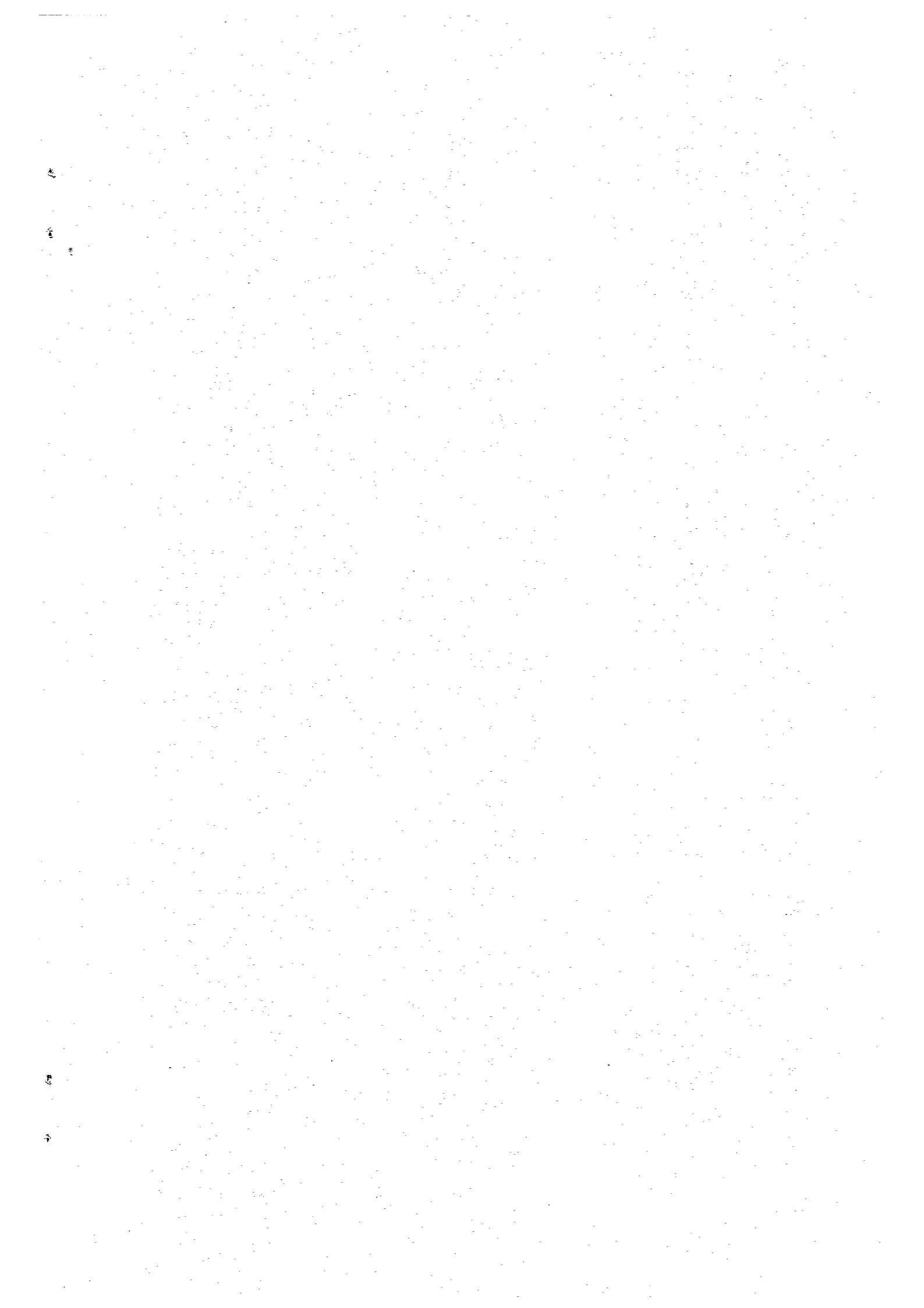




DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : B05D 81/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 89/ 00892 (43) Date de publication internationale: 9 février 1989 (09.02.89)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR88/00368 (22) Date de dépôt international: 13 juillet 1988 (13.07.88) (31) Numéro de la demande prioritaire: 87/10852 (32) Date de priorité: 28 juillet 1987 (28.07.87) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-NE-POULENC FILMS [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement) : DE LEIRIS, Jean-Pierre [FR/FR]; 1, rue du Général-de-Larminat, F-94000 Créteil (FR). (74) Mandataire: RIOUFRAYS, Roger; Rhône-Poulenc Interservices, Service Brevets Chimie, Centre de Recherches de Saint-Fons, B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avec revendications modifiées.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRESERVING PRODUCTS GIVING RISE TO GASEOUS EXCHANGE WITH THEIR ENVIRONMENT AND PACKAGE USED FOR THIS PURPOSE (54) Titre: PROCÉDE DE CONSERVATION DE PRODUITS DONNANT LIEU A DES ECHANGES GAZEUX AVEC LE MILIEU AMBIANT ET EMBALLAGE UTILISE A CET EFFET (57) Abstract A package for preserving foodstuffs giving rise to gaseous exchange with their environment consists of a material impermeable to gases provided with one or more windows made of a micropore membrane. Said package is suitable for preserving vegetables and fruit and for preserving and/or maturing cheese. (57) Abrégé Emballage destiné à la conservation de denrées alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant constitué par un matériau imperméable aux gaz comportant une ou plusieurs fenêtres en membrane microporeuse. Cet emballage convient à la conservation de légumes, de fruits ou à la conservation et/ou à l'affinage du fromage.		



PROCEDE DE CONSERVATION DE PRODUITS DONNANT LIEU A DES ECHANGES GAZEUX
AVEC LE MILIEU AMBIANT ET EMBALLAGE UTILISE A CET EFFET.

La présente invention a pour objet un procédé de conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant au cours de leur stockage et un emballage permettant de réaliser cette conservation.

On sait que de nombreux produits alimentaires tels que les légumes verts et les fruits donnent lieu, après leur récolte et pendant la période de stockage qui s'étend jusqu'à leur consommation, à des échanges gazeux qui se manifestent par une consommation d'oxygène et par une production de gaz carbonique et de vapeur d'eau notamment. D'autres produits tels que les fromages donnent également lieu à de tels échanges gazeux avec le milieu ambiant.

La bonne conservation des produits alimentaires sujets à de tels échanges gazeux au cours de leur stockage implique que ces échanges soient assurés et dans certains cas contrôlés. Il convient en effet dans tous les cas d'assurer la respiration de ces produits en permettant l'afflux d'oxygène et l'élimination du gaz carbonique et de la vapeur d'eau produits. Dans certains cas il est cependant opportun de contrôler ce phénomène pour assurer une longue conservation du produit, par exemple pour éviter le murissement trop rapide des fruits ramassés verts au cours du stockage et/ou de la distribution (par exemple tomates, pommes, poires, bananes), pour freiner l'affinage du fromage ou le vieillissement des légumes verts ou de fruits tels que les fraises ou les cerises. En pareil cas on cherche à limiter l'afflux d'oxygène et à enrichir l'atmosphère ambiante en gaz carbonique. La composition de cette atmosphère dépend du métabolisme de chaque produit.

Les impératifs de la distribution des produits alimentaires, depuis la production jusqu'au stade de la consommation, impliquent qu'ils soient conditionnés dans des emballages leur assurant une excellente conservation c'est-à-dire leur permettant de conserver jusqu'au stade de la consommation un bel aspect et de bonnes propriétés organoleptiques (goût, odeur). A cet effet on a proposé d'utiliser des emballages autorisant

les échanges gazeux avec le milieu ambiant avec ou sans contrôle de l'atmosphère dans l'emballage. On a ainsi proposé d'emballer des fruits ou des légumes dans des sacs en films perméables aux gaz (cf par exemple brevets américains n° 3.795.749 ; 3.450.543 ; 3.804.961). De tels emballages conviennent bien pour le stockage ou le transport de grosses quantités de fruits ou légumes ; ils se prêtent par contre assez mal à la distribution en vue de la consommation.

Dans le brevet français n° 1 567 996, on a proposé un emballage pour fruits et légumes constitué par un matériau pratiquement imperméable aux gaz comportant une ou plusieurs fenêtres réalisées à l'aide d'une membrane semi-perméable aux gaz en caoutchouc silicone permettant, en jouant sur la surface de ladite fenêtre, de moduler les échanges gazeux en fonction de la nature et de la quantité des produits alimentaires emballés. En dépit de son intérêt un tel emballage présente un inconvénient lié à la nature même de la membrane. Cette dernière en effet consiste en un film élastomère silicone non poreux à travers lequel les échanges gazeux se produisent selon un mécanisme de diffusion-solution. On sait que ce type de membrane présente une bonne sélectivité mais de faibles débits gazeux. Ces débits ne peuvent être augmentés qu'en diminuant l'épaisseur de la membrane. Pour des raisons pratiques évidentes (manipulation des films, résistance mécanique) il n'est pas possible d'augmenter les débits de ces membranes autant qu'il serait souhaitable. Par ailleurs la sélectivité de ce type de membrane se prête mal à la fabrication d'emballages qui ne modifient pas le régime des échanges gazeux et par conséquent la composition de l'atmosphère entourant les produits emballés.

L'industrie de la distribution des produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant est donc toujours à la recherche d'emballages permettant à la fois de répondre aux exigences de conservation des produits dans les meilleures conditions et aux impératifs de présentation, de manipulation et de stockage des produits emballés.

Un premier objectif de l'invention réside dans un procédé d'emballage de produits donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant permettant d'assurer une bonne conservation desdits produits en assurant des échanges gazeux soit de manière contrôlée soit sans les modifier.

Un deuxième objectif que se propose de réaliser la présente invention réside dans un procédé d'emballage permettant de répondre aux impératifs de présentation des produits alimentaires, de manipulation et de stockage par l'utilisation d'emballages étanches par eux-mêmes connus et utilisés dans le domaine de la distribution.

Plus spécifiquement un premier objet de l'invention réside dans un procédé de conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant caractérisé en ce que lesdits produits sont introduits dans un récipient réalisé en un matériau pratiquement imperméable aux gaz comportant au moins une fenêtre constituée par une membrane microporeuse.

Un deuxième objet de l'invention réside dans un emballage pour la conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux comportant des parois pratiquement étanches aux gaz et au moins une fenêtre assurant les échanges gazeux avec le milieu ambiant caractérisé en ce que ladite fenêtre est réalisée avec une membrane microporeuse.

Par membrane microporeuse on désigne, au sens de la présente invention, des films en matériaux polymère de nature variée présentant des pores de diamètre inférieur ou égal à $20\ \mu\text{m}$ et plus particulièrement de diamètre compris entre $0,005$ et $20\ \mu\text{m}$. Ces membranes peuvent présenter une structure symétrique ou asymétrique (membrane isotrope ou anisotrope). Les membranes isotropes présentent une dimension de pores homogène dans leur épaisseur à la différence des membranes anisotropes qui se caractérisent par la présence d'une couche mince non poreuse (couche dense) ou à très fine porosité (pores inférieurs à $0,1\ \mu\text{m}$) et d'une couche à plus forte porosité. Le choix entre membrane isotrope et membrane anisotrope dépend de la nature du produit à conserver. Ainsi lorsqu'on désire contrôler l'atmosphère à l'intérieur de l'emballage, par exemple en freinant l'entrée d'oxygène tout en assurant l'élimination du gaz carbonique et de la vapeur d'eau produits, il est préférable d'avoir recours à des membranes anisotropes qui présentent une plus grande sélectivité dans les échanges gazeux. Inversement lorsqu'on ne désire pas contrôler la composition de l'atmosphère régnant dans l'emballage on peut faire appel à des membranes symétriques assurant simplement l'entrée d'oxygène et le départ du gaz carbonique et de la vapeur d'eau produits. Dans tous les cas l'épaisseur

de la membrane et la dimension des pores sont choisis en fonction de différents facteurs tels que notamment la nature et la quantité du produit présent dans l'emballage; il est bien connu en effet que le volume des échanges gazeux varie d'un produit à l'autre.

La surface de membrane de structure, d'épaisseur et de porosité données présente sur l'emballage dépend essentiellement du volume des échanges gazeux à assurer et, par conséquent, de la nature et de la quantité du produit présent dans l'emballage. Cette surface peut être répartie en une ou plusieurs fenêtre(s) disposée(s) sur une ou plusieurs parois du récipient.

L'épaisseur de la membrane peut varier dans de larges limites et dépend dans une large mesure de la nature du matériau constituant la membrane et de la structure de cette dernière. En général cette épaisseur est comprise entre 10 et 1 000 μm et de préférence entre 20 et 500 μm .

Les membranes peuvent être utilisées seules ou en association avec un matériau destiné à renforcer leurs propriétés mécaniques et/ou à en faciliter la manipulation. Cette armature peut être constituée par des matériaux macroporeux : papier, tissu, filet, tricot ou assemblages non tissés, en fibres naturelles ou synthétiques.

L'armature peut également jouer le rôle de matériau de jonction entre la membrane et le matériau constituant la paroi de l'emballage à laquelle elle doit être fixée de façon étanche. Dans ce cas la nature du matériau la constituant est choisie en fonction de la nature de la paroi de l'emballage. A titre d'exemple non limitatif lorsque l'emballage est réalisé à l'aide d'un polyester tel que le polytéréphtalate d'éthylèneglycol il est préférable que l'armature de la membrane consiste en un tissu ou un non tissé à base de fibres de polyester, par exemple un polyester thermoscellable tel que les copolyesters acide téréphtalique/ acide isophtalique/éthylèneglycol. L'épaisseur de l'armature n'est pas critique ; elle est choisie pour conférer à la membrane une tenue mécanique suffisante et/ou en faciliter la manipulation.

La nature du matériau constituant la membrane microporeuse n'est pas critique pour autant qu'il se révèle exempt de toxicité du point de vue alimentaire. Ainsi on peut faire appel à des membranes microporeuses en polychlorure de vinyle (cf brevet français 2 105 306) ; polymères acryliques (cf brevet français n° 7 035 526 publié sous le n° 2 109 104) ;

en polyaryléther sulfones sulfonées (cf brevets français n° 69/13 810 publié sous le n° 2 040 950 ; n° 70.04620 publié sous le n° 2 079 699 ; n° 74/42 874 publié sous le n° 2 295 979) ; en polyéthers phénoliques (cf brevets français n° 70/38 734 publié sous le n° 2 110 696 ; 71/26 708 publié sous le n° 2 146 149 ; n° 1 458 476) ; en polyvinyltriéthylsilane (brevets français n° 70/07 570 et n° 71/43 879 publié sous le n° 2 163 934) en acétate de cellulose, en polyéthylène, en polypropylène, en élastomères silicone microporeux.

Le récipient constituant l'emballage peut revêtir diverses formes : cube, parallélépipède rectangle, pyramide, tronc de pyramide, prisme, droit ou oblique, volume de forme trapézoïdale, cylindre etc... Il est réalisé en tout matériau pratiquement imperméable aux gaz.

A cet effet, on peut faire appel à des métaux (aluminium par exemple), des alliages, des polymères tels que le polychlorure de vinyle, le polystyrène, les copolymères du styrène, les polyamides (nylon-6,6 par exemple), les polyesters : polytéréphtalate d'éthylèneglycol, copolyesters dérivés de l'acide téréphtalique et d'autres diacides aromatiques (acides isophtaliques par exemple) ou aliphatiques (acide adipique) et de glycol (éthylèneglycol, cyclohexadiméthanol, néopentylglycol). Lorsque, en raison de leur nature et/ou de leur épaisseur, de tels matériaux ne présentent pas une imperméabilité aux gaz suffisante, ils peuvent être utilisés en association avec des matériaux leur conférant des propriétés barrières. A cet égard on peut citer l'alcool polyvinylique, le polychlorure de vinylidène, le polyfluorure de vinylidène, les métaux et en particulier l'aluminium. Ainsi, à titre d'exemple non limitatif l'emballage imperméable aux gaz peut être réalisé au moyen d'un film composite constitué par un film de polytéréphtalate d'éthylèneglycol revêtu d'une couche d'aluminium sur une de ses faces par métallisation sous vide. On peut encore faire appel à un film composite obtenu par le collage face métallisée contre face métallisée de deux films polyester comportant un revêtement métallique tel que celui vendu sous la marque commerciale CLARYLENE HB par la Société RHONE-POULENC FILMS. Lorsqu'on a recours à des films polymères métallisés ou non, composites ou non, pour réaliser les emballages étanches au gaz de l'invention, on peut les associer à des matériaux de renforcement destinés à leur conférer une rigidité suffisante pour leur assurer une forme permanente. Ainsi le matériau polymère peut être associé par les procédés

connus à du papier ou du carton d'épaisseur variable qui constituera alors la surface extérieure de l'emballage.

La fenêtre en membrane microporeuse est fixée de façon étanche à l'emballage par les méthodes usuelles telles que le collage, le thermoscellage, la soudure par ultra-sons. Le choix de cette méthode dépend essentiellement de la nature des matériaux constituant la paroi de l'emballage et la fenêtre. Cette fixation est réalisée de préférence avec un recouvrement entre la paroi et la membrane constituant la fenêtre suffisant pour assurer l'étanchéité de l'ensemble. La forme de la fenêtre ne revêt évidemment aucun caractère critique. Pour des raisons pratiques évidentes on a recours de préférence à des fenêtres de forme carrée, rectangulaire ou circulaire qui peuvent être aménagées aisément par estampage.

Les emballages selon la présente invention peuvent présenter des dimensions variables. A titre d'exemple non limitatif ils peuvent présenter un volume utile compris entre 0,25 et 1 000 litres, bien que cette dernière valeur puisse être dépassée sans sortir du cadre de l'invention. Cependant les emballages à fenêtre à membrane microporeuse de l'invention conviennent tout spécialement bien pour l'emballage de petites quantités de produits alimentaires destinés à la vente au détail. Il s'agit alors d'emballages présentant un volume utile compris entre 0,25 et 10 litres.

Les emballages conformes à l'invention conviennent pour la conservation pendant le stockage et le transport de tous produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant depuis la récolte jusqu'à la distribution. Ils conviennent tout particulièrement bien à l'emballage de légumes tels que les champignons, les choux-fleurs, les broccolis ; de légumes verts tels que les salades, les épinards, le persil, les haricots, les pois gourmands, les asperges ; de fruits tels que les tomates, les aubergines, les courgettes, les bananes, les cerises, les fraises, les raisins, les pommes, les poires. Ils sont également bien adaptés à la conservation des fromages dont ils permettent la poursuite de l'affinage, éventuellement de façon contrôlée par un choix judicieux de la fenêtre microporeuse ;

Les emballages conformes à l'invention contenant les produits alimentaires peuvent naturellement être entreposés dans une enceinte réfrigérée dont la température est choisie en fonction de la nature du

produit emballé, de la durée prévue pour le stockage, du degré de mûrissement en ce qui concerne les fruits. En général la température est comprise entre 8 et 16°C.

L'exemple suivant, donné à titre non limitatif, illustre l'invention et montre comment elle peut être mise en pratique.

EXEMPLE

On a réalisé une barquette de dimensions intérieures 18 x 16 x 3,5 cm, munie d'un rebord plat de 1 cm de largeur par emboutissage d'un stratifié constitué par une feuille de carton de 0,2 mm d'épaisseur revêtu d'un film polyester de 35 µm d'épaisseur métallisé, sur la face opposée à celle en contact avec le carton, par une couche d'aluminium. Le film polyester métallisé constitue l'intérieur de la barquette et assure son imperméabilité aux gaz. Dans le fond de la barquette on a découpé, par estampage, une fenêtre de 2,5 cm de diamètre puis on a mis en place sur l'orifice ainsi créé, à l'intérieur de la barquette, un disque de 3 cm de diamètre découpé par estampage dans une membrane microporeuse asymétrique à base d'un mélange de polysulfone et de polysulfone sulforée décrite dans le brevet français n° 74/42 874 publié sous le n° 2 295 979. Cette membrane d'épaisseur 160 µm est rendue mécaniquement résistante par liaison à une trame en polyester qui est un tissu monobrin à mailles carrées d'épaisseur égale à 110 µm. Cette membrane présente une peau de dimension de pore comprise entre 50 et 100°A et une couche de base de dimension de pore comprise entre 0,1 et 1 µm.

Le disque membranaire est placé sur la fenêtre circulaire de façon à ce que la trame polyester soit en contact avec le revêtement métallisé de la face interne de la barquette. On procède ensuite à la soudure de la fenêtre membranaire par ultra-sons.

La fenêtre membranaire permet les échanges gazeux suivants :

- . sortie de vapeur d'eau de la barquette vers l'extérieur :
- 0,45 g d'eau liquide par jour ;
- . entrée d'oxygène : 0,125.l par jour ;
- . sortie de gaz carbonique ;

- 8 -

On introduit dans la barquette 250 g d'un fromage à pâte molle puis on scelle sur la face supérieure de la barquette un couvercle constitué par un film polyester thermoscellable métallisé.

Après un mois de stockage de la barquette à 12°C on ouvre la barquette. On constate que le fromage est dans un état de conservation parfait et qu'il n'a donné lieu à aucun développement de moisissures ou de champignons.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant caractérisé en ce que lesdits produits sont introduits dans un récipient réalisé en un matériau pratiquement imperméable aux gaz comportant au moins une fenêtre constituée par une membrane microporeuse.

2. Emballage pour la conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux comportant des parois pratiquement étanches aux gaz et au moins une fenêtre assurant les échanges gazeux avec le milieu ambiant caractérisé en ce que ladite fenêtre est réalisée avec une membrane microporeuse.

3. Emballage selon la revendication 2 caractérisé en ce que le matériau imperméable au gaz constituant l'emballage est un composite comportant un film en polytéréphtalate d'éthylèneglycol métallisé associé à un support rigide.

4. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 caractérisé en ce que la membrane microporeuse constituant la fenêtre est une membrane asymétrique.

5. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que la membrane a une épaisseur comprise entre 10 et 1 000 μm .

6. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la membrane comporte une trame en tissu ou en non tissé à base de fibres naturelles ou synthétiques.

7. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que la membrane est en polysulfone sulfonée.

REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau international le 24 novembre 1988 (24.11.88)
revendications originales 1-7 remplacées par de nouvelles revendications 1-7 (1 page)]

1. Procédé de conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux avec le milieu ambiant caractérisé en ce que lesdits produits sont introduits dans un récipient réalisé en un matériau pratiquement imperméable aux gaz comportant au moins une fenêtre constituée par une membrane microporeuse dont les pores ont un diamètre de 0,005 à 20 μm .

2. Emballage pour la conservation de produits alimentaires donnant lieu à des échanges gazeux comportant des parois pratiquement étanches aux gaz et au moins une fenêtre assurant les échanges gazeux avec le milieu ambiant caractérisé en ce que ladite fenêtre est réalisée avec une membrane microporeuse dont les pores ont un diamètre de 0,005 à 20 μm .

3. Emballage selon la revendication 2 caractérisé en ce que le matériau imperméable au gaz constituant l'emballage est un composite comportant un film en polytéréphtalate d'éthylène glycol métallisé associé à un support rigide.

4. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 caractérisé en ce que la membrane microporeuse constituant la fenêtre est une membrane asymétrique.

5. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que la membrane a une épaisseur comprise entre 10 et 1 000 μm .

6. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la membrane comporte une trame en tissu ou en non tissé à base de fibres naturelles ou synthétiques.

7. Emballage selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que la membrane est en polysulfone sulfonée.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 88/00368

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ B 05 D 81/24		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	B 65 D; B 01 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	FR, A, 1567996 (SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 23 May 1969, see page 1, line 1 - page 3, line 23; abstract; figures cited in the application	1-7
Y	FR, A, 2079699 (SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 12 November 1971, see page 1, line 1 - page 2, line 37; claim cited in the application	1,2,4-7
Y	Mondern Plastics International, volume 13, April 1983, (Lausanne, CH), "Low oxygen transmission for metallized polyester/PE", page 50	3

<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 21 September 1988 (21.09.88)	Date of Mailing of this International Search Report 20 October 1988 (20.10.88)	
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 8800368

SA 23501

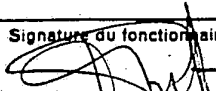
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/10/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 1567996	23-05-69	NL-A- 6802174	01-07-69
		US-A- 3507667	21-04-70
		DE-A- 1611971	04-02-71
		BE-A- 710049	29-07-68
FR-A- 2079699	12-11-71	NL-A- 7005846	03-11-70
		DE-A, B, C 2021383	12-11-70
		GB-A- 1258851	30-12-71
		CH-A- 515951	30-11-71
		LU-A- 60819	17-11-70
		BE-A- 749763	29-10-70
		FR-A- 2040950	22-01-71
US-A- 3709841	09-01-73		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/FR 88/00368

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
CIB ⁴ : B 05 D 81/24				
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ				
Documentation minimale consultée ⁸				
Système de classification	Symboles de classification			
CIB ⁴	B 65 D; B 01 D			
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹				
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰				
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³		
Y	FR, A, 1567996 (SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 23 mai 1969 voir page 1, ligne 1 - page 3, ligne 23; résumé; figures cité dans la demande --	1-7		
Y	FR, A, 2079699 (SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 12 novembre 1971 voir page 1, ligne 1 - page 2, ligne 37; revendication cité dans la demande --	1,2,4-7		
Y	Mondern Plastics International, volume 13, avril 1983, (Lausanne, CH), "Low oxygen transmission for metallized polyester/PE", page 50 -----	3		
<p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
21 septembre 1988	20 OCT 1988			
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé			
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	 P.C.G. VAN DER PUTTEN			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8800368
SA 23501

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/10/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 1567996	23-05-69	NL-A- 6802174	01-07-69
		US-A- 3507667	21-04-70
		DE-A- 1611971	04-02-71
		BE-A- 710049	29-07-68
FR-A- 2079699	12-11-71	NL-A- 7005846	03-11-70
		DE-A, B, C 2021383	12-11-70
		GB-A- 1258851	30-12-71
		CH-A- 515951	30-11-71
		LU-A- 60819	17-11-70
		BE-A- 749763	29-10-70
		FR-A- 2040950	22-01-71
		US-A- 3709841	09-01-73