

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 16681

⑤4 Récipients métalliques revêtus sur leurs surfaces intérieures d'une composition d'organosiloxane durcie et procédé pour leur fabrication.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). B 32 B 31/16, 15/08, 33/00; B 65 D 23/02, 85/72;
C 08 K 5/07, 5/54; C 08 L 83/04.

②2 Date de dépôt..... 29 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 30 juillet 1979, n° 061,568.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : DOW CORNING CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦2 Invention de : Gary Edward Le Grow.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé de fabrication de récipients métalliques perfectionnés pour boissons comestibles et potables. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de fabrication de récipients
5 métalliques portant à leur surface intérieure un mince revêtement protecteur de silicone. L'invention concerne aussi des récipients métalliques perfectionnés portant à leurs surfaces intérieures un revêtement de résine phénylpolysiloxane durcie.

10 Dans le conditionnement des boissons comestibles et potables, il est connu de fabriquer des récipients à partir de tôle métallique préalablement revêtue de minces couches protectrices. Par exemple, la boîte peut être formée de tôle d'acier revêtue d'une mince
15 couche d'étain. Actuellement, on utilise largement aussi, dans la fabrication de récipients pour boissons comestibles et potables, de l'aluminium dont les surfaces sont protégées par des revêtements de résine organique. Les revêtements de résine organique donnent satisfaction
20 avec de nombreux produits mais dans d'autres cas, ils ne protègent pas convenablement les boissons comestibles et potables emballées. En particulier, on a trouvé que la bière présente un goût légèrement altéré lorsqu'elle est conditionnée en contact avec de nombreux revêtements
25 organiques.

Un revêtement intérieur amélioré destiné aux récipients métalliques dans lesquels on conditionne des boissons comestibles et potables doit donc répondre à plusieurs conditions spéciales. Il faut évidemment que
30 le revêtement soit sans danger et qu'il n'ait pas d'influence nuisible sur les produits emballés, pendant des périodes de stockage prolongées. Le revêtement doit résister aux conditions physiques et chimiques du traitement thermique et de la pasteurisation des produits dans le récipient. En outre, le revêtement doit
35 garder son intégrité et son adhérence au métal pendant les opérations mécaniques de fabrication du récipient

revêtu intérieurement à partir de métal prérevêtu.

On utilise des revêtements de résine d'organo-siloxane au contact de denrées alimentaires dans des applications telles que les revêtements d'ustensiles
5 de cuisine empêchant les aliments d'attacher, comme décrit dans les brevets canadiens N° 766 290 et 870 083. En outre, le brevet canadien N° 661 372 décrit un revêtement de siloxane qui améliore la résistance à la corrosion de l'aluminium en contact avec un produit
10 alimentaire contenant du sénévol. Dans le brevet canadien N° 661 372, on revêt l'aluminium d'une solution de méthyltriéthoxysilane dans le xylène et on chauffe entre 500 et 600°C pendant 5 minutes pour durcir le revêtement.

15 Le système de durcissement du revêtement de siloxane utilisé dans la présente invention est connu par le brevet canadien N° 710 373 qui décrit des compositions thermodurcissables contenant (1) un composé organosilicique qui contient des radicaux hydroxyle attachés au silicium (2) un composé organosilicique qui
20 contient des radicaux alcoxy attachés au silicium et (3) un aldéhyde ou une cétone. Le système de durcissement est décrit comme spécialement utile au durcissement de compositions organosiliciques avec formation de solides
25 cohérents, y compris le caoutchouc de silicone.

Le but principal de l'invention est de fournir des récipients métalliques portant à leurs surfaces intérieures un revêtement de silicone assurant une protection améliorée des boissons comestibles et potables
30 contenues. En outre, l'invention a pour but de fournir un procédé de fabrication de récipients métalliques portant à leurs surfaces intérieures un mince revêtement protecteur de résine de siloxane. Ces buts ainsi que d'autres apparaîtront dans la description
35 suivante.

L'invention a pour objet des récipients métalliques améliorés, revêtus intérieurement, convenant

spécialement à la conservation de boissons comestibles et potables, ainsi qu'un procédé de fabrication des récipients. Il s'agit d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (A) appliquer à une surface de

5 tôle métallique une composition de revêtement, (B) chauf-
fer le métal revêtu pendant un temps suffisant pour
durcir le revêtement et (C) donner ensuite au métal
revêtu la forme d'un récipient revêtu intérieurement,
caractérisé en ce que la composition de revêtement
comprend essentiellement : (1) une résine d'organo-
siloxane soluble dans les solvants, contenant 10 à 50 moles
% d'unités monométhylsiloxane, 90 à 30 moles % d'unités
monophénylsiloxane et 0 à 20 moles % d'unités diorgano-
siloxanes choisies parmi les unités diméthylsiloxane,
phénylméthylsiloxane et diphenylsiloxane, la résine
contenant 4 à 10% en poids de groupes hydroxyle
attachés au silicium, (2) un agent de réticulation
organosilicique choisi parmi les silanes répondant
aux formules $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$ dans lesquelles
R est un radical alkyle de 1 à 3 atomes de carbone
inclusivement, les hydrolysats partiels des silanes
et les siloxanes répondant à la formule générale
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_x \text{ } [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{2x} (\text{OR})_{x+2}$ dans laquelle R
est un radical alkyle du genre défini ci-dessus et
x vaut en moyenne de 2 à 4, et (3) un solvant volatil
choisi parmi les aldéhydes et les cétones, la compo-
sition de revêtement contenant 0,25 à 2 équivalents
chimiques d'agent de réticulation (2) par équivalent
chimique de résine (1).

30 La composition de revêtement utilisée dans le procédé de l'invention est critique pour l'obtention d'un revêtement durci qui ne se fissure pas pendant les opérations mécaniques de fabrication de récipients. Le constituant (1) de la composition de revêtement
35 est une résine d'organosiloxane essentiellement non gélifiée contenant 4 à 10% en poids de radicaux hydroxyle attachés au silicium. Une teneur en radicaux hydroxyle

se situant dans cette gamme est nécessaire pour qu'il y ait suffisamment de radicaux hydroxyle pour la réaction de durcissement. Généralement, plus la teneur de la résine en radicaux hydroxyle est grande, plus les radicaux hydroxyle sont disponibles pour la réaction de durcissement et plus le durcissement est rapide. Il est donc préférable d'utiliser une résine contenant 7 à 10% en poids de radicaux hydroxyle lorsqu'on désire le durcissement le plus rapide.

Les résines d'organosiloxane utilisées dans la composition de revêtement sont des copolymères statistiques contenant 10 à 50 moles % d'unités monométhylsiloxane et 90 à 30 moles % d'unités monophénylsiloxane. Des résines particulièrement utiles contiennent 20 à 40 moles % d'unités monométhylsiloxane et 80 à 60 moles % d'unités monophénylsiloxane. La résine peut facultativement contenir 20 moles % au maximum d'unités diorganosiloxanes. Des unités diorganosiloxanes appropriées sont les unités diméthylsiloxane, phénylméthylsiloxane et diphenylsiloxane. Les résines ont alors un degré de substitution de 1 à 1,2. Le degré de substitution est le quotient du nombre de radicaux organiques attachés au silicium par une liaison SiC par le nombre d'atomes de silicium de la résine. On a trouvé que les résines d'organosiloxane ici décrites, ayant des degrés de substitution dans cette gamme réduite, donnent des revêtements durs et résistants qui ont une flexibilité et une résistance à la fissuration surprenantes sans addition d'agents flexibilisants.

Les résines d'organosiloxane décrites peuvent être préparées par des procédés bien connus dans le domaine des composés organosiliciques, par exemple ceux qui sont décrits dans les brevets des E.U.A. N° 2 647 880, 2 827 474, 2 832 794, 3 260 699 et 4 026 868. Les procédés comportent généralement une hydrolyse des organochlorosilanes ou des organoalcoxy-silanes correspondants, suivie d'une condensation

partielle réglée de la résine.

Le constituant (2) de la composition de revêtement est un agent de réticulation organosilicique contenant des radicaux alcoxy attachés au silicium et
 5 qui réagissent, dans les conditions de durcissement, avec les radicaux hydroxyle attachés au silicium du constituant (1). La quantité de radicaux alcoxy de l'agent de réticulation est un facteur important qui détermine la densité de durcissement du revêtement final. L'agent
 10 de réticulation doit contenir suffisamment de radicaux alcoxy pour durcir rapidement la résine mais il ne doit pas augmenter la densité de durcissement au point que le revêtement devienne cassant et non flexible. On a trouvé que des agents de réticulation préférés contiennent
 15 au moins 3 radicaux alcoxy attachés au silicium par molécule. Des agents de réticulation qui sont efficaces dans les compositions de revêtement de l'invention sont des silanes répondant aux formules $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$ dans lesquelles R est un radical alkyle de
 20 1 à 3 atomes de carbone inclusivement, des hydrolysats partiels des méthyltrialcoxysilanes et des phényltrialcoxysilanes ci-dessus, et des siloxanes répondant à la formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_x \text{---} (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2x}(\text{OR})_{x+2}$ dans laquelle R est un radical alkyle du genre défini ci-
 25 dessus et x vaut en moyenne de 2 à 4. Des agents de réticulation appropriés du type silane comprennent le méthyltriméthoxysilane, le phényltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le méthyltriisopropoxysilane et le phényltriéthoxysilane. Bien entendu, on peut aussi
 30 utiliser dans les compositions de revêtement des mélanges des silanes. Le méthyltriméthoxysilane est l'agent de réticulation préféré car c'est le plus économique.

Des hydrolysats partiels des silanes, contenant encore une majorité de leurs radicaux alcoxy attachés au silicium, sont des agents de réticulation efficaces dans les compositions de revêtement. Il est entendu

que cette hydrolyse partielle conduit à une condensation formant des siloxanes qui contiennent de multiples radicaux alcoxy attachés au silicium. Les hydrolysats partiels peuvent aussi comprendre des silanes qui ont été
 5 hydrolysés dans une mesure minoritaire par exposition accidentelle à de l'humidité pendant leur conservation ou manipulation.

Des siloxanes ou mélanges de siloxanes répondant à la formule générale $(C_6H_5SiO_{3/2})_x [(CH_3)_2SiO]_{2x} (OR)_{x+2}$ dans laquelle R est un radical alkyle contenant
 10 1 à 3 atomes de carbone inclusivement et x vaut en moyenne de 2 à 4 sont des agents de réticulation efficaces dans les compositions de revêtement. On peut utiliser un seul siloxane de cette formule ou un mélange
 15 de siloxanes ayant une composition moyenne qui correspond à la formule. Le radical alkyle peut être un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

Les compositions de revêtement utilisées dans l'invention contiennent 0,5 à 2 équivalents chimiques
 20 d'agents de réticulation (2) par équivalent chimique de résine (1). On appelle équivalent chimique la quantité de résine qui fournit 1 mole de radicaux hydroxyle, tandis qu'un équivalent chimique d'agent de réticulation est la quantité qui fournit 1 mole de radicaux
 25 alcoxy. On détermine facilement les équivalents chimiques en divisant le poids moléculaire du radical approprié par la fraction en poids du radical dans la résine ou l'agent de réticulation. On harmonise la quantité molaire de radicaux hydroxyle de la résine et de radicaux
 30 alcoxy de l'agent de réticulation entre les limites ci-dessus de manière à obtenir un revêtement qui durcisse en prenant l'état désiré. Pour tirer le maximum de parti des radicaux hydroxyle de la résine (1) comme des radicaux alcoxy de l'agent de réticulation (2), on
 35 peut harmoniser plus étroitement la quantité molaire de sorte qu'il est préférable d'utiliser environ 1 équivalent chimique d'agent de réticulation (2) par équiva-

lent chimique de résine (1). Une composition ainsi harmonisée étroitement durcit aussi le plus rapidement.

Le constituant (3) de la composition de revêtement est un solvant volatil choisi parmi les aldéhydes et les cétones. L'aldéhyde ou la cétone joue le rôle de solvant des autres constituants mais il est nécessaire aussi pour amorcer la réaction de réticulation entre la résine et l'agent de réticulation. Bien qu'on ne puisse pas définir le mécanisme par lequel le solvant intervient dans la réaction de durcissement, on a trouvé qu'il est critique, pour obtenir un revêtement durci, d'utiliser comme solvant un aldéhyde ou une cétone. La quantité de ce solvant qu'on utilise n'est pas critique et toute quantité suffisant à dissoudre les autres constituants peut amorcer le durcissement. La quantité de solvant utilisée varie selon le mode d'application du revêtement et l'épaisseur de revêtement désirée.

Il est préférable d'utiliser seulement des aldéhydes ou des cétones comme solvants mais on peut utiliser d'autres solvants, conjointement avec l'aldéhyde ou la cétone, à condition qu'ils aient une volatilité égale ou supérieure à celle des cétones ou aldéhydes.

On peut utiliser comme solvant toute cétone ou tout aldéhyde et des exemples sont l'acétone, la méthyl-éthylcétone, la 2-pentanone, la 3-pentanone, la méthyl-isobutylcétone, la dibutylcétone, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le nonylaldéhyde et le furfuraldéhyde.

On peut aussi inclure dans les compositions de revêtement selon l'invention des pigments sans danger, mais on ne les utilise pas souvent car ordinairement la valeur décorative du revêtement de la surface intérieure du récipient n'a pas d'importance.

Pour obtenir la composition de revêtement utilisée dans l'invention, on mélange les trois constituants. L'ordre dans lequel on les mélange n'a aucune importance. Ainsi, on peut dissoudre la résine dans le

solvant et ensuite ajouter l'agent de réticulation ou bien prémélanger l'agent de réticulation au solvant et ajouter la résine. La composition est stable aux températures ordinaires, de sorte qu'il n'est pas nécessaire
5 de s'abstenir d'ajouter l'un des constituants jusqu'au moment où l'on est prêt à appliquer et à durcir la composition mais on peut le faire si on le désire. Le système commence à durcir lorsqu'on le chauffe au-dessus de 70°C environ. A mesure que l'on élève la température
10 au-dessus de 70°C, la vitesse de durcissement augmente.

On peut appliquer les compositions de revêtements liquides sur la surface du métal par tous les procédés classiques de l'industrie des revêtements, par exemple au rouleau, par arrosage, par pulvérisation
15 et par immersion. On applique le revêtement liquide en une quantité suffisante pour obtenir un revêtement sec ayant une épaisseur d'environ 2,5 à 25 μ m. Généralement, une épaisseur de revêtement sec d'environ 5 μ m est efficace et économique. Ordinairement, on applique
20 le revêtement en une seule couche mais on peut appliquer des couches supplémentaires si on le désire pour augmenter la protection.

Une fois le revêtement appliqué, on chauffe le métal pendant un temps suffisant pour durcir le revêtement
25 On peut effectuer le chauffage par tous les moyens classiques utilisés dans l'industrie du revêtement. Initialement, il se produit une perte notable du solvant volatil, puis le revêtement durci et devient non collant. On peut conduire le durcissement du revêtement
30 dans des conditions variables de température et de temps qui assurent un durcissement équivalent à celui d'un chauffage d'environ 15 à 60 minutes à 150°C. Bien entendu, le programme optimal de durcissement peut varier dans une certaine mesure selon la composition
35 de revêtement utilisée et il est donc recommandé de vérifier la vitesse de durcissement de quelques échantillons pour déterminer le programme optimal pour la

composition de revêtement particulière utilisée.

Une fois que le revêtement a durci, on transforme le métal revêtu en récipient revêtu intérieurement. La fabrication peut s'effectuer par tous moyens
5 classiques utilisés dans l'industrie du revêtement.

En utilisant les compositions de revêtement à base de siloxane dans le procédé de l'invention, on apporte une amélioration désirable à la fabrication de récipients métalliques revêtus intérieurement, particulièrement de ceux que l'on utilise pour le conditionnement de produits alimentaires à emballage humide
10 qui sont traités thermiquement dans le récipient et de boissons alcooliques aqueuses que l'on pasteurise dans le récipient et qu'on y conserve pendant une période prolongée. L'un des avantages réside dans la flexibilité
15 améliorée et la résistance supérieure à la fissuration du revêtement durci, obtenu sans addition de plastifiants. Ces plastifiants risquent toujours de migrer du revêtement dans le contenu du récipient.

20 Les exemples non limitatifs suivants sont présentés pour illustrer l'invention.

EXEMPLE 1

Pour préparer des solutions de revêtement, on dissout une résine de siloxane solide et du méthyl-
25 triméthoxysilane dans de la méthyl-éthylcétone, en différentes proportions indiquées au Tableau 1. La résine de siloxane contient 60 moles % d'unités monophénylsiloxane et 40 moles % d'unités monométhylsiloxane et elle a une teneur en radicaux hydroxyle de 9,67% en
30 poids. On plonge des panneaux d'aluminium (1,9 cm de largeur) dans les solutions de revêtement et on les laisse sécher à l'air. On place les panneaux dans un four à 150°C pour les durcir. On retire des panneaux à des intervalles de 5 minutes pour déterminer le
35 temps minimal de durcissement nécessaire pour obtenir des revêtements appropriés. Les revêtements obtenus ont une épaisseur d'environ 2,5 à 5 μ m. On évalue par

les essais ci-après dans quelle mesure le métal revêtu est propre à servir dans des récipients pour aliments et boissons. Dans le premier essai, on détermine l'intégrité du revêtement après avoir courbé les panneaux métalliques revêtus pour simuler les opérations de formage de récipients. On courbe des panneaux d'aluminium revêtus à des angles de 90° et 135° sur un mandrin de 0,95 cm et on les met dans une solution corrosive de HCl aqueux et de CuSO_4 pendant 10 minutes. L'essai est réussi lorsque les revêtements ne présentent aucune trace de fissures du revêtement, révélées par un dépôt de cuivre. Dans le deuxième essai, on évalue encore l'intégrité du revêtement après avoir exposé les panneaux revêtus à une boisson, plus précisément de la bière, à une température de 65,6°C. On courbe les panneaux revêtus comme dans le premier essai, puis on les enferme dans un pot de bière et on les chauffe pendant 30 minutes pour simuler le processus de pasteurisation. On vérifie alors les panneaux pour détecter les fissures du revêtement, avec la solution corrosive comme dans le premier essai et à nouveau, l'essai est réussi seulement lorsqu'on ne trouve aucune indication de fissures. Dans le troisième essai, on détermine l'adhérence du revêtement au panneau après exposition à de la bière. On pratique des entailles croisées à travers le revêtement d'un panneau et on chauffe le panneau dans de la bière comme dans le deuxième essai. On applique alors un ruban adhésif sur les entailles croisées. L'essai est réussi si le revêtement reste complètement sur le panneau lorsqu'on décolle le ruban. Le Tableau 1 indique, pour plusieurs revêtements, le temps minimal de durcissement nécessaire pour obtenir des revêtements qui réussissent tous les essais ci-dessus. On n'observe pas non plus, dans les panneaux revêtus durcis, de trace de voile blanc dû à l'attaque par la bière.

EXEMPLE 2

On prépare une solution de revêtement comme

dans l'exemple 1 si ce n'est que l'on remplace la méthyl-éthylcétone par de la méthyl-isobutylcétone comme solvant. On obtient des résultats équivalents lorsqu'on revêt des panneaux d'aluminium de cette composition et
5 qu'on les essaie comme dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Cet exemple montre l'effet obtenu lorsqu'on fait varier la composition de la résine de siloxane contenue dans la composition de revêtement.

10 Pour préparer une série de compositions de revêtement, on dissout une résine solide de siloxane et environ 1 équivalent chimique de méthyltriméthoxysilane dans de la méthyl-éthylcétone. Chaque composition contient 80% en poids de la cétone. On revêt de ces
15 compositions des panneaux d'aluminium comme dans l'exemple 1. On cuit les panneaux à 150°C ou à 200°C pendant des temps variables et on vérifie, par les essais décrits à l'exemple 1, s'ils sont propres à servir dans des récipients métalliques. Les résultats sont indiqués
20 au Tableau 2. Lorsqu'aucun des temps de cuisson ne donne un revêtement réussissant tous les essais, on considère que le revêtement ne convient pas pour des récipients métalliques.

EXEMPLE 4

25 Cet exemple montre l'utilisation du phényltriméthoxysilane comme agent de réticulation dans une composition de revêtement.

Pour préparer la composition de revêtement, on dissout 60,8 g de résine de siloxane solide et 19,2 g
30 de phényltriméthoxysilane dans 320 g de méthyl-éthylcétone. La résine de siloxane contient 60 moles % d'unités monophénylsiloxane et 40 moles % d'unités monométhylsiloxane et elle a une teneur en radicaux hydroxyle de 8,0% en poids. Cette composition correspond
35 à 1,02 équivalent chimique d'agent de réticulation par équivalent chimique de résine de siloxane. Des panneaux d'aluminium revêtus de cette composition et

cuits à 200°C pendant 1 heure réussissent tous les essais décrits à l'exemple 1.

EXEMPLE 5

Cet exemple montre l'utilisation d'un agent
5 de réticulation de formule $(C_6H_5SiO_{3/2})_x \left[(CH_3)_2SiO \right]_{2x} (OCH_3)_{x+2}$.

Pour préparer la composition de revêtement,
on dissout 44 g de la résine de siloxane solide de
l'exemple 4 et 36 g d'agent de réticulation de la for-
10 mule ci-dessus, dans laquelle x vaut en moyenne environ
2,1, dans 320 g de méthyléthylcétone. On prépare l'agent
de réticulation en équilibrant avec catalyseur acide
un hydrolysat de phényltriméthoxysilane et de diméthyl-
dichlorosilane et il contient 18% en poids de radical
15 méthoxy. Cette composition correspond à 1,0 équivalent
chimique d'agent de réticulation par équivalent chimique
de résine de siloxane. Des panneaux d'aluminium revêtus
de cette composition et cuits à 200°C pendant 1 heure
réussissent tous les essais décrits à l'exemple 1.

TABIEAU 1

Composition de revêtement						
Résine		Equivalents chimiques d'agent de réticulation par équivalent chimique de résine		Méthyl- éthyl- cétone	Temps minimal de durcissement	Résultats d'essai
52,74 g	10,88 g	0,8	254,48 g	20	réussis	
26,37 g	12,14 g	1,79	154,04 g	45	réussis	
52,74 g	3,88 g	0,285	226,48 g	30	réussis	

TABIEAU 2
Composition de la résine de siloxane ,
moles %

$\text{PhSiO}_3/2$	$\text{MeSiO}_3/2$	Ph_2SiO	PhMeSiO	Groupe OH, % en poids	Equivalents chimiques d'agent de réticulation par équiva- lent chimique de résine	Température et temps de durcis- sement	Résultats d'essais
40	45	10	5	6,1	1,00	200°C 45 à 60 mn	réussis ¹
60	40	0	0	8,0	1,03	200°C 60 mn	"
80	20	0	0	8,38	1,00	150°C 60 mn	"
94,5 ³	4,5	0	0	8,75	0,86	--	non réussis ²

¹ Indique que tous les essais de l'exemple 1 sont réussis.

² Indique qu'un ou plusieurs essais de l'exemple 1 ne sont pas réussis.

³ Présenté à titre de comparaison seulement.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de récipients métalliques revêtus intérieurement, qui comprend les étapes suivantes: (A) appliquer à une surface de tôle métallique
- 5 une composition de revêtement, (B) chauffer le métal revêtu pendant un temps suffisant pour durcir le revêtement et (C) donner ensuite au métal revêtu la forme d'un récipient revêtu intérieurement, caractérisé en ce que la composition de revêtement comprend essentiellement:
- 10 (1) une résine d'organosiloxane soluble dans les solvants, contenant 10 à 50 moles % d'unités monométhylsiloxane, 90 à 30 moles % d'unités monophénylsiloxane et 0 à 20 moles % d'unités diorganosiloxanes choisies parmi les unités diméthylsiloxane, phénylméthylsiloxane et
- 15 diphénylsiloxane, la résine contenant 4 à 10% en poids de groupes hydroxyle attachés au silicium, (2) un agent de réticulation organosilicique choisi parmi les silanes répondant aux formules $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OR})_3$ dans lesquelles R est un radical alkyle de 1 à 3 atomes
- 20 de carbone inclusivement, les hydrolysats partiels des silanes et les siloxanes répondant à la formule générale $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_x \text{---} (\text{CH}_3)_2\text{SiO} \text{---} 2x (\text{OR})_{x+2}$ dans laquelle R est un radical alkyle du genre défini ci-dessus et x vaut en moyenne de 2 à 4, et (3) un solvant
- 25 volatil choisi parmi les aldéhydes et les cétones, la composition de revêtement contenant 0,25 à 2 équivalents chimiques d'agent de réticulation (2) par équivalent chimique de résine (1).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine d'organosiloxane (1) contient
- 30 20 à 40 moles % d'unités monométhylsiloxane et 80 à 60 moles % d'unités monophénylsiloxane.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant (3) est la méthyl-éthylcétone.

- 35 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de revêtement contient environ 1 équivalent chimique d'agent de réticulation (2)

par équivalent chimique de résine (1).

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réticulation (2) est le méthyltriméthoxysilane.

5 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est le phényltriméthoxysilane.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de réticulation (2) est un
10 siloxane répondant à la formule générale

$$(C_6H_5SiO_{3/2})_x [(CH_3)_2SiO]_{2x} (OCH_3)_{x+2}$$
dans laquelle x vaut en moyenne de 2 à 4.

8. récipient métallique fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

15 9. Récipient métallique pour boissons comestibles et potables dont la surface intérieure est revêtue d'un revêtement durci, caractérisé en ce que le revêtement durci est obtenu à partir d'une composition de revêtement constituée des ingrédients (1), (2) et (3)
20 définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.