

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 922 477

②① N° d'enregistrement national : **07 58414**

⑤① Int Cl⁸ : **B 32 B 9/02** (2006.01), **B 32 B 9/04**, 37/12

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.10.07.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.04.09 Bulletin 09/17.

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) : SOLVAY — BE.

⑦② Inventeur(s) : LANCKSWEERT DIEGO et FAYE
BENOIT.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ **FILM MULTICOUCHE.**

⑤⑦ Film multicouche comprenant un film de base (A)
comprenant au moins un biopolymère, au moins une cou-
che (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion endui-
te sur au moins l'une des faces du film de base (A) et au
moins une couche (C) comprenant au moins un polymère
du chlorure de vinylidène enduite sur (B). Procédé de pré-
paration d'un tel film et emballage formé à partir de celui-ci.

FR 2 922 477 - A1



Film multicouche

La présente invention concerne un film multicouche à base d'un biopolymère, un procédé de préparation d'un tel film ainsi qu'un emballage formé à partir de ce film.

Les biopolymères sont connus pour donner lieu à la fabrication de nombreux articles tels que des sacs à provisions, des sacs pour poubelles, des bouteilles, des barquettes, des produits d'hygiène, du matériel médical et des films. Ces films se caractérisent par d'excellentes propriétés mécaniques, une brillance et une transparence adaptées aux applications visées ainsi qu'une très bonne résistance aux huiles. Ils peuvent en outre être soudés et imprimés. Les biopolymères présentent en outre le grand avantage par rapport aux polymères fabriqués à partir de ressources fossiles telles le pétrole, le charbon et le gaz naturel (pétropolymères), d'être fabriqués au départ de matières premières naturelles renouvelables.

Toutefois, bien qu'ils se caractérisent par une bonne barrière pour le goût et les arômes qui en font des candidats potentiels pour certaines applications dans le domaine alimentaire, ces films ne présentent néanmoins pas les caractéristiques de perméabilité aux gaz, en particulier à l'oxygène et au dioxyde de carbone, et à la vapeur d'eau qui sont exigées pour la conservation de produits sensibles à l'humidité ou à ces gaz, en particulier l'oxygène, et ne permettent pas une conservation longue durée des produits emballés. Ils ne sont pas non plus utilisables à ce jour pour la réalisation de blisters pharmaceutiques.

Il reste donc un besoin de disposer de films préparés au départ de biopolymères qui tout en conservant les propriétés remarquables mentionnées ci-dessus, se caractérisent en outre par une perméabilité aux gaz et une perméabilité à la vapeur d'eau telles que les portes du marché de l'emballage alimentaire et des applications pharmaceutiques leur soient totalement ouvertes.

Il reste également un besoin de disposer d'un procédé qui permette de réaliser ces films multicouches de la manière la plus simple possible.

La présente invention a ainsi pour objet un film multicouche caractérisé en ce qu'il comprend un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère, au moins une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion enduite sur

au moins l'une des faces du film de base (A) et au moins une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène enduite sur (B).

Par film de base (A) comprenant au moins un biopolymère, on entend désigner que le film de base (A) peut comprendre un ou plusieurs biopolymères.

5 Dans la suite du texte, l'expression « biopolymère » utilisée au singulier ou au pluriel doit être comprise comme désignant un ou plusieurs biopolymères sauf s'il en est désigné autrement.

Le biopolymère peut être additivé ou non. Parmi les additifs, on peut citer les anti-oxydants, les processing-aids comme les agents nucléants, les stabilisants
10 thermiques, les plastifiants, les charges inorganiques, les agents renforçants, les agents retardateurs de flamme, les agents antistatiques, les antioxydants, les lubrifiants, les stabilisants UV et les colorants.

Outre le biopolymère, le film de base (A) peut également comprendre un ou plusieurs autres polymères compatibles avec le biopolymère, présent(s) alors
15 en quantité minoritaire. De préférence, il n'en contient pas.

Par biopolymère, appelé également bioplastique, on entend désigner un polymère fabriqué à partir de matières premières naturelles renouvelables par opposition aux polymères classiques habituellement fabriqués à partir de ressources fossiles telles le pétrole, le charbon et le gaz nature (pétropolymères).

20 Parmi les matières premières naturelles renouvelables, appelées également matières premières bio-sourcées, on peut citer le maïs, les pommes de terre, le blé, le soja, le manioc, la paille, la canne à sucre, la betterave, l'éthanol, le riz, le tabac, le coton, la pulpe de bois ou le bois et l'herbe.

Le film de base (A) du film selon l'invention comprend avantageusement
25 au moins un biopolymère choisi parmi

- les biopolymères à base d'amidon;
- la cellulose et ses dérivés tels l'acétate de cellulose et les autres esters
cellulosiques ;
- les polyesters aliphatiques de type poly- α -hydroxyacide tels le polylactide ou
30 acide polylactique (PLA) et le polyglycolide ou acide polyglycolique (PGA);
- les poly- β -hydroxyalcanoates (PHA) qui sont des polyesters linéaires dont le monomère est un 3-hydroxyacide parmi lesquels on peut citer les homopolymères comme le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et le poly(3-hydroxyvalérate) (PHV) et les copolymères comme le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (P(HB-HV)) et le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P(HB-HH)) ; et
35

- les polymères dont une partie des monomères sont ou peuvent être issus d'un procédé biotechnologique comme les copolyesters que sont le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT), le poly (butylène succinate) (PBS), le poly (butylène succinate adipate) (PBSA), le poly (butylène succinate téréphtalate) (PBST), le poly(triméthylène téréphtalate) (PTT) et le poly(butylène téréphtalate) (PBT) ainsi que les polyuréthanes et les polyesteruréthanes aliphatiques.

Le film de base (A) du film selon l'invention comprend de préférence au moins un biopolymère choisi parmi les biopolymères à base d'amidon, la cellulose et ses dérivés, les polyesters aliphatiques de type poly- α -hydroxyacide et les PHA.

Le film de base (A) du film selon l'invention comprend de manière particulièrement préférée au moins un biopolymère choisi parmi les polyesters aliphatiques de type poly- α -hydroxyacide et les PHA.

Le film de base (A) du film selon l'invention comprend de manière tout particulièrement préférée au moins un biopolymère choisi parmi les polyesters aliphatiques de type poly- α -hydroxyacide.

Le film de base (A) du film selon l'invention comprend de manière vraiment tout particulièrement préférée au moins le polylactide ou acide polylactique (PLA).

Le film de base (A) comprend avantageusement au moins 50 %, de préférence au moins 70 %, de manière particulièrement préférée au moins 85 %, de manière tout particulièrement préférée au moins 95 % et de manière vraiment tout particulièrement préférée au moins 100 % en poids de PLA.

Par PLA, on entend désigner les biopolymères se caractérisant par des unités répétitives de structure $-O-C(O)-CH(CH_3)-$ résultant de la polymérisation de l'acide lactique ou du lactide qui est un dimère de l'acide lactique.

L'acide lactique peut exister sous la forme de deux énantiomères optiques différents, l'énantiomère L et l'énantiomère D. Il peut donc se rencontrer sous la forme de L-acide lactique, de D-acide lactique ou de leur mélange racémique. De manière similaire, le lactide peut exister sous la forme de L-lactide (dimère de deux molécules de L-acide lactique), de D-lactide (dimère de deux molécules de D-acide lactique) ou de méso-lactide (dimère d'une molécule de L-acide lactique et d'une molécule de D-acide lactique).

Selon la proportion de chacun des stéréoisomères, le PLA peut être cristallin ou amorphe. Le PLA peut ainsi se caractériser par un taux de méso-

lactide moyen, un point de fusion bas et un poids moléculaire élevé (masse molaire en nombre de l'ordre de 100000 g/mole) ou par un taux de méso-lactide élevé, pas de point de fusion et une masse molaire comprise entre 35000 et 75000 g/mole. Le poly(L-LA) (homopolymère du L-lactide) présente quant à

5 lui une température de transition vitreuse de 50 à 60°C et une température de fusion de 150 à 180°C ; ses propriétés mécaniques sont assez proches de celles du polyéthylène téréphtalate.

Le PLA peut également être un mélange de résines caractérisées par des taux d'énantiomères différents.

10 Le PLA comprend avantageusement au moins 90 %, de préférence au moins 95 %, de manière particulièrement préférée au moins 98 % et de manière tout particulièrement préférée au moins 100 % en poids des unités répétitives de structure $-O-C(O)-CH(CH_3)-$. Le PLA peut donc être un copolymère ou un homopolymère. Lorsqu'il est un copolymère, le monomère copolymérisable

15 peut être un oxyde d'alkylène (oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, oxyde de butylène, oxyde de tétraméthylène par exemple), une lactone cyclique, un carbonate cyclique, du glycérol, de l'acide glycolique, de l'acide 3-hydroxypropanoïque, de l'acide 2,2-diméthyl-3-hydroxypropanoïque ou leurs homologues supérieurs. De préférence, il est un homopolymère. De manière

20 particulièrement préférée, il est un homopolymère qui contient de 80 à 100 % d'unités de L-acide lactique et de 0 à 20 % d'unités de D-acide lactique.

Le biopolymère est de préférence biodégradable.

Par biodégradable, on entend désigner que le biopolymère peut se dégrader en composés de faible poids moléculaire (CO_2 , H_2O) par la combinaison de

25 stimuli biologiques (action de microorganismes tels que les bactéries, champignons, algues) et chimiques/physiques (lumière/eau/oxygène/chaleur) dans l'environnement, sans laisser de résidus persistants et toxiques.

Le biopolymère est également de manière particulièrement préférée compostable.

30 Par compostable, on entend désigner que le biopolymère peut être soumis au compostage. Par compostage, on entend désigner le processus selon lequel les matières organiques sont décomposées par l'action de microorganismes en une matière nutritive pour le sol appelée humus.

Le film de base (A) se caractérise avantageusement par une épaisseur d'au

35 moins 10 μm , de préférence d'au moins 20 μm . Selon une première variante préférée, il se caractérise en outre avantageusement par une épaisseur d'au plus

50 μm , de préférence d'au plus 40 μm . Une épaisseur comprise entre 20 et 40 μm est tout particulièrement préférée. Selon une seconde variante, il se caractérise en outre avantageusement par une épaisseur d'au plus 300 μm , de préférence d'au plus 250 μm .

5 Par au moins une couche (B), on entend désigner que le film selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs couches (B). De préférence, il en comprend une.

Dans la suite du texte, l'expression « couche (B) » utilisée au singulier ou au pluriel doit être comprise comme désignant une ou plusieurs couches (B) sauf
10 s'il en est désigné autrement.

Par couche (B) enduite sur au moins l'une des faces du film de base (A), on entend désigner que celle-ci peut être enduite sur l'une des faces du film de base (A) seulement ou sur chacune des deux faces du film de base (A). De préférence, elle est enduite sur l'une des faces du film de base (A).

15 Par couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion, on entend désigner que (B) peut comprendre un ou plusieurs primaires d'adhésion.

Par primaire d'adhésion, on entend désigner tout composé, de préférence polymérique, qui permet d'assurer l'adhésion entre le film de base (A) et la couche (C).

20 De préférence, (B) comprend un seul primaire d'adhésion. A celui-ci peuvent néanmoins être ajoutés un ou plusieurs autres composants tels que par exemple un agent durcisseur, ayant pour but de réagir avec le primaire d'adhésion afin d'en modifier la structure.

Le primaire d'adhésion peut être additivé ou non. En général, il n'est pas
25 additivé.

Parmi les primaires d'adhésion, on peut citer notamment les polyuréthanes comme par exemple les élastomères polyéther-polyuréthane ou les polyuréthanes aliphatiques, généralement commercialisés sous la forme d'une dispersion aqueuse. On peut citer également certains grades particuliers de polymères du
30 chlorure de vinylidène, généralement sous la forme d'une dispersion aqueuse.

Le poids d'enduit d'une couche (B) est avantageusement d'au moins 0.1 g/m^2 et d'au plus 2 g/m^2 .

Par au moins une couche (C), on entend désigner que le film selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs couches (C). Selon la première
35 variante préférée, il en comprend avantageusement une seule. Selon la seconde variante, il en comprend avantageusement plusieurs.

- 6 -

Dans la suite du texte, l'expression « couche (C) » utilisée au singulier ou au pluriel doit être comprise comme désignant une ou plusieurs couches (C) sauf s'il en est désigné autrement.

Par couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène enduite sur (B), on entend désigner que (C) peut comprendre un ou plusieurs polymères du chlorure de vinylidène. De préférence, (C) comprend un seul polymère du chlorure de vinylidène.

Le polymère du chlorure de vinylidène peut être additivé ou non. En général, il est additivé.

Parmi les additifs, on peut citer les colorants, les agents anti-UV, les charges minérales telles la silice, les lubrifiants ou processing aids tels les cires, les anti-oxydants et les capteurs de chlore ou d'oxygène.

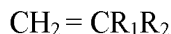
Par polymère du chlorure de vinylidène, on entend désigner les homopolymères mais aussi les copolymères du chlorure de vinylidène. Le polymère de chlorure de vinylidène selon l'invention est avantageusement un copolymère du chlorure de vinylidène.

Par copolymère du chlorure de vinylidène, on entend désigner les copolymères du chlorure de vinylidène, qui est le monomère principal, avec au moins un comonomère copolymérisable avec celui-ci.

Parmi les comonomères copolymérisables avec le chlorure de vinylidène, on peut citer de manière non limitative, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques tels que par exemple l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques, les acides, esters et amides acryliques, les acides, esters et amides méthacryliques, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, les dérivés styréniques, le butadiène, les oléfines comme par exemple l'éthylène et le propylène, l'acide itaconique et l'anhydride maléique mais aussi les surfactants copolymérisables comme l'acide sulfonique de 2-acrylamido-2-méthylpropane (AMPS) ou l'un de ses sels, de sodium par exemple et l'acide 2-sulfoéthylméthacrylate (2-SEM) ou l'un de ses sels, de sodium par exemple et l'ester phosphate de polypropylèneglycol à terminaison méthacrylate (tel le produit Sipomer PAM-200 de Rhodia) ou l'un de ses sels, de sodium par exemple.

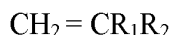
Le polymère du chlorure de vinylidène selon l'invention est de manière préférée un copolymère constitué de chlorure de vinylidène à raison d'au moins 50 % en poids et d'au moins un comonomère choisi parmi le chlorure de vinyle et/ou au moins un monomère choisi parmi l'anhydride maléique,

l'acide itaconique, les monomères (méth)acryliques répondant à la formule générale :



- dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est
- 5 choisi parmi le radical $-\text{CN}$ et le radical $-\text{CO}-\text{R}_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi le radical $-\text{OH}$, les radicaux $-\text{O}-\text{R}_4$ avec R_4 choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 18 atomes de carbones éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux $-\text{OH}$, les radicaux époxyalkyles contenant de 2 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de
- 10 2 à 10 atomes de carbone et enfin R_4 est aussi choisi parmi les radicaux $-\text{NR}_5\text{R}_6$ dans lesquels R_5 et R_6 , égaux ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles contenant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux $-\text{OH}$, les surfactants copolymérisables précités et l'ester phosphate de polypropylèneglycol à terminaison méthacrylate ou l'un de
- 15 ses sels, de sodium par exemple.

Parmi les comonomères répondant à la formule générale



- on peut citer l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de
- 20 n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de glycidyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

- Avantageusement, la quantité du chlorure de vinylidène dans les
- 25 copolymères du chlorure de vinylidène varie de 50 à 95 % en poids, de préférence de 60 à 95 % en poids, de manière particulièrement préférée de 70 à 95 % en poids et de manière tout particulièrement préférée de 80 à 95 % en poids.

- Avantageusement, la quantité du chlorure de vinyle dans les
- 30 copolymères du chlorure de vinylidène varie de 0,5 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 40 % en poids, de manière particulièrement préférée de 5 à 30 % en poids et de manière tout particulièrement préférée de 5 à 20 % en poids.

- Avantageusement, la quantité de comonomères répondant à la formule
- 35 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{R}_2$ dans les copolymères du chlorure de vinylidène varie de 5 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 40 % en poids, de manière particulièrement

préférée de 5 à 30 % en poids et de manière tout particulièrement préférée de 5 à 20 % en poids.

Par couche (C) enduite sur (B), on entend désigner que, si le film selon l'invention comprend une seule couche (B), la couche (C) est enduite sur celle-ci
5 et si le film comprend plusieurs couches (B), dans ce cas enduites les unes sur les autres, la couche (C) est enduite sur la couche (B) qui est en périphérie du film donc la plus éloignée du film de base (A).

(C) se caractérise avantageusement par une épaisseur d'au moins 1 μm , de préférence d'au moins 1.5 μm et de manière préférée d'au moins 2 μm .

10 Selon la première variante préférée, (C) se caractérise en outre avantageusement par une épaisseur d'au plus 10 μm , de préférence d'au plus 5 μm et de manière tout particulièrement préférée d'au plus 4 μm .

Selon la seconde variante, (C) se caractérise de manière particulièrement préférée par une épaisseur d'au moins 10 μm et de manière tout particulièrement
15 préférée d'au moins 20 μm . Selon cette seconde variante, (C) se caractérise en outre avantageusement par une épaisseur d'au plus 120 μm , de préférence d'au plus 100 μm et de manière particulièrement préférée d'au plus 80 μm .

Le film selon l'invention se caractérise avantageusement par une épaisseur totale d'au moins 12 μm , de préférence d'au moins 22 μm . Selon la première
20 variante préférée, il se caractérise en outre avantageusement par une épaisseur d'au plus 65 μm , de préférence d'au plus 55. Selon la seconde variante, il se caractérise en outre avantageusement par une épaisseur d'au plus 430 μm , de préférence d'au plus 360.

Le film selon l'invention se caractérise avantageusement par une
25 perméabilité à l'oxygène (quantité d'oxygène qui passe à travers le film) exprimée en $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{atm}$ mesurée à 25°C, comprise entre 10 et 40 pour un film du polymère du chlorure de vinylidène de 1 μm .

Le film selon l'invention se caractérise en outre avantageusement par une perméabilité au dioxyde de carbone (quantité de dioxyde de carbone qui passe à
30 travers le film) exprimée en $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{atm}$ mesurée à 25°C, comprise entre 30 et 160 pour un film du polymère du chlorure de vinylidène de 1 μm .

Le film selon l'invention se caractérise en outre avantageusement par une perméabilité à la vapeur d'eau (quantité de vapeur d'eau qui passe à travers le film) exprimée en $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{jour}$ mesurée à 38°C et 90 % d'humidité relative,
35 comprise entre 10 et 20 pour un film du polymère du chlorure de vinylidène de 1 μm .

Le film multicouche selon l'invention comprenant (A), (B) et (C) peut comprendre en outre au moins une couche (B') comprenant au moins un primaire d'adhésion enduite sur au moins l'une des faces du film comprenant (A), (B) et (C) et au moins une couche (C') comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène enduite sur (B'). Les définitions, caractéristiques et préférences définies pour (B) s'appliquent à (B') et celles définies pour (C) s'appliquent à (C').

Selon un mode préféré, le film multicouche selon l'invention comprend un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère, une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion enduite sur au moins l'une des faces du film de base (A) et une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène enduite sur la couche (B).

Selon un mode particulièrement préféré, le film multicouche selon l'invention comprend un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère, une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion enduite sur l'une des faces du film de base (A) et une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène enduite sur la couche (B).

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un film multicouche selon l'invention.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de préparation d'un film multicouche selon l'invention comprenant les étapes selon lesquelles :

- (a) on prépare un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère ;
- (b) on enduit au moins une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion sur au moins l'une des faces du film de base (A) ; et
- (c) on enduit au moins une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène sur (B).

Les définitions, les caractéristiques et toutes les préférences définies pour le film selon l'invention s'appliquent également au procédé selon l'invention.

Selon l'étape (a) du procédé selon l'invention, on prépare un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère. Le procédé selon lequel le film de base (A) est préparé est quelconque. De préférence, le film de base est préparé par extrusion suivi d'une biorientation.

Selon l'étape (b), on enduit au moins une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion sur au moins l'une des faces du film de base (A).

Selon l'étape (c), on enduit au moins une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène sur (B).

Le primaire d'adhésion est avantageusement sous la forme d'une dispersion aqueuse ou d'une solution dans un solvant.

Le polymère du chlorure de vinylidène est avantageusement sous la forme d'une dispersion aqueuse ou d'une solution dans un solvant. De préférence, il est sous la forme d'une dispersion aqueuse.

Par enduire (opération d'enduction), on entend désigner que l'on applique le primaire d'adhésion ou le polymère du chlorure de vinylidène sous la forme d'une dispersion aqueuse ou d'une solution dans un solvant sur le film qui est en mouvement et que l'on sèche ensuite de manière à éliminer l'eau ou le solvant. L'étape de séchage fait donc partie intégrante de l'étape d'enduction.

Le film est avantageusement séché à une température d'au moins 55°C. Le film est avantageusement séché à une température d'au plus 80°C et de manière préférée d'au plus 70°C. Une température de séchage de l'ordre de 60°C est particulièrement préférée.

L'étape (b) peut avoir lieu avant l'étape (c) ou en même temps que celle-ci. De préférence, l'étape (b) a lieu en même temps que l'étape (c). Une ligne d'enduction à plusieurs têtes avec tunnel de séchage est alors de préférence utilisée.

Le procédé selon l'invention comprenant les étapes (a), (b) et (c) peut comprendre en outre l'étape (b') selon laquelle on enduit au moins une couche (B') comprenant au moins un primaire d'adhésion sur au moins l'une des faces du film comprenant (A), (B) et (C) et l'étape (c') selon laquelle on enduit au moins une couche (C') comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène sur (B'). Les définitions, caractéristiques et toutes les préférences définies pour (b) s'appliquent à (b') et celles définies pour (c) s'appliquent à (c').

Enfin, la présente invention a pour objet un emballage formé à partir d'un film multicouche selon l'invention.

Par emballage, on entend l'emballage complet ou une partie de l'emballage.

Cet emballage peut être constitué du seul film selon l'invention ou de ce film sur lequel sont ajoutées une ou plusieurs autres couches telles que par exemple une ou des couches améliorant la tenue mécanique du film et/ou une ou des couches de vernis protecteur et/ou une ou des couches d'encre et/ou une ou des couches nécessaires au scellage du film et/ou une ou des couches nécessaires au collage.

Cette ou ces autres couches peuvent être ajoutées par toute technique connue comme par exemple le laminage, l'extrusion-couchage, l'impression et l'enduction.

L'emballage peut être destiné à n'importe quel usage. De préférence, il est
5 destiné à l'emballage alimentaire et à l'emballage pharmaceutique.

De manière particulièrement préférée, il est destiné à l'emballage alimentaire.

Parmi les emballages alimentaires, on peut citer par exemple les sachets, les opercules recouvrant les barquettes contenant par exemple du fromage ou de
10 la charcuterie, les emballages d'aliments pour animaux, les paquets d'emballage de biscuits.

Le film selon l'invention présente l'avantage de se caractériser par les propriétés requises en terme de perméabilité aux gaz (oxygène et dioxyde de carbone) et à la vapeur d'eau pour les applications alimentaires et
15 pharmaceutiques tout en se caractérisant par d'excellentes propriétés optiques et caractéristiques mécaniques, adaptées aux applications visées ainsi qu'une très bonne résistance aux huiles. Ils peuvent en outre être soudés et imprimés.

Un autre avantage du film selon l'invention est qu'il comprend au moins un biopolymère qui par rapport aux polymères fabriqués à partir de ressources
20 fossiles présente l'énorme avantage d'être fabriqués au départ de matières premières naturelles renouvelables qui constituent une source inépuisable de matières premières comparativement à leurs équivalents fossiles qui sont en voie de raréfaction. Les procédés utilisés pour la synthèse des biopolymères sont en outre des procédés moins coûteux et moins polluants que les procédés chimiques
25 classiques de synthèse des polymères au départ de ressources fossiles.

Ainsi, les films selon l'invention présentent l'énorme avantage par rapport aux films de polyéthylène téréphtalate recouverts d'un polymère du chlorure de vinylidène ou à ceux de polypropylène biorienté recouverts d'un polymère du chlorure de vinylidène de faire appel à un biopolymère se caractérisant par les
30 avantages précités.

Les polymères du chlorure de vinylidène étant par ailleurs à 70 % d'origine renouvelable par leur composante chlore, le film selon l'invention se caractérise avantageusement par le fait que la majorité de ces composants sont préparés au départ de matières premières renouvelables.

35 Quant au procédé de préparation du film selon l'invention, il se caractérise par le fait qu'il est simple à mettre en œuvre.

REVENDICATIONS

1 – Film multicouche caractérisé en ce qu'il comprend un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère, au moins une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion enduite sur au moins l'une des faces du film de base (A) et au moins une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinylidène enduite sur (B).

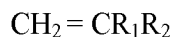
2 – Film selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film de base (A) comprend au moins un biopolymère choisi parmi les biopolymères à base d'amidon, la cellulose et ses dérivés, les polyesters aliphatiques de type poly- α -hydroxyacide et les poly- β -hydroxyalcanoates.

3 - Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le film de base (A) comprend au moins l'acide polylactique.

4 - Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que (B) comprend un seul primaire d'adhésion.

5 – Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que (C) comprend un seul polymère du chlorure de vinylidène.

6 – Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère du chlorure de vinylidène est un copolymère constitué de chlorure de vinylidène à raison d'au moins 50 % en poids et d'au moins un comonomère choisi parmi le chlorure de vinyle et/ou au moins un monomère choisi parmi l'anhydride maléique, l'acide itaconique, les monomères (méth)acryliques répondant à la formule générale :



dans laquelle R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et R_2 est choisi parmi le radical $-\text{CN}$ et le radical $-\text{CO}-\text{R}_3$ dans lequel R_3 est choisi parmi le radical $-\text{OH}$, les radicaux $-\text{O}-\text{R}_4$ avec R_4 choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés contenant de 1 à 18 atomes de carbones éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux $-\text{OH}$, les radicaux époxyalkyles contenant de 2 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkoxyalkyles contenant un total de 2 à 10 atomes de carbone et enfin R_4 est aussi choisi parmi les radicaux $-\text{NR}_5\text{R}_6$

dans lesquels R_5 et R_6 , égaux ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles contenant de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un ou de plusieurs radicaux $-OH$, les surfactants copolymérisables comme l'acide sulfonique de 2-acrylamido-2-méthylpropane (AMPS) ou l'un de ses sels, de sodium par exemple et l'acide 2-sulfoéthylméthacrylate (2-SEM) ou l'un de ses sels, de sodium par exemple et l'ester phosphate de polypropylèneglycol à terminaison méthacrylate ou l'un de ses sels, de sodium par exemple.

7 – Procédé de préparation d'un film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes selon lesquelles

- (a) on prépare un film de base (A) comprenant au moins un biopolymère ;
- (b) on enduit au moins une couche (B) comprenant au moins un primaire d'adhésion sur au moins l'une des faces du film de base (A) ; et
- (c) on enduit au moins une couche (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinyldène sur (B).

8 – Emballage formé à partir d'un film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9 – Emballage selon la revendication 8 destiné à l'emballage alimentaire et à l'emballage pharmaceutique.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 702019
FR 0758414

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 994 433 A (CELLOPHANE SA) 16 novembre 1951 (1951-11-16) * page 2, colonne 1, ligne 8-11; revendications 1,5,6; exemple 3 *	1,2,4,5, 7-9	B32B9/02 B32B9/04 B32B37/12
Y	-----	6	
X	EP 0 909 640 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD [JP]) 21 avril 1999 (1999-04-21) * alinéas [0048] - [0050], [0060]; revendications 1,2,7 *	1,2,4,5, 8,9	
X	US 2007/111009 A1 (MORRIS BARRY A [US] ET AL) 17 mai 2007 (2007-05-17) * alinéas [0032], [0031], [0068]; revendications 1,7,8 *	1-5,8,9	
A	BE 630 699 A (SOLVAY & CIE) 4 novembre 1963 (1963-11-04) * revendication 1; exemples 1-3,6-8 *	1-9	
Y	-----	6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2008		Sperry, Pascal	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0758414 FA 702019**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-06-2008**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 994433	A	16-11-1951	BE 496341 A CH 286118 A DE 833468 C GB 679693 A NL 78999 C	15-10-1952 10-03-1952 24-09-1952

EP 0909640	A	21-04-1999	DE 69735206 T2 WO 9803334 A1 US 6245437 B1	21-09-2006 29-01-1998 12-06-2001

US 2007111009	A1	17-05-2007	AU 2006315577 A1 WO 2007059079 A2	24-05-2007 24-05-2007

BE 630699	A		BE 636283 A CH 435723 A DE 1494522 A1 GB 1000075 A NL 6403509 A	15-05-1967 30-10-1969 04-08-1965 06-10-1964
