,2
4	-----	0,3	0,4	0,5

5	0,4 à 200°C
---	-------------

Les essais avec solution lactique sont très voisins des essais sur pot vide.

- B3 Adhérence des opercules thermoscellés sur pots** (force exprimée en grammes : 1000 g = 9,81 N) et mesurée à 3 moments désignés par "pop", "tour" et "fin" pour indiquer respectivement la force exercée sur l'opercule respectivement soit en début d'ouverture, soit ensuite durant le délaminage de l'opercule, soit en fin d'ouverture.

ESSAIS sur pots PS	TEMPERATURE de SCELLAGE			
	T = 110°C	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C
1	630 / 120 / 387	1022/210/1025	1324/266/1368	-----
2	1474/232/1366	2135/396/1920	2245/664/2193	-----
3	-----	-----	301 / 50 / 173	124 / 37 / 181
4	-----	506 / 82 / 444	678 / 110 / 605	693 / 183 / 814
5	-----	890 / 101 / 639	1110 / 355 / 400	1118 / 195 / 989
6	468 / 31 / 307	585 / 102 / 653	710 / 117 / 667	850 / 149 / 729
7	40 / 12 / 58	202 / 29 / 316	224 / 32 / 391	389 / 96 / 515
8	-----	825 / 148 / 828	906 / 160 / 1000	828 / 153 / 750
9	-----	812 / 152 / 822	889 / 152 / 956	831 / 162 / 748
11	-----	-----	395/85/245	296/74/348
Témoin A	à 200°C : 527 / 102 / 417			

ESSAIS sur pots PP	TEMPERATURE de SCELLAGE			
	T = 120°C	T = 130°C	T = 140°C	T = 150°C
5'	-----	105 / 24 / 95	703 / 78 / 413	781 / 110 / 556
10	-----	118 / 41 / 107	661 / 130 / 725	788 / 165 / 489

### 10 C) Conclusions générales :

D'une part, les essais 1 à 7 montrent très clairement les excellents résultats obtenus avec une couche de scellage comprenant de l'EMA "tubulaire" à 20 % d'acrylate de méthyle

(essais 2, 4 et 5) comparés à ceux obtenus avec une couche de scellage comprenant sur un EMA "autoclave" (essais 1 et 3).

Toutefois, en ce qui concerne ces essais 1 et 3, il convient de noter que l'essai 1 reste encore supérieur à l'essai témoin, alors que l'essai 3 est inférieur au témoin, ce qui  
5 montre l'intérêt d'utiliser un EMA "autoclave" ayant au moins 20% en poids d'acrylate de méthyle.

Il en est de même dans le cas de l'EMA "tubulaire". En effet, les résultats des essais 6 et 7, dans lesquels la couche de scellage comprend un EMA tubulaire à 18 % d'acrylate de méthyle, sont inférieurs à ceux des essais 2, 4 et 5 dans lesquels l'EMA "tubulaire" est à  
10 20% d'acrylate de méthyle.

Mais il convient de noter qu'à même teneur pondérale en acrylate de méthyle, les EMA "tubulaire" conduisent à de meilleurs résultats que les EMA "autoclave". En effet, l'essai 3 dans lequel la couche de scellage comprend 90% d'EMA "autoclave" à 18% d'acrylate de méthyle est inférieur à l'essai 6 dans lequel la couche de scellage comprend 88%  
15 d'EMA "tubulaire" à 18% d'acrylate de méthyle.

A noter que l'emploi d'EMA obtenu par un procédé de polymérisation tubulaire (typiquement essais 2 et 4) conduit à un gradient ou coefficient  $\Delta T/\Delta\%$  faible en valeur absolue, ce qui est avantageux pour obtenir un produit final peu sensible aux variations  
20 sur le taux d'acrylate de méthyle. A ce jour, la demanderesse n'a pu émettre d'hypothèse pour expliquer les propriétés particulières de ce type d'EMA à faible gradient  $\Delta T/\Delta\%$ .

D'autre part, il importe de noter, en comparant les essais 6 et 7, l'effet bénéfique de la présence de talc dans la couche de scellage : alors que l'essai 7 – avec couche de  
25 scellage dépourvue de talc – présente des propriétés inférieures à celle de l'essai témoin, l'essai 6 – avec couche de scellage comprenant 6,6 % en poids de talc, présente des propriétés au moins égales à celles de l'essai témoin.

En outre, les essais 8 et 9 dont la couche de scellage comprend un EMA à 24 %  
30 d'acrylate de méthyle conduisent à de bons résultats. A noter que ces résultats - supérieurs à ceux de l'essai témoin – sont obtenus bien qu'il s'agisse d'un EMA de type

autoclave. Il importe de noter que les EMA à taux élevés en acrylate de méthyle utilisés selon l'invention, notamment l'EMA 24MBG005 de Atofina, ont permis une coextrusion en bulle dans des conditions de productivité industrielle, sans collage de la bulle extrudée, alors que, pour l'homme du métier, la coextrusion en bulle industrielle suppose l'extrusion d'un EMA à moins de 18% en poids d'acrylate de méthyle ou d'un mélange en mélange 90/10 en poids d'EMA à 18% en poids d'acrylate de méthyle et de PE, ce qui conduit à un taux global d'acrylate de méthyle de 16,2% dans la couche de scellage.

10 Enfin, en ce qui concerne l'essai 11, il est à noter que cet essai, quoique conduisant à des résultats légèrement inférieurs à ceux de l'essai témoin, est du plus haut intérêt, notamment sur le plan économique, compte tenu de son procédé de fabrication très simple, procédé basé sur l'enduction et non la coextrusion.

Il est à noter en outre, que des résultats au moins égaux à ceux de l'essai témoin ont été  
15 obtenus en chargeant la laque de scellage de l'essai 11 avec 6% de talc.

#### AVANTAGES DE L'INVENTION

20 Le matériau d'opercule selon l'invention présente donc plusieurs avantages, au-delà des propriétés d'usage requises.

En effet, quelle que soit la modalité de matériau d'opercule considéré :

- d'une part, étant à base de polyoléfine, il est relativement peu coûteux, en particulier lorsqu'il est obtenu par co-extrusion en bulle, ou par simple enduction,
- 25 - d'autre part, il permet un thermoscellage de qualité à basse température – température très inférieure à 200°C, et cela dans une plage de température suffisamment large pour que l'obturation des pots soit de mise en œuvre aisée tout en garantissant l'étanchéité des pots,
- enfin, le matériau d'opercule selon l'invention étant à base de polyoléfine, et donc  
30 fondamentalement en monomatériau, il peut être facilement recyclé.

## REVENDICATIONS

1. Matériau d'opercule ou opercule formant un matériau multicouche d'épaisseur E  
5 comprise entre 30µm et 140 µm, et destiné à obturer par thermoscellage un récipient ou  
un pot typiquement à base de PP ou de PS, comprenant :
- a) une couche externe CE en polyoléfine, d'épaisseur Ee allant de 0,9.E à 0,6.E,
  - b) une couche de scellage CS, d'épaisseur Es allant de 0,1.E à 0,4.E, ladite couche de  
scellage et ladite couche externe en polyoléfine présentant une température de fusion,  
10 notée respectivement Ts pour la couche de scellage et To pour la couche en polyoléfine,  
telle que To – Ts soit au moins égal à 20°C, et de préférence au moins égal à 30°C.
2. Matériau selon la revendication 1 dans lequel ladite couche externe forme un mélange  
de polyoléfines comprenant une polyoléfine, à au moins 50% en poids dans ledit  
15 mélange, présentant ladite température de fusion To.
3. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel ladite couche de  
scellage comprend un constituant majoritaire en poids présentant ladite température de  
fusion Ts.  
20
4. Matériau selon une quelconque des revendication 1 à 3 comprenant une couche  
centrale CC en polyoléfine, éventuellement chargée en pigment, et dans ce cas,  
typiquement chargée en pigment minéral blanc, ladite couche centrale, d'épaisseur Ec  
telle que Ee+Ec aille de 0,9.E à 0,6.E, étant intercalée entre ladite couche externe CE et  
25 ladite couche de scellage CS, de manière à former une structure multicouche représentée  
symboliquement par CE / CC / CS.
5. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ladite polyoléfine  
est choisie parmi le PP homopolymère ou copolymère ou le PE de densité supérieure à  
30 0,930, typiquement le HDPE, ou un mélange ou un copolymère de PP et de PE.

6. Matériau selon une quelconque des revendications 4 à 5 dans lequel ladite couche centrale comprend comme pigment blanc typiquement de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de zinc, à une teneur pondérale allant de 0,5 % à 25%.
- 5 7. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel ladite couche de scellage est choisie parmi :
- a) un EMA à une teneur pondérale en acrylate de méthyle allant de 12% à 24%,
  - b) un EVA à une teneur en acétate de vinyle allant de 12% à 24%,
  - c) un EBA à une teneur en acrylate de butyle allant de 12% à 24%,
  - 10 d) un EEA à une teneur en acétate d'éthyle allant de 12% à 24%,
  - e) un mélange d'EMA ou d'EVA ou d'EBA ou d'EEA avec du PE ou du PP,
- le point de fusion DSC de ladite couche de scellage étant compris entre 70°C et 120°C, et de préférence entre 90°C et 100°C.
- 15 8. Matériau selon la revendication 7 dans lequel ladite couche de scellage comprend de l'EMA à une teneur pondérale en acrylate de méthyle allant de 16 à 24 %.
9. Matériau selon une quelconque des revendications 7 ou 8 dans lequel ledit EMA est un EMA présentant un gradient  $\Delta T/\Delta\%$  inférieur en valeur absolue à 1,5 °C/%.
- 20 10. Matériau selon la revendication 9 dans lequel ledit gradient  $\Delta T/\Delta\%$  est inférieur en valeur absolue à 1 °C/%, et de préférence inférieur en valeur absolue à 0,80 °C/%.
11. Matériau selon une quelconque des revendications 7 à 10 dans lequel ledit EMA est un EMA dit "tubulaire" obtenu par copolymérisation tubulaire d'éthylène et d'acrylate de méthyle.
- 25 12. Matériau selon une quelconque des revendications 7 à 10 dans lequel ledit EMA est un EMA dit "autoclave" obtenu par copolymérisation en autoclave d'éthylène et d'acrylate de méthyle, ledit EMA ayant de préférence au moins 20% en poids d'acrylate de méthyle et ayant notamment 24% en poids d'acrylate de méthyle.
- 30



13. Matériau selon la revendication 12 dans lequel ladite couche scellante comprend ledit EMA "autoclave" et une résine SBS, la teneur pondérale en EMA allant de 55% à 85%, et typiquement de 65% à 75%, la teneur pondérale en SBS allant de 45% à 15% et typiquement de 35% à 25%.  
5
14. Matériau selon une quelconque des revendications 7 à 12 dans lequel ledit EMA comprend un mélange d'EMA "tubulaire" et d'EMA "autoclave", dans un rapport pondéral allant de 80-20 à 20-80.  
10
15. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel, typiquement dans le cas où ledit pot est en PP, ladite couche de scellage comprend de 10 à 50% en poids d'un terpolymère à base PP métallocène à bas point de fusion.
16. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel, typiquement dans le cas où ledit pot est en PS ou en PP, ladite couche de scellage comprend de 30 % à 100% en poids de PE métallocène, et de 70% à 0% en poids d'EMA.  
15
17. Matériau selon une quelconque des revendications 4 à 16 dans lequel ladite couche centrale a une épaisseur  $E_c$  allant de  $0,2.(E_e+E_c)$  à  $0,9.(E_e+E_c)$ .  
20
18. Matériau selon la revendication 17 dans laquelle ladite couche centrale comprend - ou est formée par - un matériau plastique de recyclage extrudable.
19. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 18 dans lequel ledit matériau multicouche est un matériau co-extrudé, soit à l'aide d'une filière annulaire par co-extrusion dite "bulle", soit à l'aide d'une filière plate par co-extrusion dite "cast".  
25
20. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel ladite couche de scellage est une couche d'enduction, ladite couche externe, et éventuellement ladite couche centrale formant un film support pour ladite couche d'enduction.  
30

21. Matériau selon la revendication 20 dans lequel ladite couche d'enduction est un vernis, typiquement à base d'EVA ou d'EMA, ledit vernis étant repéré, ou non repéré et appliqué sur la totalité dudit film.
- 5
22. Matériau selon la revendication 20 dans lequel ladite couche d'enduction est une couche de hot-melt.
23. Matériau selon la revendication 20 dans lequel ladite couche d'enduction est une  
10 couche de hot-melt formant un mélange comprenant typiquement de 20 à 30% en poids de résine élastomère, typiquement un SEBS, de 20 à 30% en poids de paraffine, de 20 à 30% en poids de talc, et de 20 à 30% en poids d'un agent tackifiant, typiquement une résine de pétrole hydrogénée.
- 15 24. Matériau selon une quelconque des revendications 20 à 23 dans lequel ledit support est un OPP ou BOPP d'épaisseur allant de 50  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ , et de préférence de 60  $\mu\text{m}$  à 90  $\mu\text{m}$ , blanc ou transparent.
25. Matériau selon la revendication 24 dans lequel ledit OPP ou BOPP est un OPP ou  
20 BOPP cavité, blanc, de densité allant de 0,50 à 0,80, d'épaisseur comprise entre 70  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ , et typiquement égale à 75  $\mu\text{m}$ .
26. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 25 dans lequel ladite couche  
25 externe contient un pigment minéral typiquement blanc à une teneur pondérale allant de 0,5 à 5%.
27. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 26 dans lequel ladite couche  
externe contient une charge minérale micronisée, telle que du talc, à une teneur  
pondérale allant de 2% à 12% en poids et de typiquement de 5 à 10%.

28. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 27 dans lequel une impression recouvre en totalité ou en partie ladite couche externe.
29. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 28 dans lequel une couche de vernis de protection recouvre ladite impression et/ou ladite couche externe.
30. Matériau selon la revendication 29 dans lequel ladite couche de vernis de protection comprend une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à augmenter la résistance thermique dudit matériau, et éventuellement à réduire l'endommagement de ladite impression durant ledit thermoscellage.
31. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 30 dans lequel ladite couche de scellage comprend une charge dispersée, typiquement minérale, de manière à contrôler le coefficient de glissement desdits opercules, leur force de pelage après thermoscellage, et éventuellement leur dépilage.
32. Matériau selon une quelconque des revendications 30 à 31 dans lequel ladite charge dispersée typiquement minérale est choisie parmi les charges suivantes : silice, talc, argile exfolié sous forme de nanoparticules.
33. Matériau selon la revendication 32 dans lequel ladite charge dispersée dans la couche de scellage est à une teneur pondérale allant de 2 à 10%, et typiquement de 4% à 8%.
34. Matériau selon la revendication 32 dans lequel ladite charge est du talc.
35. Matériau selon une quelconque des revendications 30 à 34 dans lequel ladite charge dispersée comprend en outre un agent de glissement typiquement choisi parmi : l'érucamide, l'oléamide, un PEHD, un copolymère polyether bloc amide.

36. Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 35 dans lequel ladite épaisseur E va de 60  $\mu\text{m}$  à 110  $\mu\text{m}$ .
37. Opercules prédécoupés formés à partir du matériau d'operculage selon une  
5 quelconque des revendications 1 à 36.
38. Procédé de fabrication d'un matériau selon la revendication 19 dans lequel on extrude typiquement en bulle ledit matériau multicouche, ladite couche de scellage dudit matériau multicouche comprenant un mélange comprenant un premier EMA et  
10 typiquement une résine complémentaire choisie parmi : un second EMA d'une nature différente dudit premier EMA, un PE métallocène, un SBS dans une proportion pondérale allant de 30/70 à 70/30, ladite couche externe, et éventuellement ladite couche centrale, comprenant un PP ou étant constituée par du PP typiquement homopolymère.
- 15 39. Procédé selon la revendication 38 dans lequel on choisit pour ledit matériau multicouche une couche centrale comprenant au moins 50% de PE et une couche externe comprenant de 50 à 65% de PP et de 15 à 35% de PE, de manière à faciliter l'impression de ladite couche externe, l'épaisseur  $E_c$  de ladite couche centrale étant de 1,5 à 2,5 fois plus grande, et typiquement deux fois plus grande, que l'épaisseur  $E_e$  de  
20 ladite couche externe.
40. Procédé de fabrication d'un matériau selon une quelconque des revendications 20 à 25 dans lequel ledit film support est un film OPP ou BOPP cavité, blanc, de densité allant de 0,50 à 0,80 et de préférence de 0,55 à 0,75, et d'épaisseur typiquement  
25 comprise entre 60  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$ , et typiquement égale à 75  $\mu\text{m}$ .
41. Utilisation d'un film OPP ou BOPP cavité, blanc, de densité allant de 0,50 à 0,80 et de préférence de 0,55 à 0,75, et d'épaisseur typiquement comprise entre 60  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$ , et typiquement égale à 75  $\mu\text{m}$  pour former un film support d'un matériau selon une  
30 quelconque des revendications 20 à 25.

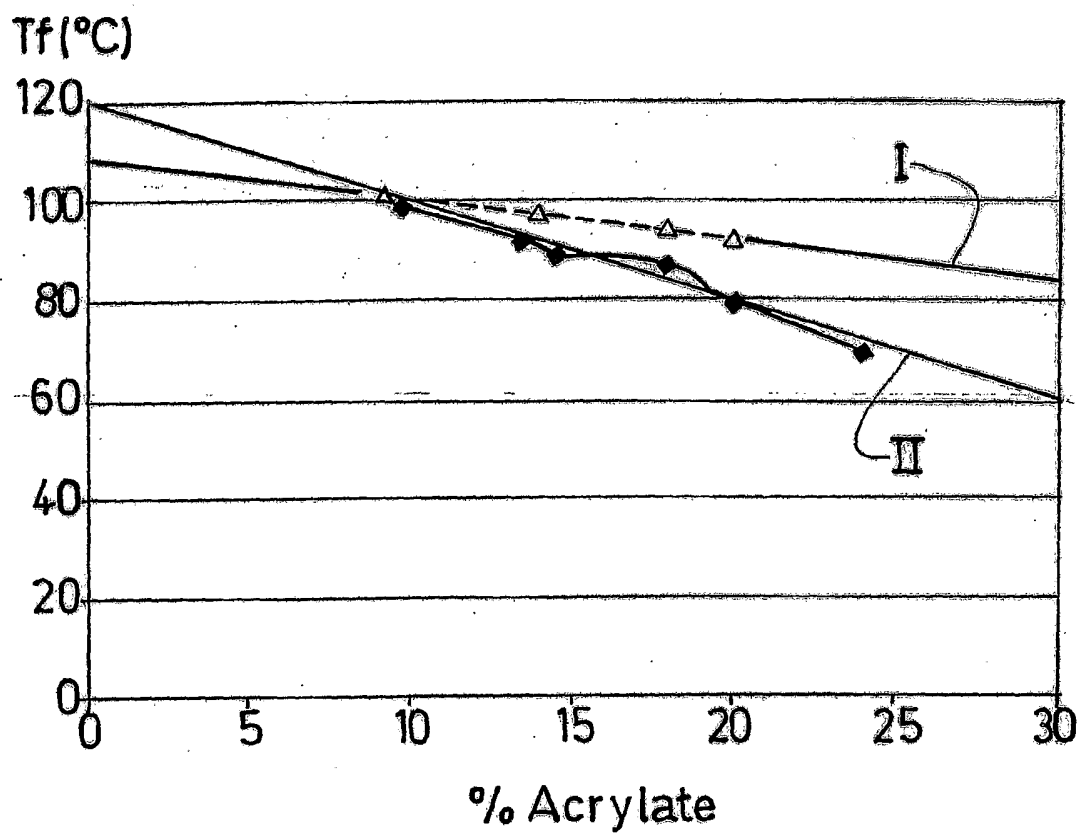


FIG.1

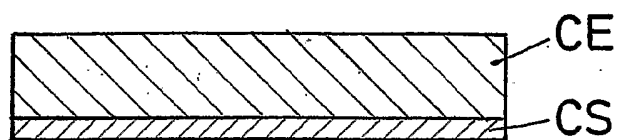


FIG.2a

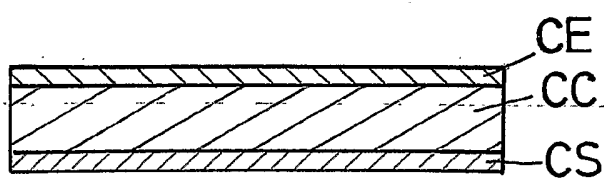


FIG.2b

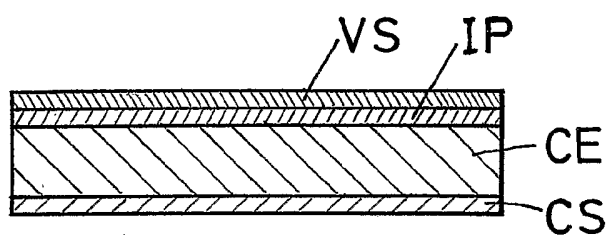


FIG.2c

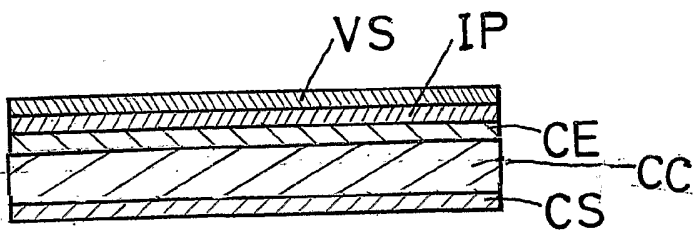


FIG.2d

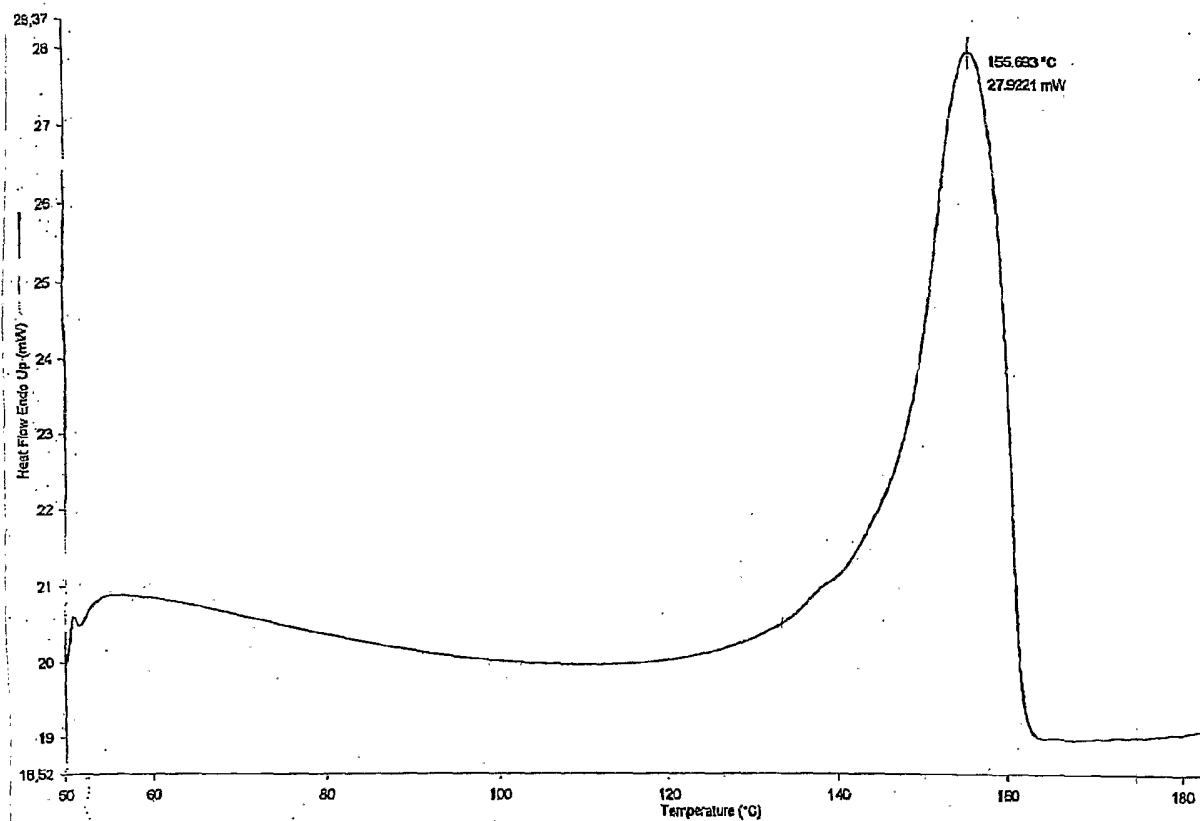


FIG. 3a

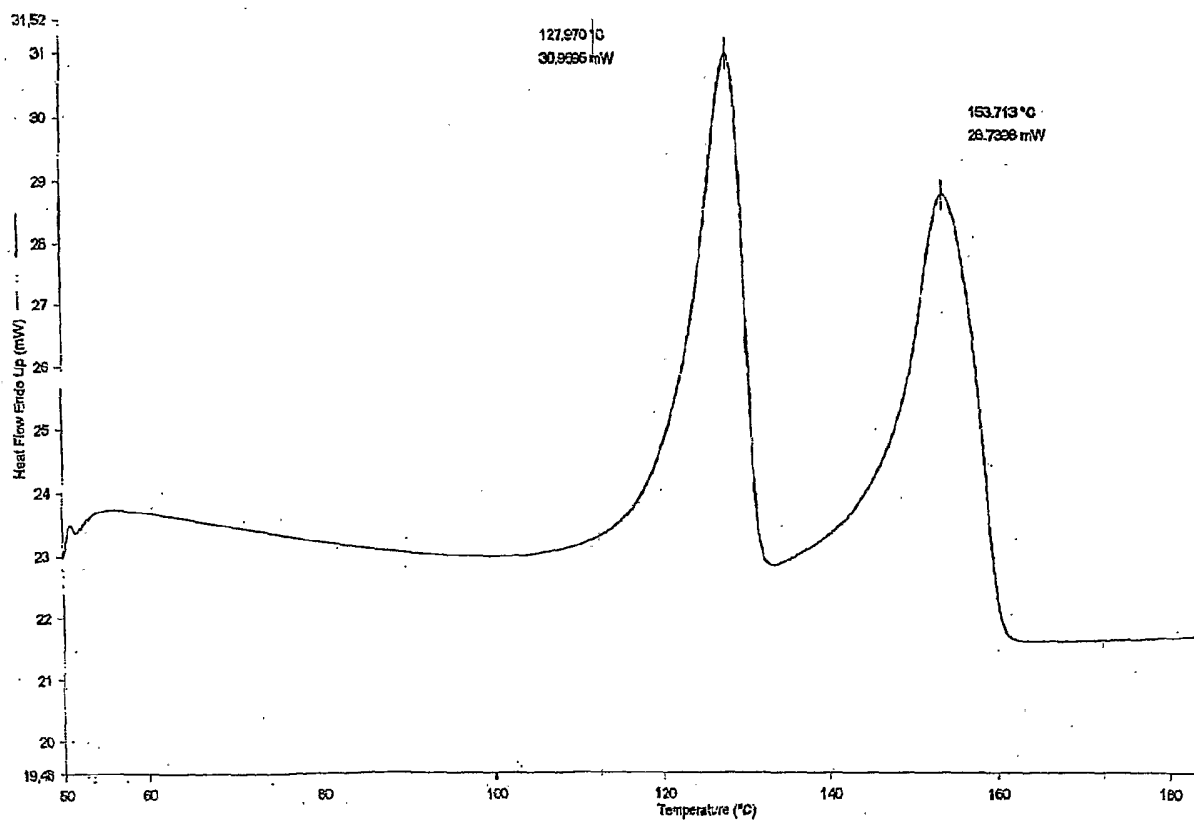


FIG. 3b

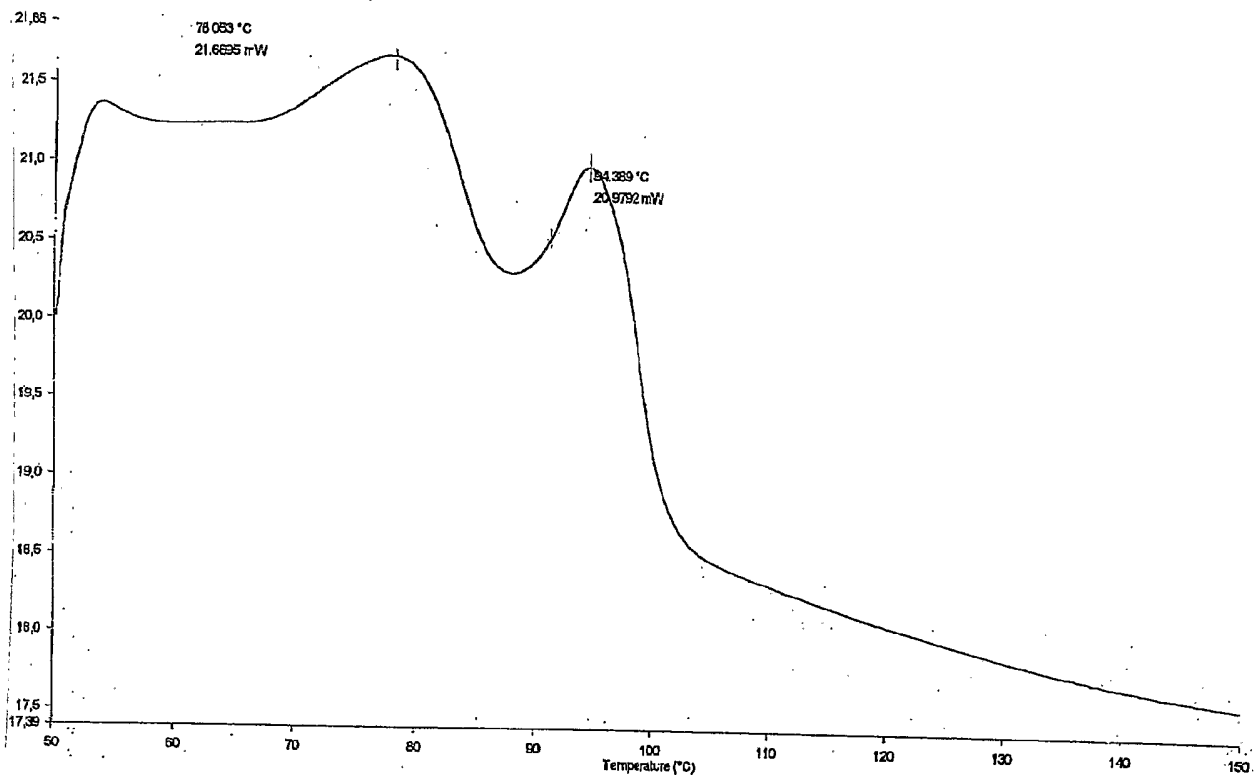


FIG. 4

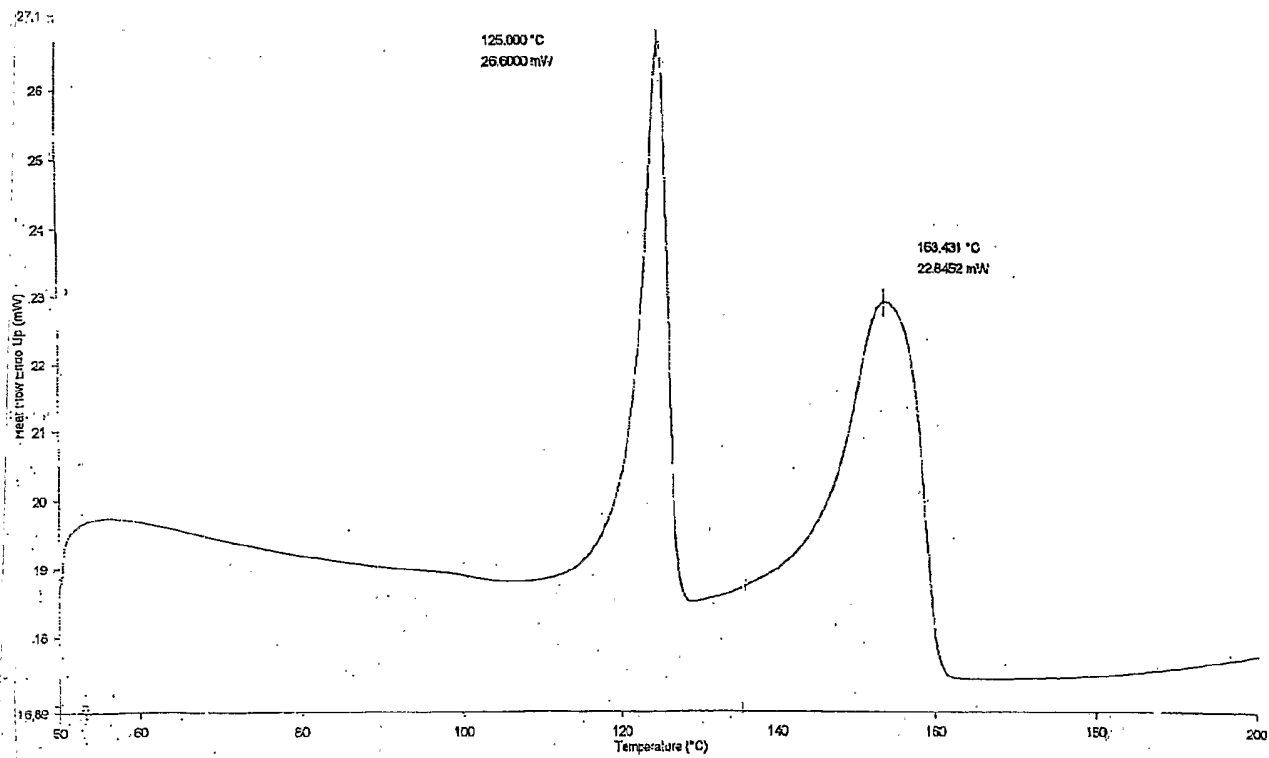


FIG. 5