



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: B 65 D 53/06**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5**634 791**

⑮① Numéro de la demande: 10674/79

⑮② Date de dépôt: 30.11.1979

⑮③ Priorité(s): 30.11.1978 US 964883

⑮④ Brevet délivré le: 28.02.1983

⑮⑤ Fascicule du brevet
publié le: 28.02.1983⑮⑦ Titulaire(s):
Japan Crown Cork Co., Ltd., Minato-ku/Tokyo
(JP)⑮⑦ Inventeur(s):
Fumio Mori, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Junichi Itsubo, Hiratsuka-shi/Kanagawa-ken (JP)
Gunji Matsuda, Isehara-shi/Kanagawa-ken (JP)
Shigeru Nagashima,
Hiratsuka-shi/Kanagawa-ken (JP)
Kozo Nakamura, Hiratsuka-shi/Kanagawa-ken
(JP)⑮⑦ Mandataire:
Bovard & Cie., Bern⑮④ **Fermeture de récipient à garniture facile à ouvrir.**

⑮⑦ La garniture de la fermeture est constituée d'une composition composée: d'une résine de base constituée de 95 à 30 % en poids d'une polyoléfine cristalline et 5 à 70 % en poids d'un copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène avec une autre oléfine, de 0,001 à 5 % en poids par rapport à cette résine d'un lubrifiant, et de 1 à 15 % en poids par rapport à cette résine d'un polymère contenant au moins 10 % en poids d'un diène conjugué. Ladite garniture a un bon pouvoir bouchant tout en permettant une ouverture facile.

REVENDEICATIONS

1. Fermeture de récipient pourvue d'une garniture permettant l'ouverture du récipient, cette garniture étant constituée d'une composition composée: d'une résine de base constituée de 95 à 30% en poids d'une polyoléfine cristalline et de 5 à 70% en poids d'un copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène avec une autre oléfine, de 0,001 à 5% en poids par rapport à cette résine d'un lubrifiant, et de 1 à 15% en poids par rapport à cette résine d'un polymère contenant au moins 10% en poids d'un diène conjugué.

2. Fermeture de récipient selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la polyoléfine cristalline est du polyéthylène basse densité.

3. Fermeture de récipient selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le coefficient de frottement dynamique de la garniture est inférieur à 0,45 et que le lubrifiant est incorporé au polyéthylène basse densité à raison de 1% en poids.

4. Fermeture de récipient selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le copolymère faiblement cristallin ou amorphe est un caoutchouc de copolymère d'éthylène/propylène ou un caoutchouc de terpolymère d'éthylène/propylène/diène.

5. Fermeture de récipient selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le lubrifiant est un amide d'acide gras ayant de 16 à 22 atomes de carbone.

6. Fermeture de récipient selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère contenant un diène conjugué est un copolymère séquencé de butadiène/styrène, isoprène/styrène, de styrène/butadiène/styrène ou de styrène/isoprène/styrène ayant une teneur en butadiène ou en isoprène de 1 à 15% en poids.

La présente invention porte sur une fermeture de récipient pourvue d'une garniture en résine d'oléfine et, plus particulièrement, d'une garniture constituée d'une composition à base de résine d'oléfine ayant un excellent pouvoir bouchant et permettant une ouverture facile.

Les résines d'oléfines telles que polyéthylène basse densité réunissent un pouvoir amortisseur approprié et d'excellentes caractéristiques sanitaires et sont très employées pour les garnitures d'étanchéité de fermetures de récipients. Il s'est cependant avéré que les garnitures en résine d'oléfine appliquées sur les fermetures de récipient créaient divers ennuis. Par exemple, quand une fermeture de récipient pourvue d'une garniture en résine d'oléfine est fixée au goulot d'un récipient et que le récipient est conservé pendant une longue durée, le couple nécessaire à son ouverture augmente avec le temps et l'acheteur a quelquefois de la difficulté à l'ouvrir à la main.

On observe que, si un lubrifiant est incorporé à la résine d'oléfine constituant la garniture, le couple nécessaire à l'ouverture du récipient est moindre. Dans ce cas, cependant, le lubrifiant incorporé à la résine migre à la surface de la garniture, de sorte que le couple est extrêmement faible au stade initial du bouchage et, plus précisément, dans le cas d'une fermeture de récipient vissée ou analogue, on a à ce stade un bouchage insuffisant et la fermeture tourne et se desserre facilement lors du post-traitement ou du transport du récipient. Par suite, le récipient fuit ou il y entre de l'air.

Le but principal de l'invention est par conséquent de fournir une fermeture de récipient pourvue d'une garniture en résine d'oléfine qui ait un bon pouvoir bouchant tout en permettant une ouverture facile.

Un autre but de l'invention est de fournir une fermeture de récipient pourvue d'une garniture en résine d'oléfine avec laquelle un couple suffisant pour assurer un pouvoir bouchant élevé soit obtenu au stade initial du bouchage, une augmentation anormale du couple d'ouverture soit enrayée même si le récipient est conservé pendant une longue durée, et le récipient puisse être ouvert facilement même après une longue durée de conservation.

Un autre but encore de l'invention est de fournir une fermeture de récipient pourvue d'une garniture constituée d'une composition à

base de résine d'oléfine nouvelle avec laquelle la migration rapide du lubrifiant à la surface de la garniture soit enrayée et l'augmentation du couple d'ouverture avec le temps soit efficacement empêchée.

L'invention fournit dans ces buts une fermeture de récipient pourvue d'une garniture permettant une ouverture facile, garniture constituée d'une composition composée: d'une résine de base constituée de 95 à 30% en poids d'une polyoléfine cristalline et de 5 à 70% en poids d'un copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène avec une autre oléfine, de 0,001 à 5% en poids par rapport à cette résine d'un lubrifiant, et de 1 à 15% en poids par rapport à cette résine d'un polymère contenant au moins 10% en poids d'un diène conjugué.

La description détaillée suivante permettra, en liaison avec les dessins d'accompagnement, de mieux comprendre la nature et les avantages de l'invention.

— La fig. 1 est une vue en coupe de la fermeture de récipient de l'invention en place sur le goulot d'un récipient.

— La fig. 2 est une vue de dessous montrant l'intérieur d'un bouchon pilferproof à garniture fabriqué dans l'exemple 1.

— La fig. 3 est une coupe suivant la ligne II-II de la fig. 2.

— La fig. 4 est une coupe d'un goulot de bouteille utilisé dans les essais de l'exemple 2.

Comme le montre la fig. 1, qui représente la fermeture de récipient de l'invention en place sur le goulot d'un récipient, la coquille 1 de cette fermeture est formée d'une plaque métallique revêtue et comprend une plaque supérieure 2 du genre disque et une jupe cylindrique 3 s'étendant vers le bas à partir du pourtour de cette plaque 2. Une garniture 4 du genre disque constituée d'une composition à base de résine d'oléfine est appliquée à l'intérieur de la coquille 1 sur la face inférieure de la plaque 2 au moyen d'une couche d'adhésif 5.

Une structure d'étanchéité destinée à s'engager sur l'orifice circulaire 7 d'un récipient 6 est formée à la périphérie de la garniture 4 et un filetage d'ouverture et de rebouchage 9 est formé sur la jupe 3 de la coquille 1 de façon à venir en prise avec un filetage 8 formé sur le col du récipient. Un système pilferproof connu comportant une perforation 10 peut être formé sur la jupe 3 à proximité de son bord inférieur.

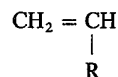
Une des caractéristiques importantes de l'invention est que cette garniture 4 est constituée de la composition à base d'oléfine nouvelle précitée composée d'une polyoléfine cristalline, d'un copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène, d'un lubrifiant et d'un polymère contenant un diène conjugué, dans des proportions déterminées.

Pour enrayer l'augmentation du couple d'ouverture avec le temps, il importe d'utiliser pour la garniture une résine de base constituée: A) d'une polyoléfine cristalline, et B) d'un copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène avec une autre oléfine avec un rapport pondéral A/B de 95/5 à 30/70, de préférence de 92/8 à 70/30, en particulier de préférence de 90/10 à 80/20.

Le copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène B utilisé en association avec la polyoléfine cristalline A pour la fabrication de la garniture a pour fonction particulière d'enrayer l'augmentation, avec le temps, du couple d'ouverture d'un récipient pourvu d'une fermeture à garniture. Cet effet ne peut être obtenu avec aucun des autres polymères amorphes tels que caoutchouc naturel, polybutadiène, caoutchoucs de copolymères de butadiène/styrène, caoutchoucs de copolymères de butadiène/acrylonitrile et caoutchouc butyle.

En outre, quand le copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène est incorporé à une polyoléfine cristalline, l'adhésion de la garniture obtenue à la plaque supérieure de la coquille d'une fermeture de récipient est améliorée et la souplesse ou le pouvoir amortisseur de la garniture l'est également.

Dans la présente invention, il est de préférence utilisé, comme polyoléfine cristalline, un polymère ayant un degré de cristallisation d'au moins 40% et composé d'au moins une oléfine représentée par la formule suivante:



dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone.

Dans la présente invention, il est employé de préférence, comme polyoléfine cristalline, du polyéthylène ou du polypropylène ayant un degré de cristallisation d'au moins 40%. Cette polyoléfine peut contenir comme comonomère une petite quantité, n'altérant pas sa cristallinité, d'une autre oléfine. Par exemple, il peut être utilisé un copolymère d'éthylène cristallin contenant de 1 à 5 mol% de propylène, de butène-1 ou de corps analogue, le reste étant de l'éthylène. Le poids moléculaire de la polyoléfine cristalline n'est pas spécialement critique pourvu qu'il soit filmogène. Une polyoléfine cristalline permettant très bien d'atteindre les buts de l'invention est un polyéthylène basse densité ayant un indice de fusion de 3 à 10.

Dans la présente description et les revendications, le degré de cristallisation est celui déterminé par la méthode de diffraction des rayons X proposée par S.L. Aggarwal et G.D. Tilley dans «J. Polymer Sci.», 18, pp. 17-26, 1955.

Dans la présente invention, comme copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène, il peut être utilisé un copolymère d'éthylène avec une autre oléfine ayant un degré de polymérisation inférieur à 39%, en particulier inférieur à 10%.

Comme exemples appropriés d'oléfines autres que l'éthylène, on peut mentionner le propylène et le butène-1. Le copolymère peut en outre contenir un diène non conjugué tel qu'hexadiène-1,4 ou éthylidène/norbornène. Des exemples appropriés de copolymères d'éthylène sont des copolymères contenant de 95 à 40 mol% d'éthylène, de 5 à 60 mol% de propylène ou de butène-1 et, facultativement, de 1 à 5 mol% d'un diène non conjugué, en particulier caoutchouc de copolymère d'éthylène/propylène ou caoutchouc de terpolymère d'éthylène/propylène/diène. Le poids moléculaire du copolymère d'éthylène est ordinairement de 5000 à 2 000 000, en particulier de 10 000 à 1 000 000.

Dans la présente invention, il importe d'incorporer à la polyoléfine cristalline la quantité déterminée précitée de copolymère d'éthylène. Quand la quantité de copolymère d'éthylène est trop petite, l'effet d'enrayage de l'augmentation du couple d'ouverture avec le temps et le pouvoir bouchant de la garniture sont réduits. Quand elle est trop grande et au-dessus de l'intervalle précité, le couple, aussi bien au stade initial du bouchage qu'au moment de l'ouverture, est augmenté de façon excessive et la facilité d'ouverture visée par l'invention n'est pas obtenue. En outre, il est quelquefois difficile d'obtenir, en moulant la composition, une garniture ayant la forme désirée.

Dans la présente invention, un lubrifiant et un polymère contenant un diène conjugué sont incorporés à une résine de base constituée de la polyoléfine cristalline et du copolymère faiblement cristallin ou amorphe d'éthylène précités. Quand seul un lubrifiant est incorporé à cette résine, il migre à la surface de la garniture lors du moulage de celle-ci et le couple de rotation au stade initial du bouchage est inévitablement réduit à un niveau extrêmement bas. Au contraire, si un lubrifiant est incorporé conjointement avec un polymère contenant un diène conjugué, ce polymère joue le rôle d'agent de conservation du pouvoir lubrifiant, c'est-à-dire qu'il fait migrer progressivement le lubrifiant à la surface tout en empêchant sa migration rapide lors du moulage. Par suite, l'invention permet de maintenir le couple de rotation au stade initial du bouchage à un niveau convenable pour l'étanchéité et également de maintenir le couple d'ouverture à un niveau assurant une ouverture facile même après une longue durée de conservation.

Dans la présente invention, il est employé de préférence un lubrifiant ayant un pouvoir lubrifiant tel que, lorsqu'il en est incorporé 0,1% en poids au polyéthylène basse densité, le coefficient de frottement dynamique obtenu est inférieur à 0,45, en particulier inférieur à 0,25.

Des exemples appropriés de lubrifiants sont donnés ci-dessous.

1. Hydrocarbures aliphatiques lubrifiants

Paraffine liquide, huiles paraffinées de qualité industrielle, paraffine synthétique, cire de pétrole, pétrolactame et hydrocarbures légers inodores.

2. Silicones

Polyorganosiloxanes.

3. Acides gras et alcools aliphatiques

a) Acides gras supérieurs

Acides gras obtenus à partir d'huiles et de graisses végétales et animales et de produits d'hydrogénation de celles-ci, chacun ayant de 8 à 22 atomes de carbone.

b) Acide hydroxystéarique

c) Alcools monohydriques aliphatiques linéaires

Ceux ayant au moins 4 atomes de carbone qui sont obtenus par réduction d'huiles et de graisses animales et végétales ou par craquage ou distillation de cires naturelles.

d) Dodécanol

4. Polyglycols

Polyéthylèneglycols ayant un poids moléculaire de 200 à 9500, polypropylèneglycols ayant un poids moléculaire d'au moins 1000 et copolymères séquencés de polyoxypropylène/polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de 1900 à 9000.

5. Amides et amines

Amides d'acides gras supérieurs, palmitamide oléylique, érucamide stéarique, stéarate de 2-stéaroamidoéthyle, amides d'éthylène-bis-acide gras, N,N'-oléylstéaryléthylènediamine, N,N'-bis-(2-hydroxyéthyl)alkylamides ayant de 12 à 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle, N,N'-bis(hydroxyéthyl)lauroamide, produits de réaction de l'acide oléique avec les N-alkyltriméthylènediamines ayant de 16 à 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle, diéthanolamines d'acides gras et ester d'acide distéarique ou monoacétate de di(hydroxyéthyl)diéthylènetriamine.

6. Esters d'acides gras et d'alcools monohydriques et polyhydriques

Stéarate de n-butyle, ester méthylique de colophane hydrogénée, sébaçate de di-n-butyle, sébaçate de 2-éthylhexyle, sébaçate de n-octyle, ester d'acide gras et de glycérol, lactostéarate de glycéryle, ester d'acide stéarique et de pentaérythritol, tétrastéarate de pentaérythritol, ester d'acide gras et de sorbitan, ester d'acide gras et de polyéthylèneglycol, monostéarate de polyéthylèneglycol, dilaurate de polyéthylèneglycol, monooléate de polyéthylèneglycol, dioléate de polyéthylèneglycol, ester d'acide gras de coco et de polyéthylèneglycol, ester d'acide gras de résine liquide (huile de pin) et de polyéthylèneglycol, montanate d'éthanediol, stéarate de butanediol-1,3 diéthylèneglycol et ester d'acide gras et de propylèneglycol.

7. Triglycérides et cires

Huiles et graisses comestibles hydrogénées, huile de coton et autres huiles comestibles, huile de lin, huile de palme, ester de glycérol et d'acide hydroxy-2 stéarique, huiles de poisson hydrogénées, suif de bœuf, spermaceti, cire de lignite, cire de carnauba, cire d'abeilles, cire de noisetier, esters d'alcools aliphatiques monohydriques avec des acides aliphatiques saturés tels que laurylstéarate et stéarylstéarate d'huile de baleine durcie, et lanoline.

8. Sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, de zinc et d'aluminium d'acides gras supérieurs

Savons métalliques divers.

9. Résines d'oléfines à bas poids moléculaire

Polyéthylène à bas poids moléculaire, polypropylène à bas poids moléculaire et polyéthylène oxydé.

10. Résines fluorées

Polytétrafluoroéthylène, copolymère de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène, polychlorotrifluoroéthylène et polyfluorure de vinyle.

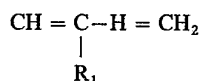
11. Autres

Alginate de propylèneglycol, dialkylcétone et copolymères acryliques (tels que Modaflow fabriqué par Monsanto Co.).

Dans la présente invention, il est préférable d'utiliser comme lubrifiant un amide d'acide gras supérieur, spécialement un amide d'acide gras ayant de 16 à 22 atomes de carbone. Ce lubrifiant préféré a un excellent effet lubrifiant sur une résine d'oléfine et est excellent en ce qui concerne la conservation de la saveur du contenu d'un récipient.

La quantité de lubrifiant incorporée est de 0,001 à 5% en poids, de préférence de 0,05 à 1,5% en poids, spécialement de préférence de 0,1 à 0,8% en poids, par rapport à la résine de base. Quand la quantité de lubrifiant est trop petite et au-dessous de ce domaine, le couple d'ouverture devient trop élevé et l'ouverture est souvent difficile. Quand elle est trop grande et au-dessus de ce domaine, le couple au stade initial du bouchage est trop faible et l'on a facilement une étanchéité insuffisante.

Comme polymères contenant un diène conjugué utilisés dans la présente invention comme agents de conservation du pouvoir lubrifiant, on peut mentionner les homopolymères de diènes conjugués et les copolymères de diènes conjugués avec d'autres monomères éthyléniquement non saturés. Comme diènes conjugués, on peut mentionner les diènes représentés par la formule suivante:



dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle ayant au plus 4 atomes de carbone, spécialement le butadiène, l'isoprène et le chloroprène. Comme monomères éthyléniquement non saturés, on peut mentionner par exemple les monomères vinyliques aromatiques tels que styrène, vinyltoluène et α -méthylstyrène, les acides carboxyliques éthyléniquement non saturés tels qu'acide acrylique, acide méthacrylique, acide maléique, anhydride maléique, acide fumarique, anhydride itaconique, acide crotonique et anhydride citraconique, les esters, amides, esters hydroxyalkyliques et esters aminoalkyliques de ces acides carboxyliques éthyléniquement non saturés, les esters de vinyle tels qu'acétate, formiate et propionate de vinyle, les nitriles éthyléniquement non saturés tels que nitrile acrylique et nitrile méthacrylique, les éthers vinyliques tels qu'éther méthylvinyle et éther éthylvinyle, et les halogénures de vinyle tels que chlorure de vinyle et chlorure de vinylidène. Ces monomères peuvent être utilisés séparément ou sous forme de mélanges de deux ou plus d'entre eux.

Pour l'obtention de l'effet précité de conservation du pouvoir lubrifiant, il importe que le polymère contenant un diène conjugué utilisé contienne au moins 10% en poids, de préférence au moins 20% en poids, d'unités diène conjugué.

Des exemples appropriés de polymères contenant un diène conjugué sont les caoutchoucs synthétiques et naturels tels que polybutadiène-cis-1,4, polyisoprène, caoutchoucs de copolymères de butadiène/styrène, caoutchoucs de copolymères de butadiène/nitrile et polychloroprène, les copolymères de butadiène thermoplastiques et les copolymères d'isoprène thermoplastiques. Comme copolymères de butadiène ou d'isoprène thermoplastiques, il est employé de préférence des copolymères séquencés de butadiène/styrène ou d'isoprène et des copolymères séquencés de butadiène/styrène ou d'isoprène/styrène contenant de 15 à 40% en poids d'unités butadiène ou isoprène.

Dans la présente invention, il est ordinairement préférable que le poids moléculaire du polymère contenant un diène conjugué soit de 5000 à 5 000 000.

Dans la présente invention, il importe également que la quantité de polymère contenant un diène conjugué employée soit de 1 à 15% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids, spécialement de préférence de 2 à 7% en poids, par rapport à la résine de base. Quand la quantité de polymère est trop petite et au-dessous de ce domaine, le couple d'ouverture au stade initial du bouchage est trop faible et l'on a facilement des ennuis tels qu'étanchéité insuffisante et fuites.

Quand elle est trop grande et au-dessus de ce domaine, la migration du lubrifiant à la surface de la garniture n'est pas complètement empêchée et le couple d'ouverture est souvent trop élevé.

Dans la présente invention, en mélangeant les constituants précédents dans les proportions indiquées, il est possible d'obtenir les couples préférés, à savoir un couple d'ouverture au stade initial du bouchage d'au moins 1 cm-kg, spécialement d'au moins 2 cm-kg, et un couple d'ouverture, au moment de l'ouverture du récipient par le consommateur, inférieur à 20 cm-kg, spécialement inférieur à 13 cm-kg.

Des additifs connus peuvent être incorporés à la composition à base de résine d'oléfine de l'invention selon des formules connues. Par exemple, pour colorer la garniture ou la rendre opaque, il est possible d'incorporer un pigment blanc tel que dioxyde de titane, un pigment colorant tel que noir de carbone, oxyde de fer rouge ou tartrazine ou une charge telle que carbonate de calcium, talc, argile ou sulfate de baryum. Il peut en outre être incorporé un agent anti-blocking tel que silice et un antioxydant tel que phénol à empêchement stérique, destiné à empêcher la dégradation thermique au stade de l'élaboration de la garniture ou de la stérilisation.

La composition à base de résine d'oléfine de l'invention peut être façonnée en garniture par des moyens de moulage quelconques. Par exemple, les constituants précités sont fondus et malaxés, une quantité déterminée de matière fondue est appliquée par extrusion à l'intérieur d'une coquille de fermeture de récipient et l'extrudat est moulé à la presse avec refroidissement, une garniture étant ainsi formée directement sur la fermeture de récipient. Ce procédé est avantageux parce qu'une partie épaisse propre à assurer une bonne étanchéité peut être formée facilement dans la partie périphérique de la garniture destinée à s'engager sur le goulot d'un récipient. On peut naturellement, au lieu d'employer ce moulage direct, préformer la composition fondue en disque ou élément semblable, mettre le disque ou l'élément semblable préformé dans la coquille d'une fermeture de récipient, puis le chauffer et le façonner en garniture.

Il est également possible de façonner la composition de l'invention en feuille par extrusion à chaud ou moulage au rouleau, découper des disques dans cette feuille et les appliquer un à un dans des coquilles. La feuille utilisée pour faire une garniture par ce procédé peut être soit une feuille monocouche constituée de la composition à base de résine d'oléfine de l'invention, soit une feuille multicouche dont au moins la couche extérieure destinée à venir en contact avec le goulot d'un récipient est constituée de ladite composition. Une telle feuille multicouche peut être fabriquée par exemple par fixation d'une couche constituée de la composition de l'invention à un support tel que papier, feuille d'aluminium, feuille expansée ou film de polyester, par exemple de Mylar, par des moyens tels que lamination à sec, couchage par extrusion ou coextrusion.

La coquille de la fermeture de récipient est par exemple en tôle de métal léger, tel qu'aluminium, tôle d'acier étamée, tôle d'acier traitée électrolytiquement à l'acide chromique ou autre tôle d'acier revêtue. La tôle peut être revêtue d'un vernis protecteur connu, par exemple d'un vernis époxyphénolique.

La tôle peut être facilement façonnée en coquille par des moyens tels qu'étirage, emboutissage, matriçage. La garniture peut être facilement fixée à l'intérieur de la coquille au moyen d'une couche d'adhésif contenant du polyéthylène oxydé ou une résine d'oléfine modifiée à l'acide.

Dans la présente invention, la coquille de la fermeture peut aussi être en matière plastique.

La présente invention s'applique à toutes les fermetures de récipient du type à ouverture par rotation relative de la fermeture et du récipient. Par exemple, la fermeture de récipient de l'invention peut être utilisée comme bouchon à vis, bouchon pilferproof, bouchon à habillage, bouchon-pression déchirable, bouchon-couronne déchirable, etc. La fixation de la fermeture au col du récipient peut se faire par roulage (vissage par un rouleau à vis), pressage, vissage, etc.

L'invention va maintenant être décrite en détail à l'aide d'exemples qui n'en limitent nullement la portée.

Exemple 1:

Un vernis adhésif composé de 10 parties en poids d'une résine d'époxyde, 10 parties en poids d'une résine d'urée, 20 parties en poids de polyéthylène oxydé et d'un solvant organique a été appliqué au rouleau sur une tôle d'aluminium de 0,25 mm d'épaisseur et la tôle revêtue a été chauffée à 200°C pendant 10 min. Un bouchon a été façonné à la presse à partir de cette tôle de façon que la surface revêtue se trouve à l'intérieur. Ce bouchon a été chauffé à environ 150°C au moyen d'un appareil de chauffage à haute fréquence, une composition à base de résine thermoplastique indiquée dans le tableau 1 a été extrudée au moyen d'une extrudeuse, l'extrudat fondu a été appliqué à l'intérieur du bouchon au moyen d'une lame tournante et la matière fondue appliquée a été immédiatement pressée pour l'obtention d'un bouchon à garniture. Le poids de la résine constituant la garniture était de 0,5 g et la garniture et le bouchon ainsi formés avaient la forme représentée sur les fig. 2 et 3.

100 cm³ d'une boisson carbonatée (ayant une pression de gaz correspondant à 4 volumes) ont été introduits dans un récipient en verre ayant une capacité à ras bord de 110 cm³ et un goulot conçu pour recevoir le bouchon, et ce dernier, qui avait été laissé au repos pendant environ une semaine après sa fabrication, a été fixé au récipient rempli. Dans les 2 h suivant cette fixation, des vibrations ayant une accélération de 1 g et une amplitude de 3 mm ont été appliquées au récipient pendant 30 min dans la direction transversale et 30 min dans la direction longitudinale.

Le récipient rempli ainsi traité a été soumis aux essais suivants.

Le couple nécessaire à l'ouverture du récipient a été mesuré au moyen d'un torsiomètre 24 h après le remplissage et après un mois de conservation en position verticale à 20°C et 30% d'humidité relative. En outre, après ce mois de conservation, la facilité d'ouverture a été examinée par une équipe de 50 personnes et est représentée par la proportion de personnes estimant que le bouchon s'enlevait facilement. Au surplus, après ce mois de conservation, les fuites éventuelles ont été recherchées.

Les résultats de ces essais sont indiqués dans le tableau 1.

Les résultats indiqués dans le tableau 1 montrent que les bouchons conformes à la présente invention sont excellents en ce qui concerne les caractéristiques pratiques telles que facilité d'ouverture et pouvoir bouchant. Quand la teneur en EPDM de la résine de base est extrêmement faible, le pouvoir bouchant est faible et, lorsqu'elle est extrêmement élevée, l'ouverture est difficile et le pouvoir bouchant est faible parce qu'il n'est pas possible de donner une forme satisfaisante à la garniture. Quand la teneur en polymère contenant un diène conjugué (SIS) est trop basse, le couple d'ouverture juste après

le remplissage est faible, de sorte qu'il se produit des fuites même avec des vibrations douces de 1 g. Quand cette teneur est trop élevée et dépasse 30%, l'ouverture devient impossible. Quand la quantité de lubrifiant est trop grande, le couple d'ouverture juste après le remplissage est très faible et les vibrations provoquent des fuites.

On a trouvé que l'incorporation au LDPE de 0,1% en poids du lubrifiant utilisé dans le présent exemple abaissait le coefficient de frottement dynamique du LDPE de 0,55 à 0,21.

Exemple 2:

Des garnitures ont été fabriquées avec les compositions résineuses indiquées dans le tableau 2. Dans la résine de base A, 80 parties en poids de la polyoléfine cristalline ont été mélangées avec 20 parties en poids de la polyoléfine faiblement cristalline ou amorphe. Le copolymère contenant un diène conjugué et le lubrifiant ont été incorporés à raison respectivement de 7 et 0,5% en poids par rapport à la résine de base A.

Une composition résineuse homogène contenant ces constituants dans les proportions ci-dessus a été façonnée en feuille de 0,5 mm d'épaisseur et des disques ont été découpés dans cette feuille. Le disque a été placé à l'intérieur de la coquille 1 représentée sur la fig. 3, chauffé à environ 160°C et pressé au moyen d'un poinçon à froid pour l'obtention d'un bouchon à garniture. Les bouchons ainsi fabriqués ont été laissés au repos pendant une semaine et utilisés pour les essais décrits ci-dessous.

De la même manière que dans l'exemple 1, une boisson carbonatée a été introduite dans des récipients conformes à la fig. 4 et les récipients remplis ont été bouchés avec les bouchons fabriqués. Le couple d'ouverture a été mesuré au bout d'un temps déterminé. Cinquante bouchons ont été essayés pour chaque échantillon et une moyenne a été calculée. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.

Ces résultats montrent que chacun des échantillons conformes à l'invention donne un bon pouvoir bouchant et une grande facilité d'ouverture. Parmi ces échantillons, ceux fabriqués avec un copolymère d'éthylène/propylène ou d'éthylène/butène-1 ayant un rapport de copolymérisation précis comme polymère faiblement cristallin ou amorphe de la résine de base A et un copolymère séquencé contenant un diène comme agent de conservation du pouvoir lubrifiant sont particulièrement excellents en ce qui concerne ces caractéristiques pratiques. Les lubrifiants L₂ et L₃ utilisés dans cet exemple ont donné des coefficients de frottement dynamique, déterminés de la même manière que dans l'exemple 1, de respectivement 0,32 et 0,01.

Tableau 1

Echantillon	Composition (% en poids) de la garniture			Couple d'ouverture (cm-kg)		Pourcentage de fuites (%)	Facilité d'ouverture (%)
	Résine de base A (LDPE-EPDM)	Teneur en SIS rapportée à A	Teneur en L ₁ rapportée à A	Juste après le remplissage	Après 1 mois de conservation		
Témoin 1	99-1	10	0,1	1,4	9,9	29,6	100
Echantillon 1	95-1	10	0,1	3,7	9,5	0	100
Echantillon 2	80-20	10	0,1	3,9	8,7	0	100
Echantillon 3	60-40	10	0,1	4,5	9,2	0	90,5
Echantillon 4	40-60	10	0,1	4,8	12,1	0	84,0
Témoin 2	20-80	10	0,1	6,7	32,0	10,2	2,8
Témoin 3	70-30	0	1	0,8	21,5	59,3	78,6
Echantillon 5	70-30	1	1	2,8	8,5	0	98,2
Echantillon 6	70-30	10	1	3,5	8,8	0	100
Echantillon 7	70-30	15	1	5,9	10,2	0	100
Témoin 4	70-30	30	1	21,0	>45	0	0
Témoin 5	80-20	5	0	30,1	>45	0	0
Echantillon 8	80-20	5	0,005	2,0	11,2	0	90,5
Echantillon 9	80-20	5	0,05	3,8	8,6	0	100
Echantillon 10	80-20	5	0,5	4,0	9,2	0	100
Echantillon 11	80-20	5	1,0	4,0	7,8	0	100
Témoin 6	80-20	5	10,0	0,5	5,2	68,5	100

LDPE = polyéthylène basse densité ayant un indice de fusion de 8,5, une densité de 0,918 et un degré de cristallisation de 60%.

EPDM = copolymère d'éthylène/propylène/diène ayant une teneur en propylène de 28% en poids et un degré de cristallisation inférieur à 5%.

SIS = copolymère séquencé de styrène/isoprène/styrène ayant une teneur en isoprène de 62% en poids, un poids moléculaire de la partie styrène de 30 000 et un poids moléculaire de la partie isoprène de 16 000.

L₁ = amide oléique (lubrifiant).

Tableau 2

Echantillon	Constituants de la garniture			Couple d'ouverture (cm-kg)				
	Résine de base (HC-LC)	Polymère contenant un diène conjugué	Lubrifiant	Juste après le remplissage	Au bout de 1 d	Au bout de 15 d	Au bout de 30 d	Au bout de 60 d
Témoin 7	LDPE-EB ₁	SBS	L ₂	1,0	2,8	2,8	3,3	3,9
Echantillon 12	LDPE-EB ₂	SBS	L ₂	3,1	6,5	7,8	9,6	9,6
Echantillon 13	LDPE-EB ₃	SBS	L ₂	5,8	7,1	7,9	8,2	9,0
Témoin 8	LDPE-EP ₁	SBS	L ₂	0,9	1,4	3,2	2,5	3,9
Echantillon 14	LDPE-EP ₂	SBS	L ₂	3,8	7,2	7,5	8,0	8,1
Echantillon 15	LDPE-EP ₃	SBS	L ₂	5,5	6,8	7,0	9,7	9,8
Echantillon 16	LDPE-EP ₄	SBS	L ₂	8,4	7,5	12,1	20,5	25,6
Echantillon 17	LDPE-EVA	SBS	L ₂	7,8	10,5	17,9	25,9	27,8
Echantillon 18	LDPE-EA	SBS	L ₂	1,9	2,1	3,0	3,2	2,9
Echantillon 19	LDPE-EP ₃	SIS	L ₃	3,5	6,2	7,1	8,9	8,9
Echantillon 20	LDPE-EP ₃	NR	L ₃	7,1	11,6	20,5	25,4	25,1
Echantillon 21	LDPE-EP ₃	BR	L ₃	9,2	10,0	18,3	23,6	24,4
Echantillon 22	LDPE-EP ₃	SBR	L ₃	6,9	9,7	15,1	17,0	17,8

HC = polyoléfine cristalline.

LC = copolymère faiblement cristallin ou amorphe.

EB₁ = copolymère d'éthylène/butène-1 ayant une teneur en butène-1 de 5,4% en poids et un degré de cristallisation de 57%.

EB₂ = copolymère d'éthylène/butène-1 ayant une teneur en butène-1 de 11,5% en poids et un degré de cristallisation de 10,5%.

EB₃ = copolymère d'éthylène/butène-1 ayant une teneur en butène-1 de 21,6% en poids et un degré de cristallisation inférieur à 5%.

EP₁ = copolymère d'éthylène/propylène ayant une teneur en propylène de 4,8% en poids et un degré de cristallisation de 62%.

EP₂ = copolymère d'éthylène/propylène ayant une teneur en propylène de 15,2% en poids et un degré de cristallisation de 18%.

EP₃ = copolymère d'éthylène/propylène ayant une teneur en propylène de 27,4% en poids et un degré de cristallisation inférieur à 5%.

EP₄ = copolymère d'éthylène/propylène ayant une teneur en propylène de 45,0% en poids et un degré de cristallisation de 0%.

EVA = copolymère composé de 80% en poids d'éthylène et 20% en poids d'acétate de vinyle et ayant un degré de cristallisation inférieur à 5%.

EA = copolymère d'éthylène et d'acide acrylique ayant un degré de cristallisation de 15%.

LDPE = polyéthylène basse densité ayant un indice de fusion de 4,5, une densité de 0,921 et un degré de cristallisation de 68%.

SBS = copolymère séquencé de styrène/butadiène/styrène (Cariflex TR1102 fabriqué par Shell Chemicals).

SIS = copolymère séquencé de styrène/isoprène/styrène (Cariflex TR1107 fabriqué par Shell Chemicals).

NR = caoutchouc naturel (crêpe clair N° 1).

BR = caoutchouc de polybutadiène-cis-1,4.

SBR = caoutchouc de copolymère de butadiène/styrène ayant une teneur en styrène de 25% en poids.

L₂ = éthylène-bis-amide d'acide laurique.

L₃ = érucamide.

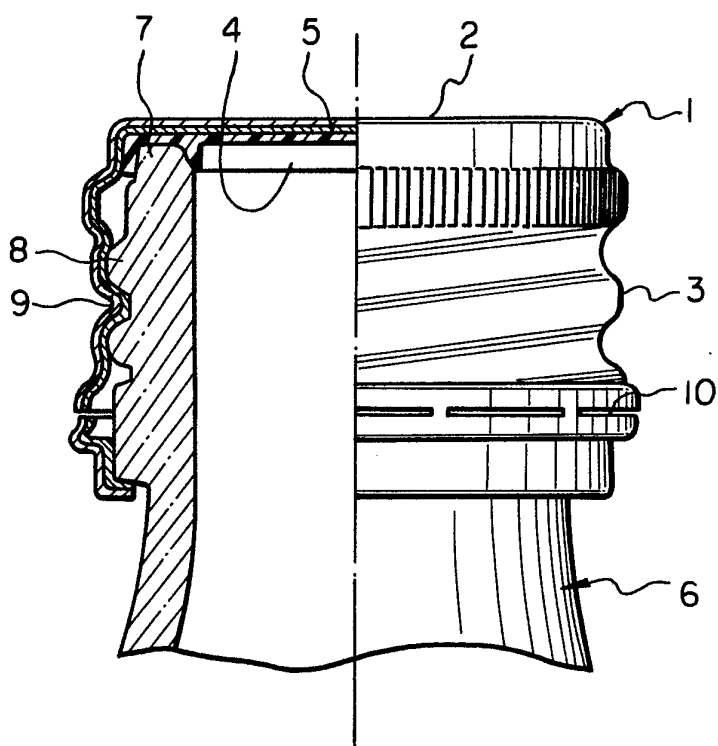
Fig. 1

Fig. 2

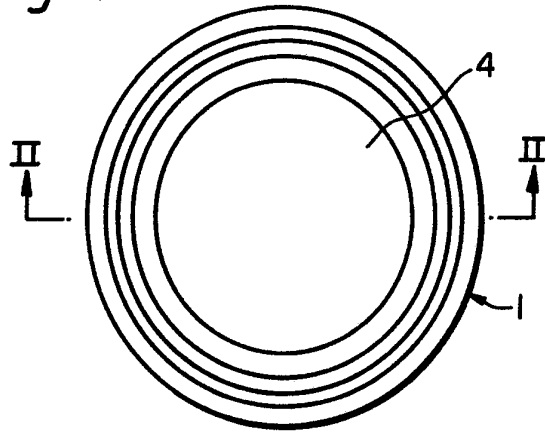


Fig. 3

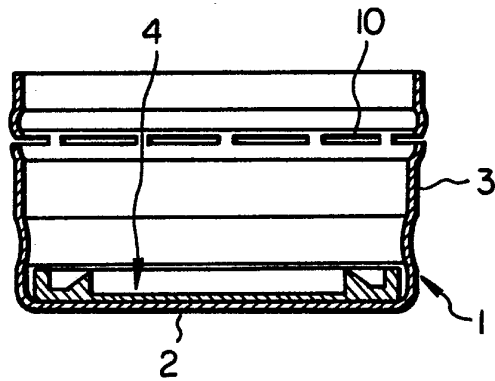


Fig. 4

