Innovation, Sciences et Développement économique Canada
Office de la Propriété Intellectuelle du Canada

Innovation, Science and Economic Development Canada
Canadian Intellectual Property Office

CA 3225189 A1 2022/12/29

(21) 3 225 189

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2022/06/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2022/12/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2023/12/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2022/051226
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2022/269198
(30) Priorité/Priority: 2021/06/23 (FR FR2106706)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B65D 65/42* (2006.01), *C09D 105/00* (2006.01), *D21H 17/22* (2006.01), *D21H 19/12* (2006.01), *D21H 19/50* (2006.01), *D21H 27/10* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
LACTIPS, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
BESSAIRE, BASTIEN, FR;
MELLOUKI, KHEIRDINE, FR;
CHEVALIER, ELODIE, FR;
CHIROUSSEL, FANNIE, FR

(74) Agent: SMART & BIGGAR LP

(54) Titre : MATERIAU MULTICOUCHE POUVANT ETRE UTILISE COMME EMBALLAGE, COMPRENANT UNE COUCHE DE MATERIAU CELLULOSIQUE ET UNE COUCHE DE MATERIAU COMPRENANT AU MOINS UNE CASEINE ET/OU AU MOINS UN CASEINATE

(54) Title: MULTILAYER MATERIAL USEFUL AS PACKAGING, COMPRISING A LAYER OF CELLULOSIC MATERIAL AND A LAYER OF MATERIAL COMPRISING AT LEAST ONE MOINS ONE CASEIN AND/OR AT LEAST ONE CASEINATE

(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention relève du domaine des matériaux multicouches pouvant être utilisé comme emballage. Le but de l'invention est la fourniture d'un matériau à base de matières cellulosiques, recyclable, biosourcé biodégradable, et/ou ayant des propriétés barrières améliorées pouvant être utilisé comme emballage, e.g. dans le secteur alimentaire, et, de préférence, pouvant être produit facilement. En particulier, la présente invention concerne un matériau multicouche comprenant une couche de matériau cellulosique A et une couche de matériau B comprenant au moins une caséine et/ou au moins un caséinate, de l'eau, et au moins un plastifiant différent de l'eau, et, éventuellement de la gélatine. L'invention concerne aussi l'emballage fait à partir de ce matériau, un produit emballé avec cet emballage, et la fabrication de ce matériau.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
29 décembre 2022 (29.12.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/269198 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B65D 65/42 (2006.01) *D21H 19/50* (2006.01)
D21H 17/22 (2006.01) *D21H 27/10* (2006.01)
D21H 19/12 (2006.01) *C09D 105/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2022/051226

(22) Date de dépôt international :
23 juin 2022 (23.06.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2106706 23 juin 2021 (23.06.2021) FR

(71) Déposant : **LACTIPS** [FR/FR] ; 350 rue de l'Industrie ZI les Frairies, 42740 SAINT-PAUL-EN-JAREZ (FR).

(72) Inventeurs : **BESSAIRE, Bastien** ; C/O LACTIPS, 350 rue de l'Industrie, ZI les Frairies, 42740 SAINT-PAUL-EN-JAREZ (FR). **MELLOUKI, Kheirdine** ; C/O LACTIPS, 350 rue de l'Industrie, ZI les Frairies, 42740 SAINT-PAUL-EN-JAREZ (FR). **CHEVALIER, Elodie** ; 1 bis chemin de buyat, 69360 TERNAY (FR). **CHIROUSSEL, Fannie** ; 6 impasse frison roche, 42230 ROCHE LA MOLIERE (FR).

(74) Mandataire : **PLASSERAUD IP** ; 66 rue de la Chaussée d'Antin, 75440 PARIS CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

(54) **Title:** MULTILAYER MATERIAL USEFUL AS PACKAGING, COMPRISING A LAYER OF CELLULOSIC MATERIAL AND A LAYER OF MATERIAL COMPRISING AT LEAST ONE MOINS ONE CASEIN AND/OR AT LEAST ONE CASEINATE

(54) **Titre :** MATERIAU MULTICOUCHE POUVANT ETRE UTILISE COMME EMBALLAGE, COMPRENANT UNE COUCHE DE MATERIAU CELLULOSIQUE ET UNE COUCHE DE MATERIAU COMPRENANT AU MOINS UNE CASEINE ET/OU AU MOINS UN CASEINATE

(57) **Abstract:** The present invention resides in the field of multilayer materials that can be used as packaging. The aim of the invention is to provide a material based on cellulosic materials that is recyclable, biobased/biodegradable, and/or has improved barrier properties and that can be used as packaging, for example in the food sector, and that preferably is easy to produce. In particular, the present invention concerns a multilayer material comprising a layer of cellulosic material A and a layer of material B comprising at least one casein and/or at least one caseinate, water, and at least one plasticizer other than water, and optionally gelatine. The invention also concerns the packaging made from this material, a product packaged with this packaging, and the production of this material.

(57) **Abrégé :** La présente invention relève du domaine des matériaux multicouches pouvant être utilisé comme emballage. Le but de l'invention est la fourniture d'un matériau à base de matières cellulosiques, recyclable, biosourcé biodégradable, et/ou ayant des propriétés barrières améliorées pouvant être utilisé comme emballage, e.g. dans le secteur alimentaire, et, de préférence, pouvant être produit facilement. En particulier, la présente invention concerne un matériau multicouche comprenant une couche de matériau cellulosique A et une couche de matériau B comprenant au moins une caséine et/ou au moins un caséinate, de l'eau, et au moins un plastifiant différent de l'eau, et, éventuellement de le gélatine. L'invention concerne aussi l'emballage fait à partir de ce matériau, un produit emballé avec cet emballage, et la fabrication de ce matériau.

WO 2022/269198 A1

MATERIAU MULTICOUCHE POUVANT ETRE UTILISE COMME EMBALLAGE, COMPRENANT UNE COUCHE DE MATERIAU CELLULOSIQUE ET UNE COUCHE DE MATERIAU COMPRENANT AU MOINS UNE CASEINE ET/OU AU MOINS UN CASEINATE

Domaine technique

[0001] La présente divulgation relève du domaine des matériaux multicouches pouvant être utilisés comme emballage. En particulier, la présente divulgation concerne un matériau multicouche comprenant une couche de matériau cellulosique **A** et une couche de matériau **B** comprenant au moins une caséine et/ou au moins un caséinate.

Arrière-plan technologique

[0002] La diminution des ressources non renouvelables, telles que le pétrole, et l'augmentation de la pollution liée à ces ressources entrainent le développement de solutions alternatives moins polluantes et plus respectueuses de l'environnement. En particulier, en ce qui concerne les emballages, la Commission Européenne souhaite que 100 % des emballages soient réutilisables, mécaniquement recyclables ou compostables d'ici 2030 (Plan d'action pour l'économie circulaire - 2020).

[0003] Dans le secteur alimentaire, l'utilisation d'emballages en matières cellulosiques potentiellement recyclables, comme les emballages en papier ou en carton, se développe. Cependant, il existe encore des obstacles majeurs à la recyclabilité de ces emballages. Par ailleurs, l'utilisation de papier recyclé dans ces emballages peut également poser des problèmes de sécurité des consommateurs.

[0004] En effet, les emballages à usage unique pour les plats à emporter et la restauration rapide ont toujours une couche de plastique comme barrière anti-graisse, généralement en polyamide (PA) ou en substances perfluoroalkylées (PFAS), pour la commodité des consommateurs. Cela représente 65k tonnes jetées en Europe chaque année (pour 2025 millions emballages unitaires produits).

[0005] Par ailleurs, 17% des emballages en papier sont pourvus d'une couche de plastique, pour conférer une barrière aux gaz, aux graisses ou à l'eau (en PE, PP, PET, PVDC, EVOH, ou PVOH) pour montrer la nourriture à l'intérieur, ou pour permettre la soudabilité (fermeture de l'emballage).

[0006] De plus, le papier recyclé ne peut pas être utilisé en contact direct avec les aliments, en raison de la migration des huiles minérales provenant des encres utilisées dans le papier précédent, par exemples dans des journaux. Une couche de plastique doit à nouveau être utilisée comme barrière pour la sécurité des consommateurs. Cela empêche une utilisation généralisée du papier recyclé dans les emballages alimentaires.

[0007] Lorsque ces emballages sont triés, l'enlèvement de la couche de plastique du papier dans les centres de recyclage est un véritable problème qui se traduit au mieux par la perte de 10 à 20 % des fibres de papier et au pire par la pollution des lots de fibres par des plastiques qui doivent alors être brûlés ou enfouis.

[0008] Il est donc nécessaire de développer des emballages pouvant parer à ces désavantages.

[0009] Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants.

[0010] Un des objectifs de la présente invention est la fourniture d'un matériau recyclable pouvant être utilisé comme emballage.

[0011] Un des objectifs de la présente invention est la fourniture d'un matériau recyclable biosourcé pouvant être utilisé comme emballage.

[0012] Un des objectifs de la présente invention est la fourniture d'un matériau recyclable pouvant être utilisé comme emballage dans le secteur alimentaire.

[0013] Un des objectifs de la présente invention est la fourniture d'un matériau biodégradable pouvant être utilisé comme emballage.

[0014] Un autre objectif de la présente invention est la fourniture d'un matériau à base de matières cellulosiques, ayant des propriétés barrières améliorées.

[0015] Un des objectifs de la présente invention est la fourniture d'un matériau recyclable pouvant être produit facilement.

Résumé

[0016] La présente divulgation a pour objet un matériau multicouche comprenant :
i) Au moins une couche de matériau cellulosique **A**, et
ii) Au moins une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de **b).**

[0017] La présente divulgation a également pour objet un matériau multicouche obtenu :
- soit par enduction d'une couche de matériau cellulosique **A** avec une solution **S** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b) ;

- soit par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b),

éventuellement au moyen d'un liant, l'assemblage étant de préférence effectué par complexage ou lamination.

[0018] La présente divulgation a également pour objet un emballage comprenant un matériau multicouche.

[0019] La présente divulgation a également pour objet un produit emballé par un emballage comprenant un matériau multicouche.

[0020] La présente divulgation a également pour objet un procédé de fabrication d'un matériau multicouche, ledit procédé étant effectué

- soit par enduction d'une couche de matériau cellulosique **A** avec une solution comprenant :

  a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

  b. De l'eau, et

  c. Au moins un plastifiant différent de b) ;

- soit par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B** comprenant :

  a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

  b. De l'eau, et

  c. Au moins un plastifiant différent de b),

éventuellement au moyen d'un liant, l'assemblage étant de préférence effectué par complexage ou lamination.

[0021] Les inventeurs ont découvert qu'un tel matériau multicouche pouvait être utilisé comme emballage. En effet, ce matériau multicouche peut être recyclé dans les centres de recyclage sans modification de lignes ou de procédé car la couche de matériau **B** est hydrosoluble. Les centres de recyclage pourront récupérer près de 100 % des fibres de matériau cellulosique grâce à une simple filtration mécanique. Les résidus du matériau **B** issus de sa solubilisation seront biodégradés dans les infrastructures de traitement de l'eau déjà en place au sein des usines de recyclage. Le fait que les résidus du matériau **B** soient biodégradables permet d'éviter la pollution liée aux microplastiques.

[0022] De plus, la présence d'une couche de matériau **B** permet d'améliorer les propriétés barrières du matériau multicouche, en particulier les propriétés barrières aux graisses et à l'oxygène, ce qui permet d'envisager une utilisation dans le domaine de l'emballage alimentaire.

[0023] Le matériau multicouche selon l'invention possède également de bonnes propriétés de soudabilité, et notamment de thermoscellabilité.

[0024] Ainsi, le matériau multicouche selon l'invention combine une bonne recyclabilité, des propriétés barrières améliorées et de bonnes propriétés de soudabilité, ce qui permet de l'utiliser comme emballage, notamment dans le domaine alimentaire.

[0025] Par ailleurs, le matériau **B** est sans danger pour le contact alimentaire, renouvelable à 100%, compostable et biodégradable en milieu marin, ce qui n'est pas le cas de la plupart des polymères

utilisés dans les emballages. La caséine est un ingrédient existant, documenté de l'industrie alimentaire, et facilement industrialisable. Le matériau multicouche peut donc être produit facilement.

Description détaillée

[0026] Sauf mention contraire, dans tout le présent document, les % sont exprimés en % en poids.

[0027] Par « *emballage* », on entend un objet destiné à contenir et à protéger des marchandises, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation, leur conservation, leur protection et/ou leur utilisation.

[0028] Par "*matériau cellulosique*" on entend, par exemple, un matériau qui peut être dérivé d'une pâte de cellulose. Cette pâte de cellulose peut être produite par un traitement chimique et/ou mécanique, qui est bien connu de l'homme du métier. Cette pâte de cellulose peut être dérivée de toute source appropriée telle que du bois, du bois recyclé, des plantes annuelles, des résidus agricoles (bagasse, pailles, …), des herbes (par exemple, la canne à sucre, le bambou) ou des cartons.

[0029] Par « *thermoplastique* », on entend, par exemple, une matière qui devient malléable et pliable au-dessus d'une température donnée, la température de transition vitreuse Tg, mais qui en dessous de cette Tg redevient dure, ces transformations étant réversibles.

[0030] Par « *biodégradable* », on entend, par exemple, un matériau qui peut être décomposé sous l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, algues…). Le résultat de cette décomposition est la formation d'eau, de CO_2 et/ou de méthane et éventuellement de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement. Il s'agit, par exemple, d'un matériau biodégradable selon la norme européenne EN NF 13432 et/ou la norme NF T 51-800.

[0031] Par *« entre x et y »*, on entend, par exemple, que les bornes *x* et *y* sont incluses dans l'intervalle [*x*, *y*].

[0032] Par « *hydrosoluble* », on entend, par exemple, qui se dissout dans l'eau. L'hydrosolubilité d'un matériau peut être mesurée de la façon suivante : un morceau de film (5 cm x 5 cm, découpé avec un emporte-pièce) est fixé sur un porte diapositive puis est plongé dans un bécher de 1000 ml de capacité, contenant de 600 ml d'eau distillée à 20°C sous agitation, avec un barreau magnétique, à 300 tr/min. Le temps que met le film à se percer est mesuré. Le délitement du film entraîne la formation de particules de film. Le test dure 10 minutes au bout desquelles les particules sont passées dans un tamis de 0,5 mm pour vérifier la taille des particules. Lorsqu'il n'y a pas de particules dans le tamis, le film est considéré comme hydrosoluble.

[0033] Par « *plastifiant* », on entend, par exemple, une substance permettant d'abaisser la température de transition vitreuse Tg du matériau.

[0034] Par « *hydrophobe* », on entend, par exemple, un composé ayant peu d'affinité avec l'eau et ayant tendance à ne pas s'y dissoudre. Typiquement, il s'agit d'un composé majoritairement apolaire.

[0035] Par « *hydrophile* », on entend, par exemple, un composé ayant une affinité avec l'eau et ayant tendance à s'y dissoudre. Typiquement, il s'agit d'un composé ayant des groupements polaire capables de former des liaisons hydrogène.

[0036] Par « *tensioactif* », on entend, par exemple, une molécule amphiphile, c'est-à-dire une molécule possédant à la fois des propriétés hydrophiles et hydrophobes.

[0037] Par « *HLB* », on entend, par exemple, l'équilibre hydrophile-lipophile (en anglais : hydrophilic-lipophilic balance). La valeur de la HLB peut être calculée selon la méthode suivante : HLB=20 x (Masse molaire de la partie hydrophobe) / (Masse molaire de la molécule).

[0038] Par *« acide gras »*, on entend, par exemple, un monoacide carboxylique aliphatique.

[0039] Par « *biosourcé* », on entend, par exemple, un produit fabriqué à partir de matières d'origine biologique.

[0040] Par *« liant »*, on entend, par exemple, un agent permettant de créer une couche de liaison entre la couche de matériau cellulosique **A** et la couche de matériau **B.** Le liant utilisé dans la présente invention peut être un liant classiquement utilisé dans la fabrication de matériaux multicouches et en particulier, de films multicouches. Parmi les liants on peut citer les colles hot-melt (thermofusibles en français).

Matériau multicouche

[0041] L'invention concerne en premier lieu un matériau multicouche comprenant :
i) Au moins une couche de matériau cellulosique **A**, et
ii) Au moins une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de **b).**

[0042] La présente divulgation a également pour objet un matériau multicouche obtenu :
- soit par enduction d'une couche de matériau cellulosique **A** avec une solution comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b) ;

- soit par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b),

éventuellement au moyen d'un liant, l'assemblage étant de préférence effectué par complexage ou lamination.

[0043] Le matériau multicouche est de préférence recyclable et/ou biosourcé. Le matériau multicouche peut être recyclable selon la directive 2018/852/UE du 30 mai 2018. Selon un mode de réalisation, le matériau multicouche est compostable, de préférence selon la norme NF T 51-800.

[0044] Le matériau multicouche peut avoir une épaisseur comprise entre 0,01 et 100 mm, de préférence entre 0,05 et 50 mm.

[0045] Le matériau cellulosique **A** est de préférence choisi parmi les papiers et les cartons. Selon un mode de réalisation, le matériau cellulosique **A** a un grammage compris entre 20 et 500 g/m^2, de préférence compris entre 50 et 450 g/m^2. Selon un mode de réalisation, le matériau cellulosique **A** est choisi parmi les papiers ayant un grammage compris entre 20 et 225 g/m^2, et les cartons ayant un grammage compris entre 225 et 500 g/m^2.

[0046] La couche de matériau cellulosique **A** peut avoir une épaisseur comprise entre 0,01 et 50 mm, de préférence entre 0,05 et 20 mm.

[0047] Le matériau cellulosique **A** comprend de la cellulose, de préférence au moins 80% en poids, et préférentiellement au moins 90% en poids.

[0048] Le matériau cellulosique **A** peut être coloré et comprendre une couche pigmentaire. Le matériau cellulosique **A** peut comprendre une couche minérale, par exemple de type kaolin.

[0049] Le matériau **B** et/ou la solution **S** comprennent :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de **b).**

[0050] La caséine est une protéine issue du lait qui est peu soluble dans l'eau. Elle est principalement obtenue par précipitation en ajoutant au lait un acide (caséine acide) ou de la présure (caséine présure), ou par filtration (caséine miscellaire). La caséine consiste en un mélange de caséine α, caséine β et caséine κ ayant des masses molaires comprises entre 19000 et 25000g/mol. Par caséinate, on entend, par exemple, un sel de caséine dont le contre cation est choisi dans le groupe comprenant -de préférence constitué par - calcium, potassium, ammonium, sodium et magnésium.

[0051] Selon un autre mode de réalisation, **a)** comprend au moins un caséinate, par exemple un caséinate de sodium, ou un mélange de caséinates.

[0052] Selon un autre mode de réalisation, **a)** comprend un mélange de caséine et d'au moins un caséinate. Dans ce cas, le rapport en masse entre la caséine et le(s) caséinate(s) peut être compris entre 5/95 et 95/5, 20/80 et 80/20 ou 40/60 et 60/40.

[0053] Le matériau **B** et/ou la solution **S** peuvent comprendre de la gélatine **d)**.

[0054] La gélatine est une protéine qui a un taux élevé de glycine et de proline. Elle est obtenue par hydrolyse partielle du collagène, principalement à partir de collagène contenu dans les peaux et les os d'animaux. Elle peut être de type A (elle provient alors d'un traitement à l'acide du collagène) ou de type B (elle provient alors d'un traitement basique du collagène). Elle peut également être obtenue par traitement enzymatique du collagène. La gélatine utilisée n'a, de préférence, pas été modifiée chimiquement. Selon un mode de réalisation de l'invention, la gélatine utilisée est de la gélatine alimentaire disponible dans le commerce ou de type B, elle peut être sous forme de feuillets, poudre ou granules. Avantageusement, la gélatine utilisée est de type B.

[0055] Le ratio des quantités **a)** : **d)**, lorsque **d)** est présent, peut être compris entre 90 :10 et 20 :80, de préférence entre 75 :25 et 25 :75, et préférentiellement entre 60 :40 et 40 :60. Selon un mode de réalisation particulier, le ratio **a)** :**d)** est de 50 :50. Selon un mode de réalisation particulier, le ratio **a)** :**d)** est compris entre 55 :45 et 45 :55.

[0056] Le plastifiant **c)** peut être choisi parmi les polyols, les acétates de glycérol, les propionates de glycérol et leurs mélanges.

[0057] À titre d'exemples de polyols, on peut citer le glycérol, l'hexanetriol, les glycols, dont l'éthylène glycol, et les sucres et leurs dérivés.

[0058] À titre d'exemples de sucres, on peut citer les disaccharides, tels que le maltose, le lactose, le saccharose et les monosaccharides tels que le fructose.

[0059] Parmi les dérivés des sucres, on peut citer leurs dérivés hydrogénés tels que le sorbitol, le maltitol, le mannitol, et le xylitol, ou bien encore les produits de transformation de ces dérivés hydrogénés tels que le sorbitane.

[0060] Selon un mode de réalisation, le plastifiant **c)** est choisi parmi le glycérol, le sorbitol, le mannitol, l'éthylène glycol et leurs mélanges. Préférentiellement, le plastifiant **c)** est choisi parmi le glycérol, le sorbitol, et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation, le plastifiant **c)** est du glycérol.

[0061] Le plastifiant **c)** peut contenir de l'eau résiduelle.

[0062] Le plastifiant **c)** permet de baisser la viscosité du produit en augmentant la mobilité des chaines moléculaires.

[0063] Avantageusement, le plastifiant **c)** est un plastifiant hydrophile.

[0064] Le matériau **B** et/ou la solution **S** peuvent comprendre en outre un agent hydrophobe **e)**. L'agent hydrophobe **e)** peut être choisi parmi :

- les esters de polyacide carboxylique ;
- les acides carboxyliques en C_3-C_{33}, de préférence les acides gras en C_4-C_{28}, et, encore plus préférentiellement les acides gras insaturés en C_6-C_{28} ;
- et leurs mélanges.

[0065] Les esters de polyacide carboxylique peuvent être issus d'au moins un polyacide carboxylique et d'au moins un alcool, de préférence un alcool en C_1-C_{18}.

[0066] Parmi les polyacides carboxyliques préférentiellement retenus dans le cadre de l'invention, on peut citer l'acide citrique, l'acide hydroxycitrique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique.

[0067] Parmi les alcools privilégiés conformément à l'invention, on peut citer les alcools en C_2-C_6, comme par exemple l'éthanol, le *n*-propanol, l'*iso*-propanol, le *n*-butanol et le *tert*-butanol.

[0068] Selon un mode de réalisation, l'agent hydrophobe **e)** est choisi parmi le triéthyl citrate, le tributyl O-acétyl citrate, le tributyl citrate et leurs mélanges.

[0069] Selon un mode de réalisation, l'agent hydrophobe **e**) est un acide carboxylique en C_3-C_{33}, de préférence un acide gras en C_4-C_{28}, et, encore plus préférentiellement un acide gras insaturé en C_6-C_{28}.

[0070] Parmi les acides gras en C_4-C_{28} retenus dans le cadre de l'invention, on peut citer l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, et leurs mélanges.

[0071] Parmi les acides gras insaturés en C_6-C_{28} particulièrement intéressants, on peut citer l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, et leurs mélanges.

[0072] Le matériau **B** et/ou la solution **S** peuvent comprendre en outre au moins un tensioactif **f)**, de préférence choisi parmi les tensioactifs zwitterioniques dont la HLB est comprise entre 2 et 8.

[0073] Parmi les tensioactifs préférés, on peut citer la lécithine et/ou ses analogues tels que les phosphonates diacétyléniques, et les polysorbates. Les polysorbates sont esters d'acides gras et de polyoxyéthylène sorbitane. Parmi les polysorbates, on peut citer le polysorbate 20, le polysorbate 40, le polysorbate 60, et le polysorbate 80.

[0074] Selon un mode de réalisation, le ratio des quantités de **f)** sur **e)** est supérieur ou égal à 1. Par exemple, ce ratio peut être compris entre 1,3 et 3; de préférence entre 1,5 est 2,5.

[0075] Le matériau **B** et/ou la solution **S** peuvent comprendre en outre un polysaccharide **g)**. De préférence **g)** est choisi parmi le pullulane, l'amidon, les alginates, et leurs mélanges. Le polysaccharide **g)** peut être un polysaccharide hydrosoluble.

[0076] Le matériau **B** et/ou la solution **S** peuvent comprendre en outre un agent amérisant **h)**, de préférence le benzoate de dénatonium.

[0077] L'agent amérisant **h)** peut être choisi parmi le benzoate de dénatonium, les dérivés du benzoate de dénatonium, le saccharide de dénatonium, le chlorure de dénatonium, le benzoate de saccharose, la quinine, le chlorhydrate de quinine, le sulfate de quinine, la brucine, le sulfate de brucine, le quassia, la quassine, la naringine, la limonine, le phénylthio-carbamide, le quebracho, l'octaacétate de saccharose, la quercétine, la berbérine, et leurs mélanges.

[0078] Selon un mode de réalisation, le matériau **B** et/ou la solution **S** comprennent également un additif **i)** choisi parmi les colorants, les coagulants de protéines, les agents antiagglomérant, les

agents de glissement et leurs mélanges. Parmi les coagulants, on peut citer l'acide citrique et l'acide acétique. Parmi les agents antiagglomérants, on peut citer la silice colloïdale. Parmi les agents de glissement, on peut citer les polyéthylènes glycols et les composés à chaines grasses, de préférence en C_{12}-C_{28}, ayant une terminaison amide.

[0079] Selon un mode de réalisation, le matériau **B** et/ou la solution **S** comprennent un additif **j)** choisi parmi les agents séquestrants. Par « *agent séquestrant* », on entend, par exemple, des ligands qui forment des complexes chimiques avec des ions métalliques tels que cuivre, fer, nickel, calcium et magnésium. Parmi les agents séquestrants, on peut citer le citrate diammonique, l'EDTA, les phosphates, l'acide citrique, les pyrophosphates, et leurs mélanges.

[0080] Les proportions des différents constituants du matériau **B** sont exprimés en % en poids par rapport au poids total du matériau **B** à température ambiante. Selon un mode de réalisation, le matériau **B** comprend entre 10 et 80 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 20 et 75 %, et, plus préférentiellement encore, entre 25 et 70%.

[0081] Selon un mode de réalisation, le matériau **B** comprend entre 50 et 80 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 52 et 75 %, et, plus préférentiellement encore, entre 55 et 70%. Selon un mode de réalisation, le matériau **B** comprend entre 10 et 55 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 20 et 50 %, préférentiellement entre 25 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 30 et 35%.

[0082] Selon un mode de réalisation, le matériau **B** comprend entre 1 et 55% de gélatine **d)**, de préférence entre 5 et 50 %, préférentiellement entre 10 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 30 et 35%.

[0083] Selon un mode de réalisation particulier, le matériau **B** comprend entre 30 et 35% de caséine et/ou de caséinate **a)**, et entre 30 et 35% de gélatine **d).**

[0084] Le matériau **B** peut comprendre entre 5 et 15% d'eau **b)**, de préférence entre 7 et 11 %. La quantité d'eau peut être comprise entre 9 et 10%. L'eau agit comme un plastifiant qui doit être distingué du plastifiant **c)** entrant dans la composition du matériau **B**.

[0085] Le matériau **B** peut comprendre **c)** entre 10 et 35% d'au moins un plastifiant différent de **c)**, de préférence entre 15 et 30%.

[0086] Le matériau **B** peut comprendre entre 0,1 et 8% d'un agent hydrophobe **e)**, de préférence entre 1 et 4%. Avantageusement, Le matériau **B** comprend entre 0,5 et 6%, de préférence entre 1 et 3%, d'un agent hydrophobe **e)**.

[0087] Le matériau **B** peut comprendre entre 0,5 et 6% d'au moins un tensioactif **f)**, de préférence choisi parmi les tensioactifs zwitterioniques dont la HLB est comprise entre 2 et 8. Avantageusement, le matériau **B** peut comprendre comprend entre 1 et 5% d'au moins un tensioactif **f)**, de préférence entre 1,5 et 4,5 %, et encore plus préférentiellement entre 2 et 4%.

[0088] Le matériau **B** peut comprendre entre 2 et 10 % d'un polysaccharide **g)**, de préférence **g)** est choisi parmi le pullulane, l'amidon, les alginates, et leurs mélanges. Avantageusement, le matériau **B** comprend entre 4 et 8% d'un polysaccharide **g).**

[0089] Le matériau **B** peut comprendre entre 0,001 et 0,5 % d'un agent amérisant **h)**, de préférence le benzoate de dénatonium. Avantageusement, le matériau **B** comprend en outre entre 0,05 et 0,15 % d'un agent amérisant **h)**.

[0090] Le matériau **B** peut comprendre entre 0,1% et 5% de **i)**. Le matériau **B** peut comprendre entre 1 et 5% d'un additif **j)** choisi parmi les agents séquestrants.

[0091] Le matériau **B** peut être hydrosoluble et/ou biodégradable. Le matériau **B** peut être biosourcé. Selon un mode de réalisation, le matériau **B** est un matériau thermoplastique. Le matériau **B** peut être obtenu par extrusion, comme mentionné dans les exemples.

[0092] Selon un mode de réalisation, la couche de matériau **B** est une couche de film de matériau **B,** de préférence une couche de film de matériau **B** thermoplastique, biodégradable et hydrosoluble**.** Typiquement, la couche de film de matériau **B** a une épaisseur comprise entre 1 et 150 microns, de préférence entre 2 et 50 microns et plus préférentiellement entre 2,5 et 20 microns.

[0093] Les proportions des différents constituants de la solution **S** sont exprimées en % en poids par rapport au poids total de la matière sèche dans la solution **S.** Selon un mode de réalisation, la solution **S** comprend entre 0,1 et 90% de matière sèche, de préférence entre 1 et 50 % de matière sèche, préférentiellement entre 5 et 25% de matière sèche, et plus préférentiellement entre 10 et 20% de matière sèche. La solution **S** peut être obtenue en solubilisant le matériau **B** dans de l'eau ou en solubilisant les différents composants dans de l'eau.

[0094] Selon un mode de réalisation, la solution **S** comprend entre 10 et 80 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 20 et 75 %, et, plus préférentiellement encore, entre 25 et 70%.

[0095] Selon un mode de réalisation, la solution **S** comprend entre 50 et 80 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 52 et 75 %, et, plus préférentiellement encore, entre 55 et 70%. Selon un mode de réalisation, la solution **S** comprend entre 10 et 55 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 20 et 50 %, préférentiellement entre 25 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 30 et 35%.

[0096] Selon un mode de réalisation, la solution **S** comprend entre 1 et 55% de gélatine **d)**, de préférence entre 5 et 50 %, préférentiellement entre 10 et 40 %, et plus préférentiellement encore entre 30 et 35%.

[0097] Selon un mode de réalisation particulier, la solution **S** comprend entre 30 et 35% de caséine et/ou de caséinate **a)**, et entre 30 et 35% de gélatine **d).**

[0098] La solution **S** peut comprendre **c)** entre 10 et 35% d'au moins un plastifiant différent de **c)**, de préférence entre 15 et 30%.

[0099] La solution **S** peut comprendre entre 0,1 et 8% d'un agent hydrophobe **e)**, de préférence entre 1 et 4%. Avantageusement, la solution **S** comprend entre 0,5 et 6%, de préférence entre 1 et 3%, d'un agent hydrophobe **e)**.

[0100] La solution **S** peut comprendre entre 0,5 et 6% d'au moins un tensioactif **f)**, de préférence choisi parmi les tensioactifs zwitterioniques dont la HLB est comprise entre 2 et 8. Avantageusement, la solution **S** peut comprendre comprend entre 1 et 5% d'au moins un tensioactif **f)**, de préférence entre 1,5 et 4,5 %, et encore plus préférentiellement entre 2 et 4%.

[0101] La solution **S** peut comprendre entre 2 et 10 % d'un polysaccharide **g)**, de préférence **g)** est choisi parmi le pullulane, l'amidon, les alginates, et leurs mélanges. Avantageusement, la solution **S** comprend entre 4 et 8% d'un polysaccharide **g).**

[0102] La solution **S** peut comprendre entre 0,001 et 0,5 % d'un agent amérisant **h)**, de préférence le benzoate de dénatonium. Avantageusement, la solution **S** comprend en outre entre 0,05 et 0,15 % d'un agent amérisant **h)**.

[0103] La solution **S** peut comprendre entre 0,1% et 5% de **i)**. La solution **S** peut comprendre entre 1 et 5% d'un additif **j)** choisi parmi les agents séquestrants.

[0104] La solution **S** peut également contenir un agent conservateur et/ou un biocide. La concentration en agent conservateur et/ou un biocide peut être comprise entre 0,1 et 5%.

Emballage comprenant un matériau multicouche

[0105] La présente divulgation a également pour objet un emballage comprenant un matériau multicouche. Dans certains cas, l'emballage comprend d'autres couches que le matériau multicouche, dans d'autres cas, l'emballage est constitué du matériau multicouche.

[0106] La présente divulgation a également pour objet l'utilisation d'un matériau multicouche pour emballer des produits divers (pharmaceutiques, alimentaires, chimiques, cosmétiques,…).

[0107] La présente divulgation a également pour objet un produit emballé par un emballage comprenant un matériau multicouche.

[0108] Le produit peut être sous forme solide, liquide ou sous forme de gel. Le produit emballé peut être n'importe quel objet, par exemple il peut s'agir d'une pièce mécanique, d'un objet de bricolage, d'un objet de jardinage, d'un magazine, d'un journal, ou de vaisselle jetable.

[0109] Le produit emballé peut par exemple être choisi parmi les produits pharmaceutiques, alimentaires, chimiques, et cosmétiques.

[0110] Selon un mode de réalisation, le produit emballé est un produit alimentaire, comme par exemple de la viande, du poisson, des légumes, des fruits, des pâtisseries, des viennoiseries, du chocolat, des confiseries, des additifs alimentaires, des ingrédients, des préparations sèches, des poudres alimentaires, des plats préparés.

[0111] Selon un mode de réalisation, le produit emballé est un produit cosmétique. Selon un mode de réalisation, le produit emballé est un détergent.

[0112] Les détergents peuvent se trouver sous forme de liquide ou de poudre, compacte ou non. Par exemple, il peut s'agir d'une tablette de détergent. Parmi les tablettes de détergent, on peut citer les tablettes de produit pour lave-vaisselle et les tablettes de lessive. Il peut également s'agir de détergent liquide, comme de la lessive liquide.

Procédé de fabrication d'un matériau multicouche

[0113] Le matériau multicouche peut être fabriqué par des procédés de lamination, d'enduction, de contre-collage, de co-extrusion ou d'extrusion couchage bien connus par l'homme du métier.

[0114] La présente divulgation a également pour objet un procédé de fabrication d'un matériau multicouche, caractérisé en ce qu'il est effectué

- soit par enduction d'une couche de matériau cellulosique **A** avec une solution **S** comprenant :

  a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

  b. De l'eau, et

  c. Au moins un plastifiant différent de b) ;

- soit par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B** comprenant :

  a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

  b. De l'eau, et

  c. Au moins un plastifiant différent de b),

éventuellement au moyen d'un liant, l'assemblage étant de préférence effectué par complexage ou lamination.

[0115] Selon un mode de réalisation, la fabrication du matériau multicouche est réalisée par enduction. Dans ce cas, la couche de matériau cellulosique **A** est revêtue avec une solution **S**. Cela peut être fait en utilisant un matériel de couchage bien connu de l'homme du métier. Après enduction, le matériau cellulosique **A** revêtu peut être séché, par exemple dans une étuve, afin d'obtenir le matériau multicouche.

[0116] Selon un autre mode de réalisation, la fabrication du matériau multicouche est réalisée par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B**. Dans ce cas, l'assemblage peut être effectué par complexage ou lamination.

[0117] La lamination peut être effectuée à froid ou à chaud. Dans le cas d'une lamination à froid, un liant peut être utilisé. Dans le cas d'une lamination à chaud, cette étape peut être effectuée sans liant.

[0118] La complexation peut être effectuée par une étape de contre-collage, de co-extrusion ou d'extrusion couchage, avec ou sans liant.

[0119] Lorsqu'un liant est utilisé, l'assemblage peut par exemple être effectué en enduisant une des faces d'un des matériaux **A** ou **B** avec un liant, puis en mettant en contact les deux matériaux de

façon que le liant se retrouve entre les deux matériaux. Cet assemblage peut être effectué au moyen d'une calandre.

EXEMPLES

[0120] Dans les exemples ci-après, deux types de matériaux cellulosiques (papiers) ont été enduits avec une solution de caséinate de sodium et de glycérol, préparée à partir de granulés thermoplastiques, afin de préparer un matériau multicouche selon l'invention. Sauf mention contraire, dans tout le présent document, les % sont exprimés en % en poids.

[0121] Les matériaux cellulosiques utilisés sont les suivants :
- Papier Algro Sol PCC 90g/m^2 en provenance de Sappi, papier Kraft enduit d'un kaolin sur une face, Format 21*35cm, enduction sur la face brillante,
- Papier Terrana 85g/m2 en provenance de Gascogne Papier, papier kraft naturel frictionné sur 1 face, enduction de la face frictionnée, Format 21*35cm

[0122] Les granulés thermoplastiques utilisés pour l'enduction ont été préparés par extrusion à partir de caséinate de sodium. L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse bi-vis corotative BC 21 de marque Clextral®, de diamètre 25 mm, d'entraxe 21 mm et de longueur 900 mm. Cette extrudeuse comporte au moins 4 zones :
une première zone d'introduction,
une deuxième zone d'introduction,
une troisième zone de dégazage, et
une quatrième zone de filière.

[0123] La vitesse de rotation des bi-vis est comprise entre 175 et 320 tr/min et les températures des différentes zones sont comprises entre 30 et 120°C.
La première zone de l'extrudeuse est une zone d'introduction des poudres : caséinate et lécithine. Les liquides sont introduits dans la deuxième zone. L'extrudeuse comporte en outre une zone de dégazage à l'air libre et une dernière zone consistant en une filière jonc cylindrique de diamètre 4 mm.
Le profil de vis est le suivant : 750 mm de vis à pas direct, 50 mm de vis de mélangeage, 100 mm de vis à pas inverse.
A la sortie de l'extrudeuse, le jonc est séché et introduit dans un granulateur pour donner des granulés de 2 à 3 mm de diamètre. La composition finale des granulés est la suivante :
63 % de caséinate de sodium,
23,5 % de glycérol,
10 % d'eau,
2,3 % de lécithine de soja, et
1,1 % d'acide oléique.

Enduction des papiers

[0124] Dissolution des granulés thermoplastiques dans de l'eau sous agitation, pour obtenir une solution à 11%, 18% ou 19% matière sèche.

[0125] L'enduction des papiers avec la solution a été réalisée avec un matériel de couchage de laboratoire, un Elcometer qui permet la translation d'une barre filetée afin d'étaler et de doser une solution à la surface d'un papier. 2 passages d'enduction sur la même face de chacun des papiers ont été réalisés, de manière à obtenir un poids de couche de 9 ou 14g/m^2. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

[0126] [Tableau 1]

Poids de couche TOTAL	Support	%MS Solution
9 g/m^2	Gascogne	11%
14 g/m^2	Gascogne	19%
9 g/m^2	Sappi	18%
14 g/m^2	Sappi	18%

[0127] Les feuilles de papier enduites sont ensuite séchées à l'étuve à 55°C puis sous un sécheur demi-lune à 80°C. Elles sont ensuite placées sous une plaque métallique lourde.

Caractérisation des papiers enduits obtenus

[0128] Propriétés physiques

[0129] Grammage et épaisseur

[0130] La caractérisation des papiers supports sans enduction et des papiers enduits a été réalisée dans des conditions normalisées à 23°C- 50% HR (NF EN 20 187, 1993). La mesure du grammage a été réalisée selon la méthode décrite dans la norme NF EN ISO 536, 2012, et la mesure de l'épaisseur selon la méthode décrite dans la norme NF EN ISO 534, 2011. Les résultats obtenus sont en adéquation avec les valeurs attendues et correspondent aux différentes déposes réalisées sur les 2 papiers.

[0131] Test d'adhésion Méthode FINAT

[0132] Une bonne adhésion entre la couche de matériau B comprenant du caséinate de sodium, et la couche de papier A en matériau cellulosique est recherchée.

[0133] L'adhésion de la couche enduite sur le papier a été testée selon la méthode Finat 1 : Pour pouvoir réaliser le test dans de bonnes conditions, une amorce doit être faite sur les échantillons, manuellement ou avec du scotch, afin de séparer l'enduction du support et ainsi réaliser le pelage de la couche. Or il n'a pas été possible de créer cette amorce, l'adhésion entre la couche enduite enduction et le support papier étant trop forte.

[0134] L'adhésion a ensuite été testée selon la méthode Finat 3 : Dans cette méthode, le support enduit est collé au moyen de scotch sur une plaque. Les éprouvettes ainsi préparées sont réalisées en respectant la méthode Finat 3, à savoir : maintien pendant 20 heures à 23°C sous une pression de 6.86 kPa (70 g/cm2) de l'ensemble plaque/ scotch/papier enduit. Comme dans la méthode Finat

1, aucune délamination entre la couche enduite et le support papier n'a été observé. En effet, la délamination s'est produite au niveau du scotch.

[0135] Ces tests montrent que la couche déposée en surface adhère très bien au support papier, à tel point qu'il n'est pas possible de mesurer la force de pelage. L'adhésion de la couche enduite aux différents supports est très bonne, quel que soit le poids de couche déposés (9 ou 14g/m^2).

[0136] Propriétés barrières

[0137] Barrières aux graisses : Méthode de mesure de l'indice Cobb à l'huile

[0138] La mesure de l'indice Cobb est réalisé sur une surface de 25 cm^2 et sa durée est fixée ici à 60 sec. De l'huile ISIO 4 colorée avec du rouge soudan III est utilisée, ce qui permet de visualiser les défauts lorsqu'ils sont présents. Une méthode dérivée de la norme SCAN-P 37 est utilisée. La mesure de l'indice Cobb permet de déterminer la quantité d'huile que peut absorber la surface d'un papier ou d'un carton pendant un temps déterminé, ici 60s. Un indice Cobb le plus bas possible est recherché.

[0139] Les mesures sont effectuées sur 5 échantillons différents. On réalise ensuite une moyenne et l'écart-type. Les mesures sont effectuées à 23°C / 50%HR après un séjour des échantillons dans ces conditions pendant au moins 12 heures. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

[0140] [Tableau 2]

Echantillon	Indice Cobb	Ecart-type	Observations
Gascogne Papier	29,7	3,9	Transpercement
Gascogne Papier + enduction 9 g/m^2	1,1	0,6	Pas de points de coloration
Gascogne Papier + enduction 14 g/m^2	1,3	0,4	Pas de points de coloration
Sappi	10,1	0,3	Très légers points de coloration
Sappi + enduction 9 g/m^2	0,7	0,4	Pas de points de coloration
Sappi + enduction 14 g/m^2	0,8	0,2	Pas de points de coloration

[0141] Ces résultats montrent que les matériaux multicouches selon l'invention ont un indice Cobb beaucoup plus bas que les supports papiers non-enduits, ce qui traduit une amélioration des propriétés de barrières aux graisses.

[0142] Barrière à l'oxygène : Caractérisation Mesure OTR à 23°C - 50%HR selon la norme ASTM F1927

[0143] La mesure de l'oxygène est faite en utilisant un appareil Presens selon la norme ASTM F1927. La mesure est réalisée à la température et à l'humidité de la salle conditionnée soit 23°C / 50%HR. Les mesures ont été doublées sur 4 échantillons différents. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

[0144] [Tableau 3]

Echantillon	**Valeur mesurée**
Gascogne Papier	> 1 000 000
Gascogne Papier + enduction 9 g/m^2	> 30 000
Gascogne Papier + enduction 14 g/m^2	> 18 000
Sappi	> 25 000
Sappi + enduction 9 g/m^2	69 / 62
Sappi + enduction 14 g/m^2	0 / 0

[0145] Ces résultats montrent que les matériaux multicouches selon l'invention ont une perméabilité à l'oxygène beaucoup plus basse que les supports papiers non-enduits, ce qui traduit une amélioration des propriétés barrières à l'oxygène.

[0146] Recyclabilité des matériaux multicouches selon l'invention

[0147] La recyclabilité des matériaux multicouches selon l'invention a été déterminée. La recyclabilité d'un emballage est évaluée au sens de la directive 2018/852/UE du 30 mai 2018 (amendant la directive 94/62/CE).

[0148] La recyclabilité d'un emballage revient à vérifier deux critères pour que ce dernier puisse être valorisable dans l'industrie papetière du recyclage :
- l'emballage doit avoir une structure à base de papier carton comprenant au moins 50 % en poids de matériau papier-carton, et
- l'emballage doit être conçu avec des matériaux ou combinaison de matériaux qui sont compatibles avec les technologies de recyclage connues, pertinentes et disponibles industriellement. Il ne doit pas affecter négativement les procédés de recyclage.

[0149] Tous les matériaux multicouches préparés selon l'invention contiennent au moins 50 % en poids de matériau papier/carton. La première condition est donc remplie

[0150] Un test de recyclage a ensuite été effectué avec les matériaux multicouches préparés selon l'invention afin d'évaluer l'impact de la présence de la couche de matériau **B** comprenant du caséinate de sodium. Les différentes étapes effectuées sont présentées ci-dessous.

[0151] Pulpage ou remise en suspension (norme ISO 5263-1*)

[0152] L'opération de pulpage consiste à individualiser les fibres cellulosiques de manière à rendre pompable la suspension fibreuse en vue de son classage, à l'aide d'un pulpeur de laboratoire. Pour les besoins de l'essai et plus particulièrement de la remise en suspension, nous avons déchiré manuellement l'échantillon de 60g en morceaux d'environ 3 x 3 cm afin de le rendre compatible avec la dimension du pulpeur de laboratoire. La matière première préparée est ensuite remise en suspension dans les conditions suivantes :

- Température* : 40 °C
- Concentration : 3 % (en poids)
- Durée : 15 min
- Condition : neutre

[0153] Ces conditions sont représentatives des conditions appliquées industriellement (* dérogation : température de 40°C pour simuler les températures d'eau dans les procédés de recyclage industriels)

[0154] Observation de la suspension fibreuse après désintégration

[0155] Après 15 minutes de désintégration, la matière première désintégrée (appelée pâte ou suspension fibreuse) est observée visuellement afin de vérifier deux points :
- L'individualisation des fibres indiquant un bon défibrage, et donc un temps de pulpage suffisant. Les 15 minutes peuvent être rallongées si nécessaire
- La couleur des eaux de pulpage pour vérifier un possible dégorgement ou non des emballages (teinte, encre et/ ou vernis).

[0156] Classage ou élimination des indésirables non fibreux (norme TAPPI-ANSI T275 sp-18) :

[0157] La pâte correspondant à la désintégration de l'échantillon à tester est ensuite recueillie puis classée sur deux appareils de classage de laboratoire Somerville montés en cascade, le premier est équipé d'un tamis à fentes de 15/100 mm et le second d'un tamis de 10/100 mm. La pâte acceptée passe au travers des fentes des classeurs alors que les éléments indésirables (type morceaux de plastique) restent en surface du tamis de classage. Le premier classeur permet de retenir les gros contaminants et le second les éventuels contaminants résiduels.

[0158] Formette d'aspect

[0159] En sortie des étapes de pulpage et de classage 10/100 mm, des feuilles de laboratoire (appelées formettes) sont réalisées selon la méthode Rapid-Köthen (Norme ISO 5269-2 : 2004 Pâtes – Préparation des feuilles de laboratoire)

[0160] Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous

[0161] [Tableau 4]

Echantillon	Sappi Papier	Sappi Papier + enduction 9 g/m^2	Sappi Papier + enduction 14 g/m^2	Gascogne Papier	Gascogne Papier + enduction 9 g/m^2	Gascogne Papier + enduction 14 g/m^2
Etape de pulpage						
Temps de pulpage	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
Formettes d'aspect	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok
Couleur des eaux	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Etape de classage						
Rejets, 15/100	2.932 g 5.20 %	3.316 g 5.88 %	4.060 g 7.20 %	0.209 g 0.16 %	0.092 g 0.37%	0.140 g 0.25 %
Rejets, 10/100	0.846 g 1.58 %	0.837 g 1.58 %	0.760 g 1.45 %	2.205 g 3.92 %	4.616 g 8.21 %	6.060 g 10.77 %
Colle à la grille de 0,15 mm	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Colle à la grille de 0,10 mm	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Formettes d'aspect (sortie Sommerville 10/100mm)	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok	Aspect visuel ok
Recyclabilité	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0162] Ces résultats montrent :

- qu'une bonne individualisation des fibres est obtenue lors du pulpage
- que des taux de rejet corrects sont obtenus lors du classage, ces taux sont acceptables pour la recyclabilité.
- que les formettes en sortie de pulpeur ou de classage ont un aspect visuel tout à fait satisfaisant.

[0163] Ces résultats montrent que les matériaux multicouches selon l'invention répondent bien aux différents critères de recyclabilité d'un emballage au sens de la directive 2018/852/UE du 30 mai 2018.

[0164] La présence de la couche de matériau **B** comprenant du caséinate de sodium et du glycérol, sur une couche **A** de matériau cellulosique n'affecte pas la recyclabilité de ce matériau cellulosique.

[0165] Thermoscellablité des matériaux multicouches selon l'invention

[0166] Un matériau multicouche a été préparé selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Le poids de couche est de 10g/m2. Des essais de thermoscellabilité ont été réalisés sur un appareil Lako Seal Tester SL10 de Lako Sool avec les paramètres suivants :

- Pression : 0,2 N/mm^2
- Temps de contact : 0,5 s
- Température : entre 150 et 170°C.

La dimension des éprouvettes thermoscellées était 20 mm * 25,4 mm.

[0167] Après le scellage des éprouvettes un conditionnement de 24h à 23°C et 50%HR a été réalisé. Des essais de pelage selon la norme ASTM F88, en T non maintenu ont ensuite été effectués. 3 essais de pelage ont été effectués pour chacune des conditions de scellage sélectionnées.

Largeur des échantillons : 25 mm

Distance de pelage : = 20mm, soit la distance de scellage

Vitesse de pelage : 300 mm/min.

[0168] Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

[0169] Tableau 5

Température de scellage	150°C	160°C	170°C
Type de rupture lors du pelage	Cohésive	Cohésive	Cohésive
Moyenne des forces de pelage au plateau, N/m (écart type)	154 (10,0)	168 (15,1)	157 (16,0)

[0170] Ces résultats montrent que le matériau multicouche selon l'invention présente une bonne soudabilité. En effet le fait d'avoir une rupture cohésive, indique que la rupture se produit dans le matériau et non au niveau du scellage. Par ailleurs, les forces de pelage pour les scellages effectués à 150°C, 160°C ou 170°C sont similaires et élevées. Ainsi, les matériaux multicouches selon l'invention ont de bonnes propriétés de thermoscellabilité.

Revendications

[Revendication 1] Matériau multicouche comprenant :

i) Au moins une couche de matériau cellulosique **A**, et

ii) Au moins une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de **b)**.

[Revendication 2] Matériau multicouche selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau **B** comprend en outre de la gélatine **d)**.

[Revendication 3] Matériau multicouche selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau **B** comprend également un agent hydrophobe **e)**, de préférence choisi parmi :

- les esters de polyacide carboxylique ;
- les acides carboxyliques en C_3-C_{33}, de préférence les acides gras en C_4-C_{28}, et, encore plus préférentiellement les acides gras insaturés en C_6-C_{28} ;
- et leurs mélanges.

[Revendication 4] Matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau **B** comprend en outre au moins un tensioactif **f)**, de préférence choisi parmi les tensioactifs zwitterioniques dont la HLB est comprise entre 2 et 8.

[Revendication 5] Matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le plastifiant **c)** du matériau **B** est choisi parmi les polyols, les acétates de glycérol, les propionates de glycérol, et leurs mélanges, de préférence **c)** est choisi parmi le glycérol, le sorbitol, et leurs mélanges.

[Revendication 6] Matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau **B** comprend entre 10 et 80 % de caséine et/ou de caséinate **a)**, de préférence entre 20 et 75 %, et, plus préférentiellement encore, entre 25 et 70%.

[Revendication 7] Matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau cellulosique **A** est choisi parmi les papiers et les cartons.

[Revendication 8] Matériau multicouche selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de matériau **B** est une couche de film de matériau **B**.

[Revendication 9] Matériau multicouche obtenu :

- soit par enduction d'une couche de matériau cellulosique **A** avec une solution **S** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b) ;

- soit par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b),

éventuellement au moyen d'un liant, l'assemblage étant de préférence effectué par complexage ou lamination.

[Revendication 10] Emballage caractérisé en ce qu'il comprend un matériau multicouche selon l'une des revendication 1 à 7.

[Revendication 11] Produit caractérisé en ce qu'il est emballé par un emballage selon la revendication 10.

[Revendication 12] Produit selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un produit alimentaire.

[Revendication 13] Procédé de fabrication d'un matériau multicouche, caractérisé en ce qu'il est effectué

- soit par enduction d'une couche de matériau cellulosique **A** avec une solution **S** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b) ;

- soit par assemblage d'une couche de matériau cellulosique **A** et d'une couche de matériau **B** comprenant :

a. Au moins une caséine et/ou au moins un caséinate ;

b. De l'eau, et

c. Au moins un plastifiant différent de b),

éventuellement au moyen d'un liant, l'assemblage étant de préférence effectué par complexage ou lamination.