



(11) (21) (C) **2,147,330**
(22) 1995/04/19
(43) 1995/10/21
(45) 2000/04/11

(72) Degrand, Michel, FR

(73) ELF ATOCHEM S.A., FR

(51) Int.Cl.⁶ C08K 5/20, B32B 27/18

(30) 1994/04/20 (94 04 724) FR

(54) **FILM THERMOPLASTIQUE SOUDABLE PAR HAUTE
FREQUENCE**

(54) **THERMOPLASTIC FILM WELDABLE BY A HIGH
FREQUENCY CURRENT**

(57) La présente invention concerne un film thermoplastique comprenant au moins un copolymère d'éthylène soudable par un courant haute fréquence, caractérisé en ce que le film comprend une quantité au plus égale à 0,6% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide pour obtenir un temps de soudure haute fréquence au plus égale à 1 seconde. L'invention concerne également un procédé de soudage à haute fréquence de deux films thermoplastiques. Les films ainsi soudés sont notamment utilisables pour l'industrie de l'emballage.



ABRÉGÉ :

La présente invention concerne un film thermoplastique comprenant au moins un copolymère d'éthylène soudable par un courant haute fréquence, caractérisé en ce que le film comprend une quantité au plus égale à 0,6% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide pour obtenir un temps de soudure haute fréquence au plus égale à 1 seconde. L'invention concerne également un procédé de soudage à haute fréquence de deux films thermoplastiques. Les films ainsi soudés sont notamment utilisables pour l'industrie de l'emballage.

TEXTE POUR DEPOTS ETRANGERSDescription5 FILM THERMOPLASTIQUE SOUDABLE PAR HAUTE FREQUENCE

La présente invention concerne un film thermoplastique à base de
10 copolymères d'éthylène soudable par un courant haute fréquence à cadence rapide.

Dans l'industrie de l'emballage on demande de plus en plus des films thermoplastiques présentant notamment d'excellentes propriétés mécaniques, un faible coefficient de frottement, un toucher agréable et une excellente tenue des soudures.

15 Concernant la soudure de films thermoplastiques il est reconnu que pour des films d'épaisseur supérieure à 100 microns, la tenue des soudures effectuées par un courant haute fréquence est supérieure à la tenue des soudures effectuées par voie thermique. Cependant les temps de soudure par courant haute fréquence sont généralement élevés (2 à 3 secondes, voire plus) ce qui est actuellement
20 rédhibitoire dans l'industrie moderne de l'emballage où les cadences d'emballage sont de plus en plus rapides.

Actuellement dans le domaine présentement considéré on s'accorde à dire qu'un temps de soudure est court lorsqu'il est au plus égal à une seconde.

La demande de brevet internationale WO 92-00125 décrit un procédé de
25 soudure par courant haute fréquence -que l'on désignera par la suite soudure HF- d'au moins deux films thermoplastiques qui comprennent un copolymère ou un mélange copolymère-polymère choisi dans le groupe constitué par un copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA), un mélange d'EVA et d'un polyéthylène, un mélange d'EVA et d'un polypropylène, un mélange d'EVA, de polyéthylène et de
30 polypropylène.

Dans ces mélanges, ou bien dans le cas de l'utilisation d'un EVA seul, la teneur pondérale en acétate de vinyle est comprise entre 12 % et 28 %.

Le procédé décrit dans cette demande internationale consiste à :

- presser au moins deux couches thermoplastiques,
- 35 - appliquer un courant HF aux dites couches pressés en vue de les souder ensemble, et à
- récupérer lesdites couches soudées.

Bien que cette façon de procéder donne toute satisfaction en ce qui concerne la qualité de la soudure et les propriétés mécaniques des films soudés, on

ne donne dans cette demande internationale aucune indication particulière sur les cadences de soudure et des produits qui seraient susceptibles d'être obtenus à de telles cadences.

La demanderesse a entrepris de nombreuses recherches sur les cadences de soudure HF d'au moins deux films thermoplastiques à base de copolymère d'éthylène.

Pour obtenir des temps de soudure inférieurs ou au plus égaux à une seconde, la demanderesse a observé qu'il était nécessaire d'augmenter l'énergie par unité de surface de l'électrode permettant la soudure HF.

Cependant, la demanderesse a constaté que, pour des énergies élevées, les temps de soudure HF étaient effectivement très courts, mais il se produisait des flashes qui entraînaient la détérioration des films (déchirures, trou, fortes colorations) et, par conséquent, limitaient les énergies utilisées.

Elle a également constaté que des teneurs élevées en comonomère dans les copolymères d'éthylène permettaient des temps de soudure HF très courts. Malheureusement les produits à teneurs élevées en comonomère sont difficiles à extruder, car beaucoup trop collants, ce qui est redhibitoire sur les machines modernes d'emballage.

On a maintenant trouvé un film thermoplastique comprenant au moins un copolymère d'éthylène soudable par un courant haute fréquence, caractérisé en ce que le film comprend une quantité au plus égale à 0,6% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule

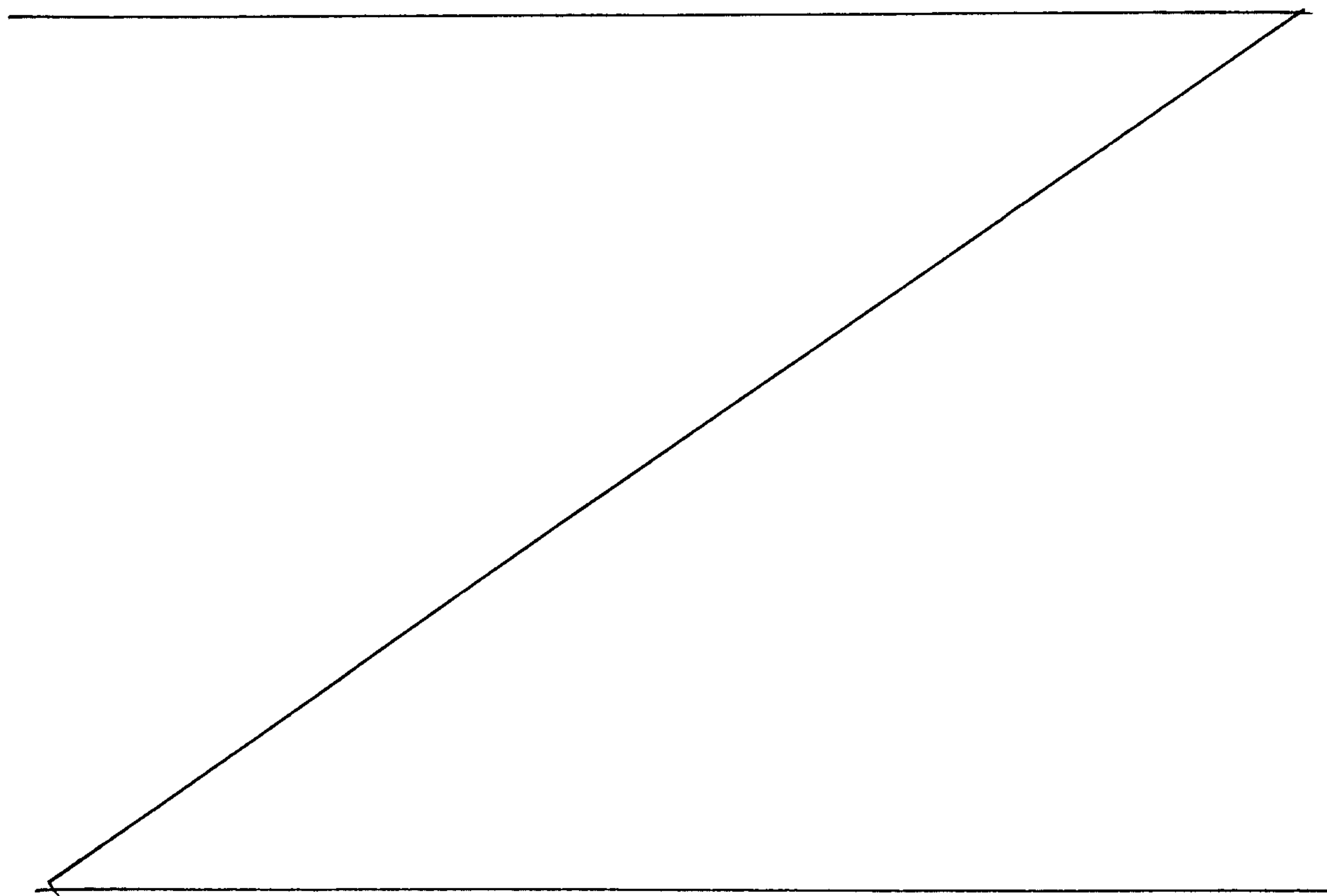


dans laquelle n est un nombre entier allant de 17 à 21, pour obtenir un temps de soudure HF au plus égal à une seconde et, de préférence, compris entre 0,2 et 0,5 seconde.

A titre d'illustration de N,N'-éthylène bis amide utilisable selon la présente invention, on citera le N,N'-éthylène bis stéaramide, le N,N'-éthylène bis oléamide, le N,N'-éthylène bis gadoléamide, le N,N'-éthylène bis cétoléamide, le N,N'-éthylène bis érucamide, et le mélange d'au moins deux N,N'-éthylène bis amides précités.

Parmi les N,N'-éthylène bis amides, l'invention concerne tout particulièrement le N,N'-éthylène bis oléamide désigné ci-après par EBO.

Parmi les copolymères d'éthylène pouvant entrer dans la constitution du film thermoplastique selon l'invention on peut citer notamment les copolymères polaires de l'éthylène ayant une teneur en comonomères au moins égale à 0,09 mole environ pour 100 g de copolymère tels que:



- copolymères d'éthylène et d'au moins un ester vinylique d'acide carboxylique saturé ayant 2 à 6 atomes de carbone tel que l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle ;
- 5 - copolymères d'éthylène et d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a de 1 à 10 atomes de carbone tels que les copolymères éthylène/acrylate de méthyle ou les copolymères éthylène/acrylate de butyle ;
- les copolymères précédents avec aussi de l'anhydride maléique ou du (méth)acrylate de glycidyle ;
- 10 - les mélanges d'au moins deux des copolymères précités.

Le film de l'invention peut contenir aussi du polyéthylène ou des copolymères de l'éthylène et d'une alpha oléfine.

Parmi ces copolymères d'éthylène, l'invention concerne tout particulièrement les films thermoplastiques comprenant au moins un copolymère d'éthylène-acétate
15 de vinyle ayant une teneur pondérale en acétate de vinyle au plus égale à 40 % et, de préférence comprise entre 12 % et 28 %.

Le temps de soudure -inférieure ou au plus égal à 1 seconde- du film thermoplastique à base de copolymère d'éthylène pourra être obtenu moyennant l'utilisation d'une teneur pondérale en N,N'-éthylène bis amide au plus égale à 0,6 %
20 et, de préférence, comprise entre 0,3 % et 0,5 % par rapport au film thermoplastique.

Selon une variante de l'invention le film thermoplastique comprend en outre un additif anti-bloquant choisi dans le groupe constitué par les amides primaires d'acide gras, la silice, le talc et le mélange d'au moins deux des composés précités.

A titre d'illustration d'amide primaire d'acide gras saturé, on peut citer
25 l'érucamide, l'oléamide, le stéaramide, le palmitamide et le mélange d'au moins deux des composés précités.

Parmi ces amides primaires d'acide gras, on préfère utiliser l'érucamide.

Ces additifs anti-bloquant peuvent être utilisés en des proportions ne dépassant pas environ 2 % en poids par rapport au film thermoplastique.

30 Le film thermoplastique à base de copolymère d'éthylène peut également contenir au moins un additif usuel des copolymères d'éthylène tels que :

- additif améliorant le caractère glissant comme par exemple un sel métallique d'acide gras (stéarate de zinc),
- antioxydant, comme par exemple un phénol à empêchement stérique, un
35 mercaptan ou un phosphite,
- absorbeurs de rayonnement ultraviolet, tels que les benzophénones substituées, les phénylbenzotriazoles substitués et les amines à

empêchement stérique. Extincteurs tels que des complexes de nickel, pigment minéral ou organique, tel que l'oxyde de zinc ou l'oxyde de titane.

Selon la présente invention les amides primaires d'acide gras saturé et les additifs mentionnés précédemment doivent être utilisés en des quantités telles qu'ils
5 n'altèrent pas la vitesse de soudabilité des films thermoplastiques.

Le film thermoplastique selon la présente invention peut être obtenu notamment par extrusion, par extrusion soufflage ou par la technologie dite "CAST" d'une composition préparée par tout moyen permettant de disperser le N,N'-éthylène bis amide et, éventuellement, l'agent anti-bloquant et le (ou les) autre(s) additif(s)
10 dans le copolymère d'éthylène.

Pour obtenir une bonne reproductibilité au niveau des soudures, il est nécessaire que les additifs soient parfaitement dispersés dans le copolymère d'éthylène. Des hétérogénéités de dispersion des additifs conduiraient à une mauvaise qualité des soudures à cadence rapide.

15 L'épaisseur du film thermoplastique selon la présente invention peut varier dans une large mesure. Généralement elle peut être au plus égale à 500 microns et, de préférence, comprise entre 50 et 300 microns.

Selon la présente invention on soudera au moins deux films thermoplastiques à base de copolymère d'éthylène, de préférence, deux films en
20 EVA. La présente invention concerne aussi les emballages comprenant le film de l'invention qu'on a soudé sur lui-même par HF.

Cependant dans l'emballage alimentaire il est souvent recherché des perméabilités améliorées aux gaz et/ou à la vapeur d'eau.

Celles-ci sont généralement obtenues par la technique dite de "coextrusion".
25 Cette technique consiste notamment à coextruder au moins deux couches de polymère présentant respectivement les propriétés requises.

La présente invention concerne aussi des emballages qui sont des films multicouches comprenant au moins une couche du film de l'invention sur l'une des faces (i) et qui sont soudés par HF après mise en contact sur elle-même de cette
30 face (i).

A titre d'illustration de tels complexes on peut citer les tricouches EVA/PE/EVA, EVA/PP/EVA,

- les multicouches tels que :
 - EVA/liant/EVOH/liant/EVA
 - EVA/liant/PA/liant EVA.
- 35

dans lesquels EVA désigne les copolymères éthylène / acétate de vinyle, PE et PP désignent respectivement le polyéthylène et le polypropylène, EVOH désigne des copolymères éthylène / alcool vinylique.

Selon une variante de l'invention ces complexes, comprenant au moins une couche à base de copolymère d'éthylène selon la présente invention, notamment à base d'EVA, peuvent être soudés entre eux par un courant HF à des cadences rapides c'est à dire en des temps de soudure au plus égaux à la seconde.

La soudure des films thermoplastiques obtenus selon la présente invention peut être effectuée par une méthode qui consiste à amener entre les plateaux
10 éventuellement préchauffés d'une presse à souder HF au moins deux films thermoplastiques (ou complexes à base de copolymère d'éthylène selon la présente invention), à appliquer une pression qui est fonction de l'épaisseur des films à souder, puis après avoir accordé le circuit oscillant pour obtenir le maximum d'énergie on applique sur les couches maintenues en pression, un courant de fréquence égale à 27,12 MHz.

On maintient ce courant pendant un temps -dit temps de soudure- qui n'excède pas 1 seconde puis
20 éventuellement on refroidit avant de récupérer les films soudés.

Sur les films obtenus on détermine la résistance à la rupture selon la norme NFT 54120.

Les films selon la présente invention présentent l'avantage d'avoir une résistance élevée à la rupture même pour des temps de soudure très courts -environ 0,2 seconde.

Ces films sont notamment utilisables pour l'emballage de produits d'entretien.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

5a

Préparation des films EVA

Les films ont été obtenus à partir de compositions préparées à partir des constituants suivants:

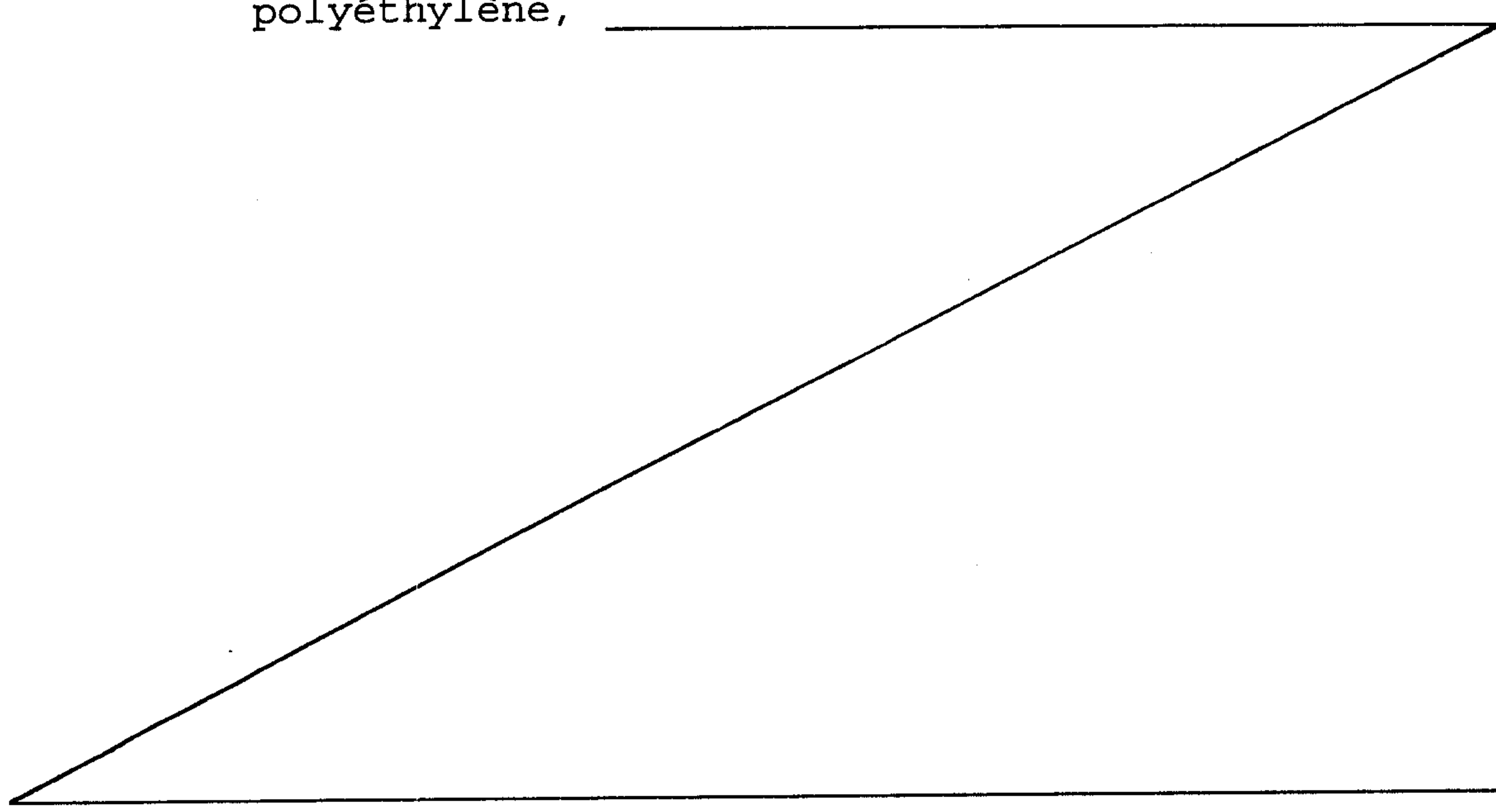
-EVA: copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 24% en poids d'acétate de vinyle et présentant un indice de fluidité égal à 3g/10 min mesuré selon la norme ASTM D 1238 à 190°C sous une charge de 2,16kg.

10 -N,N'-éthylène bis oléamide (EBO), introduit sous la forme d'un mélange maître à 6% d'EBO dans l'EVA précédemment mentionné,

-TiO₂ introduit sous forme d'un mélange maître à raison de 70% de TiO₂ dans un polyéthylène.

-SiO₂ introduit sous forme d'un mélange maître à raison de 50% de SiO₂ dans un polyéthylène,

-Erucamide (Eru.) introduit sous forme d'un mélange maître à 5% d'érucamide dans un polyéthylène, _____



- Stéaramide (Sté.) introduit sous forme d'un mélange maître à 5 % de stéaramide dans un polyéthylène.

Des granulés d'EVA ainsi que les divers constituants (sous forme de mélanges maîtres) sont mélangés à sec dans un mélangeur type Flobin pendant
5 15 minutes selon des pourcentages pondéraux tels qu'indiqués dans le tableau 1.

On alimente avec le mélange ainsi obtenu un KO malaxeur BUSS équipé d'une monovis de diamètre égal à 88 mm et d'un L/D égal à 21 et d'un embout de malaxage type Cavity Transfer Mixer ayant 8 rangées de trous. La vitesse de vis est de 100 tours/mn et la température d'extrusion est comprise entre 170 et 205°C.

10 Le produit est ensuite extrudé sous forme de film par la technique dite "Cast" selon des conditions habituellement utilisées pour une résine EVA.

Les films d'EVA ont une épaisseur de 220 microns.

Soudage par haute fréquence

On utilise une presse à souder HF THIMONNIER type M31-BS 22 équipée
15 d'un générateur HF de puissance égale à 2 kW réglable par minuterie électronique, d'un dispositif manuel d'ajustage de HF comportant 5 positions lesquelles correspondent aux puissances respectives de : 0,4 kW, 0,8 kW, 1,2 kW, 1,6 kW et 2 kW et d'une alimentation d'air comprimé permettant d'obtenir une pression au moins égale à $2 \cdot 10^5$ Pa.

20 La surface de l'électrode est de 10,25 cm².

On amène les films à souder entre le plateau et l'électrode de la presse, on applique une pression puis après avoir choisi la position du dispositif manuel pour obtenir une puissance donnée on applique un courant de fréquence égale à 27,12 MHz que l'on maintient pendant un temps dit temps de soudure qui
25 s'échelonne de 0,2 à 1 seconde.

On refroidit les films soudés puis on détermine la résistance à la rupture selon la norme NFT 54120 (vitesse de traction égale à 100 mm/min).

Dans le tableau 1 on reporte les résultats obtenus sur la soudure de deux films d'EVA d'épaisseur 220 microns.

30 Le tableau 2 concerne les résultats de soudage d'un complexe tricouche : EVA/PE/EVA dont les épaisseurs respectives sont 80 µm/40 µm/80 µm.

La composition de la couche EVA est identique à celle de l'exemple 3 du tableau 1.

Le PE est un polyéthylène linéaire basse densité.

35

EXEMPLE	COMPOSITION						PUISSANCE		TEMPS DE SOUDURE (en sec)	RESISTANCE RUPTURE (N/15 mm)
	EVA (%)	TiO2 (%)	SiO2 (%)	EBO (%)	Err. (%)	Sté. (%)	(kW)	(KW/cm3)		
1	94,9	3,6	1,2	0,3			0,8	0,078	1	28
							1,2	0,117	0,5	30
							1,6	0,156	0,2	24
2	94,6	3,6	1,2	0,6			0,8	0,078	1	30
							1,2	0,117	1	39
							1,2	0,117	0,5	30
							1,6	0,156	0,5	40
							1,6	0,156	0,2	22
							2	0,195	0,2	32
3	94,8	3,6	1,2	0,3	0,1		0,8	0,078	1	24
							1,2	0,117	1	43
							1,2	0,117	0,5	27
							1,6	0,156	0,5	35
							1,6	0,156	0,2	22
							2	0,195	0,2	33
4	94,8	3,6	1,2		0,1	0,3	0,8	0,078	1	Décollement
							1,2	0,117	1	26
							1,2	0,117	0,5	20
							1,6	0,156	0,5	28
							1,6	0,156	0,2	Décollement Flashes à
							2	0,195	0,2	2 reprises

TABEAU 1

2147330

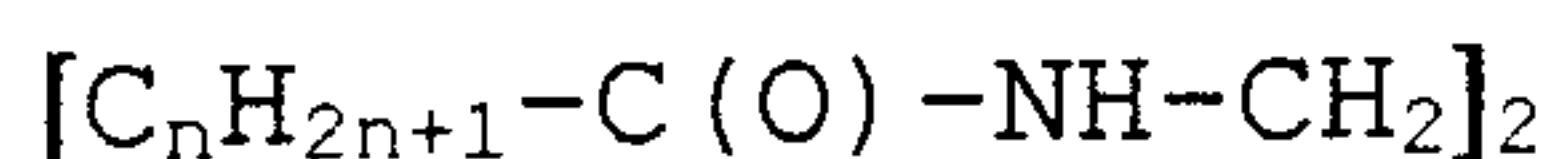
8

TEMPS DE SOUDURE (EN SEC)	PUISSANCE (kW)	RESISTANCE RUPTURE (N/15 mm)
1	0,8	24
	1,2	28
0,5	1,2	28
	1,6	24,2
0,2	1,2	20,8
	1,6	21

TABLEAU 2

REVENDICATIONS

1. Film thermoplastique comprenant au moins un copolymère d'éthylène soudable par un courant haute fréquence, caractérisé en ce que le film comprend une quantité au plus égale à 0,6% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule:

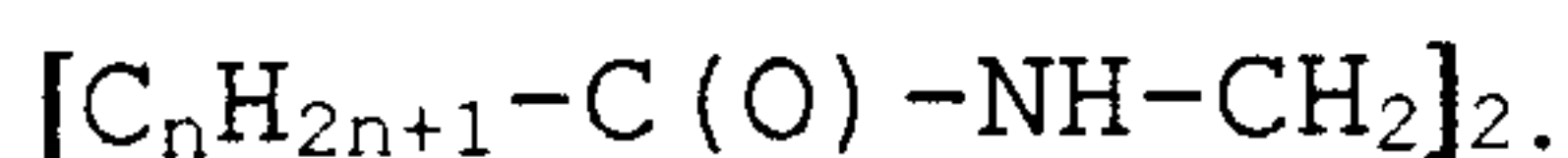


10

dans laquelle n est un nombre entier allant de 17 à 21, pour obtenir un temps de soudure haute fréquence au plus égal à une seconde.

2. Film thermoplastique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend entre 0,3% et 0,5% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule:

20



3. Film selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le N,N'-éthylène bis amide est le N,N'-éthylène bis oléamide (EBO).

4. Film selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un additif anti-bloquant choisi dans le groupe constitué par les amides primaires d'acide gras, la silice, le talc.

30

5. Film selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que le copolymère d'éthylène est choisi parmi:

(i) un copolymère d'éthylène et d'au moins un ester vinylique d'acide carboxylique saturé ayant 2 à 6 atomes de carbone,

(ii) un copolymère d'éthylène et d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a de 1 à 10 atomes de carbone,

10 (iii) les copolymères précédents avec aussi de l'anhydride maléique ou du (méth)acrylate de glycidyle ou,

(iv) les mélanges d'au moins deux des copolymères précités.

6. Film selon la revendication 5, caractérisé en ce que le copolymère d'éthylène est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle.

20 7. Emballage comprenant un film thermoplastique comprenant au moins un copolymère d'éthylène soudable par un courant haute fréquence, caractérisé en ce que le film comprend une quantité au plus égale à 0,6% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule:



30 dans laquelle n est un nombre entier allant de 17 à 21, pour obtenir un temps de soudure haute fréquence au plus égal à une seconde, ce film ayant été soudé par HF sur lui-même.

8. Emballage selon la revendication 7, caractérisé en ce que le film comprend entre 0,3% et 0,5% par rapport au

film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule



9. Emballages formés de films multicouches comprenant au moins une couche du film thermoplastique sur l'une des faces (i), ce film thermoplastique comprenant au moins un copolymère d'éthylène soudable par un courant haute
- 10 fréquence, caractérisé en ce que le film comprend une quantité au plus égale à 0,6% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule:



- dans laquelle n est un nombre entier allant de 17 à 21, pour obtenir un temps de soudure haute fréquence au plus égal à une seconde, ces films étant soudés par HF après mise en
- 20 contact sur elle-même de cette face (i).

10. Emballage selon la revendication 9, caractérisé en ce que le film comprend entre 0,3% et 0,5% par rapport au film thermoplastique d'au moins un N,N'-éthylène bis amide de formule



11. Procédé de soudage haute fréquence d'au moins deux
- 30 films thermoplastiques selon la revendication 1, 2, 3, 4 ou 6, qui consiste:

- à amener les films entre le plateau et l'électrode d'une presse à souder,
- à appliquer une pression,
- à appliquer un courant de fréquence égal à 27,12 MHz pendant un temps de soudure au plus égal à 1 seconde puis à refroidir les films soudés.

12. Procédé de soudage haute fréquence d'au moins deux films thermoplastiques tels que définis dans les
10 revendications 1 et 2, qui inclut les étapes qui consistent:

- à amener les films entre le plateau et l'électrode d'une presse à souder,
- à appliquer une pression,
- à appliquer un courant de fréquence égale à 27,12 MHz pendant un temps de soudure au plus égal à 1 seconde puis à refroidir les films soudés.