

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.04.04.

③⑦ Priorité : 11.04.03 ZA 00032879.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.10.04 Bulletin 04/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CSIR — ZA.

⑦② Inventeur(s) : TRUTER PATRICIA ANN et KRUGER
ARNOLDUS JACOBUS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤④ MATERIAU D'EMBALLAGE ET PROCEDE POUR SA PRODUCTION.

⑤⑦ L'invention concerne un matériau d'emballage com-
prenant un constituant polymère de base et un constituant
servant de barrière revêtant sa surface. Le constituant ser-
vant de barrière comprend une couche polymère compre-
nant au moins deux entités polymères différentes polaires et
hydrosolubles.

Elle comprend également un procédé pour la production
du matériau d'emballage.

Domaine d'application: obtention à partir du matériau
d'emballage de récipients et emballages, à migration inhi-
bée, pour des denrées ou substances.

FR 2 853 631 - A1



La présente invention concerne l'opération d'emballage de denrées ou de substances dans des emballages ou récipients, dans les cas où la migration de gaz, de vapeurs ou de liquides dans ou hors de l'intérieur des emballages ou récipients est indésirable. La présente invention concerne plus particulièrement un matériau d'emballage pouvant être utilisé convenablement comme emballage ou récipient dans une telle opération d'emballage de denrées, et un procédé pour produire un tel matériau d'emballage.

Conformément à la présente invention, il est proposé un matériau d'emballage qui comprend :

un constituant polymère de base ; et

un constituant servant de barrière qui revêt et tapisse une surface du constituant de base, le constituant servant de barrière inhibant la migration de gaz, de vapeurs et de liquides à travers le constituant de base, et le constituant servant de barrière comprenant une couche polymère qui revêt et tapisse la surface du constituant de base, la couche polymère comprenant au moins deux entités polymères différentes et qui sont polaires et hydrosolubles, les entités différentes ayant des compositions chimiques différentes et étant complémentaires en étant liées l'une à l'autre physiquement par une complexation interpolymère pour former un réseau physique d'interpénétration qui forme le constituant servant de barrière.

On notera que, dans l'opération d'emballage auquel s'adresse la présente invention, le matériau d'emballage est habituellement utilisé pour former des emballages ou récipients destinés à renfermer ou contenir des denrées ou substances devant être emballées à l'intérieur de ces emballages ou récipients, les emballages ou récipients ayant des parois séparant les denrées ou substances à l'intérieur de ceux-ci de l'environnement extérieur ambiant des emballages ou récipients, et l'inhibition étant l'inhibition de la migration de gaz, de vapeurs et de

liquides à travers les parois des emballages ou récipients, par exemple pour maintenir les arômes ou parfums du contenu des emballages ou récipients, et pour les maintenir non affectés par l'environnement pendant un temps aussi long
5 que possible.

En conséquence, le matériau d'emballage peut être sous forme d'un emballage ou récipient, et l'emballage ou récipient peut être choisi dans le groupe consistant en des capsules, des plaquettes thermoformées, des sachets, des
10 enveloppes, de bidons, des bouteilles et des pots. Le matériau d'emballage peut avoir une surface intérieure qui est revêtue et tapissée par le constituant servant de barrière. En variante, ou en outre, le matériau d'emballage peut avoir une surface extérieure qui est revêtue et
15 tapissée par le constituant servant de barrière.

En particulier, chacune des entités polymères polaires peut être hydrophile ; et le constituant servant de barrière comprend habituellement deux de ces entités bien que, en principe, il soit possible d'utiliser plus de deux
20 de ces entités. L'impératif que les polymères polaires soient des entités différentes signifie qu'ils doivent être différents en ce qui concerne leur composition chimique, c'est-à-dire qu'ils diffèrent plus que simplement par la masse moléculaire ou d'autres propriétés physiques.

Le fait que les entités complémentaires du constituant servant de barrière aient interagi les unes avec les autres pour former un complexe interpolymère n'exclut pas la possibilité qu'elles puissent également être reliées les unes aux autres par réticulation. Cependant, l'interaction
25 principale entre les entités polaires du constituant servant de barrière est néanmoins une interaction par attraction électrostatique, liaison hydrogène, interactions hydrophobes, forces de van der Waals, forces coulombiennes, interactions dipolaires ou leurs associations.
30

En outre, bien que le constituant servant de barrière adhère habituellement au constituant de base soit
35

électrostatiquement au moyen desdites interactions hydrophobes, forces coulombiennes, forces de van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions dipolaires ou leurs associations, soit par greffage au constituant de base pour
5 former des liaisons covalentes avec celui-ci, il n'est pas absolument nécessaire que ces deux mécanismes soient présents simultanément. Il s'ensuit que le constituant servant de barrière peut adhérer au constituant de base physiquement par liaison électrostatique. En variante ou en
10 outre, le constituant servant de barrière pourrait adhérer au constituant de base chimiquement par liaison covalente.

Lorsqu'un greffage est utilisé, une ou plusieurs des entités polymères du constituant servant de barrière seront fixées à la surface du constituant de base par des liaisons
15 covalentes, la couche de surface formée par le constituant servant de barrière présentant éventuellement une semi-migration ou pénétration en surface dans le constituant de base.

Lorsqu'il est prévu que le constituant servant de
20 barrière soit exposé à une abrasion ou un raclage, et/ou lorsqu'il est hydrosoluble, il est prévu qu'il soit exposé à l'humidité, par exemple lorsqu'il forme un revêtement qui tapisse la surface extérieure d'un emballage ou récipient, ou lorsqu'il forme un revêtement qui tapisse la surface
25 intérieure d'un emballage ou récipient destiné à renfermer un liquide aqueux, la présente invention envisage la présence d'un revêtement protecteur sur le constituant servant de barrière, sur la face opposée du constituant servant de barrière, éloignée du constituant de base. En
30 d'autres termes, chaque constituant servant de barrière peut avoir une surface éloignée du constituant de base et portant un revêtement protecteur, sur la face opposée du constituant servant de barrière par rapport au constituant de base. Le revêtement protecteur peut être constitué d'une
35 matière choisie dans le groupe consistant en des polymères thermodurcissables, des polymères durcissables sous

l'action de rayonnements ultraviolets et des polymères thermoplastiques. Plus particulièrement, la matière du revêtement protecteur peut être choisie dans le groupe consistant en la matière polymère du constituant de base, des polyuréthannes, des acrylates d'uréthane, des poly(chlorures de vinylidène), des polyacrylates, des polyépoxydes, des polydiméthylsiloxanes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

En ce qui concerne les emballages ou récipients de la présente invention, lors de l'utilisation, ils contiennent habituellement des denrées ou substances sous forme de matières solides ou, en particulier, de liquides qui peuvent perdre des constituants dans l'environnement ambiant ou qui peuvent recevoir des constituants indésirables provenant de l'environnement ambiant, par migration de ces constituants à travers la paroi de l'emballage ou du récipient, avec ainsi, par exemple, un effet néfaste sur les saveurs ou parfums du contenu.

Lorsque les denrées ou substances à emballer sont destinées à la consommation humaine, des exemples étant des aliments, des boissons ou des médicaments, le constituant servant de barrière est destiné habituellement à inhiber ou entraver la migration dans l'emballage ou le récipient de gaz provenant de l'environnement ambiant, tels que l'oxygène ou le dioxyde de carbone, qui peuvent avoir des effets indésirables ou néfastes sur, et qui peuvent dégrader, le contenu des emballages ou récipients. Bien entendu, en variante, le constituant servant de barrière peut également résister à la perte indésirable de constituants par passage dans l'environnement, ce qui peut de manière similaire dévaluer ledit contenu. Dans des cas supplémentaires, par exemple lorsqu'un bidon est destiné à contenir un carburant hydrocarboné tel que l'essence, le carburant diesel ou le kérosène, ou des liquides agressifs tels que térébenthine, des agents d'élimination ou diluants de peinture, l'accent est mis sur la résistance à la

migration indésirable hors de l'emballage ou du récipient de constituants du contenu, à travers les parois de l'emballage ou du récipient, jusqu'à l'environnement immédiat.

5 Le constituant polymère de base peut être formé de n'importe quelle matière polymère convenable pour le contact avec, et pour confiner, les denrées ou substances à emballer. Par exemple, dans la mise en bouteille de boissons carbonatées ou de boissons telles que la bière, ce
10 qui est une application envisagée comme application importante de la présente invention, le revêtement peut tapisser la surface extérieure de l'emballage ou du récipient. Dans ce cas où le matériau d'emballage peut être ainsi sous forme d'une bouteille destinée à être utilisée
15 dans la mise en bouteille de boissons carbonatées ou d'autres boissons, il existe un seul constituant servant de barrière qui est présent sur la surface extérieure de la bouteille, le constituant de base comprenant une matière plastique polymère choisie dans le groupe consistant en des
20 poly(téréphtalates d'éthylène), des poly(téréphtalates d'éthylène/glycols), des polycarbonates, des polystyrènes, des polyamides, des poly(téréphtalates de butylène), des poly(naphtalates d'éthylène), des polyacrylonitriles, des polyméthylpentènes, des poly(chlorures de vinyle), des
25 polyéthylènes, des polypropylènes, des polybutylènes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci, les mêmes matières en principe étant utilisées par les constituants de base d'emballages ou récipients autres que des bouteilles.

30 Les entités complémentaires du constituant servant de barrière peuvent elles-mêmes être choisies dans le groupe consistant en des poly(alcools vinyliques), des polyvinylamines, des polyvinylimines, des poly(acétates de vinyle), des polyglycols, des poly(acides acryliques), des
35 poly(acides alkylacryliques), des polyacrylamides, des polyalkylacrylamides, des polyvinylpyrrolidones, des poly-

lactides, des polyanhydrides, des polyamides, des celluloses, des pectines, des protéines, des gommes, des hydroxyméthylcelluloses, des carboxyméthylcelluloses, des hydroxyéthylamidons, des carboxyméthylamidons, des acétates
5 de cellulose, des acétobutyrate de cellulose, des acétopropionates de cellulose et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci. Des entités complémentaires utiles comprennent ainsi des polymères naturels qui peuvent être d'origine végétale, animale ou
10 microbienne, et de tels polymères naturels une fois modifiés chimiquement. Des entités utiles comprennent des poly(alcools vinyliques) et des polyvinylamines, en particulier lors de leur interaction mutuelle pour former des complexes interpolymères poly(alcool vinylique/polyvinylamine),
15 et un complexe interpolymère particulièrement utile s'est révélé être un poly(acétate de vinyle) amené à interagir avec un copolymère polyméthylvinyléther/acide maléique. Ainsi, les entités complémentaires du constituant servant de barrière peuvent être choisies entre des poly(alcools
20 vinyliques) et des copolymères polyméthylvinyléther/acide maléique. Les entités complémentaires du constituant servant de barrière peuvent avoir chacune une masse moléculaire comprise dans l'intervalle de 4000 à 100 000 g/mole, la proportion dominante des molécules de
25 celles-ci ayant des masses moléculaires comprises dans cet intervalle, la masse moléculaire étant comprise de préférence dans l'intervalle de 28 000 à 76 000 g/mole. Le rapport en masse entre les entités polymères du mélange, par exemple lorsqu'il existe deux entités telles qu'un
30 poly(alcool vinylique) et une polyvinylamine, peut être compris dans l'intervalle de 1000:1 à 1:1000, avantageusement de 1000:5 à 5:1000 et plus avantageusement de 95:5 à 60:40.

La surface du constituant de base, lorsqu'elle est
35 revêtue et tapissée avec le constituant servant de barrière, peut être activée en étant soumise à une

technique choisie dans le groupe consistant en l'oxyfluoration, le traitement à la flamme, le traitement par plasma, le traitement par décharge par effluve et des associations de deux ou plus de deux quelconques de ces
5 traitements.

En outre, conformément à la présente invention, il est proposé un procédé pour la production d'un matériau d'emballage qui comprend un constituant de polymère de base et un constituant servant de barrière qui revêt et tapisse
10 une surface du constituant de base, le constituant servant de barrière inhibant la migration de gaz, de vapeurs et de liquides à travers le constituant de base, procédé comprenant l'étape consistant à revêtir au moins une surface du constituant de base avec un constituant servant
15 de barrière sous forme d'une couche polymère qui comprend au moins deux entités polymères complémentaires qui sont polaires et hydrosolubles, et qui ont des compositions chimiques différentes, la couche tapissant le constituant de base et l'étape de revêtement provoquant l'interaction
20 physique mutuelle des entités complémentaires par complexation interpolymère pour former un réseau physique d'interpénétration qui fournit le constituant servant de barrière.

Le procédé peut comprendre l'étape de façonnage du constituant de base en un emballage ou récipient. Ainsi,
25 l'étape de revêtement peut être mise en œuvre après l'étape de façonnage du constituant de base en un emballage ou récipient. L'étape de revêtement peut s'effectuer sur une surface intérieure de l'emballage ou du récipient. En
30 variante ou en outre, l'étape de revêtement peut être mise en œuvre sur une surface extérieure du récipient.

L'étape de revêtement peut comprendre l'adhérence physique du constituant servant de barrière au constituant de base par liaison électrostatique. En variante ou en
35 outre, l'étape de revêtement peut comprendre l'adhérence chimique du constituant servant de barrière au constituant

de base par liaison covalente.

Le procédé peut comprendre l'étape, après le revêtement du constituant de base avec chaque constituant servant de barrière, de formation de revêtement protecteur sur la face opposée de chaque constituant servant de barrière par rapport au constituant de base, éloignée du constituant de base. Le procédé peut comprendre l'étape consistant à choisir la matière du revêtement protecteur dans le groupe consistant en des polymères thermodurcissables, des polymères durcissables sous l'action de rayonnements ultraviolets et des polymères thermoplastiques. Plus particulièrement, le procédé peut comprendre l'étape consistant à choisir la matière du revêtement protecteur parmi les matières du groupe consistant en la matière polymère du constituant de base, des polyuréthannes, des acrylates d'uréthane, des poly(chlorures de vinylidène), des polyacrylates, des polyépoxydes, des polydiméthylsiloxanes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci. Ainsi, le constituant servant de barrière est intercalé en le constituant de base et le constituant servant de barrière, par exemple sous forme de trois couches face-à-face formant un stratifié. En particulier, des polyuréthannes peuvent être utilisés comme revêtement protecteur, et l'application du revêtement protecteur peut être effectuée par pulvérisation, immersion, revêtement par écoulement, revêtement de poudre, revêtement par extrusion ou dépôt en phase vapeur.

Le procédé peut comprendre l'étape consistant à choisir le constituant de base parmi les matières du groupe consistant en poly(téréphtalates d'éthylène), des poly(téréphtalates d'éthylène/glycols), des polycarbonates, des polystyrènes, des polyamides, des poly(téréphtalates de butylène), des poly(naphtalates d'éthylène), des polyacrylonitriles, des polyméthylpentènes, des poly(chlorures de vinyle), des polyéthylènes, des polypropylènes, des

polybutylènes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

Le procédé peut comprendre l'étape consistant à choisir chacune des entités complémentaires du constituant servant de barrière dans le groupe consistant en des poly(alcools vinyliques), des polyvinylamines, des polyvinylimines, des poly(acétates de vinyle), des polyglycols, des poly(acides acryliques), des poly(acides alkylacryliques), des polyacrylamides, des polyalkylacrylamides, des polyvinylpyrrolidones, des polylactides, des polyanhydrides, des polyamides, des celluloses, des pectines, des protéines, des gommes, des hydroxyméthylcelluloses, des carboxyméthylcelluloses, des hydroxyéthylamidons, des carboxyméthylamidons, des acétates de cellulose, des acétobutyrate de cellulose, des acétopropionates de cellulose et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci. En particulier, le procédé peut comprendre l'étape consistant à choisir chacune des entités complémentaires du constituant servant de barrière dans le groupe consistant en poly(alcools vinyliques) et copolymères polyméthylvinyléther/acide maléique. Le procédé peut comprendre l'étape consistant à choisir chacune des entités complémentaires du constituant servant de barrière de manière à avoir une masse moléculaire comprise dans l'intervalle de 4000 à 100 000 g/mole, la proportion dominante des molécules de celles-ci ayant des masses moléculaires comprises dans cet intervalle, l'intervalle de masses moléculaires peut aller de 28 000 à 76 000 g/mole.

Le procédé peut comprendre l'étape, avant le revêtement du constituant de base avec le constituant servant de barrière, d'activation de la surface du constituant de base. L'étape d'activation de la surface du constituant de base peut comprendre l'activation physique de ladite surface, en la soumettant à une technique d'activation choisie entre la formation de rugosités ou

l'abrasion, le traitement avec des rayonnements ultraviolets, le traitement avec des rayons gamma, le traitement de décharge par effluve, le traitement à la flamme, le traitement par plasma et des associations de deux ou plus de deux de ces traitements. En variante ou en outre, l'étape d'activation de la surface du constituant de base peut comprendre l'activation chimique de ladite surface en la soumettant à une technique d'activation choisie entre l'attaque chimique, le traitement par l'ozone, le traitement avec du fluor, le traitement avec du chlore, un traitement oxydant et des associations de deux ou plus de deux de ces traitements. En particulier, l'étape d'activation peut être choisie entre une étape d'oxydation au moyen d'un agent oxydant puissant choisi entre le peroxydisulfate de potassium, l'azo-isobutylnitrile et le permanganate de potassium, une étape de fluoration, une étape d'oxyfluoruration et des associations de deux ou plus de deux quelconques de ces étapes.

Plus spécifiquement, l'activation peut être effectuée en exposant la surface du constituant de base à un mélange gazeux contenant du fluor, contenant une quantité pouvant être limitée à 0,001% en volume de fluor, avantageusement une quantité supérieure à 1% et plus avantageusement supérieure à 5%, le fluor étant facultativement mélangé à une entité inerte servant de diluant telle que l'azote, ou avec une entité réactive telle que le chlore, le dioxyde de soufre ou, en particulier, l'oxygène à une pression comprise dans l'intervalle de 0,01 à 500 kPa, avantageusement de 10 à 300 kPa, plus avantageusement de 20 à 50 kPa, à une température comprise dans l'intervalle de 0 à 100 ou plus de 100°C, convenablement égale ou supérieure à la température ambiante mais inférieure au point de ramollissement ou au point de fusion de la matière polymère du constituant de base. La température est habituellement supérieure à la température ambiante, car des élévations de la température conduisent à des augmentations de la vitesse

réactionnelle. De préférence, l'activation a pour résultat l'obtention d'une tension superficielle pour la surface activée à 20°C d'au moins 45 mN/m, plus avantageusement d'au moins 50 mN/m. Par exemple, l'activation peut être une
5 oxyfluoration du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N°5 900 321.

Le revêtement de la surface du constituant de base avec le constituant servant de barrière peut être effectué en formant un mélange qui est une solution des entités
10 complémentaires du constituant servant de barrière dans un solvant, en revêtant le constituant de base avec la solution et en éliminant le solvant du revêtement pour sécher le revêtement.

Bien que les emballages ou récipients de la présente
15 invention puissent être préparés en revêtant le constituant de base avec le constituant servant de barrière, puis en formant ensuite les emballages ou récipients, comme articles d'emballage, il est prévu que, habituellement, de la manière indiquée ci-dessus, les articles d'emballage
20 soient formés à partir du polymère du constituant de base, en effectuant ensuite son revêtement avec le constituant servant de barrière, facultativement sur une surface intérieure, sur une surface extérieure ou à la fois sur sa surface intérieure et sa surface extérieure. Le revêtement
25 peut être limité à la surface extérieure lorsque le constituant servant de barrière est hydrosoluble, et lorsque l'emballage ou le récipient est destiné à renfermer le contenu, tel que le contenu aqueux, qui peut interagir ou réagir de manière néfaste avec le matériau du
30 constituant servant de barrière.

Lorsque, de la manière indiquée ci-dessus, le revêtement de la surface du constituant de base avec le constituant servant de barrière est effectué en formant un mélange sous forme d'une solution, par exemple d'une
35 solution aqueuse, des entités complémentaires du mélange servant de constituant de barrière, le revêtement du

constituant de base avec la solution peut être effectué par revêtement par pulvérisation.

Dans les essais effectués par la Demanderesse, la présente invention a présenté une utilité substantielle en ce qui concerne la résistance à la migration indésirable, en particulier de gaz, à travers les parois des emballages ou récipients. Dans ce contexte, la présente invention est maintenant décrite plus en détail, par référence à l'exemple illustratif non limitatif suivant.

10 EXEMPLE

Des bouteilles en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ayant un volume de 500 ml, une épaisseur de paroi de 0,4 à 0,5 mm, un diamètre de 60 mm et une hauteur de 225 mm et des bouteilles en polypropylène (PP) ayant un volume de 15 500 ml, une épaisseur de paroi de 0,45 à 0,50 mm ont été utilisés. Les bouteilles ont été oxyfluorées en les plaçant sous de l'air à la pression atmosphérique dans un réacteur clos hermétiquement à 25°C, en chassant l'air du réacteur jusqu'à ce qu'une pression absolue de 25 kPa soit atteinte, et en injectant un mélange gazeux comprenant 20% de F₂ et 20 80% de N₂ en volume dans le réacteur jusqu'à ce qu'une pression absolue de 30 kPa soit atteinte. Ces conditions dans le réacteur ont été maintenues pendant 20 secondes pour les bouteilles en poly(téréphtalate d'éthylène) et pendant 20 secondes pour les bouteilles en polypropylène, puis le réacteur a été mis sous vide et balayé avec de l'air à la pression atmosphérique avant d'ouvrir le réacteur et d'enlever les bouteilles.

Les bouteilles ont été revêtues par pulvérisation sur leur surface extérieure en utilisant une unité de 30 pulvérisation par air Nordson avec les compositions indiquées respectivement sur les tableaux 1 et 2 présentés ci-dessous. La pression d'air du pavillon a été réglée à 210 kPa, la pression de l'air d'atomisation a été réglée à 280 kPa, la pression d'air du déclencheur a été réglée à 35 420 kPa et la pression du fluide a été réglée à 210 kPa.

Deux revêtements ont été appliqués ; pour le premier revêtement, les bouteilles ont été soumises à une rotation sur un arbre rotatif à 300 tr/min et ont été soumises à une pulvérisation pendant une période de 2 secondes. Le sens de rotation a été ensuite inversé et les bouteilles ont été soumises à la pulvérisation pendant une période de temps supplémentaire de 2 secondes à 300 tr/min.

On a laissé les bouteilles sécher à l'air pendant 120 minutes, puis on les a séchées pendant une période de temps supplémentaire de 2 heures à 55°C dans un four.

Puis les bouteilles ont été revêtues par immersion dans une solution acrylique-uréthane de recouvrement en utilisant les compositions indiquées sur le tableau 3 présenté ci-dessous et ont été séchées dans un four à 55°C pendant deux heures. Les bouteilles ont été enlevées et les vitesses de transmission d'oxygène ont été déterminées en utilisant une unité de mesure de perméabilité à l'oxygène Mocon Oxtran.

Tableau 1 - Bouteilles en PET

Composition	Quantité	Epaisseur de revêtement	Vitesse moyenne de transmission d'oxygène	Nombre d'échantillons
	%	µm	cm ³ /bouteille/jour	
Aucun-témoin	-	-	0,0502	2
Eau	90	10-20	0,0028	3
Poly(alcool vinylique) ¹	7			
Copolymère méthylvinyléther- acide maléique ²	3			

1. Celvol 107 : poly(acétate de vinyle) hydrolysé à 98,5% ; disponible auprès de Celanese Chemicals, 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas, USA.

2. Gantrez S97 : disponible auprès de International

Specialty Products, 1361 Alps Road, Wayne, New Jersey, USA.

Tableau 2 - Bouteilles en PP

Composition	Quantité	Epaisseur de revêtement	Vitesse moyenne de transmission d'oxygène	Nombre d'échantillons
	%	µm	cm ³ /bouteille/jour	
Aucun-témoin	-	-	0,3690	2
Eau	90	10-20	0,0400	2
Poly(alcool vinylique) ¹	7			
Copolymère méthylvinyléther- acide maléique ²	3			

3. Celvol 107 : poly(acétate de vinyle) hydrolysé à
5 98,5% ; disponible auprès de Celanese Chemicals, 1601 West
LBJ Freeway, Dallas, Texas, USA.

4. Gantrez S97 : disponible auprès de International
Specialty Products, 1361 Alps Road, Wayne, New Jersey, USA.

10 En ce qui concerne les compositions des tableaux 1
et 2, il a été constaté que les deux entités polymères
polaires, consistant en poly(alcool vinylique) et
copolymère méthylvinyléther/acide maléique, forment un
complexe interpolymère comprenant un réseau physique
d'interpénétration.

15

Tableau 3

Ingrédient	Quantité
	Rapports pondéraux
Résine d'uréthane ¹	1
Aditif élastique ²	0,1
Diluant ³	0,5
Durcisseur ⁴	0,5

1. Permacron MS Vario Clearcoat 8000 disponible auprès
de : Spies Hecker GmbH, Fritz-Hecker-Strasse 47-107,
Cologne, Allemagne

2. Permasolid Elastic Additiv 9050 disponible auprès de :
Spies Hecker GmbH, Fritz-Hecker-Strasse 47-107, Cologne,
Allemagne

3. Permacron Reducer 3363 disponible auprès de : Spies
5 Hecker GmbH, Fritz-Hecker-Strasse 47-107, Cologne,
Allemagne

4. Permacron MS Hardener Plus 3040 medium disponible
auprès de : Spies Hecker GmbH, Fritz-Hecker-Strasse 47-107,
Cologne, Allemagne

10 Il va de soi que la présente invention n'a été décrite
qu'à titre d'explication, mais nullement limitative, et que
de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans
sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Matériau d'emballage, caractérisé en ce qu'il comprend :

un constituant polymère de base ; et

5 un constituant servant de barrière qui revêt et tapisse une surface du constituant de base ;

le constituant servant de barrière inhibant la migration de gaz, de vapeurs et de liquides à travers le constituant de base, et le constituant servant de barrière
10 étant caractérisé en ce que

il comprend une couche polymère qui revêt et tapisse la surface du constituant de base, la couche polymère comprenant au moins deux entités polymères différentes qui sont polaires et qui sont hydrosolubles, les entités
15 différentes ayant des compositions chimiques différentes et étant complémentaires par leur liaison physique les unes aux autres par complexation interpolymère pour former un réseau physique d'interpénétration qui fournit le constituant servant de barrière.

20 2. Matériau d'emballage suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un emballage ou récipient.

3. Matériau d'emballage suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'emballage ou le récipient est
25 choisi dans le groupe consistant en des capsules, des plaquettes thermoformées, des sachets, des enveloppes, des bidons, des bouteilles et des pots.

4. Matériau d'emballage suivant la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce qu'il possède une
30 surface intérieure qui est revêtue et tapissée par le constituant servant de barrière.

5. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 2 à 4 incluse, caractérisé en ce qu'il possède une surface extérieure qui est revêtue et tapissée
35 par le constituant servant de barrière.

6. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 incluse, caractérisé en ce que le constituant servant de barrière adhère au constituant de base physiquement par liaison électrostatique.

5 7. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 incluse, caractérisé en ce que le constituant servant de barrière adhère au constituant de base chimiquement par liaison covalente.

10 8. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7 incluse, caractérisé en ce que chaque constituant servant de barrière possède une surface éloignée du constituant de base et portant un revêtement protecteur sur celle-ci, sur la face opposée du constituant servant de barrière par rapport au constituant de base.

15 9. Matériau d'emballage suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la matière du revêtement protecteur est une matière choisie dans le groupe consistant en des polymères thermodurcissables, des polymères durcissables sous l'action de rayonnements ultraviolets et des polymères thermoplastiques.

20 10. Matériau d'emballage suivant la revendication 9, caractérisé en ce que la matière de revêtement protecteur est choisie dans le groupe consistant en la matière polymère du constituant de base, des polyuréthannes, des acrylates d'uréthane, des poly(chlorures de vinylidène), des polyacrylates, des polyépoxydes, des polydiméthylsiloxanes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

30 11. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10 incluse, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'une bouteille destinée à être utilisée dans la mise en bouteille de boissons carbonatées ou d'autres boissons, avec un constituant unique servant de barrière qui est situé sur la surface extérieure de la bouteille, le constituant de base comprenant une matière plastique polymère choisie dans le groupe consistant en des poly(téréphtalates d'éthylène), des poly(téréphtalates

35

d'éthylène/glycols), des polycarbonates, des polystyrènes, des polyamides, des poly(téréphtalates de butylène), des poly(naphtalates d'éthylène), des polyacrylonitriles, des polyméthylpentènes, des poly(chlorures de vinyle), des
5 polyéthylènes, des polypropylènes, des polybutylènes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

12. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11 incluse, caractérisé en ce que les entités complémentaires du constituant servant de barrière
10 sont choisies dans le groupe consistant en des poly(alcools vinyliques), des polyvinylamines, des polyvinylimines, des poly(acétates de vinyle), des polyglycols, des poly(acides acryliques), des poly(acides alkylacryliques), des polyacrylamides, des polyalkylacrylamides, des polyvinyl-
15 pyrrolidones, des polylactides, des polyanhydrides, des polyamides, des celluloses, des pectines, des protéines, des gommes, des hydroxyméthylcelluloses, des carboxyméthylcelluloses, des hydroxéthylamidons, des carboxyméthylamidons, des acétates de cellulose, des
20 acétobutyrate de cellulose, des acétopropionates de cellulose et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

13. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11 incluse, caractérisé en ce que les
25 entités complémentaires du constituant servant de barrière sont choisies dans le groupe consistant en des poly(alcools vinyliques) et des copolymères polyméthylvinyléther/acide maléique.

14. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13 incluse, caractérisé en ce que les
30 entités complémentaires du constituant servant de barrière ont chacune une masse moléculaire comprise dans l'intervalle de 4 000 à 100 000 g/mole, la proportion dominante de leurs molécules ayant des masses moléculaires
35 comprises dans cet intervalle.

15. Matériau d'emballage suivant la revendication 14,

caractérisé en ce que l'intervalle de masses moléculaires va de 28 000 à 76 000 g/mole.

16. Matériau d'emballage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15 incluse, caractérisé en ce que la surface du constituant de base, lorsqu'elle est revêtue et tapissée par le constituant servant de barrière, est activée par une technique choisie dans le groupe consistant en l'oxyfluoruration, le traitement à la flamme, le traitement par plasma et des associations de deux ou plus de deux quelconques de ces traitements.

17. Procédé pour la production d'un matériau d'emballage qui comprend un constituant polymère de base et un constituant servant de barrière qui revêt et tapisse une surface du constituant de base, le constituant servant de barrière inhibant la migration de gaz, de vapeurs et de liquides à travers le constituant de base,

procédé caractérisé en ce que

il comprend l'étape de revêtement d'au moins une surface du constituant de base avec un constituant servant de barrière, sous forme d'une couche polymère qui comprend au moins deux entités polymères complémentaires qui sont polaires et hydrosolubles, et qui ont des compositions chimiques différentes, la couche tapissant le constituant de base et l'étape de revêtement provoquant l'interaction mutuelle physique des entités complémentaires par complexation interpolymère pour former un réseau physique d'interpénétration qui fournit le constituant servant de barrière.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de façonnage du constituant de base en un emballage ou récipient.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape de revêtement s'effectue après l'étape de façonnage du constituant de base en un emballage ou récipient.

20. Procédé suivant la revendication 18 ou la

revendication 19, caractérisé en ce que l'étape de revêtement s'effectue sur une surface intérieure de l'emballage ou du récipient.

21. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 20 incluse, caractérisé en ce que le revêtement s'effectue sur une surface extérieure du récipient.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 21 incluse, caractérisé en ce que l'étape de revêtement comprend l'adhérence physique du constituant servant de barrière au constituant de base par liaison électrostatique.

23. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 22 incluse, caractérisé en ce que l'étape de revêtement comprend l'adhérence chimique du constituant servant de barrière au constituant de base par liaison covalente.

24. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 23 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape, après le revêtement du constituant de base avec chaque constituant servant de barrière, de formation de revêtement protecteur sur la face opposée de chaque constituant servant de barrière par rapport au constituant de base, éloignée du constituant de base.

25. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 24 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à choisir la matière du revêtement protecteur dans le groupe consistant en des polymères thermodurcissables, des polymères durcissables sous l'action de rayonnements ultraviolets et des polymères thermoplastiques.

26. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 25 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à choisir la matière du revêtement protecteur dans le groupe consistant en la matière polymère du constituant de base, des

polyuréthannes, des acrylates d'uréthane, des poly(chlorures de vinylidène), des polyacrylates, des polyépoxydes, des polydiméthylsiloxanes et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

5 27. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 26 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à choisir le constituant de base parmi les matières du groupe consistant en des
10 poly(téréphtalates d'éthylène), des poly(téréphtalates d'éthylène/glycols), des polycarbonates, des polystyrènes, des polyamides, des poly(téréphtalates de butylène), des poly(naphtalates d'éthylène), des polyacrylonitriles, des polyméthylpentènes, des poly(chlorures de vinyle), des polyéthylènes, des polypropylènes, des polybutylènes et
15 copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

28. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 27 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à choisir chacune des entités complémentaires du constituant servant de barrière dans le
20 groupe consistant en des poly(alcools vinyliques), des polyvinylamines, des polyvinylimines, des poly(acétates de vinyle), des polyglycols, des poly(acides acryliques), des poly(acides alkylacryliques), des polyacrylamides, des polyalkylacrylamides, des polyvinylpyrrolidones, des poly-
25 lactides, des polyanhydrides, des polyamides, des celluloses, des pectines, des protéines, des gommes, des hydroxyméthylcelluloses, des carboxyméthylcelluloses, des hydroxyéthylamidons, des carboxyméthylamidons, des acétates de cellulose, des acétobutyrate de cellulose, des
30 acétopropionates de cellulose et des copolymères de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci.

29. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 27 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à choisir chacune des entités
35 complémentaires du constituant servant de barrière dans le groupe consistant en des poly(alcools vinyliques) et des

copolymères polyméthylvinyléther/acide maléique.

30. Procédé suivant la revendication 28 ou 29, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à choisir chacune des entités complémentaires du constituant servant de barrière de manière à avoir une masse moléculaire comprise dans l'intervalle de 4 000 à 100 000 g/mole, la proportion dominante de leurs molécules ayant des masses moléculaires comprises dans cet intervalle.

31. Procédé suivant la revendication 30, caractérisé en ce que l'intervalle de masses moléculaires va de 28 000 à 76 000 g/mole.

32. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 31 incluse, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape, avant le revêtement du constituant de base avec le constituant servant de barrière, d'activation de la surface du constituant de base.

33. Procédé suivant la revendication 32, caractérisé en ce que l'étape d'activation de la surface du constituant de base comprend l'activation physique de ladite surface en la soumettant à une technique d'activation choisie entre la formation de rugosités ou l'abrasion, un traitement avec des rayonnements ultraviolets, un traitement avec des rayons gamma, un traitement à la flamme, un traitement par plasma et des associations de deux ou plus de deux de ces traitements.

34. Procédé suivant la revendication 32 ou la revendication 33, caractérisé en ce que l'étape d'activation de la surface du constituant de base comprend l'activation chimique de ladite surface en la soumettant à une technique d'activation choisie entre l'attaque chimique, le traitement par l'ozone, le traitement avec du fluor, le traitement avec du chlore, un traitement d'oxydation et des associations de deux ou plus de deux quelconques de ces traitements.

35. Procédé suivant la revendication 34, caractérisé en ce que l'étape d'activation est choisie entre l'étape

d'oxydation au moyen d'un agent oxydant puissant choisi entre le peroxydisulfate de potassium, l'azo-isobutylnitrile et le permanganate de potassium, l'étape de fluoration, l'étape d'oxyfluoruration et des associations de deux ou plus de deux quelconques de ces étapes.

36. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 à 32 incluse, caractérisé en ce que le revêtement de la surface du constituant de base avec le constituant servant de barrière est effectué en formant un mélange qui est une solution des entités complémentaires du constituant servant de barrière dans un solvant, en revêtant le constituant de base avec la solution et en éliminant le solvant du revêtement pour sécher le revêtement.