

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16315

(54)

Complexe multicouche, notamment pour la fermeture d'emballages en matière plastique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). B 32 B 7/12, 15/20, 27/32; B 65 D 41/00, 85/80;
C 08 F 220/06.

(22)

Date de dépôt..... 26 août 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 4-3-1983.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE. — FR.

(72)

Invention de : Bruno Claude, Jean-Jacques Labaig et Christian Martinez.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

-1-

La présente invention, concerne des complexes multicouches destinés notamment à la fabrication de capsules pour la fermeture d'emballages en matière plastique, comme, par exemple, des bouteilles.

5 Il est connu d'utiliser actuellement, pour fermer des corps creux constitués par exemple de matière plastique ou tout autre type d'emballage, des capsules ou opercules ronds ou d'une autre forme, découpés dans des feuilles multicouches, qui obturent de manière étanche lesdits emballages. Les
10 matériaux généralement employés pour constituer ces capsules de bouchage sont le polyéthylène, le polypropylène, le polychlorure de vinyle ou le polystyrène ; l'obturation des emballages par ladite capsule est obtenue par solidarisation du complexe multicouche et de l'emballage par thermoscellage.

15 Les feuilles multicouches utilisées comprennent principalement une feuille mince d'aluminium, une couche de colle et un film de matière plastique.

A l'aide de capsules faites à partir de tels complexes multicouches, thermoscellées sur les emballages dans des
20 conditions adéquates, on obtient une fermeture étanche, indispensable à la bonne conservation du produit conditionné dans l'emballage.

La nécessité d'une fermeture étanche entraîne cependant pour la capsule plusieurs inconvénients.

25 En particulier, l'ouverture de l'emballage, au moment de la première utilisation, est peu pratique et il faut employer des instruments pointus ou coupants pour perforer la capsule. Si l'on ne dispose pas de tels instruments, on peut éventuellement perforer la capsule à l'aide d'un doigt
30 ou d'un ongle, mais, dans le cas où les produits conditionnés doivent être gardés stériles aussi longtemps que possible, ces méthodes ne sont pas recommandées.

On a déjà proposer de remédier à ces inconvénients en utilisant un complexe multicouche, qui, en plus de l'étanchéité
35 apportée par son thermoscellage sur le goulot du récipient, présente la particularité d'être "pelable", c'est-à-dire de

-2-

s'arracher facilement à la main de la surface du goulot au moment de la première utilisation de l'emballage.

La Demanderesse a, en particulier, réalisé de tels complexes qui ont fait l'objet des demandes de brevet français n° 78 33 243 déposée le 24 Novembre 1978 et
5 n° 79 28 953 déposée le 23 Novembre 1979.

La demande n° 78 33 243 décrit ainsi un complexe bicouche comprenant une feuille d'aluminium et une couche adhésive composée de deux copolymères, ces deux copolymères
10 étant respectivement des copolymères greffés obtenus par polymérisation de l'éthylène ou du propylène et greffage sur le polyéthylène ou le polypropylène d'un acide carboxylique monoéthylénique non saturé.

Ce complexe donne toute satisfaction, d'une façon
15 générale, pour la fermeture de bouteilles de lait, en particulier pour la fermeture de bouteilles de lait dit "UHT" (ultra haute température), pour lesquelles le remplissage des bouteilles par du lait stérilisé à haute température (150°C environ) se fait dans des conditions stériles, le
20 thermoscellage de la bouteille dans des conditions stériles intervenant ensuite.

Il peut se produire que la fermeture de la bouteille ne soit pas étanche dans un certain nombre de cas, d'ailleurs peu fréquents. Dans le cas du lait dit "stérilisé", par
25 exemple, la bouteille est remplie avec du lait n'ayant subi aucun traitement thermique ; le thermoscellage est effectué, puis la stérilisation du lait est réalisée en plaçant la bouteille dans un stérilisateur à 125°C, pendant environ 15 minutes. Le traitement thermique effectué lors de la
30 stérilisation peut nuire à l'étanchéité de la bouteille dans un nombre de cas limités. Néanmoins, la Demanderesse a cherché à mettre au point un complexe permettant d'obtenir, autant que possible, des récipients étanches fermés par ce complexe.

35 Elle y est parvenue avec un complexe tricouche comprenant :
a/ une feuille métallique,

-3-

b/ un film de polyoléfine,

c/ une couche adhésive liant la feuille métallique et le film de polyoléfine et constituée de deux composés A et B,

5 le composé A étant un copolymère d'une monooléfine aliphatique et d'un acide carboxylique monoéthylénique non saturé ayant une bonne adhérence vis-à-vis de la feuille métallique et du film de polyoléfine,

10 le composé B étant un composé apte à diminuer l'adhérence du composé A vis-à-vis de la feuille métallique et/ou du film de polyoléfine.

De tels complexes tricouche sont décrits dans la demande de brevet français n° 80.19 404, du 9 Septembre 1980, dont la Demanderesse est titulaire.

15 Cependant, en poursuivant ses travaux, la Demanderesse a mis au point un complexe plus efficace, en optimisant l'épaisseur des différents composants du complexe.

20 Le but de la présente invention est donc la mise au point d'un complexe pelable et étanche destiné notamment à l'obturation d'une bouteille de lait stérilisé.

A cet effet, l'invention a pour objet un complexe multicouche, destiné notamment à la fabrication d'opercules ou de capsules pour la fermeture d'un récipient ce complexe comprenant :

25 a/ une feuille métallique,

b/ un film de polyoléfine,

c/ une couche adhésive liant la feuille métallique et le film de polyoléfine constituée de deux composés A et B,

30 le composé A étant un copolymère d'une monooléfine aliphatique et d'un acide carboxylique monoéthylénique non saturé ayant une bonne adhérence vis-à-vis de la feuille métallique et du film de polyoléfine,

le composé B étant un composé apte à diminuer l'adhérence du composé vis-à-vis de la feuille métallique et/ou du film
35 de polyoléfine,

ce complexe étant caractérisé en ce que ladite feuille

-4-

métallique a une épaisseur comprise entre 30 et 65 microns, en ce que ledit film de polyoléfine a une épaisseur comprise entre 10 et 30 microns, et en ce que ladite couche adhésive a une épaisseur comprise entre 0,5 et 6 microns.

5 Le composé A est un copolymère d'une monooléfine aliphatique et d'un acide carboxylique monoéthylénique non saturé. Ce copolymère peut être notamment obtenu par polymérisation du propylène et greffage d'une faible quantité, en général moins de 5 % en poids, d'un acide carboxylique non
10 saturé ; cet acide peut être par exemple l'acide acrylique ou méthacrylique.

 Dans le cas où le composé A est un copolymère du propylène tel que défini ci-dessus, le film de polyoléfine peut être du polypropylène, le composé B peut être alors un
15 copolymère de l'éthylène et d'un acide carboxylique monoéthylénique non saturé.

 Ce copolymère de l'éthylène peut être notamment obtenu par polymérisation de l'éthylène et greffage d'une faible quantité, en général moins de 5 % en poids d'un
20 acide carboxylique monoéthylénique non saturé ; cet acide peut être par exemple l'acide acrylique ou méthacrylique.

 La couche adhésive peut, d'une façon générale, contenir de 20 à 80 % en poids du composé A et de 80 à 20 % en poids du composé B, et de préférence de 80 à 60 % en poids du
25 composé A et de 20 à 40 % en poids du composé B.

 La feuille métallique, par exemple une feuille d'aluminium, peut avoir une épaisseur qui peut être comprise entre 30 et 65 microns, et de préférence entre 50 et 65 microns.

 La couche adhésive peut avoir une épaisseur comprise
30 entre 0,5 et 6 microns et, de préférence, entre 2 et 5 microns.

 Le film de polyoléfine peut avoir une épaisseur comprise entre 10 et 30 microns et, de préférence, entre 15 et 25 microns.

 Les complexes multicouches selon l'invention sont,
35 de préférence, préparés par un procédé particulier comprenant les étapes suivantes :

-5-

a/ la préparation d'une suspension du composé A dans un liquide organique, ladite suspension contenant en suspension ou en solution, le composé B,

b/ l'enduction de la feuille métallique par la suspension du composé A, ladite suspension contenant le composé B en suspension ou en solution,

c/ l'élimination du liquide organique,

d/ la fusion des composés, de façon à obtenir une couche continue des composés sur la feuille métallique,

e/ l'association de la feuille métallique enduite de la couche adhésive avec le film de polyoléfine.

La suspension du composé A contenant le composé B peut être obtenue en dissolvant les composés A et B dans un liquide organique, puis en refroidissant la solution obtenue, ledit refroidissement étant de préférence rapide.

Le composé B peut être soluble à température ambiante dans le liquide organique. Dans ce cas, il peut être ajouté à la suspension du composé A obtenue comme indiqué ci-dessus.

On peut ensuite ajouter à la solution obtenue des poudres des composés A et B pour augmenter la concentration de la suspension.

L'enduction de la feuille métallique peut être effectuée par des moyens connus dans la technique. Elle peut être effectuée, par exemple, à l'aide d'un rouleau transfert.

Le liquide organique contenu dans la suspension doit ensuite être éliminé de la feuille métallique, enduite, par séchage du support, par exemple par chauffage dans un tunnel chauffant.

La feuille métallique est ensuite portée à une température suffisante pour que les composés soient fondus. La fusion de la couche de composés peut être obtenue en faisant passer la feuille métallique sur un cylindre porté à une température suffisante.

La feuille métallique enduite de la couche adhésive est ensuite rendue solidaire du film de polyoléfine par l'opération de calandrage à haute température.

-6-

Les complexes selon l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de capsules ou d'opercules pour la fermeture des récipients. Les complexes peuvent être fixés sur les récipients par une opération de thermoscellage.

5 Le thermoscellage consiste à appliquer le complexe sur le récipient pendant un temps très court (quelques secondes) à une température qui dépend de la nature du complexe et du récipient. La température doit être suffisante pour que le complexe adhère bien au récipient.

10 Pour un récipient en polyéthylène, la température de thermoscellage peut être comprise entre 200 et 240°C.

Pour un récipient en polypropylène, la température de thermoscellage peut être comprise entre 210 et 250°C.

15 Dans le cas d'une utilisation des complexes selon l'invention pour la fabrication de capsules pour la fermeture de récipients, on peut avantageusement prévoir une languette sur la capsule, pour faciliter l'arrachage de celle-ci.

20 De façon générale, les complexes multicouches selon la présente invention conviennent pour le bouchage de récipients possédant des formes quelconques, tels que barquettes, bouteilles, etc... ; ils sont bien adaptés pour former des capsules de fermeture de bouteilles contenant des produits liquides.

25 Ils sont plus particulièrement indiqués pour la fermeture de bouteilles de lait stérilisé, où la bouteille, une fois remplie de lait et fermée, doit subir un traitement thermique à environ 125°C lors de la stérilisation.

L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention.

EXEMPLE

30 Cet exemple concerne un complexe multicouche selon l'invention et des essais d'étanchéité et de pelabilité effectués sur des récipients obtenus avec ledit complexe.

Préparation du complexe multicouche

35 On prépare d'abord une suspension S1, par dissolution dans de l'heptane à 150°C de deux copolymères A et B : le copolymère A est un polypropylène de grade 2 (selon la norme

-7-

ASTM D 1238, charge 2,16 kg à 230°C), contenant 1 % en poids d'acide acrylique greffé ; il est ajouté en quantité telle que sa concentration dans la solution soit de 4,2 % en poids.

5 Le copolymère B est un polyéthylène greffé de haute densité ($d = 0,960$), de masses moléculaires en poids $M\bar{w} = 110000$ et en nombre $M\bar{n} = 13000$, contenant 1 % en poids d'acide acrylique greffé. Il est ajouté en quantité telle que sa concentration dans la solution soit de 1,8 % en poids.

10 On obtient la suspension S1 en refroidissant brusquement à 40°C la solution.

La suspension finale S est obtenue en dispersant par agitation dans la suspension S1 à 20°C une poudre constituée d'un mélange à 70 % en poids de A et à 30 % en poids de B.

15 La poudre est ajoutée en quantité telle que la concentration finale en polymère soit de 18 % en poids.

On enduit avec la suspension et à l'aide d'un rouleau de transfert une feuille d'aluminium d'une épaisseur de 50 microns.

20 On fait passer ensuite la feuille enduite dans un tunnel de 120°C pour éliminer le solvant, puis sur un cylindre porté à 240°C pour fondre le dépôt.

25 On obtient ainsi un complexe bicouche, qui est calandré à 240°C entre deux cylindres avec un film de polypropylène d'une épaisseur de 20 microns.

On obtient ainsi le complexe multicouche selon l'invention.

Essais d'étanchéité

30 Le complexe est scellé à 230°C pendant 4 secondes, l'écrasement étant de 3 mm, sur des bouteilles en polyéthylène haute densité ($d = 0,960$) de masses moléculaires en poids $M\bar{w} = 100000$ et en nombre $M\bar{n} = 12000$ et contenant du lait.

35 La stérilisation est effectuée à 125°C, pendant 15 minutes, dans un stérilisateur, sous une pression de vapeur d'eau de 2 bars.

Les bouteilles sont placées pendant 10 jours à 40°C dans

-8-

une étuve.

On ne constate aucune fuite sur 1000 bouteilles testées.

Essais de pelabilité

On mesure les efforts d'arrachage du complexe scellé
5 sur les bouteilles à l'aide d'un appareil d'essais en traction
des matières plastique INSTRON, muni d'un équipement spécial
maintenant la bouteille solidement par son goulot dans une
mâchoire inférieure mobile, une mâchoire supérieure fixe
immobilisant la capsule par la languette ; l'effort d'arrachage
10 est exercé dans un plan sensiblement perpendiculaire au plan
de soudage de la capsule sur le goulot.

Les capsules sont ainsi arrachées de la surface du
goulot des bouteilles sans déchirure et d'une manière totale.
L'effort de traction est exercé à une vitesse constante de
15 500 mm/minute.

Les efforts de pelage relevés sont de l'ordre de 1 daN.

Ces essais montrent que les complexes selon l'invention
sont pelables, tout en restant étanches, car, selon le test
employé des valeurs de force de pelage allant de 0,6 à 1,25 daN,
20 peuvent être considérées comme satisfaisantes.

-9-

REVENDEICATIONS

1.- Complexe multicouche, destiné notamment à la fabrication d'opercules ou de capsules pour la fermeture d'un récipient, ce complexe comprenant,

- 5 a/ une feuille métallique,
 b/ un film de polyoléfine,
 c/ une couche adhésive liant la feuille métallique et le film de polyoléfine constituée de deux composés A et B :

10 - le composé A étant un copolymère d'une monooléfine aliphatique et d'un acide carboxylique monoéthylénique non saturé ayant une bonne adhérence vis-à-vis de la feuille métallique et du film de polyoléfine,

 - le composé B étant un composé apte à diminuer l'adhérence du composé A vis-à-vis de la feuille métallique et/ou du film de polyoléfine, ce complexe étant caractérisé en ce que ladite feuille métallique a une épaisseur comprise entre 30 et 65 microns, en ce que ledit film de polyoléfine a une épaisseur comprise entre 10 et 30 microns, et en ce que ladite couche adhésive a une épaisseur comprise entre 0,5 et 6 microns et de préférence entre 2 et 5 microns.

2.- Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que la feuille métallique est une feuille d'aluminium.

3.- Complexe selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que :

- 25 - le composé A est un copolymère du propylène et de l'acide acrylique,
 - le composé B est un copolymère de l'éthylène et de l'acide acrylique,
 - le film de polyoléfine est un film de polypropylène.

30 4.- Application du complexe selon l'une des revendications 1 à 3, à la fermeture de récipient, caractérisée en ce que le récipient est une bouteille de polyéthylène haute densité destinée à contenir du lait stérilisé.