

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 777 501**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : **98 04689**

⑤① Int Cl⁶ : B 32 B 27/32, B 65 D 65/26, 65/40, 71/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.04.98.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.10.99 Bulletin 99/42.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOCIETE CONDITIONNEMENT ET
INDUSTRIE SA CEISA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : GRANGETTE MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

⑤④ FILM DE POLYETHYLENE THERMORETRACTABLE DE HAUTE CLARTE ET A OUVERTURE FACILE POUR
L'EMBALLAGE DE GROUPEMENTS DE PRODUITS.

⑤⑦ Le film selon l'invention comprend une couche centra-
le représentant au moins 30% de l'épaisseur totale du film
et constituée d'un mélange comprenant au moins 50% en
poids de polyéthylène radicalaire et de matière plastique io-
nomérique, le complément étant du polyéthylène linéaire
classique, prise en sandwich entre deux couches externes
constituées d'un mélange comprenant plus de 50% en
poids de polyéthylène linéaire, le complément étant du po-
lyéthylène radicalaire.

Application: à l'emballage de groupements de produits.

FR 2 777 501 - A1



Film de polyéthylène thermorétractable de haute clarté et à ouverture facile pour l'emballage de groupements de produits.

La présente invention concerne de manière générale les films de polyéthylène, thermorétractables, pour l'emballage de groupements de produits tels que des bouteilles, par exemple d'eaux minérales ou de jus de fruit, des boîtes métalliques, par exemple des boîtes de bière ou d'autres
5 boissons, des briques, par exemple de lait ou d'autres boissons, et plus particulièrement des films de polyéthylène, thermorétractables, de haute clarté et à ouverture facile.

Les films d'emballage en polyéthylène, thermorétractables, sont classiquement réalisés par monoextrusion ou coextrusion au moyen d'une
10 machine d'extrusion-soufflage. Le film de polyéthylène est extrudé dans une filière annulaire et est gonflé pour former une bulle de polyéthylène qui est ensuite remise à plat pour être enroulée.

Le film ainsi obtenu est ensuite utilisé pour emballer des groupements de produits. Le film est alors disposé autour du groupement
15 de produits à emballer et l'ensemble est ensuite placé dans un four à une température appropriée pour que le film se rétracte autour des produits du groupement pour le serrer et lui donner de la cohésion.

Pour l'emballage, il existe actuellement trois types de film de polyéthylène, thermorétractable.

20 Le premier type de film ou film standard est constitué d'une ou plusieurs couches de polyéthylène polymérisé par voie radicalaire (polyéthylène radicalaire) mono ou coextrudées.

Les films standards présentent l'inconvénient d'être faiblement transparents et difficiles à ouvrir.

25 Pour pallier à cet inconvénient, on a réalisé des films de

polyéthylène, thermorétractables, dits "haute clarté" obtenus par coextrusion. Ces films de polyéthylène "haute clarté" sont des films composites à trois couches, comprenant une couche centrale constituée majoritairement de polyéthylène radicalaire prise en sandwich entre deux couches de polyéthylènes spéciaux très brillants comprenant majoritairement, soit des polyéthylènes linéaires obtenus par synthèse classique (polyéthylènes linéaires classiques), soit des polyéthylènes linéaires obtenus par synthèse métallocène (polyéthylènes linéaires métallocènes).

En général, les couches externes brillantes des films "haute clarté" comprennent de 80 à 90% en poids, par rapport au poids des polymères, de polyéthylène linéaire classique ou métallocène et la couche centrale comprend plus de 50% en poids, par rapport au poids total des polymères, de polyéthylène radicalaire standard.

Les épaisseurs des différentes couches sont généralement les suivantes :

En général, la couche centrale représente 50% ou plus de l'épaisseur totale du film.

Si ces films "haute clarté" présentent une transparence et une brillance élevées, ils restent toutefois difficiles à ouvrir.

On a par ailleurs réalisé des films de polyéthylène, thermorétractables, pour l'emballage, dits à "ouverture facile", par mono ou coextrusion. Ces films présentent dans leur longueur ou leur largeur ou dans les deux sens à la fois, une résistance à la déchirure amorcée (Elmendorf), faible ou affaiblie par rapport aux films standard et "haute clarté".

Ces films se caractérisent par la présence dans la composition d'une ou plusieurs couches d'une matière plastique ionomérique, en particulier de matières plastiques ionomériques dérivées de copolymères d'éthylène.

De telles matières plastiques ionomériques sont commercialisées sous les marques et désignations SURLYN[®] par la Société DU PONT DE NEMOURS, IOTEC[®] par EXXON CHEMICALS et INNOVEX[®] par la Société BP CHEMICALS.

Dans le cas des films coextrudés à trois couches, les films

existants présentent les configurations suivantes :

Une des couches externes est constituée d'un mélange de matières plastiques ionomériques et de polyéthylènes ou la couche centrale et une couche externe sont constituées d'un mélange de matières plastiques ionomériques et de polyéthylènes, les couches restantes étant constituées uniquement de polyéthylènes.

La couche centrale est constituée par une matière plastique ionomérique pure et les couches externes sont constituées de polyéthylènes ou la couche centrale est constituée de polyéthylènes et les deux couches externes sont constituées de matière plastique ionomérique pure.

Ces films à ouverture facile présentent l'inconvénient de manquer de clarté.

La présente invention a donc pour objet un film en polyéthylène, thermorétractable, pour l'emballage de groupements de produits, qui sont à la fois de haute clarté et d'ouverture facile.

Un film est dit "haute clarté" lorsque sa brillance mesurée selon la norme DIN 67530 est supérieure à 90% avec un angle de 20° et lorsque son trouble mesuré selon la norme ASTM D 1003 est inférieur à 2%.

Un film est dit à ouverture facile lorsque la résistance à la déchirure amorcée dans le sens transversal selon la norme NF G 03011 est inférieure à 120 cN. De plus, la propagation de cette déchirure dans le sens transversal doit être régulière et relativement rectiligne.

Selon l'invention, le film thermorétractable comprend une couche centrale prise en sandwich entre deux couches externes et est caractérisé par le fait que :

- la couche centrale est constituée d'un mélange de polyéthylène radicalaire, de polyéthylène linéaire classique et au moins une matière plastique ionomérique, le polyéthylène radicalaire et la matière plastique ionomérique représentent 50% en poids ou plus dudit mélange et ladite couche centrale représente au moins 30% de l'épaisseur totale du film; et

- les couches externes, identiques ou différentes, sont constituées d'un mélange de polyéthylène radicalaire et de polyéthylène linéaire classique et/ou métallocène, le polyéthylène linéaire classique et/ou métallocène représentant plus de 50% en poids du mélange.

Dans la couche centrale, le ou les polyéthylènes radicalaires représentent généralement de 20 à 80%, de préférence 30 à 70%, et mieux 40 à 60% en poids du mélange.

5 Les polyéthylènes radicalaires sont des produits bien connus et disponibles dans le commerce. Ces polyéthylènes radicalaires ont une densité généralement comprise entre 0,918 et 0,930.

La ou les matières plastiques ionomériques représentent en général 10 à 70%, de préférence 10 à 50%, et mieux 20 à 30% en poids du mélange.

10 Les matières plastiques ionomériques recommandées dans la présente invention sont celles dérivées de copolymères d'éthylène, par exemple les copolymères d'éthylène et d'acide méthacrylique sous forme de sel partiel de sodium ou de zinc.

15 De telles matières plastiques ionomériques sont disponibles dans le commerce, par exemple sous les marques et désignations : SURLYN[®] (SURLYN[®] DH1, SURLYN[®] SEP 870) par la Société DU PONT DE NEMOURS, IOTEK[®] par la Société EXXON et INNOVEX[®] (EXP 5059) par la Société BP CHEMICALS.

20 Dans la couche centrale, la teneur en polyéthylène radicalaire et en matière plastique ionomérique doit être au moins égale à 50% en poids du mélange de polymères pour obtenir une rétraction thermique suffisante du film.

25 De préférence, la teneur en polyéthylène radicalaire et matière plastique ionomérique sera comprise entre 50 et 90%, et mieux 60 à 80% en poids du mélange de polymères.

De même, pour obtenir une rétraction suffisante du film, la couche centrale a une épaisseur au moins égale à 30%, de préférence 50 à 80%, et mieux de l'ordre de 60% de l'épaisseur totale du film.

30 Les films de polyéthylène ont généralement une épaisseur totale comprise entre 25 et 80 μm .

Les couches externes peuvent être de composition identique ou différente, mais sont généralement de composition identique.

35 Comme indiqué précédemment, ces couches externes se composent d'un mélange de polyéthylènes comprenant plus de 50% en poids, par rapport au mélange, de polyéthylène linéaire classique et/ou

métallocène. En général, le mélange comprend plus de 50% à 90%, mieux de l'ordre de 80% en poids de polyéthylène linéaire. Le reste du mélange est constitué de polyéthylène radicalaire.

5 Les polyéthylènes linéaires classiques et métallocènes sont des produits connus et disponibles dans le commerce. Les polyéthylènes linéaires classiques ont une densité généralement comprise entre 0,915 et 0,930 et les polyéthylènes linéaires métallocènes une densité de 0,918 à 0,927, de préférence 0,918 à 0,920.

10 Les mélanges des différentes couches peuvent également contenir tous adjuvants classiquement utilisés dans les préparations usuelles tels que par exemple des auxiliaires de traitement comme des élastomères fluorés (en proportion de 100 ppm ou plus, généralement 500 ppm), des agents antistatiques et de glissement.

15 Les auxiliaires de traitement sont des ingrédients bien connus dans la technologie des polyéthylènes et ont pour but de faciliter l'extrusion des polyéthylènes linéaires et d'éviter le phénomène de peau d'orange en lissant la surface du film.

20 Les agents de glissement sont également des ingrédients classiques qui ont pour but d'abaisser le coefficient de friction du film. Parmi ces agents de glissement, on peut citer les érucamides.

Parmi les agents antistatiques, on peut citer les amines éthoxylées.

EXEMPLE

25 On réalise par coextrusion un film de polyéthylène, thermorétractable, à trois couches dont les compositions et épaisseurs sont indiquées ci-après :

	Composition % en poids	
	Couche centrale	Couches externes
30 PE linéaire 1201 XV (EXXON)	20	80
PE radicalaire 3020 F (PCD)	-	20
PE radicalaire FC 40 (POLIMERI)	60	-
35 Matière plastique ionomérique SURLYN® (DU PONT DE NEMOURS)	20	-

Les rapports des épaisseurs des couches externes et de la couche centrale sont 20%/60%/20%.

Le film a une épaisseur totale de 60 μm .

5 On a mesuré la brillance et le trouble conformément aux normes DIN et ASTM mentionnées précédemment.

Les résultats sont donnés ci-dessous.

Brillance : 20° - 95-110%

Trouble : < 2% (illuminant D 65)

10

On a mesuré la résistance à la déchirure amorcée du film.

Le résultat est donné ci-après :

Résistance à la déchirure amorcée :

15

(NF G 03011) 110 cN

Les résultats montrent qu'on obtient un film de "haute clarté" à ouverture facile.

REVENDICATIONS

1. Film de polyéthylène, thermorétractable, comprenant une couche centrale en sandwich entre deux couches externes, caractérisé en ce que :

- 5 - la couche centrale est constituée d'un mélange de polyéthylène radicalaire, de polyéthylène linéaire classique et d'au moins une matière plastique ionomérique, le polyéthylène radicalaire et la matière plastique ionomérique représentant au moins 50% en poids du mélange et ladite couche centrale représentant au moins 30% de l'épaisseur totale du film; et
- 10 - les couches externes, identiques ou différentes, sont constituées d'un mélange de polyéthylène radicalaire et de polyéthylène linéaire classique et/ou métallocène, le polyéthylène linéaire classique représentant plus de 50% en poids du mélange.

2. Film selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la couche centrale la matière plastique ionomérique représente de 10 à 70%,
15 de préférence 10 à 50%, et mieux 20 à 30% en poids du mélange.

3. Film selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière plastique ionomérique est choisie parmi les dérivés ionomériques des copolymères d'éthylène.

4. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la couche centrale le polyéthylène radicalaire représente 20 à 80%, de préférence 30 à 70%, et mieux 40 à 60% en poids
20 du mélange.

5. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans la couche centrale le mélange comprend 50 à 90%, de préférence 60 à 80% de polyéthylène radicalaire et de matière
25 plastique ionomérique.

6. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la couche centrale a une épaisseur de 50 à 80%, de préférence de l'ordre de 60% de l'épaisseur totale du film.

30 7. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les couches externes comprennent de 50 à 90%, de préférence de l'ordre de 80% en poids par rapport au poids du mélange, de polyéthylène linéaire.

8. Groupement de produits emballés au moyen d'un film thermorétracté, caractérisé en ce que le film est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 555495
FR 9804689

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	WO 98 21276 A (DEGROOT JACQUELYN A ;PATEL RAJEN M (US); DOW CHEMICAL CO (US)) 22 mai 1998 * page 1, ligne 24 - page 2, ligne 18; revendications 1,4,8,14-16 * * page 24, ligne 8-28 - page 27, ligne 6-21-24 * * page 30, ligne 29 - page 31, ligne 12 * * page 38, ligne 12 - page 39, ligne 25 * * page 40, ligne 3 * ---	1,8
Y	US 4 532 189 A (MUELLER WALTER B) 30 juillet 1985 * revendications 10E,10G,11-14 * ---	1
Y	US 4 856 656 A (SUGIMOTO KEIJI ET AL) 15 août 1989 * revendications 1,11 * ---	1
Y	US 4 820 557 A (WARREN THOMAS C) 11 avril 1989 * colonne 8, ligne 33 - colonne 9, ligne 7; revendications 3,14 * ---	1
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8322 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 83-52547K XP002089166 & JP 58 067450 A (KOHJIN CO LTD) , 22 avril 1983 * abrégé * --- -/--	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B32B C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 janvier 1999		Derz, T
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 555495
FR 9804689

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 85-015755 XP002089167 & JP 59 212261 A (SUMITOMO BAKELITE CO) , 1 décembre 1984 * abrégé *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 janvier 1999		Derz, T
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C.13)