

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.12.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ALBEA SERVICES Société par
actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : CRUTCHLEY ED et GHESQUIERE
CECILE.

⑦③ Titulaire(s) : ALBEA SERVICES Société par actions
simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : GEVERS FRANCE Société par
actions simplifiée.

⑤④ PRODUIT PLASTIQUE PARTIELLEMENT METALLISE ET PROCEDE DE FABRICATION.

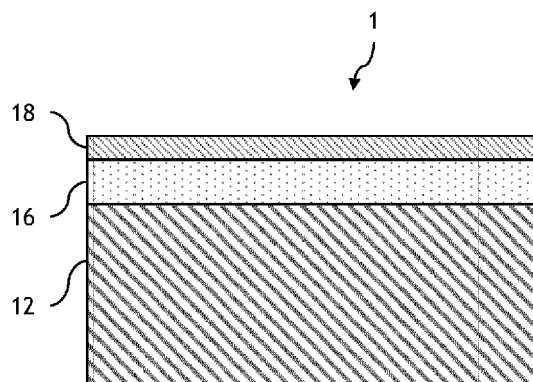
⑤⑦ L'invention concerne un produit plastique au moins
partiellement métallisé comprenant un corps en plastique, le
corps en plastique étant directement recouvert au moins
partiellement d'une couche de métal, caractérisé en ce que
le plastique est une polyoléfine choisie parmi: le polyéthylène,
le polypropylène, leur copolymère ou leur mélange;

et en ce que lorsque la polyoléfine comprend au moins
un polypropylène ou un copolymère de polypropylène-poly-
éthylène, cette polyoléfine présente un spectre infrarouge
ayant:

- un pic au nombre d'onde de 720 cm^{-1} d'une hauteur au
moins égale à 20;

ou

s'il n'y a pas de pic au nombre d'onde de 720 cm^{-1} , un
pic au nombre d'onde de 809 cm^{-1} d'une hauteur inférieure
à 20, de préférence 16, un pic au nombre d'onde de 840 cm^{-1}
d'une hauteur inférieure à 50, de préférence inférieure à
45, encore de préférence à 10, un pic au nombre d'onde de
 899 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 20, de préférence 6, et
un pic au nombre d'onde de 997 cm^{-1} d'une hauteur inférieure
à 60, de préférence 18. L'invention concerne également
un procédé de production du produit plastique et
l'utilisation de ce produit plastique dans les emballages pour
produits cosmétiques et parfum.



Produit plastique partiellement métallisé et procédé de fabrication

Domaine de l'invention

- 5 L'invention concerne un produit plastique au moins partiellement métallisé comprenant un corps en plastique. En particulier, l'invention concerne un tel produit plastique dans lequel le corps en plastique est directement recouvert au moins partiellement d'une couche de métal, le plastique étant une polyoléfine choisie parmi le polyéthylène, le polypropylène, le copolymère de polypropylène ou un mélange de ceux-ci. L'invention concerne encore un
10 procédé de fabrication d'un tel produit plastique par métallisation sous vide.

État de la technique

- 15 Les produits plastiques au moins partiellement métallisés, en particulier les produits plastiques en polyoléfine moulés, sont souvent utilisés pour fabriquer des emballages pour produits cosmétiques, tels que les emballages pour poudre compactée, mascara, rouge à lèvres ou pour parfums tels que, les vaporisateurs, etc., ou une partie de ceux-ci telle que couvercle, col, bouteille, flacon,
20 habillage.

- La métallisation est un terme général désignant toute méthode destinée à recouvrir la surface d'un objet non métallique d'une couche de métal. Le dépôt physique par phase gazeuse (aussi communément appelé « PVD », de « *physical vapour deposition* » en anglais, ou encore métallisation sous vide)
25 est un exemple typique d'une telle méthode.

- Le PVD est effectué sous vide. Le métal à déposer sur la surface de l'objet est typiquement utilisé sous forme de fil ou de lamelle posé(e) sur des filaments en tungstène qui sont chauffés jusqu'à sublimation. La vapeur de métal qui en résulte se dépose alors sur toutes les surfaces présentes à
30 l'intérieur de la chambre à vide. Cette modalité particulière du PVD est généralement appelée l'évaporation thermique.

Un procédé conventionnel de métallisation sous vide d'un produit en plastique, plus particulièrement en polyoléfine, rigide comprend quatre étapes principales :

- 5 a) activation d'adhérence, typiquement par flammage, traitement corona, plasma, effluation cathodique, ou dépôt d'une couche primaire d'accrochage (organique), ou une combinaison de ceux-ci;
- b) application d'une sous-couche organique (« *basecoat* » en anglais), typiquement d'épaisseur sèche d'environ 10 à 20 μm ;
- 10 c) métallisation sous vide, en utilisant typiquement de l'aluminium, jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche de métal atteigne environ 40 à 80 nm ; et
- d) application d'une surcouche organique protectrice et translucide qui est colorée ou non, et dont l'épaisseur est typiquement d'environ 5 à 10 μm . Le produit plastique métallisé obtenu par ce procédé comprend donc successivement une sous-couche disposée directement sur le corps plastique du produit préalablement traité pour activer l'adhérence, une couche en métal et
- 15 une surcouche (autrement appelé 'couche de protection' ou de ' finition' en français, et « *topcoat* » en anglais). Il pourrait y avoir en plus, avant la sous-couche, une couche primaire d'accrochage.

Le flammage consiste essentiellement en une oxydation et nettoyage de la surface du produit afin d'augmenter sa tension superficielle (passant d'environ 20 30-32 dynes/cm jusqu'à au moins 36-44 dynes/cm) pour assurer une adhérence d'un revêtement subséquent et de diminuer la présence des produits de bas poids moléculaires qui pourraient nuire à l'adhérence. La flamme est produite en mélangeant du gaz (méthane, propane, butane) avec de l'air dans des proportions plus ou moins stœchiométriques pour l'optimisation de la combustion. La flamme est appliquée par un brûleur spécifiquement prévu pour cela.

Le traitement par corona et par plasma consiste à utiliser une haute tension pour générer un arc électrique (courant) à la pression atmosphérique depuis 30 une électrode. L'arc électrique augmente la tension superficielle de la surface du produit. D'une manière générale, l'électrode dans chaque cas doit être au maximum environ espacée de 10 mm du substrat.

Le plasma et l'effluation cathodique peuvent être appliqués sous vide, permettant le traitement de surfaces plus importantes et complexes. Ces procédés sous vide sont souvent pratiques en présence de différents gaz (argon, oxygène, nitrogène, etc.) afin de pouvoir varier la composition chimique de la surface du produit pour mieux l'adapter à la nature chimique du revêtement subséquent. Le plasma est généré par un générateur DC, radiofréquence ou micro-onde.

La couche primaire d'accrochage, appliquée directement sur la surface du corps en plastique, permet d'améliorer l'adhérence de la couche de métal. Cette couche primaire d'accrochage est typiquement appliquée par pulvérisation (pistolet). La formulation pour la couche primaire d'accrochage comprend typiquement une résine de type polyoléfine chlorée à très basse concentration dans un solvant, et qui sèche à l'air sans polymérisation. L'épaisseur de la couche une fois sèche est faible, au maximum de quelques micromètres et souvent moins d'un micromètre.

La sous-couche est une couche de résine organique appliquée avant la métallisation. La sous-couche est le plus souvent composée de résines polymérisées. Ces matières résines sont principalement du type acrylate polymérisables, typiquement polymérisables par ultra-violet. Elles sont diluées dans du solvant afin d'abaisser la viscosité de manière suffisante pour pouvoir être appliquées par pulvérisation (pistolet). La dilution permet également d'assurer un bon mouillage du substrat. La sous-couche est appliquée afin d'assurer un bon lissage de surface et aussi permettre une bonne adhérence du métal. L'épaisseur d'une sous-couche est adaptée selon la qualité de la surface du substrat.

Un inconvénient majeur de cette méthode conventionnelle concerne le nombre d'étapes requises pour fabriquer le produit fini. Par conséquent, le produit fini est un produit complexe requérant des opérations compliquées et coûteuses. C'est pourquoi, il serait avantageux de parvenir à un procédé comprenant un nombre réduit d'étapes et moins coûteux pour la fabrication de produits plastiques aux moins partiellement métallisés.

Afin de décomplexifier le procédé de fabrication, il est connu du document WO 2009/112188 un procédé de fabrication exempt de l'étape d'application

d'une sous-couche. Cela est permis grâce, entre autres, à une sélection particulière des conditions de moulage, de la conception du moule utilisé, de la qualité des matériaux employés. Ce procédé permet d'obtenir un produit plastique dont le corps présente une surface suffisamment lisse pour la
5 métallisation directe de celle-ci.

Cependant, dans un produit plastique en polyoléfine, plus particulièrement en polypropylène ou copolymère de polypropylène, obtenu par ce procédé - contrairement aux autres matières non-polyoléfines telles que l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le styrène acrylonitrile (SAN), le polyamide, etc -
10 l'application d'une surcouche sur la couche en métal semble provoquer des défauts d'adhérence entre le métal et le plastique, et cela y compris avec une métallisation par pulvérisation cathodique (« *sputtering* » en anglais) qui aboutit à une adhérence entre le plastique et le métal meilleure que l'évaporation thermique par le fait d'une énergie de déposition plusieurs fois
15 plus élevée. En effet, il semble que l'adhérence est réduite de manière significative après l'application de la surcouche dans ce cas spécifique.

Afin de remédier à ce défaut d'adhérence sur le plastique polyoléfine, il serait normalement nécessaire d'effectuer une étape supplémentaire d'application d'une sous-couche organique, voire en plus une étape
20 additionnelle d'activation d'adhérence, par exemple par flammage, traitement corona ou de préférence par traitement au plasma (soit faite à pression atmosphérique ou sous vide), et quelques fois l'application d'une couche primaire d'accrochage ou une combinaison de ces procédés sur le corps plastique avant la métallisation telle que déjà décrite ci-dessus.

25 La couche primaire d'accrochage améliore nettement l'adhérence de la sous-couche organique, la polyoléfine étant par nature inerte.

Cependant, ceci va à l'encontre de ce que cherche à obtenir les inventeurs. En effet, au moins une étape est ajoutée au procédé de fabrication.

Par ailleurs, l'étape supplémentaire d'activation d'adhérence, qui est
30 préférentiellement réalisée par un traitement par plasma, implique des coûts supplémentaires dus au matériel additionnel nécessaire. En outre, le traitement par plasma (ou d'autres procédés donnant un résultat équivalent) peut chauffer ou modifier la surface du corps plastique et la rendre plus

rugueuse. Or, il est connu que moins la surface initiale du corps en plastique avant métallisation est lisse, plus médiocre encore (effet multiplicateur) est l'aspect de celle-ci après métallisation et application de la surcouche (voir par exemple « Influence de la structure des films composites sur la réflectance des plastiques métallisés sous vide », ou encore « *Influence of composite film structure on reflectance of vacuum metallized plastics* » dans la version originale, par Hoffman et Dickie, in Polymer Engineering and Science, décembre 1977, vol. 17, n° 12).

Il y a donc un besoin de trouver une solution qui permette non seulement la diminution du nombre d'opérations nécessaires pour la fabrication, mais qui assure en même temps une bonne adhérence du métal sur le corps plastique du produit en polyoléfine, y compris après l'application d'une surcouche.

Lors d'importantes recherches, les inventeurs ont pu identifier de manière inattendue des familles de polyoléfines qui permettent une bonne adhérence de la couche de métal sur le corps en plastique sans nécessiter aucune des étapes d'application d'une sous-couche organique et d'activation d'adhérence. Ces polymères identifiés permettent en outre de conserver une bonne adhérence lorsqu'une surcouche protectrice est appliquée sur la couche de métal.

Présentation de l'invention

Un but de l'invention est donc de palier au moins un inconvénient de l'état de la technique antérieure présentée ci-dessus. En particulier, un but de l'invention est d'obtenir un produit plastique au moins partiellement métallisé dans lequel la couche de métal adhère de manière suffisante à la surface du corps en plastique tout en diminuant le nombre d'opérations nécessaires pour la métallisation en surface du corps en plastique.

Ce but est atteint grâce au produit plastique au moins partiellement métallisé comprenant un corps en plastique, le corps en plastique étant directement recouvert au moins partiellement d'une couche de métal. Le produit peut être entièrement métallisé.

Le terme « directement » signifie, dans le sens de la présente description, que le corps en plastique est recouvert d'une couche de métal sans présence de couche intermédiaire interposée entre le corps en plastique et la couche de métal. Ce terme exclut l'application d'une sous-couche organique et la

5 réalisation d'une activation d'adhérence par flammage, corona, plasma, ou effluation cathodique, ou par une application d'une couche primaire d'accrochage (organique), ou une combinaison de ceux-ci.

Dans ce produit plastique le plastique est une polyoléfine choisie parmi : le polyéthylène, le polypropylène, leurs copolymères ou leurs mélanges.

10 Lorsque la polyoléfine comprend au moins un polypropylène ou un copolymère de polypropylène-polyéthylène, cette polyoléfine présente un spectre infrarouge ayant :

- soit un pic au nombre d'onde de 720 cm^{-1} d'une hauteur au moins égale à 20 ;
- 15 - soit s'il n'y a pas de pic au nombre d'onde de 720 cm^{-1} , un pic au nombre d'onde de 809 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 20, de préférence 16, un pic au nombre d'onde de 840 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 50, de préférence inférieure à 45, encore de préférence à 10, un pic au nombre d'onde de 899 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 20, de préférence 6, et un pic au nombre
- 20 d'onde de 997 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 60, de préférence 18.

« Métallisé » signifie que le corps plastique comprend sur au moins une partie de sa surface visible une couche de métal. Cette couche a de préférence une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm, avantageusement entre 20 et 80 nm. Si la couche de métal doit arborer une apparence opaque, l'épaisseur est

25 de préférence au moins de 30 à 40 nm dans le cas de l'aluminium. Le métal utilisé pour la couche de métal peut être un métal pur ou un alliage. Parmi les métaux, il faut mentionner l'aluminium, l'argent, le nickel, le chrome, le cuivre, le titane et l'or. Parmi les alliages, on peut mentionner l'acier inoxydable et les alliages d'aluminium/cuivre. Ceci dit, aujourd'hui dans plus de 90% des cas le

30 métal préféré est l'aluminium à cause de sa réflectance supérieure et son bas coût.

Une surface visible est définie comme une surface pouvant être vue lors d'une utilisation normale du produit plastique.

Le « polyéthylène » est un homopolymère obtenu par synthèse à partir d'éthylène.

Le « polypropylène » est un homopolymère obtenu par synthèse à partir de propylène.

- 5 Le « copolymère de polypropylène-polyéthylène » est issu d'une copolymérisation du propylène avec l'éthylène.

Les longueurs d'onde des pics et leur amplitude (en pourcentage par rapport à un pic étalon) sont mesurées grâce à un procédé décrit en détail ci-après.

- 10 L'avantage d'une telle polyoléfine est que l'adhérence obtenue entre la couche de métal et la surface du corps en plastique est suffisante après application de surcouche. Ce produit plastique satisfait aux tests réalisés sur les produits après fabrication.

- 15 Une surcouche peut être appliquée directement en contact avec le revêtement métallique pour le protéger. Pour les emballages cosmétiques et de parfums, la surcouche doit non seulement résister aux manipulations répétitives et à l'usure normale relative à l'utilisation qu'en fait le consommateur final, mais doit également résister aux produits cosmétiques auxquels elle peut être mise en contact, en particulier les parfums. Cette exigence requiert des formulations spéciales particulièrement résistantes pour
- 20 la surcouche, comprenant habituellement des acrylates sensibles au rayonnement ultraviolet. Ce type de surcouche qui est nécessairement dure et résistant peut engendrer des contraintes sur les couches inférieures provoquant des problèmes d'adhérence, y compris l'adhérence entre le métal et le plastique. Mais l'utilisation des polyoléfines identifiées ci-dessus permet
- 25 d'éviter les problèmes d'adhérence, notamment celle entre le métal et le plastique.

Dans une variante préférée, le produit plastique comprend une telle surcouche.

- 30 Dans une première variante, la polyoléfine est un polyéthylène, de préférence un polyéthylène haute densité. Un « polyéthylène haute densité » est typiquement un polyéthylène de densité comprise entre $0,940 \text{ g/cm}^3$ et $0,977 \text{ g/cm}^3$. Dans une deuxième variante, la polyoléfine est un copolymère de polypropylène-polyéthylène. Dans une troisième variante, la polyoléfine est un

mélange d'un polyéthylène avec un polypropylène. Dans une quatrième variante, la polyoléfine est un mélange d'un polyéthylène avec un copolymère de polypropylène-polyéthylène. Dans une cinquième variante, la polyoléfine est un mélange d'un polypropylène avec un copolymère de polypropylène-polyéthylène.

L'invention concerne également un procédé pour la fabrication d'un produit tel que présenté ci-dessus comprenant l'étape de métallisation sous vide directement sur la surface vierge du corps en plastique du produit. Ce procédé est illustré sur la figure 2.

Un avantage de ce procédé est de faire l'économie à la fois de l'étape d'application de sous-couche organique et de l'étape d'activation d'adhérence. En effet, l'étape d'application d'une sous-couche organique avant l'étape de métallisation telle que nécessaire dans les procédés conventionnels est ici superflue grâce au choix particulier du plastique ; avec les polyoléfines mentionnées, la couche de métal adhère de manière suffisante même sans sous-couche organique et également en présence de surcouche. Par ailleurs, l'étape d'activation d'adhérence n'est plus.

L'étape de métallisation peut être effectuée par pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder un échantillon du métal ou de l'alliage métallique à déposer par des ions d'argon dans un plasma magnétiquement renforcé. Le bombardement d'ions d'argon entraîne l'éjection de molécules du métal ou de l'alliage métallique à déposer vers la surface du corps plastique. L'éjection de molécules se fait à une énergie supérieure à celle de l'évaporation thermique. Par conséquent, l'adhérence du métal à la surface du corps plastique est améliorée.

Plus particulièrement, la pulvérisation cathodique à laquelle on se réfère ici est typiquement non-réactive, c'est-à-dire que la pulvérisation cathodique est effectuée sous vide partiel en présence d'un gaz inerte, généralement de l'argon. La pulvérisation cathodique non-réactive, qui permet le dépôt de métal pur, est une méthode plus rapide et plus facile à contrôler qu'une pulvérisation cathodique réactive qui conduit à déposer des oxydes et nitrures de métaux. Lors d'une production, la pulvérisation cathodique est réalisée dans une gamme de taille de chambre de réaction allant d'une petite chambre d'une

capacité inférieure à 50 litres avec des durées de cycles de quelques secondes, à une grande chambre simple, par exemple de 2 mètres de diamètre avec des durées de cycles allant de 10 à 30 minutes en fonction du système de pompage utilisé.

- 5 Habituellement, le vide est réalisé à l'intérieur d'une chambre de réaction dans laquelle est disposé le corps plastique grâce à un système de pompage jusqu'à environ 10^{-4} à 10^{-5} mbar. Une quantité contrôlée de gaz inerte, généralement de l'argon, est injectée à l'intérieur de la chambre par simple différentielle de pression jusqu'à ce que celle-ci atteigne 10^{-3} mbar environ.
- 10 Le métal à déposer est utilisé sous forme d'une plaque circulaire ou rectangulaire et est appelé « cible ». L'épaisseur de la cible est typiquement inférieure à 20 mm et celle-ci est montée sur un magnétron de même forme et refroidi par de l'eau. Le magnétron consiste typiquement en un réseau de trois aimants de
- 15 néodyme dans lequel les aimants sont disposés de manière à ce que les polarités soient alternées : N-S-N ou S-N-S, afin de générer un double champ magnétique (« dual magnetic field » en anglais) dans lequel baigne la cible. Une haute tension, typiquement fournie par une source de tension continue ou pulsée, est appliquée de manière à ce que la cible soit chargée négativement formant une cathode. Un plasma est ensuite généré et conduit à la cible par
- 20 action du champ magnétique. Les électrons excités du plasma entre en collision avec les atomes d'argon dans la chambre de réaction produisant des ions d'argon chargés positivement se dirigeant vers la cible par attraction électrostatique. Les collisions des ions d'argon avec la cible entraînent l'éjection à haute énergie d'atome de la cible à l'intérieur de la chambre et en
- 25 particulier vers la surface à métalliser du corps en plastique. La pulvérisation cathodique est réalisée à une pression plus élevée que l'évaporation thermique, par conséquent, le libre parcours moyen des atomes éjectés est plus court. C'est pourquoi alors que la distance corps en plastique à la cible est typiquement de 250 à 500 mm pour l'évaporation thermique, celle-ci est
- 30 généralement 5 à 10 fois inférieure pour la pulvérisation cathodique. La haute énergie nécessaire pour cette méthode implique un échauffement plus important du corps en plastique. Mais pour des couches de métal d'épaisseur inférieure à 100 nm, ceci n'est généralement pas un problème. La vitesse de

dépôt d'un métal donné dépend de la distance de la cible et de la puissance utilisée, qui varie typiquement entre 5 et 50 W/cm² et la durée du dépôt peut alors varier de moins d'une seconde à plus d'une minute.

La pulvérisation cathodique permet l'emploi d'autres métaux que l'aluminium, tels que l'argent, le nickel, l'acier inoxydable, le chrome, le cuivre, les alliages d'aluminium/cuivre, l'or, le titane. En particulier ces différents métaux peuvent être choisis en fonction de leur couleur permettant ainsi de ne pas utiliser d'agent colorant dans la surcouche.

Par ailleurs, il a été déterminé de manière empirique que la pulvérisation cathodique fournissait suffisamment d'énergie par rapport à l'évaporation thermique pour atteindre un degré d'adhérence suffisant du métal directement sur la surface du produit plastique, même sans étape d'activation d'adhérence. Ceci peut être expliqué par le fait que la pulvérisation cathodique est réalisée avec un magnétron DC conventionnel qui implique des énergies 5 à 10 fois supérieures aux énergies utilisées pour l'évaporation thermique. De cela en résulte une meilleure adhérence.

Le produit décrit ci-dessus est avantageusement utilisé pour la fabrication d'au moins une partie d'un emballage pour produit cosmétique ou parfum.

Le procédé peut enfin comprendre une étape d'application d'une surcouche protectrice sur la couche de métal. La surcouche protectrice est appliquée afin de conférer au produit plastique métallisé une meilleure résistance à tout endommagement physique ou chimique de la couche de métal qui est extrêmement fine et fragile puisque son épaisseur est de l'ordre de 10 à 100 nm seulement, et d'au moins 40 à 80 nm si un aspect opaque est souhaité. L'épaisseur de la couche de métal est intentionnellement choisie dans cet ordre pour que le temps nécessaire au PVD soit le plus court possible.

Dans une variante préférée, le procédé comprend une étape d'application de cette surcouche protectrice.

L'ensemble du procédé peut être réalisé « en ligne » (« *in-line* » en anglais) sur une même chaîne de production ; *i.e.* les différentes étapes sont réalisées au sein d'un espace fermé et restreint. En particulier, l'étape de moulage du corps en plastique et l'étape de métallisation sont effectuées de manière automatique et continue à l'aide de moyens d'automatisation. Il n'y a pas

d'intervention de la part d'un opérateur humain entre l'entrée d'une unité de moulage et la sortie d'une unité de métallisation de la chaîne de production, réduisant ainsi les manipulations et le transport du produit plastique. Or, les manipulations et le transport sont sources de contamination significative du produit. Par ailleurs, la durée nécessaire pour effectuer le moulage et la métallisation du corps en plastique peut être réduite à moins de 5 minutes.

Présentation des dessins

- La figure 1 illustre de manière schématique un produit plastique métallisé conforme à l'invention. Le produit plastique 1 de la figure 1 comprend un corps en plastique 12 recouvert directement d'une couche de métal 16. Afin de protéger la couche de métal 16, une surcouche 18 a été appliquée sur la couche de métal 16. Aucune sous-couche organique ou couche primaire d'accrochage n'a été utilisée.
- La figure 2 est un organigramme présentant les différentes étapes d'un exemple de procédé de métallisation selon l'invention.
- La figure 3 est un exemple de spectre IR obtenu et montre la méthode de détermination de la hauteur des pics.

Méthode

Mesure par spectrométrie infrarouge

Matériel : une presse chauffant Beckmann 00-285 ; un spectromètre infrarouge Nicolet 710 P ; et une plaque support.

Mode opératoire : un film du plastique à étudier est réalisé par pressage à chaud dans la presse chauffante Beckmann 00-285.

Un spectre infrarouge en transmission est ensuite obtenu avec le spectromètre infrarouge Nicolet 710 P. Pour cela, le film est placé sur la plaque support du spectromètre infrarouge et maintenu en place grâce à un aimant. La plaque support est ensuite positionnée dans la cellule du spectromètre prévue à cet effet de façon à ce que le rayon laser traverse le film en son milieu. Un spectre infrarouge brut du film est acquis suivi de

l'acquisition de la ligne de base (sans film). La ligne de base est ensuite soustraite au spectre infrarouge brut du film pour obtenir le spectre infrarouge en transmission de celui-ci.

Le spectre infrarouge en transmission est ensuite converti en spectre infrarouge en absorbance (fonction automatique du spectromètre).
 5 Pratiquement, la valeur d'absorbance à un nombre d'onde est donnée par la mesure de la hauteur du pic d'absorption correspondant à ce nombre d'onde. La mesure de la hauteur du pic à un nombre d'onde donné s'effectue en traçant la ligne de base du pic et en mesurant la hauteur entre cette ligne de
 10 base et le sommet du pic, comme illustré sur la figure 3. La formule de base de l'absorbance à une longueur d'onde donnée est :

$$A_l = \log_{10} (I_0/I),$$

avec I_0 correspondant à l'intensité de la lumière avant que le faisceau ne traverse l'échantillon et I à l'intensité de la lumière transmise.

15 L'absorbance varie donc entre 0 ($I = I_0$) et l'infini ($I = 0$) et dépend de la longueur d'onde, de la concentration de la substance dans le milieu étudié et du milieu étudié.

La loi de Beer-Lambert, qui relie la valeur de l'absorbance à la concentration d'une substance dans le milieu traversé, donne la formule
 20 suivante :

$$A_l = e.l.c,$$

avec 'c' la concentration d'une substance dans le milieu traversé exprimée en mol.L^{-1} , 'e' le coefficient d'extinction molaire de la substance exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et 'l' la longueur du chemin optique traversé par la lumière dans le
 25 milieu exprimé en cm. Dans le cas étudié, la longueur du chemin optique est égale à l'épaisseur de l'échantillon.

Donc, à une longueur d'onde donnée, pour un milieu donné et pour une substance donnée :

- pour une épaisseur d'échantillon l_1 , nous avons :

30 $A_1 = e.l_1.c$ d'où $A_1/l_1 = e.c$ (1)

- pour une épaisseur d'échantillon l_2 , nous avons :

$$A_2 = e.l_2.c \text{ d'où } A_2/l_2 = e.c \quad (2)$$

D'où $A_1/l_1 = A_2/l_2 = e.c$, et ensuite :

$$A_2 = A_1 \cdot l_2 / l_1 \quad (3)$$

Les valeurs d'absorbance obtenues aux différents nombres d'onde dépendent, comme énoncé ci-dessus, de l'épaisseur de l'échantillon analysé. Il est donc important, pour pouvoir établir une comparaison entre différents échantillons, de recalculer les absorbances en prenant une longueur de chemin optique commune à tous les échantillons. Cette longueur, qui correspond dans le cas étudié à l'épaisseur de l'échantillon, est généralement fixée à 1 cm ($l_2 = 1$ dans l'équation 3). Cette opération, qui consiste à diviser la valeur d'absorbance à chaque longueur d'onde par l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm, est appelé 'normalisation'.

- *Test d'adhérence sur ruban adhésif (a)*

Le test utilisé est celui de la norme ASTM D3359/39.

Matériel : un peigne de quadrillage à six dents espacées d'1 mm (de préférence un peigne de la société ERICHSEN, référencé 295/1) ; un ruban adhésif ayant un pouvoir adhésif compris entre 350 et 450 cN/cm² et d'une largeur de 19 mm environ (ruban adhésif de la société 3M, référencé 616).

Mode opératoire : à l'aide du peigne, deux réseaux de sillons perpendiculaires entre eux sont réalisés sur la surface métallisée du produit plastique. Les deux réseaux dessinent un quadrillage.

La surface métallisée et quadrillée est nettoyée à l'aide d'un pinceau fin.

Le ruban adhésif est appliqué sur la surface métallisée et quadrillée par pression avec le doigt pour assurer un bon contact du ruban adhésif sur la surface.

Un temps de repos d'une minute est observé puis le ruban adhésif est rapidement arraché sans secousse selon un angle approximatif de 180°.

Ce test est répété après l'écoulement d'une durée d'une semaine puis d'un mois.

Interprétation des résultats : les échantillons passés au test sont examinés. Une cotation de 0 à 5 est attribuée selon l'aspect de la surface métallisée après le test d'adhérence. Une cotation de 0 signifie que plus de 65 % de la couche de métal au niveau du quadrillage a été arrachée. Une

cotation de 5 signifie que la couche de métal au niveau du quadrillage n'a pas été arrachée (à l'exception des sillons lors du passage du peigne).

Le plastique métallisé utilisé pour l'échantillon est considéré comme ayant passé le test avec succès quand la cotation est à 5.

5

- *Test de résistance à l'humidité (b)*

Le test est réalisé dans une chambre close, avec le produit plastique métallisé à tester posé au-dessus de l'eau chauffée à 55°C. La durée de l'exposition est de 48 heures, après laquelle le produit plastique métallisé est retiré puis essuyé avec un chiffon propre et non-abrasif. Il ne doit pas y avoir de traces d'attaque, givrage, ou toute autre modification visuelle du produit plastique métallisé.

Ce test est répété après l'écoulement d'une durée d'une semaine puis d'un mois.

15

- *Test de résistance au parfum (c)*

Les surfaces métallisées des produits plastiques sont mouillées avec un parfum disponible en grande surface, par exemple Addict™ de Christian Dior, ou un produit étalon, par exemple le G1 de l'Oréal, puis les produits en plastiques métallisés sont enfermés individuellement dans un sachet en plastique et disposés à température ambiante, typiquement 20°C, pendant 48 heures après lesquelles les produits plastiques métallisés sont retirés et essuyés avec un chiffon propre et non-abrasif. Il ne doit pas y avoir de traces d'attaque, givrage, ou toute autre modification visuelle du produit plastique métallisé.

Ce test est répété après l'écoulement d'une durée d'une semaine puis d'un mois.

- *Préparation des échantillons pour les exemples*

Les échantillons plastiques sont obtenus par injection de diverses polyoléfines séparément dans un moule à multi-empreintes selon des méthodes de moulage par injection connues de l'homme du métier et selon les critères optimales décrites dans le document WO 2009/112 188.

Les échantillons sont disposés dans une enceinte à température ambiante, c'est-à-dire environ 20°C. Une couche d'aluminium est ensuite déposée directement sur la surface extérieure des pièces par pulvérisation cathodique dans une chambre d'approximativement 2 litres, dans des conditions identiques pour tous les échantillons, en présence d'argon de manière à voir s'installer une pression d'environ 7×10^{-3} mbar. La cible est une cathode en aluminium. Le temps du dépôt est contrôlé en fonction de l'énergie produite et dure environ 2,0 secondes, de manière à apporter une énergie constante à tous les échantillons testés. Chaque échantillon est disposé à une distance constante d'environ 30 mm de la surface de la cible. La puissance de pulvérisation cathodique est réglée à environ 20 W/cm².

Il faut préciser qu'aucune sous-couche organique et aucune couche primaire d'accrochage n'a été appliquée sur la surface des échantillons avant le dépôt de la couche de métal. Par ailleurs, aucun traitement préalable au dépôt de la couche de métal n'a été effectué.

Exemples

Les exemples ci-dessous sont des plastiques qui ont passé les trois tests (a), (b) et (c) ; c'est-à-dire qu'ils présentent les propriétés adéquates en terme d'adhérence, de résistance à l'humidité et à l'exposition au parfum.

▪ Exemple 1 : copolymères de PP et PE

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
1. Basell Clyrell® EC340	55,9	17,1	45,5	18,2	55,2
2. Exxon Vistamaxx 6202	16,9	5,7	6,0	15,8	0,0

Ces polyoléfines sont des copolymères de polypropylène fabriqués en présence de catalyseur de type métallocène.

▪ Exemple 2 : mélanges massiques à 50/50 copolymère de PP et PE

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
3. Total PPH7060 + Exxon Vistamaxx® 6202	59,4	16,0	43,8	18,5	0,0
4. Total PPH7060 + Basell Clyrell® EC340	59,0	24,0	55,0	25,0	33,0
5. Total PPR9220 + Exxon Vistamaxx® 6202	54,0	16,0	39,0	19,0	0,0
6. Total PPR9220 + Basell Clyrell® EC340	56,0	22,0	47,0	22,0	33,0

Le TOTAL PPH7060 est un polypropylène fabriqué en présence de catalyseur de type Ziegler-Natta.

- 5 Le TOTAL PPR9220 est un copolymère de polypropylène fabriqué en présence de catalyseur de type Ziegler-Natta.

- *Exemple 3 : mélanges massiques à 50/50 PP et HDPE*

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
7. Total PPH7060 + HDPE1	46,0	17,0	36,0	17,0	63,0
8. Total PPH7060 + HDPE2	48,8	15,8	38,2	16,4	70,7
9. Total PPR9220 + HDPE1	37,0	13,0	33,0	13,0	91,0
10. Total PPR9220 + HDPE2	43,3	14,3	33,7	14,1	85,7

10

HDPE1 est du DOW KT 1000UE ; HDPE2 est du SABIC PEHD M100053.

- *Exemple 4 : mélanges massiques à 75/25 PP et HDPE*

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
11. Total PPH7060 + HDPE1	23,0	7,8	21,0	8,1	58,0

12. Total PPH7060 + HDPE2	26,0	8,8	24,0	9,0	82,0
13. Total PPR9220 + HDPE1	19,0	6,2	17,0	6,3	73,0
14. Total PPR9220 + HDPE2	22,0	6,5	20,0	6,5	92,0

▪ *Exemple 5 : 100% HDPE*

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
15. HDPE1	0,0	0,0	0,0	0,2	171,0
16. HDPE2	0,0	0,0	0,0	0,0	121,0
17. Total M6091	0,0	0,0	0,0	0,1	67,0

5

Exemples comparatifs

Les exemples comparatifs ci-dessous sont des plastiques qui n'ont pas passé au moins un des trois tests (a), (b) et (c) ; c'est-à-dire qu'ils ne sont pas adéquats en terme d'adhérence et/ou de résistance à l'humidité et/ou à l'exposition au parfum.

10

▪ *Exemple comparatif 1 : PP (homopolymère)*

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
18. Total PPH7060	92,5	31,2	70,6	32,2	0,0

15

▪ *Exemple comparatif 2 : copolymères de PP et PE*

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
19. Total MR30MC2	65,5	22,4	51,7	22,2	0,0
20. Total PPR9220	67,2	24,8	55,5	24,9	0,0

- *Exemple comparatif 3 : mélanges massiques à 80/20 PP et copolymère de PP*

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
Plastique	997	899	840	809	720
21. Total PPH7060 + Exxon Vistamaxx® 6202	71,6	24,5	68,0	27,1	0,0

- 5 Dans les exemples comparatifs ci-dessus, il est remarquable que les plastiques ne présentant pas de pic au nombre d'onde de 720 cm⁻¹ et ayant au moins un pic au nombre d'onde 997, 899, 840 ou 809 cm⁻¹ dépassant les seuils définis plus haut, *i.e.* respectivement 20,0 ; 50,0 ; 20,0 et 60,0 ne sont pas adéquats pour une métallisation directe. En effet, ces plastiques présentent
- 10 une adhérence, une résistance à l'humidité et à l'exposition au parfum trop médiocre pour pouvoir être utilisés pour la fabrication de produits plastiques au moins partiellement métallisés selon le procédé de l'invention.

Revendications

1. Produit plastique au moins partiellement métallisé, avantageusement
entièrement métallisé, comprenant un corps en plastique, le corps en plastique
5 étant directement recouvert au moins partiellement d'une couche de métal,
caractérisé ;

en ce que le plastique est une polyoléfine choisie parmi : le polyéthylène, le
polypropylène, leurs copolymères ou leurs mélanges ;

et en ce que lorsque la polyoléfine comprend au moins un polypropylène ou
10 un copolymère de polypropylène-polyéthylène, cette polyoléfine présente un
spectre infrarouge ayant :

- un pic au nombre d'onde de 720 cm^{-1} d'une hauteur au moins égale à 20 ;
ou

- s'il n'y a pas de pic au nombre d'onde de 720 cm^{-1} , un pic au nombre
15 d'onde de 809 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 20, de préférence 16, un pic au
nombre d'onde de 840 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 50, de préférence
inférieure à 45, encore de préférence à 10, un pic au nombre d'onde de 899 cm^{-1}
d'une hauteur inférieure à 20, de préférence 6, et un pic au nombre
d'onde de 997 cm^{-1} d'une hauteur inférieure à 60, de préférence 18.

20

2. Produit selon la revendication 1, comprenant en outre une surcouche
directement en contact avec la couche de métal.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la polyoléfine est un
25 polyéthylène, en particulier un polyéthylène haute-densité.

4. Produit selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la polyoléfine est un
copolymère de polypropylène-polyéthylène.

30 5. Produit selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la polyoléfine est un
mélange d'un polyéthylène avec un polypropylène.

6. Produit selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la polyoléfine est un mélange d'un polyéthylène avec un copolymère de polypropylène-polyéthylène.

5 7. Produit selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la polyoléfine est un mélange d'un polypropylène avec un copolymère de polypropylène-polyéthylène.

10 8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le métal est choisi dans le groupe comprenant l'aluminium, l'argent, le nickel, le chrome, le cuivre, le titane, l'or, et leurs alliages, notamment l'acier.

15 9. Procédé de fabrication d'un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant l'étape de métallisation sous vide directement sur la surface vierge du corps en plastique pour obtenir la couche de métal.

10. Procédé selon la revendication 9, comprenant en outre une étape d'application d'une surcouche protectrice sur la couche de métal.

20 11. Procédé de métallisation selon la revendication 9 ou 10, dans lequel l'étape de métallisation est effectuée par pulvérisation cathodique[E2].

25 12. Utilisation du produit selon l'une des revendications 1 à 8 pour la fabrication d'au moins une partie d'un emballage pour produit cosmétique ou parfum.

1/2

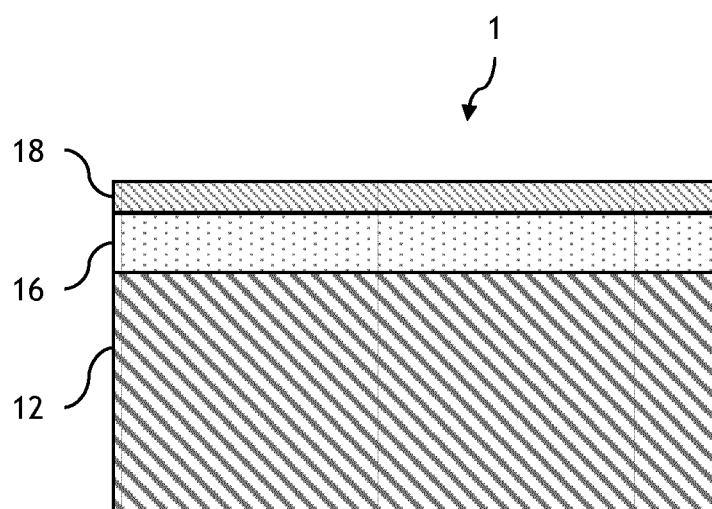


FIG. 1

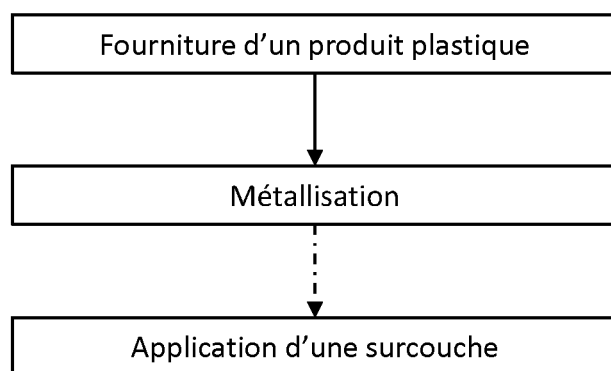


FIG. 2

2/2

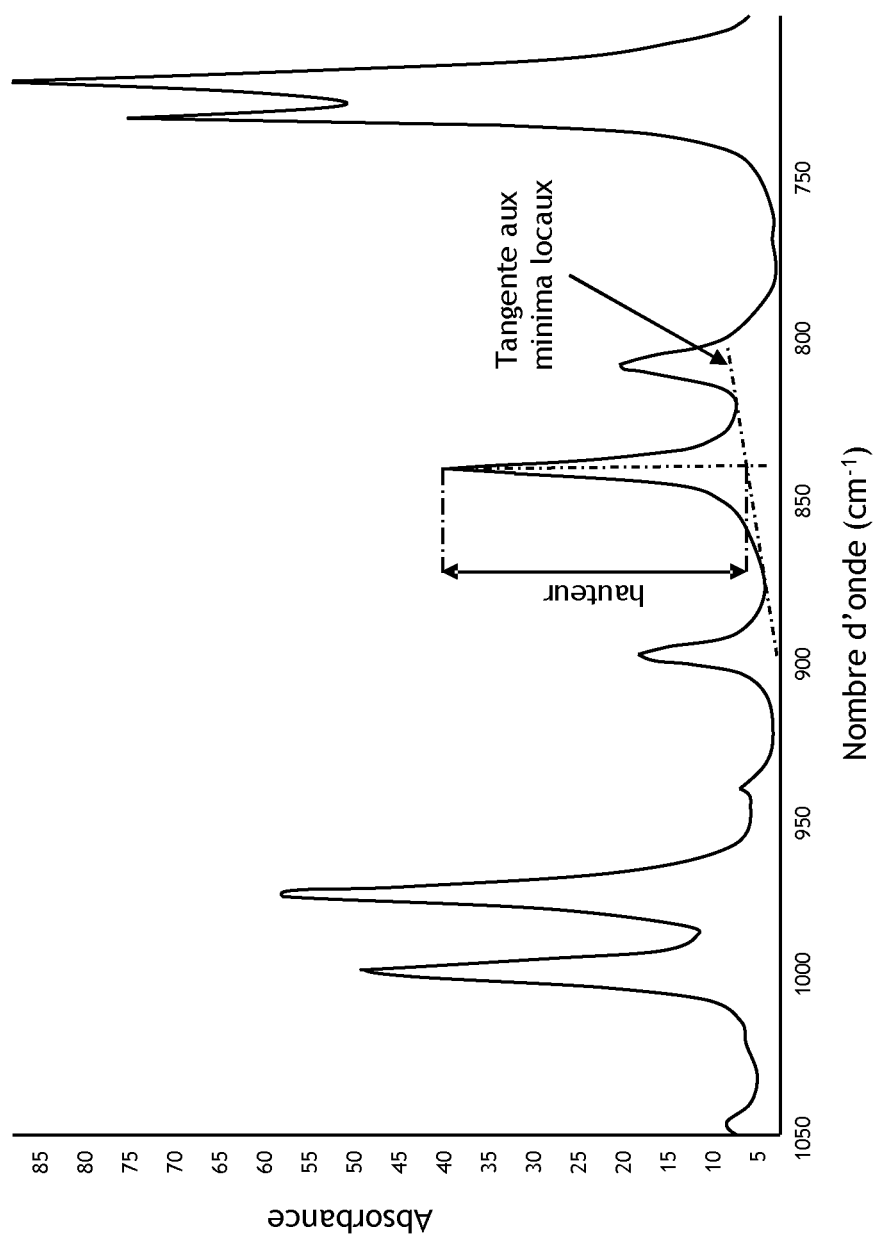


FIG. 3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 758792
FR 1161735

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 930 363 A2 (RKW AG RHEINISCHE KUNSTSTOFFWE [DE] RKW SE [DE]) 11 juin 2008 (2008-06-11) * alinéas [0026], [0035], [0038], [0039], [0043], [0049]; revendications *	1-3,8-15	C08J7/04 B32B27/32 C23C14/20 B65D65/40
X	WO 2010/040079 A1 (UPONOR INNOVATION AB [SE]; ERICSSON JAN S [US]; BRICKWEG LUKE J [US]) 8 avril 2010 (2010-04-08) * alinéas [0020], [0021], [0026]; revendications *	1-3,8	
X	US 3 556 956 A (MILLER GEORGE T) 19 janvier 1971 (1971-01-19) * colonne 1, ligne 36; exemple 3 *	1,12	
L	J. P. LUONGO: "Infrared study of polypropylene", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 3, no. 9, 1 mai 1960 (1960-05-01), pages 302-309, XP55032315, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/app.1960.070030907 * le document en entier *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08J
L	DAVID R. BURFIELD ET AL: "The use of infrared spectroscopy for determination of polypropylene stereoregularity", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 36, no. 2, 5 juillet 1988 (1988-07-05), pages 279-293, XP55032318, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/app.1988.070360203 * le document en entier *		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 juillet 2012		Frison, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1161735 FA 758792

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1930363	A2	11-06-2008	AUCUN	

WO 2010040079	A1	08-04-2010	CA 2739478 A1	08-04-2010
			CN 102216375 A	12-10-2011
			EA 201170501 A1	31-10-2011
			EP 2352785 A1	10-08-2011
			JP 2012504513 A	23-02-2012
			KR 20110110090 A	06-10-2011
			US 2010084037 A1	08-04-2010
			WO 2010040079 A1	08-04-2010

US 3556956	A	19-01-1971	AUCUN	
