

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008434A3

NUMERO DE DEPOT : 09400578

Classif. Internat. : C08K C08L

Date de délivrance le : 07 Mai 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Juin 1994 à 11H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION A BASE DE POLYOLEFINE ET PROCEDE DE FABRICATION D'OBJETS FACONNES A PARTIR DE CETTE COMPOSITION.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Mai 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Composition à base de polyoléfine et procédé de fabrication d'objets façonnés à partir de cette composition.

L'invention concerne une composition à base de polyoléfine comprenant un agent lubrifiant, en particulier une telle composition destinée à la fabrication de capsules pour bouteilles. Elle concerne également un procédé de fabrication d'objets façonnés, en particulier un procédé de fabrication de capsules pour
5 bouteilles à partir de cette composition.

Il est généralement connu de fabriquer des capsules pour bouteilles à partir de polyoléfines et en particulier de polyéthylène. Afin d'optimiser les propriétés de glissance et de faciliter ainsi le dévissage de la capsule, il est également connu d'incorporer, dans la polyoléfine, un agent lubrifiant. Dans le brevet
10 US-A-3330796 on a déjà proposé d'améliorer les propriétés de friction de films à base de polyoléfines, et en particulier de polyéthylène, en y incorporant du 13-docosénamide.

Cette composition connue présente l'inconvénient, lorsqu'elle est utilisée comme matière première dans la fabrication de capsules pour bouteilles de
15 produits alimentaires, de conférer aux produits emballés des propriétés organoleptiques (odeur et goût) impropres à la consommation.

L'invention remédie à cet inconvénient en fournissant une composition nouvelle à base de polyoléfine comprenant un agent lubrifiant, qui, lorsqu'elle est utilisée dans la fabrication de capsules pour bouteilles de produits alimentaires, ne
20 confère pas de mauvais goût ni de mauvaise odeur au produit alimentaire emballé.

A cet effet, l'invention concerne une composition à base de polyoléfine comprenant, pour 100 parties en poids de polyoléfine, de 0,1 à 5 parties en poids d'agent lubrifiant et de 0,05 à 2 parties en poids de zéolite, cette zéolite étant un
25 aluminosilicate cristallin présentant une capacité d'adsorption d'eau, à 25 °C et à une pression partielle de vapeur d'eau de 4,6 torr, ne dépassant pas 10 % de son poids.

Par zéolite, on entend désigner aux fins de la présente invention, une ou

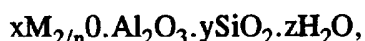
plusieurs zéolites répondant aux spécifications définies ci-dessus. De même, par polyoléfine et par agent lubrifiant, on entend désigner respectivement une ou plusieurs polyoléfines et un ou plusieurs agents lubrifiants.

5 Une des propriétés essentielles de la zéolite de la composition selon l'invention est son caractère hydrophobe mesuré par sa capacité d'adsorption d'eau à 25 °C sous une pression partielle de vapeur d'eau de 4,6 torr. De préférence, cette capacité d'adsorption est inférieure à 6 % en poids. Une telle faible teneur en eau peut être obtenue en éliminant l'eau d'hydratation par tout moyen connu adéquat permettant d'éliminer toute substance bouchant les pores de
10 la zéolite, tel que par exemple une calcination ou des lavages.

De préférence, la zéolite de la composition selon l'invention présente un rapport molaire Si/Al, dans le réseau cristallin, d'au moins égal à 35. En général, le rapport ne dépasse pas 5000. Il est de préférence de 200 à 500.

15 La zéolite de la composition selon l'invention présente avantageusement un diamètre moyen des pores d'au moins 5,5 Å, en particulier d'au moins 6,2 Å. En général, le diamètre moyen ne dépasse pas 20 Å, de préférence pas 15 Å.

Dans la plupart des cas, la zéolite de la composition selon l'invention répond à la formule générale



20 dans laquelle M représente un élément des groupes IA et IIA du tableau périodique, n représente la valence de M, x, y et z représentent des nombres supérieurs à 0, y étant au moins égal à 70 et z étant tel que la teneur en eau de la zéolite ne dépasse pas 10 % de son poids.

25 On peut citer à titre d'exemples typiques de l'élément M, le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium. M est le plus souvent du sodium ou du calcium. Les zéolites particulièrement préférées contiennent au plus 2,4 % en poids d'oxyde d'aluminium et au plus 5 % en poids d'oxyde de sodium.

30 Généralement, la zéolite de la composition selon l'invention se présente sous forme de particules de diamètre moyen d'au plus 10 µm, de préférence d'au plus 8 µm. Le diamètre moyen est habituellement d'au moins 0,1 µm, en particulier d'au moins 1 µm, les valeurs de 1 à 5 µm étant les plus recommandées,

par exemple environ 3 μm . Les particules de zéolite présentent avantageusement une surface spécifique mesurée par la méthode volumétrique de pénétration à l'azote selon la norme britannique BS 4359/1 (1984), d'au moins 200 m^2/g , de préférence d'au moins 300 m^2/g , plus particulièrement d'au moins 400 m^2/g . La surface spécifique ne dépasse pas, en général, 1 000 m^2/g , elle est de préférence au plus égale à 800 m^2/g .

Des zéolites tout particulièrement avantageuses dans la composition selon l'invention sont celles décrites dans le brevet US 4795482.

Selon l'invention, la composition comprend une ou plusieurs zéolites en une quantité totale de 0,05 à 2 parties en poids pour 100 parties en poids de polyoléfine. On obtient des résultats particulièrement satisfaisants avec des teneurs totales en zéolite d'au moins 0,08 partie en poids, les valeurs d'au moins 0,1 partie en poids étant les plus recommandées; la teneur totale en zéolite est avantageusement au maximum égale à 1 partie en poids, les teneurs totales au maximum égales à 0,5 % étant tout particulièrement préférées.

La composition selon l'invention comprend également un agent lubrifiant. Par "agent lubrifiant", on entend désigner tout additif pour polyoléfines servant à réduire le frottement entre une première pièce fabriquée dans la polyoléfine et une autre pièce qui est en contact avec la première, en particulier à éviter une friction entre une capsule en polyoléfine et une bouteille afin de faciliter le dévissage de la capsule.

L'agent lubrifiant de la composition selon l'invention peut être choisi parmi les acides gras (tels que l'acide laurique, oléique ou stéarique), les esters d'acides gras, les sels d'acides gras (tels que le stéarate de calcium ou de zinc), les amides d'acides gras (telles que l'oléamide, le stéaramide et le 13-docosènamide), les polyols (tels que le triméthylolpropane ou le pentaérythritol), les monoéthers de mono- ou polyalcool (tels que le monoéther de polyéthylène-glycol), les esters de glycérol (tels que le monostéarate de glycérol), les paraffines (telles que les polyoléfines de faible masse moléculaire), les polysiloxanes (tels que le diméthylpolysiloxane) et les polymères fluorés (tels que le polyfluorure de vinylidène ou le polytétrafluoréthylène). Les agents lubrifiants qui

donnent de bons résultats sont les esters de glycérol, les polysolixanes et les amides d'acides gras saturés ou insaturés contenant de 12 à 35 atomes de carbone, et leurs mélanges. On préfère les esters de glycérol et les amides d'acides gras insaturés contenant de 15 à 30 atomes de carbone, et en particulier le monostéarate de glycérol, le 13-docosénamide et leurs mélanges.

La composition selon l'invention comprend l'agent lubrifiant en une quantité totale d'au moins 0,1 partie en poids pour 100 parties en poids de polyoléfine, en particulier d'au moins 0,2 partie en poids, les quantités d'au moins 0,4 partie en poids étant les plus courantes; la quantité totale d'agent lubrifiant est au plus égale à 5 parties en poids, plus spécialement au plus égale à 2 parties en poids, les valeurs d'au maximum égales à 1 partie en poids pour 100 parties en poids de polyoléfine étant recommandées.

Par polyoléfine, on entend désigner les homopolymères d'oléfines et les copolymères d'oléfines avec un ou plusieurs comonomères, bien connus de l'homme du métier, et leurs mélanges. Les oléfines préférées sont l'éthylène et le propylène. Les comonomères préférés de l'éthylène sont le butène et l'hexène; les comonomères préférés du propylène sont l'éthylène et le butène.

De préférence, la polyoléfine est choisie parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène contenant un ou plusieurs comonomères. En général, la quantité de comonomère dans le copolymère est au moins égale à 0,01 % mol, en particulier au moins égale à 0,1 % mol, les quantités d'au moins 0,5 % mol étant les plus avantageuses. La quantité de comonomère est habituellement au maximum égale à 10 % mol, plus précisément au maximum égale à 5 % mol, les quantités d'au plus 3 % mol étant recommandées. On obtient des résultats particulièrement performants avec des quantités de comonomère de 0,4 à 1 % mol.

La polyoléfine préférée est choisie parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène, appelés "polyéthylènes" ci-après. Ceux-ci présentent en général une masse volumique standard, mesurée selon la norme ISO 1183 (1987), d'au moins 930 kg/m³, le plus souvent d'au moins 935 kg/m³, les valeurs d'au moins 940 kg/m³ étant les plus avantageuses. La masse volumique standard

est couramment au maximum égale à 965 kg/m^3 , plus spécialement au maximum égale à 960 kg/m^3 , les valeurs d'au plus 955 kg/m^3 étant recommandées. Les masses volumiques standards de 950 à 955 kg/m^3 sont préférées.

Le plus souvent, le polyéthylène est en outre caractérisé par un indice de fluidité, mesuré à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991), d'au moins $0,05 \text{ g/10 min}$, en particulier d'au moins $0,1 \text{ g/10 min}$, les valeurs d'au moins $0,2$ étant les plus courantes. L'indice de fluidité ne dépasse pas, en général, 10 g/10 min , de préférence pas 8 g/10 min , les valeurs d'au plus égales à 5 g/10 min étant recommandées. Les indices de fluidité de 1 à 3 g/10 min , par exemple environ 2 g/10 min , sont préférés.

Outre la polyoléfine, l'agent lubrifiant et la zéolite, la composition selon l'invention peut également contenir des additifs usuels tels que des stabilisants (par exemple des anti-acides, des anti-oxydants et/ou des anti-UV), des colorants organiques ou minéraux (tels que par exemple l'oxyde de fer) ou des agents antistatiques. La teneur en chacun des additifs est en général inférieure à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de polyoléfine.

La composition selon l'invention peut être obtenue selon tout moyen connu adéquat, par exemple en mélangeant la polyoléfine avec l'agent lubrifiant et la zéolite à température ambiante, suivi d'un mélange à une température supérieure à la température de fusion de la polyoléfine, par exemple dans un mélangeur mécanique ou dans une extrudeuse. Une méthode alternative consiste à introduire l'agent lubrifiant et/ou la zéolite dans la polyoléfine déjà fondue.

On peut éventuellement procéder en deux étapes successives, la première consistant à mélanger la polyoléfine, l'agent lubrifiant, la zéolite et éventuellement un ou plusieurs additifs à température ambiante, la deuxième étape consistant à poursuivre le mélange en fondu dans une extrudeuse. La température de la deuxième étape est généralement de 100 à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, en particulier de 120 à $250 \text{ }^\circ\text{C}$, en particulier d'environ 130 à $210 \text{ }^\circ\text{C}$.

On peut aussi préparer, dans un premier temps, un mélange-maître comprenant une première fraction de la polyoléfine, l'agent lubrifiant, la zéolite et éventuellement d'autres additifs usuels, ce mélange-maître étant riche en agent

lubrifiant et en zéolite. Ce mélange-maître est ensuite mélangé à la fraction restante de la polyoléfine, par exemple lors de la fabrication de granules de la composition.

5 La composition selon l'invention présente à la fois de bonnes propriétés de glissance, qui la rendent apte à être utilisée pour la fabrication de capsules pour bouteilles, et de bonnes propriétés organoleptiques, qui la rendent utilisable dans des applications alimentaires.

10 La composition selon l'invention est apte à être mise en oeuvre dans tous les procédés classiques de fabrication d'objets façonnés en polyoléfines et plus particulièrement dans les procédés d'extrusion, d'extrusion-soufflage, d'extrusion-thermoformage et d'injection. Elle convient bien pour la fabrication d'objets façonnés par injection, en particulier de capsules pour bouteilles.

15 Dès lors, la présente invention concerne également un procédé de fabrication d'objets façonnés à partir de la composition selon l'invention, en particulier un procédé de fabrication de capsules pour bouteilles par injection de cette composition.

20 Les exemples dont la description suit, servent à illustrer l'invention. L'exemple 3 est donné à titre de comparaison. La signification des symboles utilisés dans ces exemples, les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesure de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

MI = indice de fluidité de la polyoléfine, exprimé en g/10 min, mesuré à 190 °C sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1986).

25 MVS = masse volumique standard de la polyoléfine, exprimée en kg/m³, mesurée selon la norme ISO 1183 (1987).

OI = indice d'organolepticité, mesuré selon la méthode suivante :
8 g de plaquettes ou capsules infectées à partir de granules de la composition à base de polyoléfine (de dimension d'environ 1 cm³) sont stockés pendant 15 jours à 23 °C, puis sont mis en suspension dans 250 cm³ d'eau. La suspension ainsi obtenue est chauffée pendant
30 24 h à 60 °C. Ensuite, 3 opérateurs différents goûtent l'eau de la

suspension qui est refroidie à température ambiante et apprécient son goût. Ils donnent chacun une note de 1 à 4 en comparant à un échantillon d'eau ayant subi le même traitement en l'absence de plaquettes, la note de 1 correspondant au goût de cet échantillon d'eau. Une note élevée correspond à un mauvais goût. L'indice d'organolepticité (OI) est la moyenne des notes des 3 opérateurs.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Dans cet exemple, on a fabriqué des granules d'une composition conforme à l'invention dont on a ensuite testé les propriétés organoleptiques.

- 10 Dans une extrudeuse, on a mélangé (à 190 °C) et granulé une composition comprenant :
- 100 parties en poids de polyéthylène (contenant environ 3 % mol de butène) présentant un MI de 1,8 g/10 min et une MVS de 952 kg/m³;
 - 0,05 partie en poids d'agent anti-acide (stéarate de calcium);
 - 15 - 0,025 partie en poids d'agent anti-oxydant [stéaryl bêta-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate];
 - 0,04 partie en poids d'agent anti-oxydant [bis(2,4-di-t-butyl)pentaérythritol diphosphite];
 - 0,25 partie en poids d'agent lubrifiant (monostéarate de glycérol);
 - 20 - 0,2 partie en poids d'agent lubrifiant (13-docoséamide)
 - 0,2 partie en poids d'agent anti-UV (un polyester d'acide succinique et de n-bètahydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine)
 - 0,1 partie en poids de zéolite ABSCENTS[®] 3000 produite par la société UOP (présentant un rapport molaire Si/Al supérieur à 35, un diamètre moyen des pores supérieur à 5,5 Å et une capacité d'adsorption d'eau inférieure à 10 % en
 - 25 poids).

Lors de la granulation, aucune odeur ne s'est dégagée de l'extrudeuse.

Les granules de la composition ainsi obtenues présentaient un OI de 2,5.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

- 30 On a répété les opérations de l'exemple 1 en mettant en oeuvre une quantité de zéolite ABSCENTS de 0,2 partie en poids au lieu de 0,1 partie en

poids. Lors de la granulation aucune odeur ne s'est dégagée de l'extrudeuse.
Les granules de la composition ainsi obtenues présentaient un OI de 1,3.

Exemple 3 (à titre de comparaison)

5 Dans cet exemple, on a fabriqué des granules d'une composition
comprenant les mêmes constituants que la composition des exemples 1 et 2 à
l'exception de la zéolite.

On a répété les opérations de l'exemple 1 en omettant l'introduction de la
zéolite dans la composition. Lors de la granulation, une odeur s'est dégagée de
l'extrudeuse. La composition (sans zéolite) ainsi obtenue présentait un OI de 3,5.

10 Une comparaison du résultat de l'exemple 3 avec celui des exemples 1 et
2 fait apparaître le progrès apporté par l'invention pour ce qui concerne les
propriétés organoleptiques.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Composition à base de polyoléfine comprenant, pour 100 parties en poids de polyoléfine, de 0,1 à 5 parties en poids d'agent lubrifiant et de 0,05 à 2 parties en poids de zéolite, cette zéolite étant un aluminosilicate cristallin
5 présentant une capacité d'adsorption d'eau, à 25 °C et à une pression partielle de vapeur d'eau de 4,6 torr, ne dépassant pas 10 % de son poids.

2 - Composition selon la revendication 1, dans laquelle la zéolite présente un rapport molaire Si/Al, dans le réseau cristallin, au moins égal à 35.

3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la zéolite
10 présente un diamètre moyen des pores d'au moins 5,5 Å et d'au plus 15 Å.

4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la zéolite répond à la formule générale $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, où M représente un élément des groupes IA et IIA du tableau périodique, n représente la valence de M, et x, y et z représentent des nombres supérieures à 0, y étant au
15 moins égal à 70 et z étant tel que la teneur en eau de la zéolite ne dépasse pas 10 % de son poids.

5 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent lubrifiant est choisi parmi les esters de glycérol, les polysiloxanes, les amides d'acides gras saturés ou insaturés contenant de 12 à 35
20 atomes de carbone et leurs mélanges.

6 - Composition selon la revendication 5, dans laquelle l'agent lubrifiant est choisi parmi le monostéarate de glycérol, le 13-docosénamide et leurs mélanges.

7 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans
25 laquelle la polyoléfine est choisie parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène contenant un ou plusieurs comonomères.

- 8 - Composition selon la revendication 7, dans laquelle le polyéthylène présente une masse volumique standard de 930 à 965 kg/m³ et un indice de fluidité de 0,05 à 10 g/10 min.
- 5 9 - Procédé de fabrication d'objets façonnés à partir d'une composition à base de polyoléfine conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 10 - Procédé selon la revendication 9 appliqué à la fabrication de capsules pour bouteilles par injection.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BO 5134
BE 9400578

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s)/Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11 no. 262 (C-442) & JP-A-62 062842 (IDEMITSU PETROCHEM KK) * samenvatting * ---		C08K3/34 C08L23/02
A	EP-A-0 464 782 (VISKASE CORP) 8 Januari 1992 * voorbeeld 7 * ---	1	
A	EP-A-0 215 444 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 25 Maart 1987 * conclusie 1; tabel 1 * -----	1	
			ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK (Int.Cl.6)
			C08K C08L
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Vooronderzoeker	
28 Februari 1995		Schueler, D	
<p>CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR</p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur</p>			

1

EOB FORM 02.83 (POC/87)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR. BO 5134
BE 9400578**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

28-02-1995

In het rapport genoemd octrooischrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0464782	08-01-92	AU-B- 638845	08-07-93
		AU-A- 7946991	09-01-92
		CA-A- 2043301	04-01-92
		JP-A- 4232740	21-08-92
		JP-B- 7002405	18-01-95
		NO-B- 176789	20-02-95
		US-A- 5290613	01-03-94

EP-A-0215444	25-03-87	JP-A- 63008444	14-01-88
		JP-A- 63006037	12-01-88
		JP-A- 62062842	19-03-87
		JP-B- 1016848	28-03-89
		JP-C- 1542635	15-02-90
		JP-A- 62062843	19-03-87
		DE-D- 3689345	13-01-94
		DE-T- 3689345	07-04-94
US-A- 4785042	15-11-88		
