



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.²: C 09 D 3/733



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

616 177

⑳ Numéro de la demande: 12267/76	㉓ Titulaire(s): Hercules Incorporated, Wilmington/DE (US)
㉒ Date de dépôt: 28.09.1976	
㉔ Priorité(s): 29.09.1975 US 617608	㉒ Inventeur(s): L'inventeur a renoncé à être mentionné
㉖ Brevet délivré le: 14.03.1980	
㉘ Fascicule du brevet publié le: 14.03.1980	㉔ Mandataire: Kirker & Cie, Genève

㉚ Composition pour revêtement décoratif.

㉚ La composition consiste en 20 à 50 % d'un véhicule et 80 à 20 % d'une charge non vitrifiable en particules dispersées dans le véhicule. Celui-ci est insoluble dans l'eau et a un point de ramollissement de 45 à 65°. Il comprend 5 à 75 % d'un alcool monohydroxylé aliphatique C₁₄₋₃₂ et de 7 à 55 % d'un polystyrène ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 1200 et un point de ramollissement en dessous de 105°.

Cette composition s'utilise pour la décoration d'articles de verrerie. Après l'application de la composition, un chauffage de l'article décoré à une température inférieure à la température de recuit du verre est suffisant. L'article décoré peut être finalement revêtu d'une couche de polymère thermoplastique filmogène.

REVENDECATIONS

1. Composition pour revêtement décoratif, thermofluide, qui consiste essentiellement en poids en (a) 20 à 50 % d'un véhicule pratiquement insoluble dans l'eau ayant un point de ramollissement de 45 à 65° C et (b) de 80 à 50 % d'une charge particulière non vitrifiable dispersée intimement dans ledit véhicule, ce véhicule comprenant, en poids, de 5 à 75 % d'au moins un alcool monohydroxylé aliphatique saturé normalement solide ayant de 14 à 32 atomes de carbone et de 7 à 55 % d'au moins un polystyrène ayant un poids moléculaire moyen de 200 à 1 200 et un point de ramollissement en dessous de 105° C.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le véhicule comprend en outre, en poids, jusqu'à 55 % d'une cire paraffinique et/ou jusqu'à 40 % d'un ou plusieurs polyalcoylèneglycols ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1 500 et 20 000 et dans lequel les groupes alcoylène ont 2 ou 3 atomes de carbone, la somme de l'alcool, de la cire et du polyalcoylèneglycol représentant de 45 à 77 % du véhicule.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le véhicule comprend en outre, en poids, jusqu'à 20 % d'un ou plusieurs polymères d'acrylate d'alcoyle inférieur ayant une viscosité inhérente comprise entre 0,2 et 0,7, la somme du polystyrène et du polymère d'acrylate représentant de 23 à 55 % du véhicule.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'alcool est un alcool gras mixte contenant des alcools en C_{16} à C_{20} .

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polymère d'acrylate d'alcoyle inférieur est un mélange de parties égales de polyméthacrylate de n-butyle et de polyméthacrylate d'isobutyle.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la charge contient de 5 à 25 %, calculé par rapport au poids de la charge, d'au moins un pigment.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polystyrène a un poids moléculaire de 300 à 400 et un point de ramollissement compris entre 5 et 75° C.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le véhicule contient de 15 à 50 % de cire paraffinique.

9. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polystyrène a un poids moléculaire de 300 à 400 et un point de ramollissement compris entre 5 et 75° C, et en ce que le véhicule contient de 15 à 40 % du polyalcoylèneglycol.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polyalcoylèneglycol est un polyéthylèneglycol.

11. Utilisation de la composition selon la revendication 1 pour former de la verrerie décorée recouverte d'un polymère filmogène thermoplastique, caractérisée en ce qu'on applique sur au moins une partie de la surface extérieure de la verrerie au moins une couche de la composition de revêtement décorative selon la revendication 1, en ce qu'on chauffe la verrerie décorée jusqu'à une température au moins aussi élevée que le point de fusion du polymère mais en dessous du point de recuit de la verrerie pendant un temps suffisant pour enlever les composants volatils éventuels de la composition de revêtement et en ce qu'ensuite on applique au moins une couche de revêtement continue du polymère filmogène thermoplastique sur la verrerie décorée.

La présente invention a pour objet une composition pour revêtement décoratif pouvant notamment être appliquée sur du verre qui reçoit ensuite une couche d'un film en matière plastique.

Des revêtements d'émail ou de matière céramique ou des couches vitrifiées sur la verrerie sont bien connus. De tels revêtements ou vitrifications sont produits classiquement en

appliquant un mélange d'un véhicule thermofluide et des composants d'un émail ou d'un colorant céramique à l'article à décorer puis à passer l'article au four pour volatiliser le véhicule et fusionner la couleur à l'article. Des revêtements décoratifs appliqués par des techniques de passage au four sont fermement fixés au substrat et possèdent une excellente durabilité.

De la verrerie de poids léger et notamment des flacons ou bouteilles peu coûteux et qui conviennent ainsi pour une seule utilisation sont aussi connus. Des flacons ou bouteilles de ce genre, appelés flacons à jeter, comme leur contrepartie plus lourde, sont généralement revêtus ou décorés pour des buts d'identification. L'utilisation d'un émail ou de revêtement de type céramique sur des flacons ou bouteilles à jeter, cependant, n'est pas possible économiquement. Des tentatives pour compenser les coûts du flacon et de la décoration au moyen de l'augmentation de la grandeur du flacon et ainsi la capacité de l'article produit n'ont pas réussi non plus. Le désavantage principal des grands flacons ou bouteilles est la fragilité qui impose des limites de sécurité à la grandeur et à l'utilisation finale et notamment les utilisations comprenant l'emballage et l'emmagasinage de boissons gazeuses. Ainsi, il existe une limitation définie de la grandeur pour des bouteilles à jeter pour des boissons.

Une tentative pour surmonter la limitation de la grandeur des bouteilles à jeter comprend le revêtement de la bouteille avec un film continu en matière plastique. On dit que le revêtement au moyen d'un film rend la bouteille plus robuste et plus résistante et, bien que le revêtement n'empêche pas la casse, on a trouvé qu'il agit comme un sac pour contenir et ainsi empêcher l'éparpillement des fragments de verre aux points de rupture. Des revêtements avec un film transparent donnent aussi des avantages de transparence et en général ils sont imperceptibles jusqu'à ce qu'on les touche. En outre, les revêtements diminuent encore le niveau de bruit sur la chaîne de manutention des bouteilles et les rendent moins glissantes pendant la manutention et ainsi le transport et le versage sont plus sûrs. La décoration de la bouteille avant ou après le revêtement avec un film cependant est encore nécessaire pour des besoins d'identification.

Une composition pour revêtement décoratif qui ne nécessite pas un passage au four pour son application à des articles de verre et qui peut recevoir par-dessus une couche d'une matière thermoplastique filmogène est décrite dans le brevet USA 3 859 242. Le revêtement décrit dans ce brevet est du type qui fond à chaud et qui contient une quantité importante de pigment-charge dans un mélange de véhicules qui consiste en polyéthylèneglycol ayant des gammes différentes du poids moléculaire et une petite quantité de certaines amines ou cétones qui sont des agents modificateurs pour les polyéthylèneglycols. Bien que ces revêtements donnent des décorations nettes et claires qui sont inertes envers le film de revêtement qui les recouvre et complètement visibles à travers celui-ci, les décorations sont fortement sensibles à l'humidité à cause de la nature hydrosoluble du véhicule à base de polyéthylèneglycol. Les besoins de durabilité de l'industrie des bouteilles nécessitent ainsi l'inclusion de contrôles additionnels dans des procédés classiques de revêtement pour fournir un revêtement imperméable pour le dessus qui a une résistance raisonnable envers les dommages accidentels pendant le traitement normal, la manutention et l'utilisation. Ainsi, les avantages économiques associés habituellement au traitement à grande vitesse avec des installations automatiques ne peuvent pas être obtenus pleinement avec le revêtement décoratif du brevet précité.

La composition pour revêtement décoratif selon la présente invention, qui est définie dans la revendication, est insensible à l'eau, ne nécessite pas de passage au four et donne sur la verrerie des images décoratives vives, nettes et claires qui résistent au plissement et aux marques et peut recevoir par-dessus un

revêtement de matière plastique filmogène classique sans nuire à la décoration. En outre, les revêtements décoratifs formés à partir des compositions de la présente invention adhèrent suffisamment aux surfaces de verre pour permettre un traitement normal avec une installation automatisée, sont inertes et ne s'exsudent pas et n'ont pas un effet nuisible sur les propriétés protectrices des films polymères qu'on applique au-dessus. En outre, la verrerie revêtue de matière plastique qui a été décorée au moyen de la composition conforme à la présente invention, présente une excellente clarté et brillant de la décoration et le caractère de sécurité dû à «l'effet de sac en matière plastique» du revêtement supérieur est rendu maximum.

Pour former de la verrerie décorée, on procède à l'application sur au moins une partie de la surface extérieure de la verrerie d'au moins une couche de la composition de revêtement ci-dessus, le chauffage de la verrerie décorée jusqu'à une température au moins aussi élevée que le point de fusion du polymère filmogène mais en dessous de la température de recuit de la verrerie pendant un temps suffisant pour enlever les composants volatils éventuels de la composition de revêtement puis l'application d'au moins une couche supérieure continue d'un polymère filmogène thermoplastique sur la verrerie décorée.

Comme on l'a indiqué, la présente composition de revêtement est essentiellement insoluble dans l'eau et consiste essentiellement en une charge et un véhicule qui contient comme ingrédients essentiels, calculé par rapport au poids du véhicule, de 5 à 75 % d'au moins un alcool en C_{14-32} normalement solide et de 7 à 55 % de certains polystyrènes. Le véhicule peut aussi contenir si on le désire une cire de paraffine, certains polyalcoylèneglycols ou polymères d'acrylate d'alcoyle inférieur particuliers. N'importe quel alcool monohydroxylé aliphatique saturé ou mélange d'alcools qui est solide à la température ordinaire (25°C) et qui a une longueur de chaîne de 14 à 32 atomes de carbone peut être utilisé pour la mise en oeuvre de l'invention. Des alcools de ce type sont en général des matières solides analogues à des cires à la température ordinaire et possèdent des points de ramollissement en dessous d'environ 65°C et sont volatils à une température en dessous de la température de fusion du polymère filmogène du revêtement supérieur. On préfère les alcools à chaîne pratiquement droite ayant de 14 à 22 atomes de carbone tels que l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool eicosylique et le 1-docosanol. Les alcools peuvent être des alcools simples ou leurs mélanges et peuvent contenir de petites quantités d'autres alcools à condition que ces derniers ne nuisent pas aux avantages de la présente invention. Des mélanges d'alcools gras sont particulièrement utiles dans la présente invention et ce sont par exemple les produits qu'on trouve dans le commerce appelés «Adol 62, 63 ou 64» (des alcools gras mixtes fabriqués et vendus par «Ashland Chemical Company» et comprenant des alcools en C_{16-20}), les alcools fabriqués et vendus par «Procter & Gamble» sous les indications commerciales «CO1618», «CO1697F», «CO1895» et «CO1897F»; et les alcools arachidyliques vendus par «Faller Products Co., Inc.»

L'alcool, la cire et le polyalcoylèneglycol qui sont des composants du véhicule fonctionnent comme un solvant ou un mélange de solvants du type cireux pour les composants résineux du type liant du véhicule et représentent de 45 à 77 % du poids total du véhicule. La partie solvant du véhicule peut consister entièrement en le composant alcool ou, comme on le préfère pour des raisons d'économie, peut contenir en poids du véhicule jusqu'à 55 % de cire paraffinique et/ou jusqu'à 40 % de certaines cires du type polyalcoylèneglycol. Lorsque des alcools représentent l'unique composant cireux du véhicule, la quantité ne doit pas dépasser 75 % du véhicule. Comme on l'indique plus haut, on préfère inclure jusqu'à 55 % et notamment de 15 à 50 % en poids de cire de paraffine dans le véhicule. A la place de

la cire de paraffine ou en plus de celle-ci, le véhicule peut aussi contenir jusqu'à 40 % d'au moins un polyalcoylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen compris entre environ 1 500 et environ 20 000 dans lequel les groupes alcoylène ont de 2 à 3 atomes de carbone. Les polyalcoylèneglycols préférés sont les polyéthylèneglycols ayant les poids moléculaires indiqués et qu'on trouve dans le commerce sous le nom de polyéthylèneglycols «Carbowax» (Union Carbide Corp.) et comme polyéthylèneglycols (Dow Chemical Co. et Matador Chemical Co.). Les polyalcoylèneglycols sont des polymères analogues à une cire normalement solide, ayant des points de ramollissement compris entre environ 42°C et environ 64°C . Contrairement à l'alcool et la cire de paraffine qui sont des composants du véhicule, ils ne sont pas volatils en dessous de la température de recuit du verre. Lorsqu'il est présent, le polyalcoylèneglycol qui est un composant représente de préférence d'environ 15 à environ 40 % du véhicule. On préfère particulièrement des mélanges de polyéthylèneglycols où la portion majeure du mélange est un polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen d'environ 2 500 à environ 4 500 et la portion mineure du mélange est un polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen d'environ 10 000 à 20 000.

Le véhicule, comme on l'a indiqué contient aussi de 7 à 55 % de certains polystyrènes à poids moléculaire bas et de 0 à 20 % d'acrylates polymères particuliers. Le(s) polystyrène(s) et l'acrylate(s) polymère(s) représentent de 23 à 55 % du poids total du véhicule et ils fonctionnent comme composant qui est un agent liant résineux qui est soluble dans la partie solvant analogue à une cire du véhicule.

Le polystyrène qui est un composant du véhicule est au moins un homopolymère à bas poids moléculaire de styrène ayant un poids moléculaire compris entre environ 200 et environ 1 200 et ayant un point de ramollissement inférieur à 105°C . On peut utiliser un ou plusieurs de ces polystyrènes comme unique agent liant ou on peut utiliser le ou les polystyrènes en association avec jusqu'à 20 % en poids du véhicule de certains polymères qui sont des acrylates d'alcoyle inférieur. Les polystyrènes préférés ont généralement des points de ramollissement compris entre environ 5°C et environ 75°C et les polystyrènes qu'on préfère le plus sont des résines normalement solides à la température ordinaire. Des polystyrènes appropriés se trouvent dans le commerce sous le nom de la série «Piccolastic A» de «Hercules Incorporated» et les résines «Piccolastic» appelées «A25», «A50» et «A75» sont particulièrement préférées.

Les acrylates d'alcoyle inférieur polymères qui peuvent faire partie du véhicule selon la présente invention possèdent une viscosité inhérente comprise entre 0,2 et 0,7 (mesurée sur une solution de 0,25 g de polymère dans 50 ml de chloroforme à 25°C). Des acrylates d'alcoyle inférieur polymères qui possèdent les viscosités inhérentes indiquées comprennent des acrylates d'alcoyle polymères et notamment les méthacrylates où le groupe alcoyle contient de 1 à 6 atomes de carbone. On préfère les homopolymères de méthacrylate de méthyle, de méthacrylate d'éthyle, de méthacrylate de n-butyle et de méthacrylate d'isobutyle, et des copolymères de n'importe lesquels des acrylates d'alcoyle ci-dessus l'un avec l'autre. On préfère normalement les méthacrylates de n-butyle et n-isobutyle polymères. De tels polymères se trouvent dans le commerce sous les noms «Elvacites» de E.I. du Pont de Nemours & Co et notamment «Elvacine 2 008, 2 013, 2 041, 2 044 et 2 045»; et le «Neocryl B750» (Polyvinyl Chemical Industries).

Les présentes compositions de revêtement contiennent aussi de 50 à 80 % d'une charge particulière non vitrifiable. Par charge, on entend n'importe quelle matière ou mélange de matières solides, organiques ou inorganiques, inertes, pouvant être divisées finement, habituellement jusqu'à une grosseur particulière inférieure à environ 5 microns, qui sont insolubles

dans le véhicule et non vitrifiables. Des exemples de ces charges comprennent la silice, le talc, le gypse, le carbonate de calcium, l'alumine, le bioxyde de titane, la dolomie, le silicate d'aluminium, le silicate de calcium, le silicate de sodium-potassium-aluminium, etc. ainsi que des mélanges de n'importe lequel des précédents ou des mélanges avec des pigments inorganiques ou organiques colorés. Des exemples des pigments comprennent le chromate de plomb, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, le bioxyde de titane, les jaunes ou les rouges de cadmium, les phtalocyanines au cuivre, les «Diarylide Yellows», les «Rubine Toners» tels que «Aztec Red», etc. De préférence, la charge contient d'environ 1 à environ 25 % d'au moins un pigment. D'autres matières telles que des colorants peuvent être présentes dans la charge pour donner l'effet désiré. Comme on l'a indiqué, la quantité de charge dans le revêtement peut être comprise entre 50 et 80 %. Des quantités au-dessus et en dessous de la gamme indiquée donnent des compositions qui s'affaissent (sag), se marquent ou ne s'impriment pas bien sur le verre et ainsi ne sont pas appropriées pour des buts décoratifs.

Les présentes compositions de revêtement sont du type à masse fondue ou thermofluide et on peut les préparer selon un procédé connu en mélangeant ensemble les composants du véhicule à une température au-dessus de la température de fusion des composants puis en dispersant la charge dans le véhicule pendant que celui-ci est fondu en utilisant par exemple un disperseur «Cowles», un mélangeur «Groen», un broyeur «Morehouse» ou des appareils mélangeurs analogues. On peut aussi préparer des compositions de revêtement en mélangeant préalablement les ingrédients puis en faisant passer le mélange préalable à travers un mélangeur à peinture à trois cylindres (mill).

Les présentes compositions de revêtement conviennent particulièrement pour l'application décorative à du verre et des substrats analogues et notamment des récipients en verre qui doivent recevoir une dernière couche d'un polymère filmogène. La composition de revêtement décorative peut être appliquée à la surface d'un article de verre de manière connue, par exemple à travers un écran de stencil au moyen d'un procédé à raclette de caoutchouc à une température au-dessus du point de fusion du véhicule. Si, comme c'est habituellement le cas, on maintient la surface du verre à la température ordinaire ou à une température voisine de celle-ci, la composition de revêtement se prend immédiatement et produit un dessin adhérent sur l'article et qui résiste aux marques. On peut superposer plusieurs compositions de revêtement de n'importe quelle couleur, dessin ou «registry» les unes sur les autres immédiatement, par exemple par surimpression. L'article sur lequel il y a la composition de revêtement décorative peut immédiatement recevoir une couche finale d'un polymère filmogène ou il peut être emmagasiné tel quel si on le désire pour appliquer le revêtement de dessus plus tard. Avant l'application de ce revêtement de dessus, de préférence, on chauffe l'article décoré pour enlever les composants du véhicule qui sont volatils à une température au-dessous du point de fusion des polymères filmogènes. On le fait aisément par une étape de chauffage pendant laquelle on élève la température de l'article et on la maintient à la température de fusion du polymère ou au-dessus de celle-ci, mais en dessous d'une température qui cause une perte de la résistance de recuit de la verrerie. Habituellement, la bouteille décorée est chauffée à une température comprise entre environ 135 et 230° C pendant un temps suffisant pour permettre la volatilisation de l'alcool qui est un des composants et de la cire de paraffine éventuellement présente sur la bouteille, habituellement pendant 5–45 mn. Après le chauffage du revêtement, l'article peut recevoir directement un revêtement au-dessus ou bien être refroidi puis recevoir le revêtement. Dans le cas des bouteilles, on peut obtenir des revêtements d'un film mince uniforme en utilisant des techniques de revêtement connues comme le procédé de trempage

dans un lit fluidifié, un lit fluidifié électrostatique ou un pistolet de pulvérisation électrostatique (spray gun). Pour le trempage, la bouteille doit être chauffée de sorte qu'un contact de 2 à 3 secondes avec les particules fluidifiées pendant l'immersion a pour résultat la fusion par contact et le ramassage (pickup) d'une quantité de poudre suffisante pour s'écouler jusqu'à une épaisseur d'un film de 0,102 mm ou plus. Pour les deux procédés électrostatiques, on charge négativement le polymère pulvérisé et on le dépose par attraction électrostatique sur des bouteilles chauffées qui tournent lentement. La fusion de la poudre est conduite de manière connue, par exemple au moyen d'un chauffage infrarouge réglé (tuned), le chauffage dans un four à air chaud, etc. et le revêtement se prend à l'état solide par refroidissement dans l'air et/ou l'eau.

Des polymères filmogènes appropriés comprennent les résines thermoplastiques à poids moléculaire élevé telles que les polyoléfines, notamment le polyéthylène et le polypropylène, les polyesters et notamment le téréphtalate de polyéthylène, les polyamides, des polymères de chlorure de vinyle, des copolymères d'éthylène avec des esters acryliques et/ou des acides acryliques, etc. On préfère particulièrement les polymères ioniques à base d'éthylène et contenant des groupes carboxyles situés le long de la chaîne polymère, par exemple les copolymères d'éthylène et une petite quantité de méthacrylate de sodium et d'acide méthacrylique. On trouve les polymères ioniques sous la marque commerciale «Surlyn» (du Pont).

Les exemples suivants illustrent l'invention; toutes les parties et les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

Exemple 1

On prépare un véhicule ayant un point de ramollissement de 48° C en agitant à 95° C jusqu'à homogénéité 54 parties d'un alcool gras mixte contenant 24,3 % d'un alcool en C₁₆, 68,6 % d'un alcool en C₁₈ et 7,1 % d'un alcool en C₂₀ (Adol 64), 23 parties d'une cire paraffinique (cire 4 415, qui fond à 63° C), 5,8 parties de polymère de méthacrylate de n-butyle ayant une viscosité inhérente de 0,53 (Elvacite 2 044), 5,8 parties d'un polymère de méthacrylate d'isobutyle ayant une viscosité inhérente de 0,66 (Elvacite 2 045) et 11,6 parties d'un polystyrène friable ayant un poids moléculaire de 300–400, un point de ramollissement de 75° C et une viscosité de la masse fondue de 100 cps à 150° C (Piccolastic A75).

On a mélangé 20 parties du véhicule ci-dessus avec 25 parties de silicate de potassium-sodium-aluminium (Minex # 7) et 4 parties de bioxyde de titane à 110° C pour obtenir une couleur blanche identifiée ci-après comme couleur A.

On a mélangé 20 parties du véhicule ci-dessus avec 21 parties de «Minex # 7», 2 parties de «Aztec Red toner» et 0,75 partie de bioxyde de titane à 110° C pour obtenir une couleur rouge identifiée ci-après comme couleur B.

On a chauffé la couleur A blanche jusqu'à 88° C et on l'a appliquée comme revêtement décoratif sur l'épaulement et le corps d'une bouteille de verre du type à jeter de 1,358 litre de capacité par impression avec un tamis métallique. On a surimprimé la décoration blanche sur l'épaulement de la bouteille et le corps en partie avec une couleur rouge B appliquée à 75° C en imprimant à travers un tamis métallique avec un autre dessin. La décoration multicolore avec un dessin rouge et blanc était claire, nette et pratiquement exempte d'irrégularités et de marques du tamis.

On a alors chauffé la bouteille décorée multicolore jusqu'à 260° C pendant 20 mn, on l'a refroidie puis on lui a appliqué un revêtement au-dessus comme suit: avec un film de copolymère ionique à poids moléculaire élevé d'éthylène contenant une petite quantité de méthacrylate de sodium et d'acide méthacrylique et ayant un indice d'écoulement de la masse fondue (ASTM D1238–627) d'environ 20 dg/mn (Surlyn AD 5 001). On a

appliqué le revêtement supérieur en chauffant préalablement la bouteille décorée jusqu'à 205° C puis en immergeant la bouteille préchauffée dans un lit fluidifié de particules du copolymère ionique de 10–80 microns, puis on a fusionné le revêtement à 205° C. On a alors refroidi la bouteille revêtue d'abord dans l'air, puis dans l'eau. Le revêtement au-dessus était un film transparent qui couvrait toutes les surfaces de la bouteille jusqu'à la finition de la bouteille. La décoration était complètement visible à travers le revêtement de dessus et elle était aussi claire et nette qu'une décoration qui n'a pas reçu un revêtement au-dessus. Après emmagasinage de la bouteille pendant 3 semaines, il n'y avait pas de traces de suintement de la couleur dans le revêtement au-dessus, ni de détérioration de la décoration ni du revêtement au-dessus. Lorsqu'on a effectué des coupures parallèles au couteau à une distance de 25,4 mm sur la surface de la bouteille ayant reçu la couche supérieure, on arrachait facilement un film de «Surlyn» sous laquelle adhérait la décoration de la surface de la bouteille à la main. La couche décorative rouge et blanche multicolore sur le film à l'analyse indiquait: 85% de charge-pigment, 7,5% de polymère de méthacrylate de butyle et 7,5% de polystyrène.

Exemples 2 à 5

On a préparé diverses compositions de couleurs rouge et blanche selon le procédé de l'exemple 1, sauf que le type et la quantité des composants du véhicule et le rapport véhicule: charge variaient comme l'indique le tableau ci-après. La décoration sur la bouteille revêtue de matière plastique était complètement visible à travers le revêtement de dessus et elle était aussi claire et nette qu'une décoration n'ayant pas reçu de revêtement dessus.

Lorsqu'on a rempli les bouteilles décorées et revêtues de matière plastique de ces exemples avec une eau gazeuse et qu'on les a fait tomber sur leur côté à une distance de 1m20 sur un sol de béton, les bouteilles de verre intérieures étaient brisées en de nombreux morceaux qui s'éparpillaient sur une surface ayant un diamètre de pas plus que 90 cm. Lorsqu'on a préparé une bouteille témoin revêtue de matière plastique et qu'on l'a essayée de la même manière sauf qu'on omettait le revêtement décoratif, la bouteille de verre était brisée en de nombreux morceaux qui s'éparpillaient sur la même surface. La comparaison des résultats de l'essai de chute indique que la décoration n'avait pas d'effet nuisible sur la résistance du film du revêtement supérieur en matière plastique.

Tableau

Exemple N°	2	3	4	5
Véhicule (parties)				
«Adol 62» ⁽¹⁾	74	52	—	—
«CO1897F» ⁽²⁾	—	—	—	6
«CO1618» ⁽³⁾	—	—	16,7	—
Cire «4 415»	—	22	—	—
Cire «1 413» ⁽⁴⁾	—	—	50	—
«Carbowax 4 000» ⁽⁵⁾	—	—	—	33
«Carbowax 20M» ⁽⁶⁾	—	—	—	6
«Elvacite 2 044»	2	9,3	8,3	—
«Elvacite 2 045»	2	9,3	8,3	—

«Piccolastic A75»	22	—	—	51
«Piccolastic A5» ⁽⁷⁾	—	7,4	16,7	—
«Piccolastic A25» ⁽⁸⁾	—	—	—	4
Point de ramollissement du véhicule (° C)	56,5	52	47,5	42
Couleur blanche A (parties)				
Véhicule	10	10	10	5
10 «Minex 7»	25,8	21,5	30,2	5,6
TiO ₂	4,2	3,5	4,8	0,9
Viscosité de la masse fondue des couleurs A à 93,5° C comprise entre	15	36 000	à 46 000	cps.
Couleur rouge B (parties)				
Véhicule	10	10	10	5
«Minex 7»	17,7	15,9	22,1	5,3
20 TiO ₂	0,6	0,6	0,8	0,2
Rouge «Aztec»	1,7	1,5	2,1	0,5
Viscosité de la masse fondue des couleurs B à 93,5° C comprise entre	25	20 000	à 30 000	cps.
Composition de la couche décorative (%) ⁽⁹⁾				
Charge-pigment	91	89	90	56
Polymère de				
30 Méthacrylate de butyle	1	8	5	—
Polystyrène	8	3	5	30
Polyéthylèneglycols	—	—	—	14

Remarques concernant le tableau

- (1) «Adol 62» est un alcool gras mixte contenant 1% d'alcool en C₁₄, 4% en C₁₆, 93% en C₁₈ et 2% en C₂₀.
- (2) «CO1897F» est un alcool gras mixte contenant 2,5% d'alcool en C₁₆ et 97,5% en C₁₈.
- (3) «CO1618» est un alcool gras mixte contenant 1,5% d'alcool en C₁₂, 4% en C₁₄, 29,5% en C₁₆ et 65% en C₁₈.
- (4) «Cire 1 413» est une cire paraffinique qui fond à 55° C.
- (5) «Carbowax 4 000» est un polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire d'environ 3 000 à environ 3 700 et une viscosité de 80–95 centistokes à 99° C.
- (6) «Carbowax 20M» est un polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire approximatif de 15 000 et une viscosité de 96 000 cps. à 99° C.
- (7) «Piccolastic A5» est un polystyrène liquide ayant un poids moléculaire de 300–400, un point de ramollissement de 5° C et une viscosité de la masse fondue de 100 cps. à 70° C.
- (8) «Piccolastic A25» est un polystyrène liquide visqueux ayant un poids moléculaire de 300–400, un point de ramollissement de 25° C et une viscosité de la masse fondue de 100 cps. à 80° C.
- (9) La détermination était faite sur un échantillon de couleur blanche après avoir chauffé à 205° C pendant 30 mn.