

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 534 881

②1 N° d'enregistrement national :

83 16953

⑤1 Int Cl³ : B 65 D 8/04, 65/42; B 29 C 27/14; B 32 B
15/08, 27/30; C 08 L 27/06, 31/08, 61/10 // C 09 J
3/16.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25 octobre 1983.

③0 Priorité JP, 25 octobre 1982, n° 186 110/82 et 28 octobre 1982, n° 188 140/82.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 27 avril 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.* — JP.

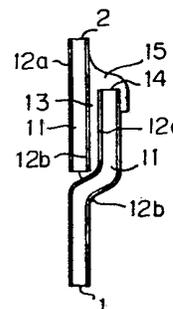
⑦2 Inventeur(s) : Kazuo Taira, Akihiko Morofuji, Seishichi Kobayashi et Hiroshi Ueno.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Robert Bloch.

⑤4 Récipient métallique à joint latéral périphérique et couche de base adhésive pour sa fabrication.

⑤7 Récipient métallique constitué par deux corps creux 1, 2 retirés par un joint à recouvrement 11, 12, 13, 14 réalisé au moyen d'une colle 13. Ces deux corps creux sont enduits de résine de chlorure de vinyle d'une teneur en unités chlorure de vinyle de 30 à 97 % en poids, et une température de transition vitreuse d'au moins 40 °C et contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 10 à 500 millimoles/100 g de la résine, et la colle étant un adhésif composé principalement d'un copolyester contenant dans la chaîne principale au moins 50 moles/8, basé sur le composant acide total, d'acide téréphtalique, au moins 50 moles %, basé sur le composant alcool total, de 1,4-butanediol et au moins 1 mole % d'au moins un corps choisi parmi d'autres acides et autres alcools.



FR 2 534 881 - A1

La présente invention concerne un récipient métallique présentant un joint latéral périphérique, plus particulièrement, un récipient métallique en forme de bouteille qui est fortement amélioré au point de vue adhésion, propriétés d'étanchéité et de résistance à la corrosion du joint. En outre, l'invention concerne une couche de base adhésive utilisée avantageusement pour la formation du joint du récipient ci-dessus. Plus particulièrement, la présente invention concerne une couche de base adhésive qui est excellente au point de vue liaison et adhérence à une colle du type copolyester ou un substrat métallique et qui est également excellente pour s'adapter à l'opération de formation de pièce creuse emboutie et à la résistance à la corrosion du joint.

Un récipient métallique en forme de bouteille présentant un joint latéral circonférentiel formé par une jonction à recouvrement des extrémités ouvertes périphériques, obtenue par emboutissage ou emboutissage-étirage d'un flan métallique est avantageux à différents points de vue par rapport à un récipient métallique en forme de bidon.

Comme récipients métalliques d'emballage classiques, on peut citer les bidons en trois pièces, où des couvercles sont soudés à la partie supérieure et inférieure d'un corps de bidon à joint latéral, pour former des parties étanches l'une par rapport à l'autre, et les bidons en deux pièces dans lesquels un couvercle est soudé à une extrémité ouverte d'un corps de bidon ouvert formé par emboutissage ou emboutissage-étirage d'un flan métallique.

Toutefois, ces récipients métalliques à double joint, sont insuffisants au point de vue résistance à la pression de la jonction. En outre, ces récipients métalliques posent un problème relativement à l'économie de matière du flan métallique. Plus particulièrement, dans le joint formé par double soudure, la matière constituant le joint est déformée en premier par la charge imposée sur ce joint, et il se produit des fuites sur le joint ou même une fracture de ce joint sous une charge relativement faible par déformation. Afin de remédier à cet inconvénient, il est nécessaire que l'épaisseur du flan

métallique soit considérablement augmentée. Dans le domaine des récipients d'emballage, du point de vue économique et afin de réduire le poids du récipient, on exige toujours de réduire l'épaisseur du flan métallique. Dans le cas où l'épaisseur de la paroi du récipient est réduite, un gondolage ou flambage est facilement produit par une charge appliquée en direction axiale sur le récipient pendant la phase de double soudure ou du bordage ou autres phases préparatoires.

5 Dans le cas d'un récipient métallique en forme de bouteille formé par jonction à recouvrement des extrémités ouvertes de pièces creuses inférieure et supérieure, en forme de coupe même si l'épaisseur du flan métallique est extrêmement faible il ne se produit aucune déformation de la matière constituant le joint, et celui-ci peut résister même à une charge correspondant à la résistance au cisaillement du joint quelle que soit l'épaisseur du flan. En outre, du fait que l'opération de double jonction n'est pas nécessaire, ce récipient métallique est avantageux en ce que l'épaisseur de la paroi latérale du récipient peut être réduite sans qu'il se produise de flambage.

10
15
20
25 Toutefois, quand un joint latéral circonférentiel est formé par jonction à recouvrement d'extrémités ouvertes de pièces creuses supérieure et inférieure en forme de coupe, de nombreuses limitations sont imposées aux colles utilisées pour la liaison à recouvrement.

30 Plus particulièrement, bien que les deux extrémités d'un joint droit d'un corps de bidon droit, formé par une liaison à recouvrement sont fixés mécaniquement par le joint à des couvercles, le joint latéral circonférentiel susmentionné n'est pas fixé mécaniquement sur toute la circonférence, et la déformation en dimension de ce joint se produit facilement. En outre, étant donné que le diamètre de la partie d'extrémité ouverte change quand la température change, il se produit facilement une contrainte dans la couche adhésive. En outre, étant donné que l'épaisseur de la partie d'extrémité ouverte constituant le joint est réduite dans bien

des cas, le joint subit facilement une déformation lorsqu'est appliquée une force extérieure. Par conséquent, il faut que la colle utilisée ait une force de liaison importante au revêtement sur la surface du flan métallique et que la couche adhésive ait une résistance mécanique élevée et une bonne stabilité dimensionnelle et les propriétés physiques de la couche adhésive doivent être thermiquement stables et ne pas changer au cours du temps.

Le revêtement de base utilisé doit présenter une adhésion élevée et une bonne aptitude à la liaison à la fois au flan métallique et à la couche adhésive même dans les conditions sévères sus-mentionnées. Etant donné que les pièces creuses inférieure et supérieure sont formées par un processus d'emboutissage profond ou d'emboutissage-étirage la couche adhésive de base et le revêtement protecteur doivent résister à toutes ces opérations et doivent être excellentes au point de vue résistance à la corrosion.

Selon un des aspects essentiels de l'invention, celle-ci prévoit un récipient métallique comprenant une pièce supérieure et une pièce inférieure chacune de ces pièces étant constituée d'un corps métallique enduit en forme de coupe et un joint latéral circonférentiel formé par liaison à recouvrement des extrémités ouvertes des pièces inférieure et supérieure l'une ou l'autre, au moyen d'une colle, ce corps métallique étant constitué d'un flan métallique revêtu d'une résine de chlorure de vinyle à teneur en motifs chlorure de vinyle de 30 à 97 % en poids et une température de transition vitreuse d'au moins 40°C, et contenant des groupes carboxyle et/ou des groupes hydroxyle à une concentration de 10 à 500 millimoles/100 g de la résine ; cette colle est une colle composée essentiellement d'un copolyester contenant, dans la chaîne principale, au moins 50 moles %, basé sur le composant acide total, d'acide téréphtalique, au moins 50 moles %, basé sur le composant alcool total, de 1,4-butanediol et d'au moins 1 mole % d'au moins un élément choisi parmi d'autres acides et d'autres alcools, et les pièces supérieure et inférieure sont jointes l'une à l'autre par ce revêtement de résine de chlorure de

vinyle et cette colle de type copolyester.

Selon un autre aspect essentiel de la présente invention, celle-ci prévoit une couche adhésive de base pour récipient métallique qui comprend une composition contenant (A) 10 à 80 % en poids, basé sur les solides, de particule de résine chlorure de vinyle ayant un degré de polymérisation de 800 à 4000, (B) 10 à 80 % en poids, basé sur les solides, d'un copolymère, soluble dans les solvants, de chlorure de vinyle/acétate de vinyle/motifs de vinyle contenant un groupe carboxyle ou un groupe hydroxyle, copolymères contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 5 à 500 millimoles/100 g du polymère et (C) 2 à 30 % en poids, basé sur les solides, d'une résine thermodurcissable, soluble dans les solvants, ayant une réactivité vis-à-vis des groupes carboxyle et/ou des groupes hydroxyle, ce copolymère et cette résine thermodurcissable (C) étant présents dans une phase continue, en tant que milieu de dispersion, et les particules de résine de chlorure de vinyle (A) étant présentes, en tant que phase dispersée, dans cette phase continue.

Sur le dessin annexé :

- la fig. 1 est une vue en coupe représentant séparément l'un de l'autre les pièces supérieure et inférieure d'un récipient métallique selon l'invention.
- la fig. 2 est une vue en coupe représentant un récipient métallique formé selon l'invention par liaison à recouvrement des pièces supérieure et inférieure.
- la fig. 3 est une vue à plus grande échelle montrant en coupe la partie joint du récipient métallique représenté à la fig. 2, et
- la fig. 4 est une vue schématique illustrant l'essai d'entaille.

Si on se réfère aux figs. 1 à 3, illustrant un exemple d'un récipient métallique à joint latéral circonférentiel, ce récipient en forme de bouteille comprend une pièce inférieure 1 constituée par un corps moulé en forme de coupe, sans joint, composé par exemple d'un métal enduit, et d'une pièce supérieure 2, constituée par un corps moulé en forme

de coupe, sans joint, composé d'un métal enduit. Les extrémités ouvertes 3 et 4 de ces corps en forme de coupe sont reliées à recouvrement pour former un joint latéral circonférentiel 5, grâce à quoi les deux pièces supérieure et inférieure sont reliées pour former un tout en forme de récipient.

Dans cette forme de réalisation, la pièce inférieure 1 est une pièce creuse, formée par emboutissage d'un flan métallique enduit et comprenant une paroi latérale 6 et un fond 7, et la pièce supérieure 2 est une pièce creuse, formée par un flan métallique enduit, embouti et qui comprend une paroi latérale 8 et une paroi supérieure 9. Le diamètre de la paroi latérale 6 de la pièce inférieure 1 est sensiblement le même que celui de la paroi latérale 8 de la pièce supérieure 2 et, dans cette forme de réalisation, les deux parois latérales sont sensiblement de hauteurs égales et le joint 5 est situé ici à mi-hauteur du récipient. La paroi supérieure 9 de la pièce supérieure 2 présente une surface convexe conique et une ouverture 10, pour le remplissage ou la vidange du contenant, est prévue au centre de cette surface. On voit que la pièce supérieure 2 est reliée à la pièce inférieure 1 de telle sorte que cette pièce supérieure 2 forme ce qu'on peut appeler un épaulement et un col dans la bouteille, et une moitié supérieure de la bouteille.

Dans la réalisation illustrée à la fig. 1, la partie d'extrémité ouverte 3 de la pièce inférieure 1 est emboutie par un processus de retraite, au voisinage de cette extrémité ouverte de façon que le diamètre de cette partie 3 soit plus petit que celui de la partie de paroi du reste de cette pièce et la partie 3 est introduite dans la partie d'extrémité ouverte 4 de la pièce supérieure de plus grand diamètre. Comme on le voit sur la vue à plus grande échelle de la fig. 3, le flan métallique enduit, qui constitue les pièces supérieure et inférieure, comprend un substrat métallique 11, par exemple de l'aluminium traité en surface, et des revêtements 12a et 12b formant couche de base et de protection. Une couche adhésive 13 est formée entre la surface extérieure de la partie d'extrémité ouverte 3 de la

pièce inférieure et la surface intérieure de la partie d'extrémité ouverte 4 de la pièce supérieure de façon à assurer la liaison et la fixation des deux pièces supérieure et inférieure. Une partie de la colle 13 fait saillie du joint 5 et forme une couche de recouvrement 15 de la partie coupée 14 du flan métallique situé sur la face intérieure du joint.

La plus importante caractéristique de la présente invention est que les pièces 1 et 2 sont liées dans l'ensemble constitué par le substrat métallique 11, le revêtement 12a, la colle 13, le revêtement 12b, le substrat métallique 11, en utilisant comme matière de revêtement 12a et 12b une résine de chlorure de vinyle ayant une teneur en chlorure de vinyle de 30 à 97 % en poids, de préférence 50 à 95 % en poids, et une température de transition vitreuse d'au moins 40°C, de préférence d'au moins 60°C, et contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 10 à 500 millimoles, de préférence 20 à 400 millimoles/pour 100 g de la résine et, en tant qu'adhésif ou colle, une colle du type copolyester composée essentiellement d'un copolyester contenant dans la chaîne principale au moins 50 moles %, de préférence au moins 70 moles %, basée sur le composant acide total, d'acide téréphtalique, au moins 50 moles %, de préférence au moins 60 moles % basée sur le composant alcool total, de 1,4-butanediol et au moins 1 mole %, de préférence au moins 3 moles %, d'au moins un élément choisi parmi d'autres acides et alcools.

Selon l'invention, on utilise un phénomène selon lequel on produit une forte liaison en chauffant entre le revêtement de résine de chlorure de vinyle particulière sus-mentionnée et la colle du type copolyester spécifique sus-mentionnée. Plus particulièrement, les résultats des recherches ont montré que si la colle du type copolyester est liée par fusion à chaud ou revêtement de résine de chlorure de vinyle, les deux résines se mélangent en un très bon état dans l'interface de liaison entre le revêtement et la colle, ce qui assure une liaison très résistante. On considère que la raison pour laquelle il se produit un bon mélange des résines dans des conditions de fusion à chaud, vient du fait qu'el-

les sont très différentes l'une de l'autre au point de vue structure chimique et que les paramètres de solubilité des deux résines sont très proches l'un de l'autre.

Comme cela est décrit par exemple dans Polymer Handbook, Volume 4, rédigé par J. Brandrup et publié en 1967 par John Wiley et Sons, Inc., le paramètre de solubilité (Valeur Sp) est défini comme étant la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion (cal/cc). Le paramètre de solubilité est en relation étroite avec l'intensité de la liaison hydrogène de la résine thermoplastique et un polymère thermoplastique ayant, dans la chaîne principale ou dans la chaîne latérale, un groupe polaire tel qu'un groupe hydroxyle, un groupe amide, un groupe ester, un groupe nitrile ou un atome d'hydrogène, possède ordinairement un paramètre de solubilité élevé de 9 ou davantage, qui diffère à certains égards selon la teneur ou l'état de distribution du groupe polaire.

Les valeurs Sp de chlorure de polyvinyle, téréphtalate de polyéthylène et téréphtalate de polybutylène sont indiquées au tableau A

TABLEAU A

<u>Résine</u>	<u>Valeur Sp (cal/cc)^{1/2}</u>
Chlorure de polyvinyle	9,53
Téréphtalate de polyéthylène	10,7
Téréphtalate de polybutylène	9,8

Le paramètre de solubilité (valeur Sp) du copolymère

peut être obtenu approximativement comme moyenne arithmétique des valeurs Sp d'homopolymères des monomères respectifs. Par exemple la valeur Sp de polybutylène/téréphtalate d'éthylène peut être obtenue de façon approximative par la formule suivante :

$$Sp = Bsp \cdot Bm + Esp \cdot Em \quad (1)$$

dans laquelle

Bsp représente la valeur Sp du téréphtalate de polybutylène, Bm représente la fraction molaire d'unités téréphtalate de méthylène dans le copolyester, Esp représente la valeur Sp du téréphtalate de polyéthylène et Em représente la fraction molaire des unités téréphtalate d'éthylène dans le copolyester.

La valeur Sp d'une résine de chlorure de vinyle du type copolymère peut être obtenue de façon analogue.

Même si du téréphtalate de polyéthylène ordinaire est lié par fusion au revêtement de résine de chlorure de vinyle, on n'observe pas d'adhésion sensible. Par ailleurs, en introduisant des unités téréphtalate de butylène dans la chaîne ester, la résistance d'adhésion entre les deux résines est améliorée de façon très importante. Ce fait suggère que l'introduction d'unités comonomère produit ordinairement une augmentation de l'aptitude à la liaison à chaud et, en outre, la compatibilité au mélange des deux résines dans l'interface de liaison est améliorée parce que les paramètres de solubilité des deux résines sont rendus proches l'un de l'autre. Selon l'invention, il est préférable que la différence Sp entre la résine de revêtement et la colle du copolyester soit inférieure à $1,0 \text{ (cal/cc)}^{\frac{1}{2}}$ en particulier plus petite que $0,8 \text{ (cal/cc)}^{\frac{1}{2}}$.

En outre, en utilisant le revêtement de résine de chlorure de vinyle selon la présente invention, non seulement on assure une liaison forte à la colle du type copolyester mais on améliore l'aptitude au traitement d'enduction et la résistance à la corrosion en tant que revêtement protecteur.

Comme cela sera décrit plus loin, la résine de chlorure de vinyle est une résine thermoplastique excellente au point de vue propriété mécanique et aptitude au traitement et même si on soumet un flan métallique revêtu de cette résine à un processus d'emboutissage profond tel qu'un processus d'emboutissage-étirage, il n'y a aucune formation de défauts, tels que craquelures et plissements. En outre, la résine de chlorure de vinyle est excellente au point de vue résistance à l'eau bien qu'elle ait une polarité relativement élevée et elle joue très bien un rôle de barrière contre tout composant corrosif du métal présent dans le contenu du récipient.

Il est important que le revêtement de résine de chlorure de vinyle utilisé contienne des unités chlorure de vinyle en quantité comprise dans les limites indiquées ci-dessus. La quantité d'unités chlorure de vinyle dans le revêtement a une influence à la fois sur l'aptitude à la liaison du copolyester et sur la résistance à la corrosion du substrat métallique. Plus particulièrement, si la quantité d'unités chlorure de vinyle contenue dans le revêtement est plus petite que 30 % en poids, l'aptitude à la liaison au copolyester est réduite et la propriété en tant que barrière vis-à-vis d'un composant corrosif est réduite. Par ailleurs, si la teneur en unités chlorure de vinyle excède 97 % en poids, le revêtement devient dur et les possibilités d'aptitude au travail et l'adhésion au flan métallique sont réduites.

Du point de vue de l'adhésion au substrat métallique, il est important que le revêtement de résine de chlorure de vinyle utilisé contienne au moins un groupe polaire choisi parmi les groupes carboxyle et hydroxyle à une concentration située dans les limites sus-mentionnées. Si la concentration en groupe polaire est inférieure à 10 millimoles par 100 g de résine, il peut se produire une délamination entre le substrat métallique et le revêtement et si la concentration en groupe polaire est supérieure à 500 millimoles par 100 g de résine, la résistance à l'eau du revêtement est réduite et on perd la résistance à la corrosion.

Il est important aussi que le revêtement de résine de

chlorure de vinyle ait une température de transition vitreuse (Tg) d'au moins 40°C, en particulier d'au moins 60°C. Plus particulièrement, dans le cas d'un récipient métallique ayant un joint latéral circonférentiel auquel est destinée la présente invention, la charge appliquée au récipient pendant la stérilisation à la chaleur, le stockage ou le transport agit sensiblement comme une force de cisaillement imposée à la colle et au revêtement. Un revêtement de résine de chlorure de vinyle ordinaire contenant un plastifiant en quantités relativement importantes telles que 20 à 30 % en poids présente une température de transition vitreuse voisine de la température ambiante et ce revêtement ne peut pas résister aux forces de cisaillement sus-mentionnées et la délamination ou pelage est produite facilement entre le revêtement et le substrat métallique ou la couche adhésive. Par contre, étant donné que le revêtement de la présente invention a une température de transition vitreuse sus-mentionnée le revêtement peut résister à la force de cisaillement imposée au joint et on peut empêcher toute dégradation de la liaison ou la réduction de l'étanchéité à l'air.

Selon l'invention, il est important que parmi les colles thermoplastiques de type fondant à la chaleur, (hot melt) la colle type copolyester sus-mentionnée doit être choisie et utilisée. Comme on l'a indiqué précédemment, cette colle polyester a une force adhésive excellente au revêtement de résine de chlorure de vinyle et est excellente par rapport aux autres résines adhésives au point de vue propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction et à la résistance à la flexion. En outre, l'adhésif copolyester ou la colle copolyester peut résister à la force de cisaillement appliquée à la couche adhésive et empêcher la dégradation de la force d'adhésion ou la réduction de l'étanchéité à l'air dans des conditions sévères. En outre, étant donné que le copolyester présente une bonne ténacité et flexibilité même s'il se produit une distorsion dans la couche adhésive par une contrainte ou déformation causée dans le joint, on évite la rupture du joint ou les fuites du contenu du récipient.

En outre, cette colle copolyester présente une résistance à la chaleur excellente et la température de liaison à chaud est dans des limites convenables et l'absorption d'eau de la colle copolyester est plus faible que celle d'une colle "hot melt" de type polyamide et la résistance à l'eau et la résistance à l'eau à chaud de la colle copolyester sont excellentes.

Il est important que le copolyester contienne de l'acide téréphtalique, du 1,4-butanediol et d'autres composants acide ou diol dans les proportions sus-mentionnées. Le composant acide téréphtalique joue un rôle pour les propriétés mécaniques, telles que la résistance au fluage et la résistance à chaud du copolyester et si la quantité d'acide téréphtalique est inférieure aux limites sus-indiquées, ces propriétés sont réduites. Le composant 1,4-butanediol intervient en ce qui concerne l'adaptabilité à l'opération de liaison du fait de la réduction du point de fusion et de la flexibilité et autres propriétés du copolyester. Si la quantité de 1,4-butanediol est inférieure aux limites sus-indiquées ces propriétés sont dégradées. L'autre composant acide et/ou alcool a une relation avec le perfectionnement relatif à l'aptitude à la liaison du fait de la réduction du point de fusion. Si la quantité de l'autre composant acide et/ou alcool est inférieure aux limites sus-indiquées, on ne peut pas obtenir de résultats satisfaisants en ce qui concerne ce perfectionnement particulier.

Comme flan métallique à former en coupe, ou corps creux, sans joint, on peut utiliser une plaque d'acier non traitée (plaque noire), des plaques d'acier traitées en surface, par exemple des plaques d'acier recouvertes d'un dépôt, telles que des plaques d'acier étamées, des plaques d'acier revêtues d'un dépôt de zinc, des plaques d'acier revêtues d'aluminium, des plaques d'acier nickelées et des plaques d'acier chromées, des plaques d'acier traitées électrolytiquement, par exemple au chromate, des plaques d'acier traitées chimiquement, par exemple aux phosphates et/ou aux chromates à partir de métaux légers tels que l'aluminium et les produits composites à partir des précédents.

On peut utiliser tous les types de chlorure de vinyle, comme couche de base du flan métallique à condition que soit satisfaite l'exigence imposée plus haut.

5 Le revêtement contient des unités de chlorure de vinyle en proportions de 30 à 97 % en poids. Les unités chlorure de vinyle sont présentes sous forme d'un copolymère avec d'autres monomères ou parties des unités chlorure de vinyle sont présentes sous forme de copolymères comme indiqué ci-dessus, et les unités chlorure de vinyle restants sont présentes sous forme d'une résine droite, c'est-à-dire un homopolymère.

10 Les groupes carboxyle et/ou hydroxyle dans le revêtement peuvent être présents sous forme d'un copolymère d'unités chlorure de vinyle avec des unités d'un monomère à insaturation éthylénique ayant de tels groupes polaires ou sous forme d'un mélange d'une résine chlorure de vinyle avec une résine contenant de tels groupes polaires. En résumé, il est suffisant que les unités chlorure de vinyle et les groupes carboxyle et/ou hydroxyle soient présents dans le revêtement dans les quantités et concentrations sus-indiquées, que le revêtement soit composé de copolymères ou de mélange. Du point de vue de l'aptitude au traitement ou de l'adhérence du revêtement, il est préférable que des unités acétate de vinyle soient contenues dans la chaîne principale de la résine de chlorure de vinyle et les unités acétate de vinyle soient présentes en quantités allant jusqu'à 30 % en poids dans la couche de laque.

20 Comme exemple préféré de monomères insaturés éthyléniquement donnant des groupes carboxyle, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, et l'anhydride tétrahydrophthalique et comme exemple préféré de monomères donnant des groupes hydroxyle on peut mentionner l'alcool vinylique, (c'est-à-dire l'acétate de vinyle saponifié), l'acétate hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, et le méthacrylate d'hydroxypropyle.

35 Comme exemples préférés de résines chlorure de vinyle,

on peut mentionner le chlorure de polyvinyle, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, partiellement saponifié, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide acrylique, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, partiellement saponifié et partiellement butylé, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide méthacrylique, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-anhydride maléique, un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acrylate d'hydroxyéthyle et un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-méthacrylate d'hydroxyéthyle. Il est ordinairement préférable, qu'une résine dépourvue de groupes carboxyle ou de groupes hydroxyle, tels que du chlorure de polyvinyle ou un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, soit utilisée sous forme d'un mélange avec un copolymère chlorure de vinyle ayant des groupes carboxyle et/ou des groupes hydroxyle.

La résine chlorure de vinyle peut être utilisée en combinaison avec au moins un corps choisi parmi les résines thermodurcissables, particulièrement les résines thermodurcissables contenant en particulier des groupes hydroxyle telles que les résines phénolaldéhyde du type résol, les résines phénolaldéhyde du type novolak, les résines urée-aldéhyde, les résines mélamine-aldéhyde et les résines époxy et les résines alkyde.

Selon une forme préférée de l'invention, au moins un des revêtements 12a et 12b est formé en utilisant une composition de revêtement comprenant (A) 10 à 80 % en poids, basée sur les solides, de particules de résine de chlorure de vinyle ayant un degré de polymérisation de 800 à 4000, (B) 10 à 80 % en poids, basée sur les solides, d'un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/unités de vinyle contenant des groupes hydroxyle ou carboxyle, soluble dans les solvants et contenant des groupes carboxyle et des groupes hydroxyle, à une concentration de 5 à 500 millimoles/100 g de polymère et (C) 2 à 30 % en poids, basée sur les solides, d'une résine thermodurcissable réactive avec les groupes carboxyle et/ou hydroxyle.

Dans cette composition de revêtement, les particules

de résine de chlorure de vinyle (A) servent à augmenter la quantité ou la concentration des unités de chlorure de vinyle dans le revêtement pour améliorer la propriété barrière du revêtement contre les composants corrosifs, la composition de revêtement contenant les particules de résine du chlorure de vinyle (A) est excellente en comparaison des compositions de revêtement qui ne contiennent pas de particule de chlorure de vinyle, du fait que le traitement du revêtement est amélioré et que la plaque métallique revêtue peut être soumise à un processus d'emboutissage ou d'emboutissage profond sans produire les défauts sus-mentionnés dans le revêtement. En outre, les particules de résine chlorure de vinyle (A) assurent d'autres avantages. Par exemple, le caractère d'adaptabilité à l'opération de revêtement est amélioré et un revêtement épais peut être formé sur le flan métallique. En outre, les particules de résine chlorure de vinyle (A) augmentent la quantité ou la concentration des unités chlorure de vinyle dans le revêtement grâce à quoi on améliore l'adhésion du revêtement à la colle copolyester.

Il est important que les particules de résine de chlorure de vinyle (A) soient contenues en proportion de 10 à 80 % en poids, en particulier 20 à 60 % en poids. Si la quantité de particules de résine chlorure de vinyle est inférieure aux limites sus-mentionnées, on ne peut pas obtenir les avantages ci-dessus. Si la quantité de particules de résine de chlorure de vinyle excède les limites sus-mentionnées, l'adhésion au substrat métallique et l'aptitude au traitement du revêtement sont dégradés si on les compare aux propriétés obtenues lorsque la quantité de résine de chlorure de vinyle est comprise dans les limites sus-mentionnées. Du point de vue de l'aptitude au traitement, il est important que le degré de polymérisation des particules de résine de chlorure de vinyle (A) soit de 800 à 4000, en particulier de 900 à 3000. Si le degré de polymérisation sort de ces limites, l'aptitude au traitement et les caractéristiques mécaniques du revêtement sont dégradés.

Les particules de résine de chlorure de vinyle (A)

utilisées sont préparées par une polymérisation en émulsion ou en suspension de chlorure de vinyle seul ou en combinaison avec une petite quantité d'un comonomère, tel que le butadiène, styrène, ou acétate de vinyle. La dimension des particules de résine de chlorure de vinyle (A) est ordinairement de 0,01 à 10 microns et en particulier de 0,02 à 5 microns.

Le copolymère (B), contenu dans l'invention et soluble dans les solvants, constitué de chlorure de vinyle, acétate de vinyle, unités vinyle contenant des groupes carboxyle ou hydroxyle, a pour fonction d'augmenter notablement l'adhésion au substrat métallique parce qu'il contient des groupes polaires tels que des groupes carboxyle ou hydroxyle. En outre, étant donné que ce copolymère (B) contient des unités chlorure de vinyle, la liaison à chaud à la colle copolyester est améliorée par ce copolymère (B). En outre, étant donné que le copolymère (B) contient des unités acétate de vinyle, il donne une excellente aptitude au traitement et une bonne plasticité au revêtement. En outre, dans la composition de revêtement de l'invention, le copolymère (B) exerce la fonction de stabiliser la dispersion des particules de résine de chlorure de vinyle (A) et dans le revêtement formé par cuisson, le copolymère (B) exerce une fonction d'intégration et d'homogénéisation des composants respectifs.

Il est important que le copolymère (B) soluble dans les solvants, soit présent dans la composition de revêtement en proportion de 10 à 80 % en poids en particulier 10 à 60 % en poids, basée sur les solides. Si la quantité de copolymère (B) est inférieure aux limites ci-dessus, les avantages ci-dessus ne sont pas obtenus et si la quantité de copolymère (B) excède les limites ci-dessus, l'aptitude au traitement, la résistance au fluage et les autres propriétés mécaniques du revêtement sont réduites.

Il est également important que le copolymère (B) soluble dans les solvants contienne des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 5 à 500 millimoles de préférence 10 à 300 millimoles par 100 g de résine. Si la concentration est inférieure à 5 millimoles/100 g de résine,

la délamination, ou pelage, est susceptible de se produire entre le substrat métallique et le revêtement et si la concentration est supérieure à 500 millimoles pour 100 g de résine, la résistance à l'eau du revêtement est réduite et la résistance à la corrosion est perdue.

Il est préférable que les unités chlorure de vinyle soient présentes en proportion de 50 à 95 % en poids, basée sur le copolymère (B), et que les unités acétate de vinyle soient présentes en proportion de 2 à 40 % en poids, basée sur le copolymère (B), il est aussi préférable que le degré de polymérisation du copolymère (B) soit de 80 à 1500 et que le poids moléculaire du copolymère (B) soit inférieur à ----- celui des particules de résine de chlorure de vinyle (A).

Comme exemples préférés de copolymère de chlorure de vinyle (B), on peut indiquer un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle saponifié, un copolymère chlorure de vinyle/acide acrylique, un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle, partiellement saponifié et partiellement butylé, un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/acide méthacrylique, un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique, un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/acrylate d'hydroxyle, un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/méthacrylate d'hydroxyéthyle et un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/acide acrylique saponifié.

Etant donné que la résine thermodurcissable (C) soluble dans les solvants, contenue dans la composition de revêtement selon l'invention est réactivée vis-à-vis des groupes carboxyle et/ou hydroxyle, elle exerce des fonctions auxiliaires à savoir de durcir le revêtement formé et améliorer l'adhésion du revêtement au substrat métallique.

Quand on utilise, comme un des composants de la résine thermodurcissable (C), une résine contenant des groupes époxy, la stabilité thermique des particules de résine de chlorure de vinyle (A) et du copolymère de chlorure de vinyle (B) est notablement améliorée. On connaît de nombreux

stabilisants thermiques pour les résines de chlorure de vinyle mais ces stabilisants sont défectueux en ce qu'ils fuient à la surface du revêtement ou pénètrent dans l'interface contre le revêtement et le flan métallique, ce qui produit une réduction de la force d'adhésion de la force de liaison et ils migrent dans le contenu du récipient pour dégrader les caractéristiques hygiéniques. Par contre, si on utilise une résine thermodurcissable contenant des groupes époxy, étant donné que cette résine est accouplée avec d'autres résines produit un effet de stabilisation thermique à l'état réticulé les défauts ci-dessus sont effectivement éliminés.

En outre, si on utilise, comme un des composants de la résine thermodurcissable (C), une résine phénol-formaldéhyde, on peut obtenir une liaison très résistante avec une colle du type polyamide.

Une résine époxy dérivée bisphénol (A), épichlorhydrine est préférée comme résine époxy et il est préférable que le poids moléculaire de cette résine époxy soit de 50 à 4000, en particulier 300 à 1500 et que l'équivalent époxy de la résine époxy soit de 180 à 3500, en particulier de 100 à 1500. Afin d'atteindre les objectifs de l'invention, il est préférable d'utiliser une résine époxy, et une résine phénolique ou résine aminée, avec un rapport en poids compris entre 95/5 à 20/80. La résine thermodurcissable peut être modifiée par une huile séchante, une huile semi-séchante la rosine ou un ester de rosine ou autres produits analogues.

Il est également important que la résine thermodurcissable (C) soit utilisée en proportion de 2 à 30 % en poids, en particulier de 5 à 20 % en poids, basée sur les solides. Si la proportion de la résine thermodurcissable est inférieure à ces limites, on n'obtient pas de bons résultats en ce qui concerne le durcissement, l'adhésion et la stabilité à la chaleur et si la quantité de résine thermodurcissable (C) excède les limites ci-dessus, on perd les avantages de cette composition de résine du type chlorure de vinyle.

Dans la composition de revêtement selon l'invention, le copolymère (B) et la résine thermodurcissable (C) sont

présents en phase continue en tant que milieu de dispersion et les particules de résine de chlorure de vinyle (A) sont présentes en tant que phase dispersée dans la phase continue. Du fait de cette caractéristique, cette composition de revêtement peut être utilisée comme revêtement à une concentration en solide élevée et on peut obtenir ainsi des revêtements épais.

La composition de revêtement de la présente invention peut être préparée en dissolvant la résine de chlorure de vinyle dans un solvant d'hydrocarbure aromatique, tel que le toluène ou le xylène, un solvant cétonique tel que l'acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, ou le cyclohexanone, un solvant alcool, tel que l'éthanol, le propanol, ou butanol, un solvant type cellosolve, tel qu'éthylcellosolve ou butylcellosolve, un solvant type ester, tel que l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle ou un mélange de deux ou plusieurs de ces solvants précédents. Dans le cas d'une composition de revêtement du type à trois composants, les composants (B) et (C) sont dissous dans un solvant tel que ceux mentionnés ci-dessus et les particules de résine de chlorure de vinyle (A) sont dispersées dans la solution.

La composition de revêtement, ayant une viscosité convenable pour l'opération de revêtement, avec une concentration en solide de 10 à 70 % en poids, est appliquée sur un flan métallique. L'opération de revêtement peut être effectuée selon les moyens d'enduction connus, tels que les enductions au rouleau, à la brosse, à la râcle, par pulvérisation, par voie électrostatique et par immersion. Afin d'atteindre les objectifs de l'invention, il est préférable que la quantité de couche de base appliquée sur le substrat métallique soit de 0,5 à 30g/m² en particulier 1 à 20 g/m² par rapport au sec. Le flan métallique enduit est chauffé entre 150 et 350°C pendant 5 secondes à 30 minutes dans un four à air chaud ou un four à rayons infrarouges pour assurer la cuisson et obtenir un revêtement convenable.

Le revêtement cuit résultant est sensiblement homogène, intégré et compact. Il est préférable que le revêtement

ait une température de transition vitreuse (Tg) d'au moins 40°C en particulier au moins 60°C. A cet égard, il est requis que le revêtement de résine de chlorure de vinyle de l'invention soit débarrassé des plastifiants ou, si un plastifiant y est contenu, que la quantité de plastifiant soit suffisamment faible pour que la température de transition vitreuse ne soit pas inférieure à 40°C. En outre, étant donné que les unités acétate de vinyle incluses dans la résine de chlorure de vinyle sont susceptibles de réduire la température de transition vitreuse, il est important que ces unités acétate de vinyle soient incluses dans la résine chlorure de vinyle de sorte que la température de transition vitreuse soit maintenue à un niveau non inférieur à 40°C.

Des additifs connus peuvent être incorporés dans la résine chlorure de vinyle, comme par exemple un plastifiant, tel le phtalate de dioctyle et une huile de soja époxydée en proportion satisfaisant aux conditions ci-dessus. En outre, on peut incorporer, selon les recettes connues, un stabilisant thermique, tels que du stéarate de zinc, stéarate de calcium, un composé d'étain organique ou un ester d'acide phosphorique organique, un lubrifiant, tel qu'une cire microcristalline ou un amide d'acide gras supérieur, une charge telle qu'un carbonate de calcium ou une argile calcinée et un pigment, tel que l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc ou une poudre d'aluminium.

Une coupe ou corps creux sans joint est obtenue en poinçonnant le flan métallique enduit, comme indiqué ci-dessus, pour le transformer en un disque ou pièce analogue, en soumettant ce disque à un processus d'emboutissage en une étape ou deux étapes, entre un poinçon d'emboutissage et une matrice d'emboutissage et, si on le désire, en soumettant le corps embouti, à un étirage en plusieurs étapes, entre un poinçon et une matrice d'étirage. Des procédés d'emboutissage et d'étirage connus peuvent être adoptés dans des conditions également connues.

L'épaisseur du flan métallique enduit à soumettre au traitement sus-mentionné est modifiée selon les dimensions finales du récipient ou le type de flan métallique mais il

est préférable que l'épaisseur du flan métallique soit de 0,1 à 0,5 mm en particulier 0,2 à 0,35 mm. Dans le cas où on effectue un étirage, il est préférable que l'épaisseur de la paroi latérale soit de 0,05 à 0,20 mm et, en particulier, 0,06 à 0,17 mm.

Selon l'invention, il est préférable de fabriquer le corps moulé en forme de coupe en soumettant un flan métallique enduit à un emboutissage ou un emboutissage-réemboutissage (emboutissage profond), toutefois on peut adopter une méthode dans laquelle on soumet un flan métallique non enduit à un processus d'emboutissage-étirage pour former un corps en forme de coupe et ce corps moulé est enduit avec de la résine chlorure de vinyle comme indiqué ci-dessus.

La colle copolyester de l'invention peut se présenter sous forme d'un simple copolyester, un mélange de copolyesters, un mélange de copolyester avec un homopolylester ou un mélange de copolyester ou le mélange ci-dessus avec d'autres résines thermoplastiques à condition que la colle soit composée essentiellement, ou principalement, d'un copolyester contenant dans la chaîne principale au moins 50 moles % basée sur le composant acide, d'acide téréphtalique, au moins 50 moles %, basées sur le composant alcool, de 1,4-butanediol et au moins 1 mole % d'au moins un composé choisi parmi d'autres acides et alcools.

Comme acide autre que l'acide téréphtalique, on peut signaler les acides isophtalique, naphtalène-dicarboxylique, diphenyl-dicarboxylique, diphenylméthanedicarboxylique, adipique, sébacique, maléique, fumarique, succinique et hexahydro-téréphtalique. Comme alcool autre que le 1,4-butanediol, on peut mentionner les éthylèneglycol, propylèneglycol, néopentylglycol, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, cyclohexanediol et xylèneglycol.

Du point de vue des propriétés mécaniques, il est important que le copolyester ait un poids moléculaire suffisamment élevé, par exemple ordinairement d'au moins 6000 et en particulier un poids moléculaire moyen de 9000 à 500 000. Du point de vue de la résistance au fluage, il est préféra-

ble que le polyester ait une cristallinité de 3 à 45 % en particulier 5 à 40 % déterminée selon la méthode par densité. En outre, du point de vue de l'aptitude à l'opération de liaison à chaud, il est préférable que le point de fusion du copolyester soit de 80 à 280°C, en particulier de 90 à 240°C.

Le copolyester peut être utilisé seul ou en mélange de deux ou plusieurs copolyesters inclus dans le domaine couvert par la présente invention. En outre, le copolyester de l'invention peut être utilisé sous forme d'un mélange avec d'autres résines thermoplastiques, par exemple une résine oléfinique, telle que le polyéthylène, polypropylène, un copolymère éthylène-propylène, un copolymère éthylène-butène-1-un copolymère oléfinique à réticulation d'ion (ionomère), un copolymère éthylène-acétate de vinyle, un copolymère éthylène-acide acrylique, un polyéthylène modifié par un acide ou un polypropylène modifié par acide. Bien entendu, la résine oléfinique est utilisée en proportion allant jusqu'à 50 % en poids, en particulier allant jusqu'à 30 % en poids, basée sur la quantité totale de la colle.

La colle de l'invention est appliquée aux extrémités ouvertes des corps creux à lier, avant l'assemblage de ces corps. Il est préférable que la colle soit appliquée de façon que l'épaisseur de la couche de résine soit de 10 à 200 microns, en particulier 20 à 150 microns et la largeur de la partie liée à recouvrement, c'est-à-dire la largeur du recouvrement, soit de 1 à 30 mm en particulier de 2 à 20 mm.

La résine adhésive peut être appliquée aux extrémités ouvertes des corps creux, sous forme d'un filon, d'une poudre, d'un coulis, d'une solution, d'un plastisol ou d'une émulsion. La colle de l'invention est avantageuse par le fait qu'elle peut être appliquée sous forme d'un filon qui peut être manipulé et enduit très facilement et qui s'adapte très facilement à l'opération de séchage ou opération analogue.

La colle peut être appliquée par toute méthode convenable selon la forme de la colle. Par exemple on peut adopter une méthode par placage,^{par}/extrusion, par enduction, à

la poudre électrostatique par dépôt électrostatique, par pulvérisation, par injection, par enduction au trempage ou au rouleau et à la brosse.

5 La partie à lier au flan métallique est enduite par la composition de revêtement sus-mentionnée et cette composition agit comme une couche de base et on obtient une liaison convenable.

10 Quand les extrémités ouvertes périphériques des corps creux, ou coupes, sont liées à recouvrement, le bord découpé du flan métallique est inévitablement exposé sur la face interne du joint. Ce bord coupé peut être protégé en l'enveloppant avec une bande de la colle ou en appliquant une poudre, un coulis ou une solution de la colle sur ce bord avant de retenir les deux corps.

15 La colle peut être appliquée à la surface extérieure et/ou intérieure de l'extrémité ouverte de la coupe à placer sur le côté intérieur ou extérieur du joint.

20 La coupe sur laquelle est appliquée la colle est assemblée avec l'autre coupe et la colle qui existe sur la portion à lier à recouvrement est fondue, si nécessaire, et ensuite refroidie ce qui forme le joint. Le chauffage de la partie à lier à recouvrement peut être effectué par induction haute fréquence par infrarouge, chauffage à l'air chaud, conduction thermique à partir d'un élément chauffant. Le refroidissement du joint peut être obtenu par n'importe quel
25 moyen, tel que le refroidissement naturel, à l'air ou à l'eau.

30 Afin d'obtenir un joint excellent au point de vue étanchéité à l'air et force d'adhérence, il est préférable que la colle soit fondue dans l'état où la couche adhésive est pressée et serrée entre l'extrémité ouverte située sur le côté extérieur du joint et l'extrémité ouverte à situer sur le côté intérieur du joint. Il est préférable ordinairement que soit établie la relation suivante entre les dimensions des deux extrémités ouvertes à former en partie
35 liée à recouvrement circulaire et de la couche adhésive :

$$D_O - D_I < 2d_A$$

dans laquelle D_I représente le diamètre extérieur de l'extrémité ouverte située sur le côté intérieur, D_O représente le diamètre intérieur de l'extrémité ouverte située sur le côté extérieur et d_A représente l'épaisseur de la
5 couche adhésive et que l'épaisseur de la couche adhésive après la liaison à chaud soit de 10 à 150 microns, en particulier 10 à 100 microns.

Le récipient métallique en forme de bouteille sus-
mentionné est particulièrement appréciable comme récipient
10 pour un contenu générant une pression spontanée, tel qu'une boisson carbonatée, la bière ou les jus fermentés ou comme récipient à pression intérieure dans lequel est emmagasiné un contenu en même temps que du gaz azote ou de l'azote liquéfié.

15 L'invention sera maintenant décrite en détail en se référant aux exemples suivants qui ne limitent en aucune façon la portée de l'invention.

PREPARATION DE LA COMPOSITION D'ENDUCTION

20 Les compositions d'enduction utilisées dans les exemples ont été préparées en dissolvant et/ou dispersant les composants suivants (1) à (6) en quantités indiquées dans le tableau 1, de telle sorte que la teneur en composant non volatil soit de 25 % en poids.

1) Résine chlorure de vinyle

25 QYNV-2 (résine vinylique fournie par la société Union Carbide Corporation).

2) Résine copolymère de chlorure de vinyle

On a chargé un autoclave avec 300 ml d'eau contenant
0,6 g d'alcool polyvinylique ayant un rapport d'hydrolyse
30 de 80 %, 0,15 g d'azobisisobutyronitrile et 10 g d'un acétate de vinyle monomère et la charge a été refroidie à -20°C dans un bain de méthanol glace sèche. Puis, on a ajouté rapidement à la charge 90 g d'un monomère chlorure de vinyle liquide et la température a été élevée à 58°C et
35 la polymérisation a été effectuée en agitant pendant 3 heures pour obtenir un polymère d'un degré de polymérisation de 325 et un rapport en poids, chlorure de vinyle/acétate de vinyle, de 91/9 (le polymère a été désigné "V-1")

Les copolymères, chlorure de vinyle/acétate de vinyle, ayant un degré de polymérisation de 310 et un rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle de 87/13 (V-2) et un degré de polymérisation de 290 et un rapport en poids, chlorure de vinyle/acétate de vinyle, de 80/20 (V-3) respectivement, ont été obtenus par synthèse de la même manière que décrit ci-dessus.

En outre, un terpolymère, chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique, d'un degré de polymérisation de 295 et des rapports en poids, chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique, de 86/10/3 (V-4) ont été synthétisés de la manière indiquée ci-dessus.

Les copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle V-1 et V-3 ont été partiellement saponifiés avec un alcali pour obtenir un copolymère, chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique, d'un taux de polymérisation de 325 et de rapports en poids, chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique, de 91/3/6 (V-5) et un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique d'un degré de polymérisation de 290 et de rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique, de 80/5/15 (V-6).

3) Résine époxy

Epon 828 (résine époxy de type bisphénol A) fournie par la Shell Chemicals ; poids moléculaire moyen 380 et équivalent époxy = 184 à 194.

4) Résine aminée

Beckamine P-138 (résine butyle-urée étherifiée) fournie par Dai Nippon Ink.

5) Résine phénolique

On a dissous dans 1,5 mole de formaldéhyde aqueux à 37 %, 0,5 mole d'acide carbonique et 0,5 mole de p-cresol et on a ajouté 0,15 mole d'ammoniaque en tant que catalyseur et la réaction a été effectuée à 95° pendant 3 heures. Le produit de réaction a été extrait avec un solvant mixte de cétone, alcool et hydrocarbure et l'extrait a été lavé avec de l'eau et la couche aqueuse éliminée. Une petite quantité d'eau restante a été évacuée par distil-

lation azéotropique. Le résidu a été refroidi pour obtenir une solution à 30 % d'une résine phénolique type résol.

6) Plastifiant

Huile de soja époxydée

5 La teneur en unités chlorure de vinyle final de chaque composition de revêtement, la concentration en groupes carboxyle et/ou hydroxyle ont été déterminées par les absorptions infrarouges caractéristiques des groupes carboxyle et hydroxyle selon la méthode par calibrage et la température de transition vitreuse a été déterminée selon la méthode TMA à une vitesse de chauffage de 5°C par minute comme représenté sur le tableau 3.

10

Préparation de la colle copolyester

15 Des copolyesters ou adhésifs composés essentiellement de copolyesters ont été utilisés dans les exemples suivants ou ont été préparés selon les processus suivants :

On a chargé de composants acide prédéterminés et glycol dans un récipient de réaction en verre en même temps qu'un catalyseur tel que le titanate de n-butyle en proportion d'environ 0,04 % en poids et le récipient a été chauffé à 200°C en agitant et la réaction poursuivie pendant environ 100 minutes tout en éliminant le méthanol formé par la réaction. Puis on a élevé la température d'environ 160°C et la polymérisation effectuée pendant environ 2 heures sous pression réduite de 0,1 à 0,5 mm Hg. Le copolyester obtenu a été pastillé, inséré entre deux feuilles de Teflon et pressé à chaud à une température supérieure de 20 à 30°C au point de fusion ou point de ramollissement de la résine pour obtenir une feuille pelliculaire ayant une épaisseur d'environ 80 microns. La composition finale de chaque échantillon a été confirmée par l'analyse au spectre NMR protonique et chromatographie au gaz. Les compositions déterminées par les résultats d'analyse sont indiquées dans le tableau 2.

20

25

30

35 Le degré de polymérisation a été modifié selon les conditions de polymérisation et la composition du copolyester, mais les copolyesters obtenus se sont révélés avoir

un poids moléculaire moyen d'environ 15 000 à 35 000.

Les mélanges B1 et B2 ont été préparés en utilisant Surlyn 1706 comme ionomère, du téréphtalate de polyéthylène préparé séparément (ayant un poids moléculaire moyen d'environ 18 000) et du téréphtalate de polyéthylène/isophtalate préparé séparément (rapport de composition 70/30) (d'un poids moléculaire moyen d'environ 16 000) et en mélangeant respectivement les deux résines dans un mélangeur haute température environ 240°C ou environ 270°C en atmosphère d'azote et en pastillant les mélanges.

Dans les exemples suivants des récipients métalliques ont été estimés selon les méthodes suivantes :

Estimation d'un récipient métallique

(a) Mesure de la résistance au cisaillement de la zone de liaison.

Chaque récipient métallique assemblé et le récipient rempli d'eau ont été laissés au repos pendant 10 heures à 70°C et un échantillon contenant une zone de liaison ayant une longueur de 7 cm en direction de la hauteur et une longueur de 2 cm en direction périphérique ont été prélevés du récipient métallique. L'essai à la rupture par cisaillement a été effectuée à une vitesse de traction de 100 mm/min à la température ambiante en utilisant un appareil d'essai Tensilon et la résistance au cisaillement a été déterminée en tenant compte de la surface de liaison de la partie à lier à recouvrement. Pour chaque échantillon, on a soumis à l'essai trois récipients et on a calculé la moyenne arithmétique. Dans les tableaux, pour un échantillon ayant une résistance supérieure à 3 à 8 kg/cm², la rupture a été provoquée dans les plateaux et la résistance réelle était supérieure à celle indiquée.

(b) Mesure de la résistance au pelage de la zone de liaison.

Chaque récipient en métal assemblé, et le récipient lui-même rempli d'eau, a été laissé au repos à 70° pendant 10 heures. Un échantillon périphérique a été découpé du récipient métallique et l'essai de rupture au

pelage-T a été effectué à une vitesse de traction de 200 m/min à la température ambiante en utilisant un appareil d'essai Tensilon. Pour chaque échantillon, on a soumis à l'essai trois récipients et la résistance au pelage moyenne a été déterminée en prenant en considération la largeur de la partie liée à recouvrement. Le mode rupture principale a été visuellement classé I (interface revêtement-plaque), II (interface revêtement - colle) III (colle) ou IV (revêtement).

10 c) Essai de bosselage.

Le récipient métallique a été rempli d'un contenu déterminé et, comme représenté sur la fig. 4, on a laissé tomber un poids A de 4 kg d'une hauteur déterminée (6 mm) verticalement sur le récipient métallique B en un point situé à 0,3 mm du bord d'extrémité du corps extérieur dans la zone de liaison, tandis que le récipient métallique B était incliné à un angle de 22,5° sur l'horizontale.

Le récipient dans lequel, au cours de l'essai, le corps supérieur a été séparé du corps inférieur ou bien un interstice a été formé dans la zone de liaison a été désigné sous le nom de "bidon brisé" et le récipient dans lequel la pression intérieure mesurée après un repos de 48 h à 23°C était inférieure de plus de 5 % à celle de la pression intérieure mesurée juste après remplissage où une fuite du contenu a été observée au voisinage de la zone de liaison a été désigné sous le nom de "fuite". Dans les tableaux est indiqué le rapport de fuite (%) du nombre des récipients "fuite" et des récipients "bidon brisé", au nombre total de récipients soumis à l'essai. Incidemment les valeurs entre parenthèses dans les tableaux indiquent le rapport (%) du nombre de "bidon brisé" au nombre total de récipients soumis à l'essai.

La température d'essai a été réglée entre 0 ou 25°C. Après confirmation que la température de tout le récipient soit arrivée à ce niveau, l'essai était effectué. Incidemment, pour chaque échantillon, on a soumis à l'essai 50 récipients.

d) Essai de chute.

Des récipients métalliques ont été remplis avec un produit déterminé et on a laissé tomber les récipients, à la température ordinaire, d'une hauteur de 90 cm de telle sorte que (i) le fond soit situé sur le côté inférieur (25 bouteilles) ou (ii) la zone de liaison soit située sur le côté inférieur (25 bouteilles). On a déterminé les "bidons brisés" et les "fuites" après un repos de 48 h. Dans les tableaux est indiqué le rapport de fuite (%) du nombre de "bidons brisés" et de récipients "fuite" au nombre total de récipients soumis à l'essai et les valeurs entre parenthèses indiquent le rapport (%) du nombre de "bidons brisés" au nombre total de récipients soumis à l'essai.

e) Essai de stockage à 50°C pour 3 mois.

i) Variation de volume.

Le volume total du récipient avant remplissage a été mesuré et le récipient a été rempli. Au bout d'une période prédéterminée, le volume total a été mesuré alors qu'aucune fuite n'a été observée et la différence entre les deux volumes mesurés a été désignée comme variation de volume ΔV .

Pour chaque échantillon, 10 récipients ont été soumis à l'essai et on a calculé la moyenne arithmétique.

ii) Rapport de "fuites" et rapport de "bidons brisés".

Le récipient dans lequel le corps supérieur a été séparé du corps inférieur ou un interstice a été formé dans la zone de liaison par déformation de pièces inférieure ou supérieure a été désigné sous le nom de "bidon brisé". Le récipient dans lequel la pression intérieure mesurée à 25° est inférieure de plus de 5 % à la pression intérieure mesurée juste après remplissage, et où une fuite du contenu a été observée au voisinage de la zone de liaison, a été désigné sous le nom de "fuite". Pour chaque échantillon on a soumis à l'essai 50 bouteilles. Dans les tableaux, est indiqué le rapport (%) du nombre de "bidons brisés" et de bidons "fuite" au nombre total de récipients soumis à l'essai, et les valeurs entre parenthèses indiquent le rapport (%) du nombre de bidons brisés au nombre total de récipients soumis à l'essai.

iii) Dissolution de métal.

Un récipient métallique a été rempli avec une boisson carbonatée de synthèse et le récipient a été laissé au repos à une température déterminée pendant un temps déterminé, et on a mesuré la quantité de métal dissoute, par la méthode de l'extinction atomique. Pour chaque échantillon on a soumis à l'essai 10 récipients et on a calculé la moyenne arithmétique.

EXEMPLES 1 A 8 et EXEMPLES COMPARATIFS 1 A 5

10 Les surfaces extérieure et intérieure d'une plaque d'aluminium (3004, chromate traité H19) d'une épaisseur de 0,23 mm ont été revêtues d'une composition d'enduction indiquée sur le tableau 1 (voir page 41), de telle sorte que les quantités enduites étaient de 180 mg/dm² et 80 mg/dm² respectivement.

15 Les enduits étaient cuits. La plaque d'aluminium enduite a été estampée et transformée en un disque d'un diamètre de 250 mm. Le disque a été soumis à un formage à la presse ordinaire pour obtenir un corps creux supérieur dans lequel le diamètre intérieur du bord d'extrémité de la zone de liaison était de 110,6 mm et un orifice verseur de 30 mm a été formé au centre.

20 Un disque d'un diamètre de 250 mm a été estampé de la même plaque enduite et le disque a été soumis à un formage à la presse ordinaire pour obtenir un corps inférieur dans lequel le diamètre extérieur du bord d'extrémité de la zone de liaison était de 110,6 mm.

25 La colle a été appliquée le long de la circonférence totale du bord d'extrémité du corps inférieur selon la méthode décrite ci-dessus de telle sorte que la largeur de colle appliquée est de 5,5 mm sur le côté de surface extérieure et d'environ 1,5 mm sur le côté de surface intérieure. Plus
30 précisément, une couche adhésive ayant une composition et des propriétés indiquées sur le tableau 2 (voir pages 42 et 49) (C1) d'une teneur en acide téréphtalique de 580 moles %, basée sur le composant acide, et une teneur en 1,4-butanediol de 40 moles %, basée sur le composant glycol, et d'une épais-

5 seur de 80 microns et une largeur de 7 mm a été appliquée
sur la circonférence du bord d'extrémité de la surface ex-
térieure du corps inférieur chauffé d'avance par induction
haute fréquence, de telle sorte que le film adhésif fait
saillie du bord d'extrémité sur une longueur d'environ 1,5 mm.
La partie en saillie du film a été repliée et appliquée à la
surface intérieure du bord découpé du corps inférieur tout
en la réchauffant par haute fréquence grâce à quoi on a pré-
paré ainsi un corps creux inférieur dont le bord d'extrémité
10 était recouvert de colle.

 Le corps supérieur a été ensuite assemblé contre le
corps inférieur sur lequel était appliquée la colle et la
zone de liaison était chauffée par induction haute fréquence
pour fondre la colle, celle-ci se solidifiant par refroidis-
15 sement pour obtenir ainsi un récipient métallique d'une capa-
cité d'environ 2 l qui comprenait ainsi les corps supérieur
et inférieur assemblés.

 La résistance de la zone de liaison du récipient mé-
tallique a été estimée. Séparément, on a rempli par de la
20 bière dans le récipient métallique et on a fermé l'ouverture
verseur. La stérilisation a été effectuée à environ 65°C
pendant 30 minutes et le récipient fermé a été laissé au
repos à 50°C. Le changement de volume intérieur, les fuites
et la rupture de bidon ont été déterminés. En outre, l'essai
25 de bosselage et l'essai de chute ont été effectués et on a
déterminé les fuites et les ruptures. Les résultats sont in-
diqués sur le tableau 3 (voir pages 43, 44).

EXEMPLES 9 A 18 et EXEMPLES COMPARATIFS 6 A 10

30 Les surfaces intérieur et extérieur d'une plaque d'al-
uminium (3004, traitée au chromate H19) d'une épaisseur de
composition de revêtement vinyle modifié E1 (teneur en
unités chlorure de vinyle 70,8 % en poids - concentration en
groupes hydroxyle 191,1 moles/100 g de résine, Tg=88°C,
35 (voir tableau 1) de sorte que les quantités enduites étaient
de 180 mg/dm² et 80 mg/dm² respectivement. Les revêtements

ont été cuits.

La plaque d'aluminium enduite était estampée et transformée en disque d'un diamètre de 250 mm. Le disque a été soumis à un formage à la presse ordinaire, pour obtenir une pièce supérieure dans laquelle le diamètre intérieur du bord d'extrémité de la zone de liaison était de 110,6 mm et une ouverture (verseur) d'un diamètre de 30 mm était formée au centre.

Un disque de 250 mm de diamètre a été estampé à partir de la même plaque enduite et ce disque a été soumis à un formage à la presse pour obtenir une pièce inférieure dans laquelle le diamètre extérieur du bord d'extrémité de la zone de liaison était de 110,6 mm.

La colle a été appliquée le long de la surface du bord d'extrémité de la pièce inférieure selon la méthode décrite ci-dessus de telle sorte que la largeur de colle appliquée était d'environ 5,5 mm sur le côté de surface extérieure et d'environ 1,5 mm sur le côté de surface intérieure. Plus particulièrement, un film adhésif ayant une composition et des propriétés représentées au tableau 2 qui avait une épaisseur de 80 microns et une largeur de 7 mm a été appliquée à la circonférence totale du bord d'extrémité de la surface extérieure de la pièce inférieure chauffée d'avance par induction haute fréquence, de telle sorte que le film de colle fait saillie sur le bord d'extrémité sur une longueur d'environ 1,5 mm. La partie en saillie du film a été repliée et appliquée sur la surface intérieure du bord coupé de la pièce inférieure, celle-ci ayant été réchauffée par induction haute fréquence grâce à quoi on a obtenu ainsi une pièce inférieure dont le bord d'extrémité était recouvert par la colle.

La pièce supérieure a été assemblée sur la pièce inférieure revêtue de colle et la zone de liaison a été chauffée par induction haute fréquence pour fondre la colle, et celle-ci a été solidifiée par refroidissement pour obtenir un récipient métallique d'une capacité d'environ 2 l et qui comprenait les pièces inférieure et supérieure assemblées.

La résistance de la zone de liaison du récipient métallique a été déterminée. Séparément, on a rempli de bière le récipient métallique et l'ouverture (verseur) a été fermée. La stérilisation a été effectuée à 65°C pendant 30 minutes et le récipient fermé a été laissé au repos à 50°C. La variation de volume extérieur, la fuite et la rupture de bidon ont été déterminés. En outre, les essais de bosselage et de chute ont été effectués et on a déterminé les fuites et rupture du bidon. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 4 (voir pages 45, 46).^{En} outre, la teneur en acide téréphthalique dans le composant acide et la teneur en 1,4-butanediol dans le composant glycol de la colle copolyester sont indiquées sur le tableau 4.

15 EXEMPLE 19

Une composition d'enduction E 3 ayant une composition indiquée sur le tableau 1 a été appliquée sur les surfaces intérieure et extérieure d'une plaque d'acier a étamage brillant (T1) et dépôt de 50/50 d'une épaisseur de 0,23 mm, de telle sorte que la quantité enduite était de 150 mg/dm² sur le côté de surface intérieure et 60 mg/dm² sur le côté de surface extérieure, suivie par une fusion. La plaque d'acier enduite a été transformée par estampage en un disque d'un diamètre de 94 mm et soumise à un formage à la presse ordinaire pour obtenir une pièce supérieure dans laquelle le diamètre intérieur du bord d'extrémité de la partie à lier était de 64,48 mm et une ouverture (verseur) d'un diamètre de 25 mm formée au centre.

30 Séparément, une plaque d'acier étamée ayant une épaisseur de 0,30 mm a été traitée par estampage en un disque d'un diamètre d'environ 142 mm et le disque transformé en une coupe d'un diamètre intérieur d'environ 85 mm entre un poinçon et une matrice d'emboutissage. La coupe a été soumise à un processus de réemboutissage et étirée par un poinçon d'étirage et une matrice d'un diamètre d'environ 66,1 mm. 35
La même composition d'enduction E3 appliquée sur le corps

supérieure a été appliquée sur la surface supérieure par un mandrin d'enduction de telle sorte que la quantité enduite était de 60 mg/dm² suivie par une cuisson. Une couche de laque époxy-urée a été appliquée par pulvérisation sur la surface intérieure de sorte que la quantité enduite était de 50 mg/dm² suivie d'une cuisson. Le corps enduit a été soumis à un traitement de rétreint pour obtenir un corps inférieur dans lequel le diamètre extérieur du bord d'extrémité circconférentiel était de 64,40 mm.

Une colle décrite ci-dessous a été appliquée sur toute la circonférence du bord d'extrémité de la pièce inférieure de sorte que la largeur de colle appliquée était d'environ 4 mm sur le côté de surface extérieure et d'environ 2 mm sur le côté de surface intérieure. Plus précisément, un film de colle polyester C4 (d'une composition indiquée sur le tableau 2) d'une épaisseur de 80 microns et d'une largeur de 6 mm a été appliquée sur toute la circonférence du bord de surface extérieure chauffée par avance par induction à haute fréquence de telle sorte que le film faisait saillie sur le bord d'extrémité sur 2 mm environ et la partie en saillie était repliée par un rouleau, par chauffage du bord d'extrémité coupé, à nouveau par induction à haute fréquence, et ensuite a été appliquée sur le côté de surface intérieure grâce à quoi on a obtenu une pièce inférieure ayant le bord d'extrémité recouvert par la colle.

La pièce supérieure a été assemblée avec la pièce inférieure revêtue de colle et la zone d'assemblage a été chauffée par induction à haute fréquence pour faire fondre la colle. Celle-ci a été solidifiée par refroidissement pour obtenir un récipient métallique en forme de bouteille ayant une capacité d'environ 500 ml qui comprenait donc les deux pièces inférieure et supérieure liées entre elles.

Le récipient métallique ainsi préparé a été rempli d'une boisson carbonatée de synthèse, l'ouverture (verseur) a été bouchée et la stérilisation a été effectuée à 42°C dans un réchauffeur. L'essai de stockage à 50°C, l'essai de chute et l'essai de bosselage à 0 ou 25°C ont été effec-

tués pour évaluer la résistance de la bouteille. On s'est aperçu que le récipient avait des propriétés pratiquement satisfaisantes.

Dans les exemples suivants, on a utilisé des compositions de revêtement préparées de la manière suivante :

Préparation de la composition de revêtement

Les compositions de revêtement utilisées dans les exemples suivants ont été préparées en dissolvant et/ou dispersant les composants suivants 1 à 6 dans un solvant de telle sorte que les teneurs en composants non volatils, étaient de 40 % en poids.

1. - Résine de chlorure de vinyle

Un autoclave en acier inoxydable, à agitateur à induction électromagnétique et manomètre, d'une capacité intérieure de 500 ml a été chargé avec 300 ml d'eau distillée, 0,6 g de dodécylbenzènesulfonate de sodium et 0,10 g de persulfate de potassium et l'autoclave a été recouvert d'un couvercle et refroidi à -20°C dans un bain méthanol-glace sèche. L'atmosphère intérieure a été remplacée par de l'azote^{et chargée} de 100 g de monomère chlorure de vinyle liquide. La température a été élevée à 53°C et la polymérisation effectuée en agitant pendant 8 h. La température est revenue à la normale, le monomère résiduel enlevé et l'azote introduit dans l'autoclave pour en assurer la substitution. L'émulsion formée a été diluée à 15 % par addition d'eau et on a ajouté avec agitation à la dilution du chlorure de sodium en solution aqueuse à 5 % pour précipiter le chlorure de polyvinyle. Le polymère précipité a été soumis à un lavage à l'eau, une filtration par succion et un séchage. Le degré de polymérisation était de 1250.

On a synthétisé de la même manière que décrit ci-dessus des résines de chlorure de vinyle ayant des degrés de polymérisation de 730, 3640 et 4230.

35

2. - Résine copolymère de chlorure de vinyle

On a chargé un autoclave avec 300 ml d'eau contenant

0,6 g d'alcool polyvinylique ayant un rapport d'hydrolyse de 80 %, 0,15 g d'azobisisobutyronitrile et 10 g d'acétate de vinyle monomère et la charge a été refroidie à -20°C dans un bain de méthanol-glace sèche. Puis on a ajouté à la charge 90 g de monomère chlorure de vinyle liquide et la température a été poussée à 58°C et la polymérisation a été effectuée avec agitation pendant 3 h pour obtenir un polymère ayant un degré de polymérisation de 325 et un rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle de 91/9 (le polymère a été désigné (V-1)).

On a préparé par synthèse de la même manière que décrite ci-dessus des copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle ayant un degré de polymérisation de 290 et un rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle de 75/25 (V-2) et un degré de polymérisation de 315 et un rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle de 71/9 (V-3).

En outre, on a préparé par synthèse de la même manière que décrite ci-dessus ^{un} terpolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique d'un degré de polymérisation de 305 et de rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique de 91/8,8/0,2 (V-4), un terpolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique d'un degré de polymérisation de 290 et un de rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique de 90/9,5/0,5 (V-5), un terpolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique d'un degré de polymérisation de 295 et de rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique de 86/11/3 (V-6).

On a partiellement saponifié les copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle (V-1, V-2 et V-3) avec un alcali pour obtenir un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique d'un degré de polymérisation de 325 et de rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique de 91/3/6 (V-7), un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique d'un degré de polymérisation de 290 et de rapports en poids

chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique de 75/6/19 (V-8) et un copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle-alcool vinylique d'un degré de polymérisation de 315 et de rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique de 71/5/24 (V-9) respectivement.

3. - Résine époxy

Epon 828

10 4. - Résine aminée

Beckamine P-138

5. - Résine phénolique

15 On a utilisé la même résine phénolique décrite ci-dessus.

6. - Plastifiant

Huile de soja époxydée.

20 EXEMPLES 20 A 29 et EXEMPLES COMPARATIFS 11 A 15

On a appliqué une composition de revêtement vinylique indiquée dans le tableau 5 (pages 47 à 49). Sur la surface intérieure d'une plaque d'aluminium (3004, chromate traité H19) d'une épaisseur de 0,23 mm de façon que la quantité appliquée soit de 150 mg/dm² et on a appliqué sur la surface extérieure de la plaque d'aluminium une laque époxy-urée de telle façon que la quantité appliquée soit de 60 mg/dm² suivie d'une cuisson. La plaque enduite a été découpée pour donner un disque de diamètre de 94 mm et le disque soumis à un formage à la presse ordinaire pour préparer un corps creux supérieur dans lequel le diamètre intérieur du bord d'extrémité de la zone à lier était de 64,45 mm et on a formé au centre une ouverture servant de verseau d'un diamètre de 25 mm.

Séparément, on a découpé dans une plaque d'aluminium (3004, H-19) d'une épaisseur de 0,30 mm, un disque d'un

diamètre d'environ 142 mm et le disque a été transformé en un corps creux ou coupe, d'un diamètre intérieur d'environ 85 mm entre un poinçon et une matrice d'emboutissage. La coupe a été soumise à un réemboutissage et a été étirée par le poinçon et matrice à un diamètre d'environ 66,1 mm suivie par un estampage. Les surfaces intérieure et extérieure du corps inférieur ainsi obtenu ont été dégraissées, traitées en surface, lavées à l'eau et séchées selon les procédés habituels. Une laque blanche, composée de résines acryliques modifiées, a été appliquée sur la surface extérieure du corps inférieur à l'exception de la zone d'environ 5 mm à partir du bord d'extrémité ouvert, et la surface extérieure a été imprimée et enduite avec un vernis de finissage du type ester-époxy. La portion de 5 mm à partir du bord d'extrémité ouvert a été enduite avec une composition de revêtement E1 indiquée sur le tableau 1, avec un mandrin d'enduction de telle sorte que la quantité appliquée soit de 60 mg/dm². La surface intérieure du corps inférieur a été enduite par pulvérisation avec une laque aqueuse époxy-acrylique de telle sorte que la quantité appliquée soit de 150 mg/dm². Après cuisson, le corps inférieur a été soumis à un rétreint pour obtenir un corps inférieur dans lequel le diamètre extérieur du bord d'extrémité circonférentiel était de 64,40 mm.

La colle a été appliquée sur toute la circonférence du bord d'extrémité de la surface extérieure du corps inférieur de la manière suivante, de façon que la largeur de colle appliquée soit d'environ 4 mm sur le côté de surface extérieure et environ 2 mm sur le côté de surface intérieure. Plus précisément, on a appliqué un film de la colle copolyester C-5 indiquée au tableau 2, d'une épaisseur de 65 microns et d'une largeur de 6 mm, à toute la circonférence du bord d'extrémité de la surface supérieure du corps inférieur, chauffé à l'avance par induction haute fréquence de façon que le ruban adhésif fasse saillie sur environ 2 mm. La partie en saillie a été repliée par un rouleau alors que le bord d'extrémité a été chauffé à nouveau par induction à haute fréquence et la partie pliée a été appliquée sur le

côté surface intérieure grâce à quoi on a obtenu un corps inférieur dont le bord d'extrémité était couvert de colle.

Le corps supérieur a été monté avec le corps inférieur pourvu de colle et la zone d'assemblage a été chauffé par
5 induction haute fréquence pour fondre la colle et celle-ci a été solidifiée par refroidissement, grâce à quoi on a obtenu un récipient en métal en forme de bouteille d'une capacité d'environ 500 ml qui comprenait les deux parties inférieure et supérieure liées ensemble.

10 Le récipient métallique a été rempli d'une boisson carbonatée synthétique, l'orifice verseur a été bouché et la stérilisation a été effectuée à 42°C dans un rechauffeur de bidon. L'essai de repos à 50°C, l'essai de chute et l'essai de bosselage à 0 ou 25°C ont été effectués pour estimer la
15 résistance de la bouteille. Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau 6 (voir pages 50 à 52).

EXEMPLES 30 A 33

20 De la même manière qu'indiquée sur les exemples 1 à 8 et les exemples comparatifs 1 à 5, on a préparé des récipients métalliques d'une capacité de 2 l en utilisant la composition d'enduction E16, E18, E21 ou E23 indiquée, au tableau 5 et la colle C-1 indiquée au tableau 2, puis ils
25 ont été soumis à des essais. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 7 (voir pages 53, 54).

EXEMPLE 34

30 Une plaque d'acier étamée d'une épaisseur de 0,30 mm a été découpé pour donner un disque d'un diamètre d'environ 142 mm et le disque a été formé en corps creux, ou coupe, d'un diamètre intérieur d'environ 85 mm entre un poinçon et une matrice d'emboutissage. Puis, la coupe a été soumise
35 à un réemboutissage et a été étirée entre matrice et poinçon d'un diamètre de 66,1 mm. La surface extérieure de la coupe a été revêtue d'une composition d'enduction la même

(E-17 au tableau 5) que celle appliquée sur le corps supérieur décrit ci-dessous, par un mandrin, de façon que la quantité appliquée soit de 60 mg/dm² et la surface intérieure a été enduite par pulvérisation avec une laque de type époxy-urée de façon que la quantité appliquée soit de 150 mg/dm², suivie d'une cuisson. La coupe enduite a été soumise à un rétreint pour obtenir un corps extérieur dans lequel le diamètre extérieur du bord d'extrémité circonférentiel était de 64,40 mm.

La colle a été appliquée sur toute la circonférence du bord d'extrémité du corps inférieur de la manière suivante, de façon que la largeur de colle appliquée soit d'environ 4 mm sur le côté de surface extérieure et d'environ 2 mm sur le côté de surface intérieure. Plus précisément, on a appliqué un film de la colle copolyester C-4 (ayant la composition et les propriétés indiquées au tableau 2) d'une épaisseur de 80 microns et une largeur de 6 mm. Toute la surface du bord d'extrémité de la surface extérieure du corps inférieur chauffée d'avance par induction en haute fréquence de façon que le ruban de colle fasse saillie du bord d'extrémité sur environ 2 mm. Puis, la zone en saillie a été repliée par un rouleau et appliquée sur le côté de surface intérieure tandis que ce bord a été réchauffé par induction à haute fréquence et ainsi on a obtenu un corps inférieur dont le bord d'extrémité était recouvert de la colle.

Le corps inférieur ainsi obtenu a été assemblé avec le corps supérieur en aluminium, le même que celui utilisé dans l'exemple 22 et la zone d'assemblage a été chauffé par induction à haute fréquence pour fondre la colle et celle-ci a été solidifiée par refroidissement, grâce à quoi on a obtenu un récipient en métal en forme de bouteille d'une capacité d'environ 500 ml et qui comprenait les deux corps inférieur et supérieur liés ensemble.

Le récipient métallique a été rempli d'une boisson carbonatée de synthèse l'ouverture verseur a été bouchée et la stérilisation a été effectuée à environ 42°C dans un réchauffeur de bidon. L'essai de repos a été mené à 50°C. On a

constaté que la quantité de métal dissoute était très faible. Quand l'essai de chute et l'essai de bosselage à 0 ou 25°C ont été effectués pour évaluer la résistance de la bouteille, on a constaté que le récipient avait des propriétés parfaitement satisfaisantes.

5

- T A B L E A U 1 -

Code de composition d'enduction	Composition (% en poids)							Plastifiant
	Résine chlorure de vinyle		Résine copolymère de chlorure de vinyle		Autres résines			
	V-2	V-4	V-5	V-6	Résine époxy	Résine amino	Résine phénolique	
E1	50		30		10		10	
E2	70	30						
E3	85				15			
E4	60			40				
E5	70				20			10
E6	40	30			20	10		
E7			60		20		20	
E8		50			20	20		10
E9				40	30	15		15
E10	80		20					
E11		30			35	20		15
E12	95		5					
E13				70		30		
E14	60				10			30

Note : V-2 : Rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle = 87/13 , degré de polymérisation = 310 ;
 V-4 : Rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique = 86/10/3, degré de polymérisation = 295 ;
 V-5 : Rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique = 91/3/6, degré de polymérisation = 325 ;
 V-6 : Rapports en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique = 80/5/15, degré de polymérisation = 290.

- T A B L E A U 2 -

C o m p o s i t i o n a d h é s i v e

Code de colle	Composant acide (moles %)		Composant alcool (moles %)	
	Acide terephthalique T	Autre acide	1,4-butanediol B	Autre alcool
C1	80	A(10), S(10)	90	PE[350] (10)
C2	70	I(30)	100	-
C3	100	-	65	PE[800] (35)
C4	85	A(15)	80	E(10), PE[350] (10)
C5	90	S(10)	60	P(30), E(10)
C6	55	O(25), A(20)	80	PE[500] (20)
C7	95	Az(5)	80	P(10), PE[350] (10)
C8	90	Az(10)	95	TE(5)
C9	50	O(25), I(25)	55	N(35), P(10)
B1*	85	I(10), A(5)	85	E(10), PE[500] (5)
B2**	65	I(35)	100	-
C10	30	I(70)	100	-
C11	85	A(15)	30	E(70)
C12	0	S(50), A(50)	80	N(20)
C13	85	Az(15)	0	E(100)
C14	100	-	100	-

42

NOTE : (voir page 49)

T A B L E A U 3

		Résistance de la zone de liaison						
Code de composition d'enduction	Teneur en unités chlorure de vinyle (% en poids)	Concentration en groupes carboxyle et/ou hydroxyle (mmoles par 100 g de résine)	Température de transition vitreuse (°C)	Résistance au cisaillement (kg/cm ²)		Résistance au pelage (Kg/cm)		
				Juste après liaison	Après re-pois à 70°C		Après re-pois à 70°C	
Exemple 1	E2	95,8	15,5	80	> 54	> 54	3,5(I)	3,0(I)
Exemple 2	E3	85,0	52,8	91	> 55	> 56	5,8(I)	4,5(I)
Exemple 3	E4	84,2	136,4	75	> 58	> 56	7,8(I)	5,2(I)
Exemple 4	E5	70,0	70,4	68	> 55	> 54	6,7(I)	4,7(I)
Exemple 5	E6	60,6	225,9	90	> 56	> 57	7,5(I)	5,0(I)
Exemple 6	E7	54,6	382,2	95	> 56	> 54	6,2(I)	4,5(I)
Exemple 7	E8	43,0	376,3	65	> 57	> 54	5,2(II)	3,9(II)
Exemple 8	E9	32,0	452,0	58	> 54	53	4,3(II)	2,0(IV)
Ex. comparatif 1	E10	98,2	27,3	83	> 54	> 54	2,5(IV)	2,0(IV)
Ex. comparatif 2	E11	25,8	408,4	62	45	38	2,0(II)	1,7(II)
Ex. comparatif 3	E12	87,2	6,8	73	38	15	1,5(I)	0,8(I)
Ex. comparatif 4	E13	56,0	658,6	91	> 54	25	3,8(IV)	1,2(IV)
Ex. comparatif 5	E14	60,0	35,2	20	30	8	3,4(IV)	0,6(IV)

43

T A B L E A U 3 (SUITE)

	Rapport de fuite (rapport de bidons brisés) (%) à l'es- sai de bosselage (4 kg, h = 6 mm)		Rapport de fuite (rapport de bidons brisés) (%) à l'es- sai de chute		Après repos à 50 °C pendant 3 mois		
	0°C	25°C	Méthode (i)	Méthode (ii)	Variation de volume ΔV (mL)	Rapport de fui- te (rapport de bidons brisés) (%)	Dissolu- tion (ppm) de métal (aluminium)
Exemple 1	0	0	0	0	0,4	0	3,8
Exemple 2	0	0	0	0	0,7	0	0,5
Exemple 3	0	0	0	0	0,3	0	0,2
Exemple 4	0	0	0	0	0,6	0	0,2
Exemple 5	0	0	0	0	0,2	0	0,3
Exemple 6	0	0	0	0	0,6	0	2,3
Exemple 7	0	0	0	0	0,9	0	3,0
Exemple 8	0	0	0	0	0,8	0	3,4
Ex. compa- ratif 1	10(0)	10(0)	0	0	1,0	0	9,6
Ex. compa- ratif 2	30(0)	20(0)	4(4)	8(8)	8,2	32(14)	8,4
Ex. compa- ratif 3	80(6)	70(4)	24(20)	28(20)	18,5	54(32)	2,5
Ex. compa- ratif 4	8(0)	4(0)	0	0	4,3	30(10)	3,8
Ex. compa- ratif 5	2(0)	2(0)	0	0	23,2	82(72)	7,3

T A B L E A U 4

Code	Colle copolyester		Résistance de la zone de liaison			
	Teneur en acide terephthalique (moles %)	Teneur en 1,4-butane-diol (moles %)	Résistance au cisaillement (kg/cm ²)		Résistance au pelage (kg/cm)	
			Juste après liaison	Après repos à 70°C	Juste après liaison	Après repos à 70°C
Exemple 9	70	100	> 57	> 56	7,0(I)	5,0(I)
Exemple 10	100	65	> 58	> 56	7,3(I)	3,8(II)
Exemple 11	85	80	> 55	> 56	7,4(I)	4,4(I)
Exemple 12	90	60	> 56	> 57	7,5(I)	4,5(I)
Exemple 13	55	80	> 54	> 55	6,5(I)	4,2(I)
Exemple 14	95	80	> 58	> 57	6,8(I)	4,6(I)
Exemple 15	90	95	> 57	> 56	7,2(I)	4,8(I)
Exemple 16	50	55	> 55	> 56	6,6(I)	3,4(II) 5
Exemple 17	85	85	> 57	> 56	5,2(III)	4,4(I)
Exemple 18	65	100	> 55	> 58	4,8(III)	4,6(III)
Ex. compa-ratif 6	30	100	> 55	50	4,4(I)	2,2(II)
Ex. compa-ratif 7	85	30	> 57	> 55	1,7(III)	1,2(II)
Ex. compa-ratif 8	0	80	46	27	1,5(III)	0,8(II)
Ex. compa-ratif 9	85	0	53	17	1,2(II)	0,4(II)
Ex. compa-ratif 10	100	100	> 57	> 56	4,0(III)	2,5(III)

2534881

T A B L E A U 4 (SUITE)

	Rapport de fuite (rapport de bi- dons brisés) (%)		Méthode		Après repos à 50°C pendant 3 mois		Rapport de fuite (rapport de bi- dons brisés) (%)
	0°C	25°C	(i)	(ii)	Variation de vo- lume ΔV (ml)		
Exemple 9	0	0	0	0	0,4	0	0
Exemple 10	0	0	0	0	1,1	0	0
Exemple 11	0	0	0	0	0,2	0	0
Exemple 12	0	0	0	0	0,6	0	0
Exemple 13	0	0	0	0	0,8	0	0
Exemple 14	0	0	0	0	0,3	0	0
Exemple 15	0	0	0	0	0,2	0	0
Exemple 16	4(0)	2(0)	0	0	0,7	0	0
Exemple 17	0	0	0	0	1,0	0	0
Exemple 18	2	0	0	0	0,4	0	0
Ex. compa- ratif 6	2(0)	2(0)	0	4(0)	15,0	6(6)	6(6)
Ex. compa- ratif 7	6(0)	2(0)	4(4)	4(0)	4,0	14(10)	14(10)
Ex. compa- ratif 8	80(4)	32(0)	8(4)	12(8)	32,5	22(22)	22(22)
Ex. compa- ratif 9	94(24)	44(4)	24(8)	40(20)	1,8	36(8)	36(8)
Ex. compa- ratif 10	24(20)	10(6)	4(0)	16(4)	0,4	6(0)	6(0)

- T A B L E A U 5 -

Code de composition d'enduction	C o m p o s i t i o n (% e n p o i d e s)																			
	Résine chlorure de vinyle		Copolymères chlorure de vinyle/acétate de vinyle/unité vinylique contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle								V-9									
	730	1250	3640	4230	V-4	V-5	V-6	V-7	V-8											
E15		55			30															
E16		55			30															
E17		55						30												
E18		55							30											
E19		50					15													
E20					75						15									
E21					45						45									
E22					15						75									
E23					60															
E24					60															
E25	50																			
E26											30									
E27												30								
E28		55																		
E29		90																		

47

30

- T A B L E A U 5 (SUITE) -

Code de composition	Résine thermodurcissable contenant des groupes époxy			Plastifiant
	Résine époxy	Résine phénolique	Résine amino	
E15	10	5		
E16	10	5		
E17	10		5	
E18	10		5	
E19	10			10
E20		10		
E21		10		
E22		10		
E23			5	
E24			26	
E25	5	5		10
E26	5	5		15
E27	10	5		
E28	10		5	
E29	1			

NOTE : (voir page 49)

Note (concernant le TABLEAU 2 - page 42 -) :

<u>Composant acide</u> :	<u>Composant alcool</u> :
I : Acide isophtalique	E : Ethylène glycol
A : Acide adipique	P : Propylène glycol
S : Acide sebacique	N : Néopentyl glycol
O : Acide orthophtalique	TE : Triéthylène glycol
Az : Acide azélaïque	PE [] : polyéthylène glycol [poids moléculaire moyen]

Chaque valeur entre parenthèses indique le rapport (moles %) du composant indiqué.

- * : Mélange de 80 % en poids du copolyester et 20 % en poids de l'ionomère ;
- ** : Mélange de 50 % en poids du copolyester, 30 % en poids du polyéthylène terephthalate/isophtalate (70/30) et 20 % en poids de polyéthylène terephthalate.

Note (concernant le TABLEAU 5 - pages 47 et 48 -) :

- V-4 : Rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique = 91/8,8/0,2, degré de polymérisation = 305.
- V-5 : Rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique = 90/9,5/0,5, degré de polymérisation = 290.
- V-6 : Rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique = 86/11/3, degré de polymérisation = 295.
- V-7 : Rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique = 91/3/6, degré de polymérisation = 325.
- V-8 : Rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique = 75/6/19, degré de polymérisation = 290.
- V-9 : Rapport en poids chlorure de vinyle/acétate de vinyle/alcool vinylique = 71/5/24, degré de polymérisation = 315.

- T A B L E A U 6 -

	Code de com- position d'en- duction	Teneur en résine chlo- rure de vinyle (% en poids)	Degré de poly- mérisation en résine chlorure de vinyle	Concentration en groupes carboxyle et/ou hydroxyle (millimoles par 100 g de résine)	Température de transition vi- treuse (°C)
Exemple 20	E15	82,0	1250	8,6	91
Exemple 21	E16	80,8	1250	51,7	88
Exemple 22	E17	82,3	1250	136,4	90
Exemple 23	E18	77,5	1250	431,8	73
Exemple 24	E19	77,2	1250	72,5	59
Exemple 25	E20	87,9	3640	51,7	87
Exemple 26	E21	83,7	3640	51,7	86
Exemple 27	E22	79,5	3640	51,7	82
Exemple 28	E23	91,9	3640	136,4	75
Exemple 29	E24	70,9	3640	136,4	82
Exemple compa- ratif 11	E25	75,8	730	51,7	36
Exemple com- paratif 12	E26	79,8	4230	51,7	37
Exemple com- paratif 13	E27	82,3	1250	3,4	83
Exemple com- paratif 14	E28	76,3	1250	545,5	74
Exemple com- paratif 15	E29	98,2	1250	136,4	86

- T A B L E A U 6 (SUITE) -

Résistance de la zone de liaison

Rapport de fuite
(rapport de bidons bri-
sés) (%) à l'essai de
bossage
(4 kg, h = 6 mm)

	Résistance au cisaillement (kg/cm ²)		Résistance au pelage (kg/cm)		Rapport de fuite (rapport de bidons bri- sés) (%) à l'essai de bossage (4 kg, h = 6 mm)	
	juste après liaison	après repos à 70°C	juste après liaison	après repos à 70°C	0°C	25°C
Exemple 20	> 55	> 53	6,2 (I)	5,5 (I)	3(0)	1(0)
Exemple 21	> 57	> 56	7,6 (I)	7,0 (I)	0	0
Exemple 22	> 56	> 56	8,0 (I)	6,2 (I)	0	0
Exemple 23	> 58	> 55	7,8 (I)	7,4 (I)	0	0
Exemple 24	> 56	> 57	8,3 (I)	7,7 (I)	0	0
Exemple 25	> 58	> 58	7,4 (I)	6,9 (I)	0	0
Exemple 26	> 58	> 56	7,5 (I)	6,8 (I)	0	0
Exemple 27	> 56	> 57	7,3 (I)	7,0 (I)	0	0
Exemple 28	> 56	> 57	8,0 (I)	7,4 (I)	0	0
Exemple 29	> 56	> 55	7,9 (I)	7,0 (I)	0	0
Exemple compa- ratif 11	50	47	5,2 (IV)	3,9 (IV)	12(0)	10(0)
Exemple compa- ratif 12	49	48	4,3 (I)	1,6 (I)	8(2)	4(2)
Exemple compa- ratif 13	25	8	2,0(I)	0,4 (I)	64(10)	52(4)
Exemple compa- ratif 14	50	10	4,7 (I)	0,7 (IV)	36 (6)	24(2)
Exemple compa- ratif 15	42	6	4,0 (I)	0,2 (I)	44(6)	32(6)

T A B L E A U 6 (SUITE)

	Rapport de fuite (rapport de bidons brisés) (%) à l'essai de chute		Après repos à 50°C pendant 3 mois		Dissolution (ppm) de métal (alumi- nium)
	Méthode (i)	Méthode (ii)	Variation de volume V (ml)	Rapport de fuite (rapport bidons brisés %)	
Exemple 20	0	0	0,6	0	0,2
Exemple 21	0	0	0,2	0	0,2
Exemple 22	0	0	0,2	0	0,2
Exemple 23	0	0	0,8	0	0,5
Exemple 24	0	0	1,2	0	0,3
Exemple 25	0	0	0,2	0	1,8
Exemple 26	0	0	0,2	0	1,6
Exemple 27	0	0	0,2	0	0,8
Exemple 28	0	0	0,3	0	1,0
Exemple 29	0	0	0,3	0	1,0
Exemple com- paratif 11	2(0)	4(0)	2,8	18(0)	4,6
Exemple com- paratif 12	0	0	1,8	12(0)	3,2
Exemple com- paratif 13	20(14)	30(22)	8,3	66(18)	3,3
Exemple com- paratif 14	10(6)	10(0)	6,5	54(8)	3,0
Exemple com- paratif 15	18(6)	14(10)	6,0	44(14)	2,5

- T A B L E A U 7 -

Code de composition d'en- duction	Résistance de la zone de liaison				
	Résistance au cisaillement (kg/cm ²)		Résistance au pelage (kg/cm)		
	juste après liaison	après repos à 70°C	juste après liaison	après repos à 70°C	
Exemple 30	E16	> 57	> 56	8,3(I)	8,0(I)
Exemple 31	E18	> 58	> 55	8,5(I)	7,6(I)
Exemple 32	E21	> 56	> 56	8,1(I)	7,5(I)
Exemple 33	E23	> 56	> 57	8,4(I)	7,3(I)

- T A B L E A U 7 (SUIITE) -

	Rapport de fuite (rapport de bidons brisés) (%) à l'essai de bossage (4 kg, h = 6 mm)		Rapport de fuite (rapport de bidons brisés) (%) à l'essai de chute		Après repos à 50°C pendant 3 mois		
	0°C	25°C	méthode (i)	méthode (ii)	Variation de volume ΔV(ml)	Rapport de fuite (rap- port bidons brisés) (%)	Dissolution (ppm) de métal (alumi- nium)
Exemple 30	0	0	0	0	0,2	0	0,1
Exemple 31	0	0	0	0	0,3	0	0,0
Exemple 32	0	0	0	0	0,2	0	0,2
Exemple 33	0	0	0	0	0,2	0	0,1

Revendications.

1.- Récipient métallique comprenant une pièce supérieure et une pièce inférieure, chacune constituée par un corps métallique enduit, en forme de coupe, et un joint latéral circonférentiel formé par jonction à recouvrement des extrémités ouvertes des deux pièces supérieure et inférieure, au moyen d'une colle, ces corps métalliques enduits en forme de coupe étant réalisés à partir d'un flan métallique enduite de résine de chlorure de vinyle d'une teneur en unités chlorure de vinyle de 30 à 97 % en poids, et une température de transition vitreuse d'au moins 40°C et contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 10 à 500 millimoles/100 g de la résine, et la colle étant un adhésif composé principalement d'un copolyester contenant dans la chaîne principale au moins 50 moles %, basé sur le composant acide total, d'acide téréphtalique, au moins 50 moles %, basé sur le composant alcool total, de 1,4-butanediol et au moins 1 mole % d'au moins un corps choisi parmi d'autres acides et autres alcools, et les pièces inférieure et supérieure ont été assemblées ensemble par ce revêtement de chlorure de vinyle et cette colle type copolyester.

2.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel le revêtement de résine chlorure de vinyle a une teneur en unités chlorure de vinyle de 50 à 95 % en poids et une température de transition vitreuse d'au moins 60°C et contient des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 20 à 400 millimoles/100 g de la résine.

3.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel le copolyester contient au moins 70 moles %, basé sur le composant acide total, d'acide téréphtalique, au moins 60 moles %, basé sur le composant alcool total, de 1,4-butanediol et au moins 1 mole % d'au moins un corps choisi parmi d'autres acides et autres alcools.

4.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel la différence entre les paramètres de solu-

bilité de la résine chlorure de vinyle et de la colle copolyester est inférieure à 1,0 (cal/cc)^{1/2}.

5 5.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel la résine chlorure de vinyle contient, dans la chaîne principale, des unités acétate de vinyle en quantité allant jusqu'à 30 % en poids.

6.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel le copolyester a un poids moléculaire moyen d'au moins 6 000.

10 7.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel le copolyester a une cristallinité de 3 à 45 % mesurée selon la méthode par densité.

15 8.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel le copolyester a un point de fusion de 80 à 280°C.

20 9.- Récipient métallique selon la revendication 1, dans lequel l'acide autre que l'acide téréphtalique est un composé choisi parmi les acides isophtalique, naphthal-ènecarboxylique, diphenylcarboxylique, diphenylméthane-dicarboxylique, adipique, sébacique, maléique, fumarique, succinique et hexahydrotéréphtalique et l'alcool, autre que 1,4-butanediol, est un alcool choisi parmi l'éthylène glycol, propylèneglycol, néopentylglycol, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, cyclohexane-diol et xylèneglycol.

25 10.- Couche de base adhésive pour récipient métallique qui comprend une composition contenant (A) 10 à 80 % en poids, basé sur les solides, de particules de résine chlorure de vinyle d'un degré de polymérisation de 800 à 4 000, (B) 10 à 80 % en poids, basé sur les solides, d'un copolymère, soluble dans les solvants, chlorure de vinyle/acétate de vinyle/unités vinyliques contenant des groupes carboxyle ou hydroxyle, copolymère contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 5 à 500 millimoles/100 g du polymère et (C) 2 à 30 % en poids, basé sur les solides, d'une résine thermodurcissable soluble dans les solvants et réactive vis-à-vis des groupes carboxyle et/ou hydroxyle, ce copolymère (B) et cette résine thermodurcissable (C) étant présents en

phase continue, en tant que milieu de dispersion, et les particules de résine de chlorure de vinyle (A) étant présentes en tant que phase dispersée dans la phase continue.

5 11.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la teneur en particules de chlorure de vinyle (A) est de 20 à 60 % en poids.

12.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle le degré de polymérisation des particules de résine de chlorure de vinyle (A) est de 900 à 3 000.

10 13.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la dimension des particules de résine de chlorure de vinyle (A) est de 0,01 à 10 microns.

15 14.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la teneur en copolymère soluble dans le solvant (B) est de 10 à 60 % en poids.

15.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle le copolymère (B), soluble dans les solvants, contient des groupes carboxyle et/ou hydroxyle à une concentration de 10 à 300 millimoles/100 g de la résine.

20 16.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle le copolymère (B) soluble dans les solvants, contient 50 à 95 % en poids d'unités chlorure de vinyle et 2 à 40 % en poids d'unités acétate de vinyle.

25 17.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle le copolymère (B), soluble dans les solvants, à un degré de polymérisation de 80 à 1 500 et un poids moléculaire inférieur à celui des particules de résine de chlorure de vinyle (A).

30 18.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle le copolymère (B), soluble dans les solvants, est un composé choisi parmi les copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle partiellement saponifié, copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/acide acrylique, copolymère partiellement saponifié et partiellement butylé
35 chlorure de vinyle/acétate de vinyle, copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle acide méthacrylique, copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/anhydride maléique,

copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/hydroxyéthylacrylate, copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle/méthacrylate d'hydroxyéthyle et copolymère, partiellement saponifié, chlorure de vinyle/acétate de vinyle/acide acrylique.

5

19.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la résine thermodurcissable (C) est une résine phénolformaldéhyde.

20.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la résine thermodurcissable (C) comprend une résine époxy dérivée de bisphénol-A et épichlorydrine et qui a un poids moléculaire de 250 à 4 000 et un équivalent époxy de 180 à 3 500.

10

21.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la résine thermodurcissable (C) comprend une résine époxy et une résine phénolique ou une résine amino avec un rapport en poids de 95/5 à 20/80.

15

22.- Couche de base adhésive selon la revendication 10, dans laquelle la teneur en résine thermodurcissable (C) est de 5 à 20 % en poids.

20

Fig. 1

Fig. 2

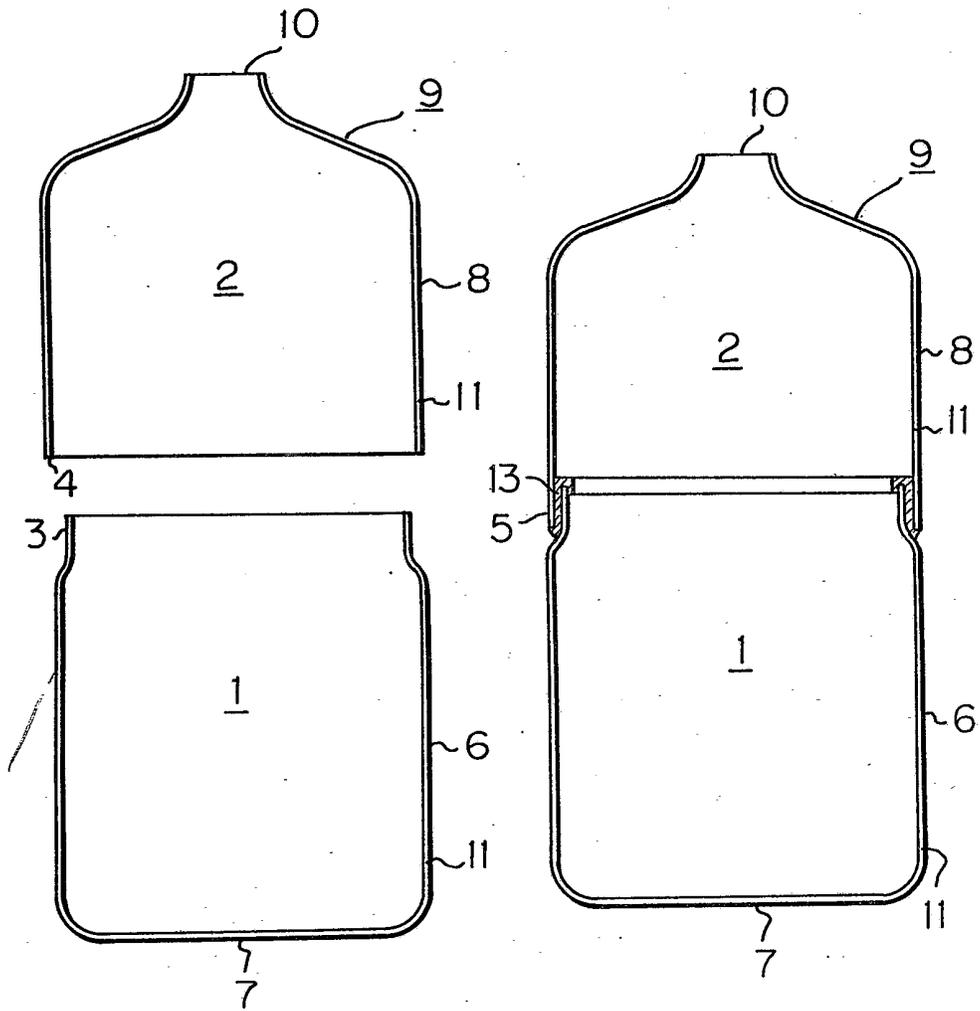


Fig. 3

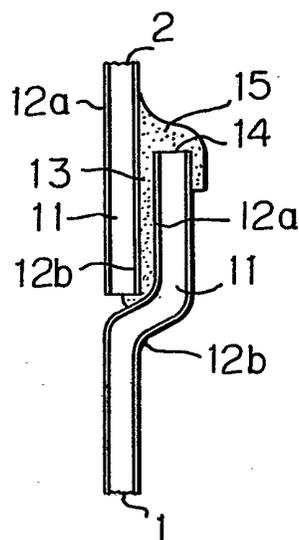


Fig. 4

