

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 11585

⑤4 Boîte soudée en fer blanc à joint revêtu.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. ³). B 65 D 8/22, 1/12; F 16 J 15/02 // C 23 F 7/00.

⑫2 Date de dépôt..... 12 juin 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 12 juin 1980, n° 78347/80.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 18-12-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : Toyo Seikan Kaisha, Ltd., résidant au Japon.

⑦2 Invention de : Yoichi Kitamura, Seishichi Kobayashi et Hiroshi Ueno.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Robert Bloch, conseil en brevets d'invention,
39, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention porte sur une boîte soudée en fer blanc à joint revêtu qui se distingue par le fait que le revêtement du joint, en résine, a une excellente adhérence et un effet anticorrosion durable même après une opération telle que bordage, moulurage ou agrafage.

Le fer blanc est excellent en matière de résistance à la corrosion, d'adhérence du revêtement et d'aptitude au façonnage et est utilisé depuis très longtemps comme matière première de boîtes. Ordinairement, pour fabriquer des boîtes en fer blanc, on met un flan en forme de cylindre et unit les deux bords latéraux du cylindre par brasage pour former un joint à recouvrement, un joint agrafé ou une combinaison des deux. Or, dans ce procédé, le joint demande une surface importante, ce qui est désavantageux au point de vue de l'économie de matière. En outre, dans le cas des boîtes pour produits alimentaires, le brasage a des effets néfastes. Il était donc souhaitable de disposer d'un procédé de fabrication de boîtes qui n'utilise pas de métal d'apport.

Dans certains domaines, on utilise, au lieu de boîtes brasées, des boîtes sans joint fabriquées par étirage. Cependant, la pression déforme énormément la paroi latérale de ces boîtes, de sorte qu'on ne peut pas les utiliser commodément comme boîtes sous vide, c'est-à-dire comme boîtes dont le contenu est stérilisé en vase clos. Au lieu de la boîte brasée, on peut aussi utiliser une boîte soudée fabriquée par soudage par recouvrement des deux bords latéraux d'un flan. La surface du joint de cette boîte est beaucoup plus petite et ce procédé d'assemblage par recouvrement a l'avantage de ne pas nécessiter de métal d'apport. Cependant, les boîtes en fer blanc à joint soudé connues ont encore un joint insuffisant en matière d'aspect, de résistance à la corrosion et d'adhérence du revêtement.

Pour fabriquer des boîtes à joint soudé, on met un flan en forme de cylindre et soude par résistance les

bords superposés du cylindre en les faisant passer entre deux molettes électrodes, éventuellement avec intercalation d'un fil électrode. Cependant, quand le flan est en fer blanc, l'étain qui le recouvre fond lors du soudage et va sur l'électrode ou se disperse en fumée, de sorte que l'effet protecteur de la couche d'étain disparaît et que de l'oxyde de fer noir ou bleu se forme facilement à la surface. La pellicule d'oxyde de fer formée a une épaisseur de 700 à 3000 Å.

- 10 Cet oxyde de fer est fragile et poreux. Par conséquent, si l'on applique dessus un revêtement de résine, celui-ci adhère mal, de sorte que le fer peut se dissoudre dans le contenu de la boîte ou le joint peut se corroder. Ces défauts des boîtes soudées, mauvaise adhérence du
- 15 revêtement au joint et mauvaise résistance du joint à la corrosion, s'aggravent quand les joints sont soumis aux opérations nécessaires à la fabrication des boîtes telles que bordage, moulurage et agrafage ou que les boîtes sont soumises à un traitement hydrothermique sévère tel que
- 20 stérilisation.

- Or, on a trouvé que si, dans la fabrication de boîtes soudées en fer blanc, on enrayait la formation d'une couche d'oxyde de fer sur les faces intérieure et extérieure du joint et ajustait entre 50 et 400 Å
- 25 l'épaisseur d'une couche d'oxyde de fer et/ou d'étain constituant la couche extérieure, formait entre cette couche d'oxyde et l'acier de base une couche d'alliage fer-étain d'épaisseur correspondant à 5 à 100% de l'épaisseur de la couche totale d'étain d'un flan en fer
- 30 blanc, et appliquait sur ces couches une résine ou une composition résineuse contenant un groupe polaire choisi parmi les groupes carbonyle, hydroxy, éther et époxy à une concentration de 10 à 2000 millimoles par 100 g de résine, on obtenait un joint soudé revêtu qui se distin-
- 35 guait par une excellente résistance à la corrosion et une excellente adhérence du revêtement, et les opérations de façonnage précitées et la stérilisation en vase clos n'altéraient pratiquement pas ces excellentes caractéristiques.

Plus précisément, l'invention fournit une boîte en fer blanc à joint latéral soudé qui est caractérisée par le fait que le joint latéral présente sur sa face intérieure et sa face extérieure une couche extérieure constituée d'un oxyde, d'épaisseur comprise entre 50 et 400 Å, et une couche intermédiaire constituée essentiellement d'un alliage fer-étain, d'épaisseur correspondant à 5 à 100% de l'épaisseur de la couche totale d'étain, et qu'une résine ou une composition résineuse contenant un groupe polaire choisi parmi les groupes carbonyle, hydroxy, éther et époxy à une concentration de 10 à 2000 millimoles par 100 g de résine est appliquée sur au moins une des faces du joint latéral.

La fig.1 est une coupe de la boîte soudée de l'invention.

La fig.2 est une coupe à plus grande échelle des faces intérieure et extérieure d'un exemple de joint latéral de la boîte soudée de l'invention.

Les fig. 3 et 4 sont des courbes qui montrent les résultats de l'analyse atomique superficielle du joint soudé par spectroscopie électronique et les relations entre la durée d'attaque et la concentration atomique qui ont été obtenus dans l'exemple 2 et l'exemple comparatif 2.

Comme le montre la fig.1, qui représente une réalisation de la boîte soudée de l'invention, un flan 1 en fer blanc est mis en forme de cylindre et ses deux bords latéraux 2 sont superposés puis soudés par les moyens décrits plus loin pour la réalisation d'un joint latéral 3. Une couche 4 d'une résine ou d'une composition résineuse précisée plus loin est appliquée sur au moins une face de ce joint 3. Comme le montre la fig.2, qui représente à plus grande échelle un exemple de faces intérieure et extérieure du joint latéral 3, la boîte soudée de l'invention comprend une tôle d'acier de base 5, une couche intermédiaire d'alliage fer-étain 6, formée sur cette tôle 5 et une couche d'oxyde 7 formée sur cette couche intermédiaire 6. La boîte soudée de l'invention est caractérisée par le fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde 7 est limitée à 50 à 400 Å et que l'épaisseur

de la couche d'alliage fer-étain 6 correspond à 5 à 100%, en particulier à 15 à 70%, de l'épaisseur de la couche totale d'étain.

Sur un fer blanc ordinaire destiné à la fabrication
5 de boîtes, l'épaisseur de la couche totale d'étain est de 0,15 à 1,52 microns, et il y a nécessairement une couche d'alliage fer-étain entre l'acier de base et la couche d'étain. L'épaisseur de cette couche d'alliage fer-étain est relativement faible et correspond à 5 à 30% de
10 l'épaisseur de la couche totale d'étain, bien qu'elle varie un peu suivant le procédé de fabrication du fer blanc. Sur les boîtes soudées classiques, la couche d'étain, pour les raisons mentionnées plus haut, est en grande partie enlevée de la surface de la partie soudée et remplacée
15 par une couche d'oxyde de fer de 700 à 3000 Å.

Sur la boîte soudée de l'invention, au contraire, l'épaisseur de la couche d'alliage fer-étain est portée à 5 à 100% de l'épaisseur de la couche totale d'étain, tandis qu'une certaine couche d'étain est conservée, et l'épais-
20 seur de la couche d'oxyde est limitée à la faible valeur précitée, à savoir à 50 à 400 Å. Sur la boîte soudée de l'invention, grâce à la beaucoup plus grande épaisseur de la couche dense d'alliage fer-étain, la résistance à la corrosion de la partie soudée, l'aptitude de sa surface
25 au façonnage et l'adhérence du revêtement de résine sont nettement meilleures. En outre, comme la couche d'oxyde formée sur cette couche d'alliage est très mince et par conséquent n'a pas d'influence néfaste sur l'aptitude au façonnage, l'adhérence du revêtement est bien meilleure,
30 de sorte qu'elle reste excellente, et avec elle la résistance à la corrosion, après les opérations de façonnage ou la stérilisation en vase clos.

Comme indiqué dans les exemples donnés plus loin, l'épaisseur de la couche d'alliage fer-étain peut être
35 déterminée par fluorescence X. Elle peut aussi être déterminée au moyen d'un microscope électronique à balayage ou d'un microanalyseur à rayons X.

Dans la présente invention, la composition de la couche d'alliage fer-étain 6 n'est pas spécialement critique. Cependant, dans beaucoup de cas, le rapport atomique Fe/Sn est compris entre 1/1 et 1/2. La couche d'oxyde 7
5 est constituée essentiellement d'une couche continue d'oxyde de fer 8, et une couche d'oxyde d'étain 9 ou une couche d'étain 10 peut être présente sous forme d'ilôts ou de couches continues dans la couche d'oxyde 7.

Si l'épaisseur de la couche d'alliage fer-étain est
10 trop faible et en dehors de l'intervalle précité, la résistance à la corrosion du joint et l'adhérence et l'aptitude au façonnage du revêtement ne sont pas satisfaisantes. Si l'épaisseur de la couche d'oxyde est trop forte et en dehors de l'intervalle précité, les caractéris-
15 tiques précédentes sont altérées et l'aspect et l'adhérence du revêtement sont moins bons.

La largeur du joint latéral de la boîte soudée de l'invention peut être relativement faible et est ordinairement de 0,2 à 1,2 mm. Elle varie un peu suivant le
20 diamètre de la boîte. L'invention, c'est là un de ses avantages, réduit donc la quantité de matière première utilisée. Comme fer blanc, on peut utiliser du fer blanc au trempé ou du fer blanc électrolytique. Le dépôt d'étain du fer blanc est de préférence de 0,56 à 11,2 g/m²
25 et l'épaisseur du fer blanc de préférence de 0,15 à 0,50 mm.

Dans la fabrication d'une boîte en fer blanc à joint soudé de l'invention, il convient d'observer certaines exigences. Pour souder par résistance le joint latéral, on met un flan en forme de cylindre et fait
30 passer les bords superposés du cylindre entre deux molettes électrodes, éventuellement avec intercalation d'un fil électrode. Il importe de faire ce soudage en atmosphère inerte, par exemple en atmosphère d'azote, d'argon, de néon, d'hélium ou d'hydrogène, et de conserver cette
35 atmosphère jusqu'à ce que la température superficielle de la partie soudée soit descendue à 550°C. L'emploi d'une atmosphère inerte, c'est-à-dire non oxydante, comme atmosphère de soudage ainsi que comme atmosphère de

refroidissement progressif a pour effets de réduire l'épaisseur de la couche d'oxyde et d'augmenter celle de la couche d'alliage.

Pour le soudage par résistance, on peut utiliser
5 une source de courant alternatif, de courant continu et de courant redressé. On utilise les tensions et les courants ordinairement utilisés pour la fabrication de boîtes soudées.

Pour réaliser un joint soudé conforme à l'invention,
10 il importe que la vitesse de refroidissement de la surface extérieure du joint soudé, de la température de soudage (ordinairement d'environ 750 à environ 1450° C) à 550° C soit de 100 à 900° C/s. Cette vitesse de refroidissement influe sur l'épaisseur de la couche d'alliage fer-étain
15 et sur celle de la couche d'oxyde. Plus précisément, si elle est supérieure à 900° C/s, l'épaisseur de la couche d'alliage pourrait être inférieure à la limite inférieure fixée par l'invention, et si elle est inférieure à 100° C/s,
20 l'épaisseur de la couche d'oxyde pourrait être supérieure à la limite supérieure fixée par l'invention. En ajustant la vitesse de refroidissement dans l'intervalle précité, il est possible d'obtenir une bonne combinaison d'épaisseurs donnant les meilleures caractéristiques à la couche d'oxyde et la couche d'alliage fer-étain.

25 Une autre caractéristique importante de l'invention est qu'une couche de résine ou de composition résineuse contenant un groupe polaire choisi parmi les groupes carbonyle ($>C=O$), hydroxy, éther et époxy à une concentration de 10 à 2000 millimoles, en particulier de 20
30 à 1600 millimoles, par 100 g de polymère est appliquée sur le joint soudé ayant la structure mentionnée plus haut.

Plus précisément, une résine ou composition résineuse contenant le groupe polaire précité à la concentration précitée adhère très fortement au fer blanc par l'inter-
35 médiaire de la couche d'oxyde et de la couche d'alliage fer-étain précitées et fournit un joint revêtu excellent en matière de résistance à la corrosion, d'aptitude au façonnage et d'adhérence. Si la concentration en groupe

polaire est au-dessous de l'intervalle précité, l'adhérence, surtout après stérilisation en vase clos, est souvent réduite, et si cette concentration est au-dessus de l'intervalle précité, la résistance à la corrosion est

5 insuffisante.

Le groupe carbonyle (>C=O) présent comme groupe polaire dans le revêtement de résine de l'invention peut être l'un quelconque des groupes carbonyle dérivés des acides carboxyliques, carboxylates, carboxamides,

10 carbonates et liaisons urée ou uréthane. Les groupes polaires précités peuvent, dans la chaîne des résines, être des groupes pendants ou des groupes terminaux.

Comme résines, on peut mentionner les polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables et les

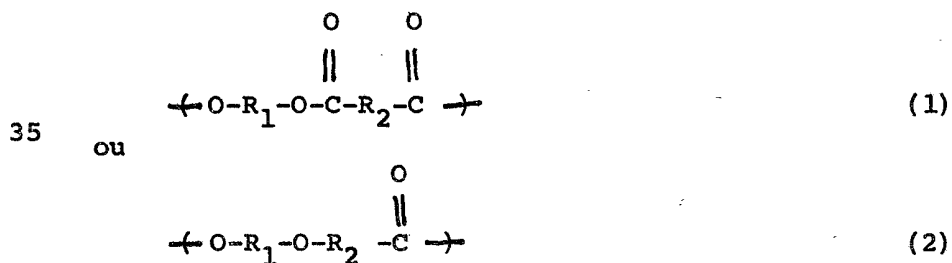
15 combinaisons des deux. Par exemple, on peut obtenir des polymères thermoplastiques en incorporant un monomère ayant un des groupes polaires précités à la chaîne principale du polymère par polymérisation ou copolymérisation ou en unissant ce monomère à un polymère thermoplastique

20 par greffage ou par traitement terminal. En outre, dans le cas d'un polymère du type hydrocarbure tel que résine oléfinique, on peut obtenir une résine thermoplastique contenant le groupe polaire précité à la concentration précitée en soumettant cette résine à un traitement

25 oxydant. Il est préférable que le point de ramolissement du polymère thermoplastique, déterminé par la méthode bille et anneau, soit compris entre 50 et 300° C.

Des exemples non limitatifs de polymères thermoplastiques appropriés sont donnés ci-dessous.

30 (a) Polyesters contenant des groupements périodiques de formule générale

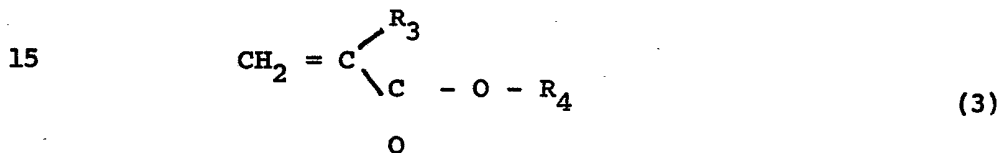


dans laquelle R_1 est un groupe alkylène à 2 à 6 atomes de carbone et R_2 un groupe alkylène ou arylène à 2 à 24 atomes de carbone.

On peut mentionner par exemple le polyadipate

5 d'éthylène, le polysébaçate d'éthylène, le polytéréphtalate d'éthylène, le polyisophtalate de tétraméthylène, le polytéréphtalate-isophtalate d'éthylène, le polytéréphtalate de tétraméthylène, le polytéréphtalate de polyéthylène-tétraméthylène et le polyhydroxybenzoate
10 d'éthylène.

(b) Homopolymères ou copolymères des monomères de formule générale



dans laquelle R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur et R_4 un groupe amino,
20 un groupe hydroxy ou un groupe alcoxy, hydroxy-alkylène-oxy ou aminoalkylène-oxy à 1 à 12 atomes de carbone,

copolymères des monomères de formule (3) avec les oléfines ou d'autres monomères vinyliques, et polyoléfines modi-
25 fiées à l'acryle.

On peut mentionner par exemple les polyacrylates, polyméthacrylates, copolymères éthylène-acrylate, copolymères acrylate-acide acrylique, copolymères éthylène-acrylate-acide acrylique, copolymères éthylène-acide acrylique, copolymères styrène-méthacrylate-acide acrylique,
30 copolymères acrylate-chlorure de vinyle, le polyéthylène greffé à l'acrylate, les copolymères méthacrylate-chlorure de vinyle, copolymères styrène-méthacrylate-butadiène, copolymères méthacrylate-acrylonitrile, copolymères
35 γ -hydroxyméthacrylate de propyle-chlorure de vinyle et copolymères acrylamide-chlorure de vinylidène-chlorure de vinyle.

(c) Copolymères des esters vinyliques de formule générale



5 dans laquelle R_5 est un atome d'hydrogène, un
groupe alkyle ou un groupe phényle,
avec les oléfines ou d'autres monomères vinyliques, et
produits partiellement saponifiés de ceux-ci.

10 On peut mentionner par exemple les copolymères
éthylène-acétate de vinyle partiellement saponifiés,
le polychlorure de vinyle partiellement saponifié et
partiellement acétalisé, les copolymères éthylène-
propionate de vinyle, copolymères éthylène-acétate de
vinyle, copolymères acrylate-acétate de vinyle et
15 copolymères chlorure de vinyle acétate de vinyle.

(d) Ionomères (copolymères d'oléfines réticulés par des
ions), c'est-à-dire résines obtenues par neutralisa-
tion de copolymères d'oléfines avec des acides
carboxyliques insaturés, éventuellement avec d'autres
20 monomères vinyliques, par un métal alcalin, un métal
alcalinoterreux ou une base organique.

On peut mentionner par exemple le "Surlyns"
fabriqué et vendu par Du Pont, Etats-unis.

(e) Copolymères de l'anhydride maléique avec d'autres
25 monomères vinyliques et polyoléfines modifiées à
l'anhydride maléique.

30 On peut mentionner par exemple les copolymères
anhydride maléique-styrène, le polypropylène modifié
à l'anhydride maléique et le polyéthylène modifié à
l'anhydride maléique.

(f) Polycarbonates contenant des groupements périodiques de
formule générale



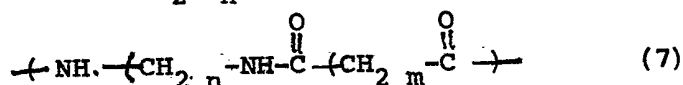
35 dans laquelle R_6 est un groupe hydrocarbure à 8 à 15
atomes de carbone.

On peut mentionner par exemple le polybiscarbonate de p-xyléneglycol, le polycarbonate de dioxydiphénylméthane, le polycarbonate de dioxydiphényléthane, le polycarbonate de 2,2-dioxydiphénylpropane et le polycarbonate de 1,1-dioxydiphényléthane.

- (g) Polyamides contenant des groupements périodiques de formule générale



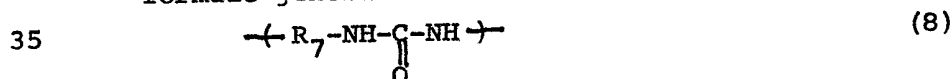
10 ou



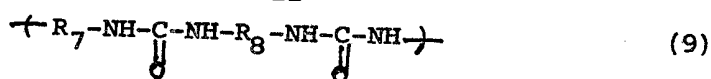
dans laquelle n est un nombre de 3 à 13 et m un nombre de 4 à 11.

On peut mentionner par exemple l'acide poly- ω -amino-caproïque, l'acide poly- ω -aminoheptanoïque, l'acide poly- ω -aminocaprylique, l'acide poly- ω -aminopélargonique, l'acide poly- ω -aminodécanoïque, l'acide poly- ω -aminoundécanoïque, l'acide poly- ω -aminotridécanoïque, le polyadipamide d'hexaméthylène, le polysébaçamide d'hexaméthylène, le polydodécamide d'hexaméthylène, le polytridécamide d'hexaméthylène, le polyadipamide de décaméthylène, le polysébaçamide de décaméthylène, le polydodécamide de décaméthylène, le polytridécamide de décaméthylène, le polyadipamide de dodécaméthylène, le polysébaçamide de dodécaméthylène, le polydodécamide de dodécaméthylène, le polytridécamide de dodécaméthylène, le polyadipamide de tridécaméthylène, le polysébaçamide de tridécaméthylène, le polydodécamide de tridécaméthylène, le polytridécamide de tridécaméthylène, le polyazélamide d'hexaméthylène, le polyazélamide de dodécaméthylène et le polyazélamide de tridécaméthylène.

- (h) Polyurées contenant des groupements périodiques de formule générale



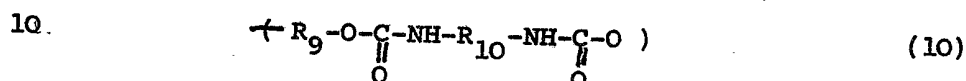
ou



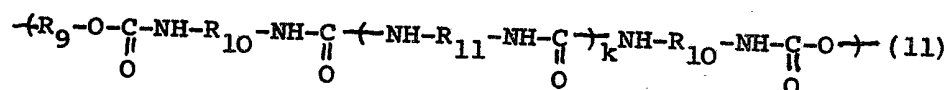
dans laquelle R_7 et R_8 sont un groupe alkylène à 1 à 13 atomes de carbone.

5 On peut mentionner par exemple la polyhexaméthylène-urée, la polyheptaméthylène-urée, la polyundécaméthylène-urée et la polynonaméthylène-urée.

(i) Polyuréthanes et polyurée-uréthanes de formule générale



ou

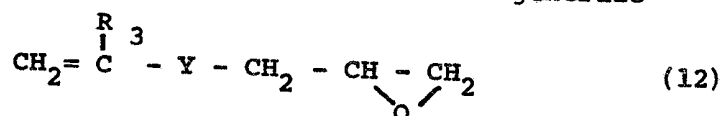


15 dans laquelle R_9 est un groupe alkylène à 3 à 24 atomes de carbone ou un résidu polyéther ou polyester à 3 à 24 atomes de carbone, R_{10} un groupe alkylène ou arylène à 3 à 24 atomes de carbone, R_{11} un groupe alkylène ou arylène à 1 à 13 atomes de carbone et k le nombre 0 ou le nombre 1.

20 On peut mentionner par exemple la polytétraméthylène-hexaméthylène-urée, la polyhexaméthylène-tétraméthylène-urée et les polyurée-uréthanes formés par allongement de chaîne de polyesters ou polyéthers à terminaison isocyanate par une diamine ou de l'eau.

25 (j) Particules de résine obtenues par oxydation de particules de polyéthylène, de polypropylène ou d'un copolymère éthylène-propylène cristallin par l'oxygène, l'ozone ou un autre oxydant.

30 (k) Copolymères d'un monomère de formule générale



35 dans laquelle R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur et Y un groupe $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ou $-\text{COO}-$, avec une oléfine ou un autre monomère vinylique, et polyoléfines modifiées par le monomère ci-dessus.

On peut mentionner par exemple les copolymères méthacrylate de glycidyle-chlorure de vinyle-acétate de vinyle, les copolymères éther de vinylglycidyle-chlorure de vinyle et le polypropylène modifié à
5 l'acrylate de glycidyle.

Comme résines thermodurcissables contenant le groupe polaire précité, on peut mentionner par exemple les résines de phénol-formaldéhyde, de furanne-formaldéhyde, de xylène-formaldéhyde, de cétone-formaldéhyde,
10 d'urée-formaldéhyde, de mélamine-formaldéhyde, les résines alkydes, les résines de polyesters non saturés, les résines d'époxydes, les résines de bismaléimide, les résines de cyanurate de triallyle, les résines acryliques thermodurcissables, les résines silicones et les oléo-
15 résines.

La concentration en groupe polaire de la résine utilisée comme revêtement dans l'invention est très étroitement liée à l'adhérence au joint, l'effet de barrière pour les agents corrosifs et l'aptitude au
20 façonnage. Par exemple, un polyamide ou un polyester adhère très bien au joint et a un relativement bon effet de barrière pour les agents corrosifs du fait que sa chaîne contient des groupements périodiques, amine ou ester. Il a, en outre, une excellente aptitude au
25 façonnage du fait qu'il est thermoplastique. Une résine de chlorure de vinyle ou d'acrylonitrile a un bon effet de barrière mais adhère mal au joint soudé du fait qu'elle a un atome de chlore ou une chaîne latérale à groupe nitrile dans les groupements périodiques de sa chaîne.
30 Cependant, en incorporant à cette résine un monomère contenant un groupe polaire tel que groupe carbonyle, hydroxy, éther ou époxy, on améliore son adhérence au joint soudé et en même temps améliore beaucoup son aptitude au façonnage. Une résine de polyoléfine adhère
35 également mal au joint soudé mais a une excellente résistance à l'humidité et une excellente aptitude au façonnage, et l'on peut aussi améliorer son adhérence en y incorporant un monomère contenant le groupe polaire précité.

Du point de vue de l'effet de barrière pour les agents corrosifs, il est préférable d'appliquer comme résine sur le joint soudé une résine thermoplastique ou une résine thermodurcissable, spécialement une résine
5 thermodurcissable, ayant une masse volumique d'au moins $1,0 \text{ g/cm}^3$, en particulier de 1,1 à $1,35 \text{ g/cm}^3$.

Une résine protectrice permettant très bien d'atteindre les buts de l'invention est une composition constituée d'une résine d'époxyde et d'une autre résine.

10 Comme résine d'époxyde, on utilise un composé d'époxyde contenant au moins un cycle oxiranne dans sa molécule, en particulier un bisépoxyde, et il est préférable que l'équivalent époxyde de cette résine soit de 450 à 5500 et en particulier de 1000 à 5000.

15 On préfère particulièrement comme résine d'époxyde une résine aromatique dérivée d'un bisphénol et d'une épihalohydrine.

Comme autre résine (durcisseur), on peut utiliser des résines ayant sur leur chaîne un groupe
20 fonctionnel capable de réagir avec une résine d'époxyde tel que groupe hydroxy, carboxy, anhydride, amino ou amido et ayant de préférence un pouvoir filmogène. Ces résines peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Des exemples préférés et non limitatifs de résines
25 durcisseuses appropriées sont donnés ci-dessous.

- (a) Résines contenant le groupe hydroxy telles que résines de phénol-aldéhyde du type résol, résines de xylène-aldéhyde, résines d'urée-aldéhyde, résines de mélamine-aldéhyde, copolymères chlorure de vinyle-
30 acétate de vinyle partiellement ou totalement saponifiés et résines acryliques du type hydroxy-alkyl-ester.
- (b) Résines contenant un acide ou un anhydride telles que copolymères chlorure de vinyle-anhydride maléique,
35 copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle-anhydride maléique et résines acryliques contenant un acide carboxylique.

(c) Résines contenant le groupe amino ou le groupe amido telles que résines de polyamides modifiées par un acide dimère et résines acryliques du type aminoalkyl ester.

5 Pour atteindre les buts de l'invention, on utilise de préférence, comme résine durcisseuse, une résine contenant le groupe hydroxy ou une résine contenant un acide ou un anhydride.

10 Il est préférable que la résine d'époxyde et la résine durcisseuse soient dans un rapport pondéral de 95/5 à 1/99, en particulier de 90/10 à 5/95. Si la résine d'époxyde est en plus faible proportion, l'adhérence au joint soudé est souvent réduite, et si elle est en plus forte proportion, la résistance à la corrosion
15 est souvent réduite.

Dès lors que la résine thermodurcissable utilisée dans l'invention contient le groupe polaire précité à la concentration précitée, on obtient des résultats satisfaisants en matière d'adhérence au joint
20 et d'effet de barrière. Cependant, du point de vue de l'aptitude au façonnage, il est préférable que la résine thermodurcissable ait une élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone de 1×10^4 à 1×10^8 dynes/cm², en particulier de 5×10^4 à 5×10^7 dynes/cm².
25 On détermine l'élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone par la méthode suivante.

On coupe dans la zone du joint du corps d'une boîte un morceau de 5 cm x 5 cm et dissout l'acier de base dans une solution d'acide nitrique à 5% pour
30 récupérer le revêtement du joint sous forme de pellicule. On fait séjourner cette pellicule pendant 24 heures dans une phase gazeuse saturée de méthyléthylcétone à 30° C pour la faire gonfler jusqu'à un état d'équilibre et, dans cet état, mesure son épaisseur et détermine l'aire
35 (S) de sa section. Sur un appareil d'essais de traction, on soumet la pellicule à une traction à la vitesse de 10 mm/mn dans une phase gazeuse saturée de méthyléthylcétone à 30°C afin d'obtenir une courbe contrainte-

allongement. On déduit de cette courbe la charge (W) correspondant à un allongement de 5% et calcule l'élasticité après gonflement (E) du revêtement par la formule

$$E = \frac{20 W}{S} \quad (\text{dyne/cm}^2)$$

- L'élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone (E) est étroitement liée à la densité de réticulation de la résine thermodurcissable et croît avec elle.
- 10 Si E est au-dessus de l'intervalle précité, le revêtement a une mauvaise aptitude au façonnage et se fissure facilement lors des opérations telles que bordage, moulurage et agrafage, et il se produit facilement une corrosion de la zone du joint ou une dissolution du métal de cette zone.
- 15 Si E est au-dessous de l'intervalle précité, on observe souvent, surtout après stérilisation en vase clos, une diminution de l'adhérence du revêtement au joint.

- On peut amener l'élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone (E) dans l'intervalle précité par
- 20 (1) ajustement de la fonctionnalité des constituants de la résine, (2) ajustement des conditions de durcissement de la résine ou (3) combinaison de ces deux ajustements. Dans le cas par exemple de l'ajustement (1), on peut amener E entre 1×10^4 et 1×10^8 dynes/cm² en ajustant le
- 25 rapport des constituants trifonctionnels ou de fonctionnalité supérieure aux constituants difonctionnels. Plus précisément, dans le cas d'une résine phénolique, on peut faire varier E dans un large intervalle en faisant varier les proportions d'un phénol trifonctionnel ou de fonction-
- 30 nalité supérieure et d'un phénol difonctionnel tel que p-alkylphénol. On peut de façon semblable faire varier E dans un large intervalle en faisant varier de 1 à 3 le nombre de moles de l'aldéhyde fixé au cycle du phénol. Ce dernier ajustement est également possible dans le cas
- 35 des résines d'urée-aldéhyde, de mélamine-aldéhyde et de xylène-aldéhyde. En outre, dans le cas d'une résine d'époxyde, on peut ajuster E en choisissant de façon appropriée la fonctionnalité du durcisseur utilisé ou

l'équivalent époxyde de la résine d'époxyde. Par ailleurs, dans le cas d'un polyester ou d'un polyester-uréthane non saturé, on peut ajuster facilement E en ajustant la concentration ou le nombre de groupements éthyl-
5 éniquement non saturés de la chaîne du polymère.

L'homme de l'art peut facilement déterminer la relation entre la fonctionnalité et l'élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone en faisant des essais préliminaires. Il peut en outre déterminer par des essais
10 simples la relation entre les conditions de durcissement de la résine et l'élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention, la résine thermoplastique et la résine
15 thermodurcissable précitées sont utilisées dans un rapport pondéral de 1/99 à 99/1, en particulier de 10/90 à 90/10.

Ces résines peuvent être appliquées sur le joint soudé sous une forme quelconque, par exemple sous forme de poudre, de film, fondue, de solution, de disper-
20 sion, d'organosol ou de plastisol. Des adjuvants connus tels qu'agents d'absorption des radiations ultraviolettes, stabilisants, lubrifiants, anti-oxydants, pigments, colorants et agents antistatiques peuvent naturellement être incorporés à ces résines selon des formules connues.

La résine ou la composition résineuse peut être appliquée sur le joint par des procédés connus choisis en fonction de la forme de celle-ci, par exemple au trempé avec fluidification, en poudre par voie électro-
25 statique, par projection à la flamme, par extrusion, par fusion par chauffage par induction, au pistolet, au
30 rouleau, au trempé, à la brosse ou par électrodéposition.

On choisit l'épaisseur de la couche de revêtement entre 2 et 150 μm , en particulier entre 5 et 100 μm , de façon à obtenir une résistance suffisante à
35 la corrosion en fonction du type de la résine utilisée. La couche de revêtement peut être une simple couche ou comprendre plusieurs couches différentes. On peut, par exemple, appliquer d'abord une couche mince de résine

thermodurcissable, puis par-dessus, une couche épaisse de résine thermoplastique.

La boîte soudée à joint latéral revêtu de l'invention peut être utilisée dans divers domaines, 5 comme boîte sous vide à contenu stérilisé en vase clos, comme boîte sous pression contenant une boisson carbonatée ou un produit analogue, ou comme boîte aérosol.

L'invention est décrite en détail ci-après à l'aide d'exemples qui n'en limitent nullement la 10 portée.

Dans ces exemples, l'analyse de la surface métallique de la zone soudée, la détermination de la concentration en groupe polaire et des caractéristiques du revêtement et l'évaluation des caractéristiques de 15 la boîte obtenue sont faites par les méthodes suivantes.

(1) Epaisseur de la couche superficielle d'oxyde et de la couche d'alliage dans la zone soudée.

On immerge la zone du joint latéral revêtu dans du cyclohexanone à 150° C pendant 5 heures afin 20 de faire gonfler suffisamment le revêtement et enlève celui-ci avec du coton absorbant. On coupe seulement le joint soudé et unit les morceaux avec un ruban adhésif pour former un échantillon de 8 mm x 8 mm. On attaque la surface de cet échantillon sous 1 kV avec une densité 25 de courant de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une atmosphère d'argon (8×10^{-5} mm de mercure) et détermine le rapport de concentration atomique de l'étain, de l'oxygène et du fer. L'oxygène de la couche d'oxyde est attaqué à la vitesse de 15 Å/mn, et pendant l'attaque, le rapport de 30 concentration atomique de l'oxygène reste constant à un niveau de 10 à 20%. Par suite, on considère comme couche d'oxyde la partie où le rapport de concentration atomique de l'oxygène est supérieur à 20%. Les vitesses d'attaque du fer et de l'étain sont respectivement de 35 15 Å/mn et 8 Å/mn. Les relations entre la durée d'attaque et la concentration atomique obtenues dans l'exemple 2 et l'exemple comparatif 2 sont indiquées respectivement sur la fig.3 et la fig.4.

- (2) Concentration en groupe polaire de la couche de revêtement du joint.

On coupe dans la zone du joint du corps d'une boîte un morceau de 10 mm x 10 mm et enlève par
5 grattage le revêtement superficiel extérieur. On dissout l'acier de base dans une solution d'acide nitrique à 5% et obtient le revêtement du joint sous forme de pellicule.

On lave abondamment cette pellicule à l'eau et la sèche sous vide à 100° C pendant une nuit. On fait
10 un spectre d'absorption infrarouge de la pellicule et y mesure les pics d'absorption des groupes carbonyle, hydroxy, éther et époxy. A partir des valeurs trouvées, on détermine les concentrations de ces groupes polaires (en millimoles par 100 g de résine) à l'aide de courbes
15 d'étalonnage établies à l'avance.

- (3) Adhérence de la couche de revêtement du joint, aptitude au façonnage et adhérence après façonnage.

(a) Adhérence

On coupe une partie soudée revêtue et découpe
20 la couche de revêtement au rasoir pour faire 100 carrés de 1 mm x 1 mm sur lesquels on applique un ruban adhésif. Ensuite, on arrache le ruban adhésif et compte le nombre de carrés arrachés avec lui. Pour chaque échantillon, on essaie 5 éprouvettes et fait la moyenne des nombres de
25 carrés arrachés et l'utilise pour l'évaluation de l'adhérence.

(b) Aptitude au façonnage

On découpe dans la partie soudée revêtue une éprouvette de 60 mm x 40 mm et la soumet à l'essai de
30 flexion de la norme JIS K-5400, 6-16.

On enlève de l'éprouvette qui a été soumise à l'essai de flexion un morceau ayant une largeur de 3 mm avec le joint latéral au centre et une longueur de 6 mm parallèle au joint latéral avec l'extrémité supérieure
35 recourbée au centre, puis scelle la partie restante avec un ruban vinyle adhésif, l'immerge pendant 5 mn dans une solution aqueuse à 20% de sulfate de cuivre (contenant environ 5% d'acide chlorhydrique) à 25° C

et compte le nombre de taches de cuivre déposées à proximité du joint. On fait cet essai sur 5 éprouvettes pour chaque échantillon et fait la moyenne. Les résultats sont indiqués de la manière suivante:

- 5 ⑥ pas de tache de dépôt
 ○ 1 à 5 taches de dépôt
 Δ 6 à 15 taches de dépôt
 X dépôt linéaire de cuivre
 (c) Adhérence après façonnage

- 10 On soumet un corps de boîte à joint soudé revêtu au moulurage et au bordage et examine si la couche de revêtement de la partie façonnée est décollée.

(4) Evaluation des boîtes remplies.

(a) Quantité d'hydrogène formée

- 15 Au moment de l'ouverture de la boîte, on recueille le gaz qu'elle contient et dose l'hydrogène par chromatographie en phase gazeuse. On essaie 10 boîtes par échantillon et fait la moyenne arithmétique. On note les boîtes gonflées.

- 20 (b) Quantité de fer dissoute

 On essaie des boîtes remplies de boisson à la pomme ou de consommé. Après l'ouverture, on réduit tout le contenu en cendres. On dissout les cendres dans l'acide chlorhydrique et soumet la matière surnageante à la spectroscopie d'absorption atomique pour déterminer la quantité de fer contenue dans le contenu de la boîte. On essaie 10 boîtes au hasard de chaque échantillon et fait la moyenne arithmétique.

- (c) Perforation et état du joint soudé sur la
30 face intérieure de la boîte

- On conserve des boîtes remplies pendant un an à 37° C et examine à l'oeil nu les fuites éventuelles (liquide). On prend les boîtes qui ont fui, et après ouverture, examine au microscope les parties voisines du joint latéral. Les boîtes présentant des trous sont qualifiées de "boîtes percées" et l'on calcule le rapport du nombre de boîtes percées au nombre total de boîtes examinées. Après _____

ouverture, on examine à l'oeil nu ou au microscope l'état de corrosion de la zone voisine du joint latéral. On soumet à l'essai de stockage 100 boîtes de chaque échantillon et examine l'état de corrosion sur 50

5 d'entre elles prises au hasard.

Exemple 1

On applique un vernis époxyphénolique (mélange en proportions égales d'une résine d'époxyde et d'une résine phénolique) sur le bord d'une tôle de fer blanc de 0,21 mm d'épaisseur et de dureté T-4 ayant un dépôt d'étain de 50 lb/B.B. (épaisseur de la couche d'étain 1,23 μ m), à l'exception d'une partie destinée à former le joint latéral d'un corps de boîte. L'épaisseur du revêtement après cuisson est de 5 μ m sur la face intérieure et de 3 μ m sur la face extérieure. Le vernis est cuit et durci pendant 10 mn dans une étuve à 200° C. On découpe dans la tôle de fer blanc revêtue un flan de corps de boîte pour une boîte de dimension nominale no.7 (longueur du flan 206,4 mm, hauteur du flan 104,5 mm). On met le flan en forme de cylindre au moyen d'une cintrreuse à rouleaux et soude les bords superposés du cylindre avec une soudeuse classique, équipée d'une buse à gaz inerte dans les conditions indiquées ci-dessous. On obtient un corps de boîte de dimension nominale no.7, de diamètre nominal 211 et de volume intérieur 318,2 ml.

Conditions de soudage

Electrode: fil de cuivre

Recouvrement: 0,4 mm

Vitesse de soudage: 30 m/mn

30 Pression de l'électrode: 40 kg

Tension primaire: 200 V

Gaz inerte: azote, débit 20 l/mn

Vitesse de refroidissement superficiel de la partie soudée jusqu'à 550° C: 600° C/s.

35 On enlève la partie en recouvrement du corps de boîte soudé obtenu et la divise en 20 parties égales, puis détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer et de la couche d'alliage sur chacune de ces parties

par la méthode décrite plus haut et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Ensuite, on applique au pistolet sans air sur une largeur d'environ 10 mm sur les faces intérieure et
5 extérieure de la région du joint du corps de boîte un vernis époxy-urée ayant une teneur en solides de 25% obtenu par dissolution de 80 parties d'une résine d'époxyde ayant un poids moléculaire moyen de 2900 obtenue par condensation de bisphénol A avec de l'épichlorhydrine
10 et 20 parties d'une résine d'urée-formaldéhyde butyléthérifiée dans un solvant composé d'une cétone, d'un ester, d'un alcool et d'un hydrocarbure. Pendant l'application, le vernis est maintenu à 30 à 40° C et l'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 µm. Ensuite, on cuit
15 le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 220° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires de la couche de revêtement du joint par la méthode décrite plus haut. On trouve des concentrations en groupes carbonyle,
20 hydroxy, éther et époxy de respectivement 220, 200, 600 et 20 millimoles par 100 g de résine et la concentration totale en groupes polaires est de 1040 millimoles par 100 g de résine. La masse volumique de la couche de revêtement du joint est de 1,20 g/cm³.

25 Exemple 2

On soude dans les conditions indiquées ci-dessous un flan de corps de boîte préparé de la même manière que dans l'exemple 1 à partir de la tôle de fer blanc utilisée dans cet exemple 1. On obtient un corps
30 de boîte de dimension nominale no.7.

Conditions de soudage

Electrode: fil de cuivre

Recouvrement: 0,4 mm

Vitesse de soudage: 30 m/mn

35 Pression de l'électrode: 40 kg

Tension primaire: 205 V

Gaz inerte: azote, débit 5 l/mn

Vitesse de refroidissement superficiel de la partie soudée jusqu'à 550° C: 350° C/s.

On détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer et de la couche d'alliage de la partie soudée du corps de boîte obtenu.

- 5 Ensuite, on applique sur le corps de boîte et cuit dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 le vernis époxy-urée utilisé dans cet exemple 1 et obtient un corps de boîte à joint revêtu.

Exemple 3

- 10 On soude dans les conditions indiquées ci-dessous un flan de corps de boîte préparé de la même manière que dans l'exemple 1 à partir de la tôle de fer blanc utilisée dans cet exemple 1 et obtient un corps de boîte de dimension nominale no.7.

Conditions de soudage

- 15 Electrode: fil de cuivre
 Recouvrement: 0,4 mm
 Vitesse de soudage: 30 m/mm
 Pression de l'électrode: 40 kg
 Tension primaire: 205 V
 20 Gaz inerte: azote, débit 2 l/mn
 Vitesse de refroidissement superficiel de la partie soudée jusqu'à 550°C : 200° C/s

- 25 On détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer et de la couche d'alliage de la partie soudée du corps de boîte obtenu.

On applique sur le corps de boîte et cuit dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 le vernis époxy-urée utilisé dans cet exemple 1 et obtient un corps de boîte à joint revêtu.

30 Exemple comparatif 1

- On soude le flan de corps de boîte en fer blanc utilisé dans l'exemple 1 dans les mêmes conditions que dans cet exemple 1 en soufflant de l'azote au débit de 0,2 l/mn sur la partie à souder. On obtient un corps de boîte de dimension nominale no.7. On détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer et de la couche d'alliage de la partie soudée du corps de boîte. Ensuite, on applique sur le corps de boîte et cuit dans les mêmes

conditions que dans l'exemple 1 le vernis époxy-urée utilisé dans cet exemple 1 et obtient un corps de boîte à joint revêtu de comparaison.

Exemple comparatif 2

5 On soude le même flan de corps de boîte en fer blanc dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 sans soufflage de gaz inerte. On obtient un corps de boîte de dimension nominale no.7. La vitesse de refroidissement superficiel de la partie soudée jusqu'à 550° C est de
10 150° C/s. On détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer et de la couche d'alliage de la partie soudée du corps de boîte.

 On applique et cuit dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 le vernis époxy-urée utilisé dans
15 cet exemple 1 et obtient un corps de boîte à joint revêtu de comparaison.

 On coupe des parties soudées des corps de boîte à joint revêtu obtenus dans les exemples 1, 2 et 3 et les exemples comparatifs 1 et 2 et examine l'adhérence
20 et l'aptitude au façonnage des couches de revêtement. On soumet les corps de boîte au bordage et au moulurage et y agrafe des fonds en fer blanc pour boîte de diamètre nominal 211 (65,3 mm) également revêtus de vernis époxy-phénolique sur leursdeux faces. On remplit les boîtes vides
25 obtenues de consommé ou de sauce tomate et agrafe aux corps des fonds en fer blanc ayant la même dimension et le même revêtement que les précédents. On stérilise les boîtes pleines à 118° C pendant 90 mn et les conserve un an à 37°C. Après cela, on prend au hasard 10 boîtes sur
30 100 de chaque échantillon et y détermine la quantité de fer dissoute et la quantité d'hydrogène formée. En outre, on ouvre 50 boîtes au hasard et examine l'état de corrosion du joint du corps de chacune. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Exemple no.	Résultats de l'analyse de la couche superficielle métallique			Adhérence	Aptitude au façonnage	Etat de la partie moulurée
	Epaisseur (Å) de la couche d'oxyde <u>superficielle</u>	°	Rapport (%) de l'épaisseur de la couche d'alliage à l'épaisseur du dépôt d'étain			
1	60 - 70		7 - 10	0/100	⊙	inchangé
2	150 - 170		60 - 69	0/100	⊙	inchangé
3	350 - 380		90 - 95	2/100	○	inchangé
Exemple comparatif 1	700 - 800		3 - 6	30/100	Δ	décollement
Exemple comparatif 2	1400 - 1600		15 - 23	80/100	X	décollement

Tableau 1 (suite)

Examen des boîtes remplies

Exemple
no. _____

	<u>Consommé</u>			<u>Sauce tomate</u>		
	Quantité de fer dissoute (ppm)	Etat du joint	Nombre de boîtes percées	Quantité d'hydrogène formée(ml)	Etat du joint	Nombre de boîtes percées
1	0,3	inchangé	0	0,17	inchangé	0
2	0,4	inchangé	0	0,16	inchangé	0
3	0,4	inchangé	0	0,19	inchangé	0
Exemple comparatif 1	5,2	cloqué	3	2, 1	cloqué	2
Exemple comparatif 2	12,2	extrêmement cloqué	6	boîtes gonflées	extrêmement cloqué	15

Exemple 4

On applique un vernis époxy-urée (mélange 80/20 d'une résine d'époxyde et d'une résine d'urée-formaldéhyde) sur le bord d'une tôle en fer blanc de 0,21 mm d'épaisseur et de dureté T-4 ayant un dépôt d'étain de 25 lb/B.B. (épaisseur de la couche d'étain 0,60 μ m), à l'exception d'une partie destinée à former le joint latéral d'un corps de boîte. L'épaisseur du revêtement après cuisson est de 5 μ m sur la face intérieure et 3 μ m sur la face extérieure. Le revêtement est cuit et durci pendant 10 mn dans une étuve à 200° C. On découpe dans la tôle revêtue un flan de corps de boîte de dimension nominale no.7 (longueur 206,4 mm, hauteur 104,5 mm). On fait le soudage dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 et obtient un corps de boîte de diamètre nominal 211, de dimension nominale no.7 et de 318,2 ml de capacité. On coupe la partie en recouvrement du corps de boîte obtenu et détermine l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer et de la couche d'alliage. L'épaisseur de la couche d'oxyde superficielle est de 160 à 180 Å et le rapport de l'épaisseur de la couche d'alliage à l'épaisseur du dépôt d'étain est de 60 à 66%.

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure de la partie soudée du corps de boîte un vernis ayant une teneur en solides de 20% obtenu par dissolution d'un polyester dérivé d'un acide dibasique composé de 50 moles % d'acide téréphtalique et 50 moles % d'acide isophtalique et d'un glycol composé de 50 moles % d'éthylène-glycol et 50 moles % de néopentylglycol dans un solvant composé d'une cétone, d'un alcool, d'un ester et d'un hydrocarbure. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 25 μ m. On cuit le revêtement pendant 2 mn dans une étuve à 200° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Exemple 5

On chauffe à 240°C une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 et applique par pression sur la face intérieure de cette partie soudée un film de polyamide 12 (ayant un point de ramolissement de 178°C) ayant une épaisseur de 100 µm et une largeur de 1 cm. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement ainsi obtenu et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Exemple 6

On applique par le procédé électrostatique sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis en poudre constitué de polypropylène modifié à l'acide maléique (point de ramolissement 165° C) ayant une grosseur moyenne de particules de 20 µm et cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 200° C pour obtenir un revêtement de joint ayant une largeur de 12 mm et une épaisseur de 50 µm. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique de ce revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Exemple 7

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis ayant une teneur en solides de 20% obtenu par dissolution d'un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-alcool vinylique (point de ramolissement 120° C) dans un solvant composé d'une cétone, d'un alcool, d'un ester et d'un hydrocarbure. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 µm. On cuit le revêtement pendant 2 mn dans une étuve à 180° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Exemple 8

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis ayant une teneur en solides de 10% obtenu par dissolution d'une résine de polybutyral de vinyle (degré de butyralisation 60%, point de ramolissement 150° C) dans un solvant composé d'un alcool, d'une cétone, d'un ester et d'un hydrocarbure. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 µm. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 180° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Exemple 9

On applique au rouleau sur une largeur de 8 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis ayant une teneur en solides de 40% composé de 90 parties d'une résine époxy ester dérivée de 70 parties d'une résine d'époxyde du type bisphénol A ayant un poids moléculaire moyen de 1400 et 30 parties d'acide gras d'huile de ricin déshydraté et 10 parties d'une résine de mélamine-formaldéhyde butylatée. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 µm. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 180° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

En outre, on détermine l'élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone (E) par la méthode indiquée plus haut et trouve une valeur de $4,2 \times 10^5$ dynes/cm².

Exemple 10

On applique au rouleau sur une largeur de 8 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4

un vernis ayant une teneur en solides de 40% composé de 80 parties d'une résine acrylique obtenue par polymérisation en solution de 70 moles % de méthacrylate de méthyle, 25 moles % d'acrylate de β -hydroxyéthyle et 5 moles % d'acide acrylique et 20 parties d'une résine de benzoguanamine-formaldéhyde butylatée. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 30 μ m. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 200° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2. L'élasticité du revêtement après gonflement à la méthyléthylcétone est de $5,1 \times 10^6$ dynes/cm².

Exemple 11

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis époxyphénolique (I) ayant une teneur en solides de 27% composé de 70 parties d'une résine d'époxyde du type bisphénol A ayant un poids moléculaire moyen de 2900 et 30 parties d'une résine phénolique du type résol. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 μ m. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 200° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2. L'élasticité du revêtement après gonflement à la méthyléthylcétone est de $3,2 \times 10^6$ dynes/cm².

Exemple 12

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte un vernis époxy-urée (II) ayant une teneur en solides de 30% composé de 30 parties d'une résine d'époxyde du type bisphénol A ayant un poids moléculaire moyen de 1400 et 70 parties d'une résine phénolique du type résol. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 15 μ m. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une

étuve à 200° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2. L'élasticité du revêtement après gonflement à la méthyléthylcétone est de $7,2 \times 10^7$ dynes/cm².

Exemple 13

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis époxyphénolique (III) ayant une teneur en solides de 25% composé de 90 parties d'une résine d'époxyde du type bisphénol A ayant un poids moléculaire moyen de 3800 et 10 parties d'une résine phénolique du type résol. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 µm. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 200° C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2. L'élasticité du revêtement après gonflement à la méthyléthylcétone est de 4×10^4 dynes/cm².

Exemple comparatif 3

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis ayant une teneur en solides de 50% obtenu par dispersion de polychlorure de vinyle (point de ramolissement 90°C) dans un solvant pauvre. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 30 µm. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 180°C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

Exemple comparatif 4

On applique au pistolet sans air sur une largeur de 10 mm sur la face intérieure d'une partie

soudée d'un corps de boîte obtenu de la même manière que dans l'exemple 4 un vernis ayant une teneur en solides de 10% obtenu par dissolution de polyformal de vinyle (degré de formalisation 60%, point de ramolissement 160°C) dans un solvant composé d'un alcool, d'une cétone, d'un ester et d'un hydrocarbure. L'épaisseur du revêtement après séchage est de 20 μ m. On cuit le revêtement pendant 3 mn dans une étuve à 180°C et obtient un corps de boîte à joint revêtu. On détermine les concentrations en groupes polaires et la masse volumique du revêtement et obtient les résultats indiqués dans le tableau 2.

On coupe des parties soudées des corps de boîte à joint revêtu obtenus dans les exemples 4 à 13 et les exemples comparatifs 3 et 4 et examine l'adhérence du revêtement et l'aptitude au façonnage. On soumet les corps de boîte au bordage et au moulurage par des procédés classiques. On y agrafe des fonds en fer blanc de diamètre nominal 211 (65,3 mm) revêtus de résine époxyphénolique sur leurs deux faces. On remplit les boîtes vides obtenues de boisson à la pomme chauffée à 90°C et agrafe aux boîtes remplies, au moyen d'une agrafeuse classique, des fonds en fer blanc ayant le même diamètre et le même revêtement que les précédents. On conserve les boîtes pleines pendant un an à 37°C. Après cela, on prend au hasard 10 boîtes sur 100 de chaque échantillon et détermine la quantité de fer dissoute dans le contenu. En outre, on ouvre 50 boîtes au hasard et examine l'état de corrosion de la zone du joint du corps de chacune. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2

Exemple no.	Résine	Concentrations (millimoles par 100g de résine)					Revêtement	
		Groupe carbonyle	Groupe hydroxy	Groupe éther	Groupe époxy	Total		
4	Copolyester	940	-	-	-	940		
5	Polyamide	510	-	-	-	510		
6	Polypropylène modifié	80	-	-	-	80		
7	Copolymère chlorure de vinyle- acétate de vinyle-alcool vinylique	50	95	-	-	145		
8	Polybutyral de vinyle	15	660	990	-	1665		
9	Type époxy ester amino	100	270	630	15	1015		
10	Type acryl amino	770	200	30	-	1000		
11	Type époxyphénolique (I)	-	400	520	20	940		
12	Type époxyphénolique (II)	-	600	310	15	925		
13	Type époxyphénolique (III)	-	380	630	5	915		
Exemple comparatif 3	Polychlorure de vinyle	-	-	-	-	0		
Exemple comparatif 4	Polyformal de vinyle	20	890	1340	-	2250		

2484369

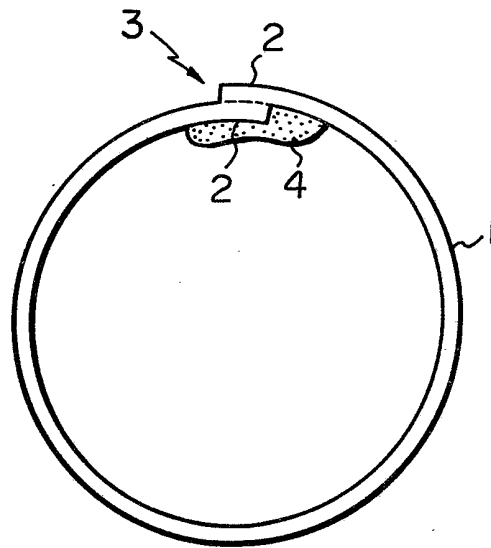
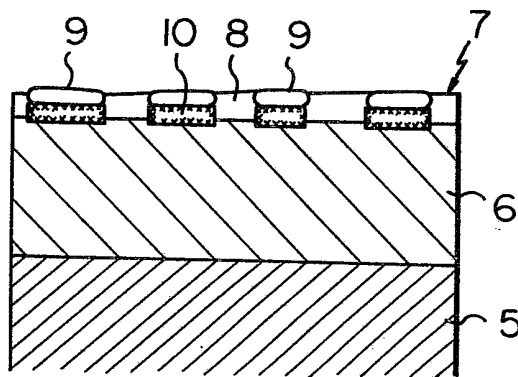
Tableau 2 (suite)

Exemple no.	Masse volumique (g/cm ³)	Adhérence	Aptitude au façon- nage	Etat de la partie moulurée	Quantité de fer dissoute (ppm)	Examen des boîtes remplies (boisson à la pomme)	
						Etat du joint	Nombre de boîtes percées
4	1,31	0/100	⊙	inchangé	4,2	inchangé	0
5	1,01	0/100	⊙	inchangé	4,7	inchangé	0
6	0,90	2/100	⊙	léger décollement	6,6	inchangé	0
7	1,30	1/100	⊙	inchangé	5,7	inchangé	0
8	1,12	0/100	○	inchangé	8,3	léger blanchiment	1
9	1,13	0/100	○	inchangé	6,1	inchangé	0
10	1,15	0/100	⊙	inchangé	4,5	inchangé	0
11	1,21	0/100	⊙	inchangé	4,1	inchangé	0
12	1,25	0/100	○	légère fissuration	6,8	inchangé	1
13	1,20	0/100	○	légère fissuration	6,2	légères taches de corrosion	0
Exemple comparatif 3	1,37	100/100	X	décollement et fissuration	20,0	cloqué	18
Exemple comparatif 4	1,16	0/100	○	inchangé	16,2	extrêmement blanchi et cloqué	13

Revendications

blanc

1. Boîte en fer/à joint latéral soudé, caractérisée par le fait que le joint latéral 13 présente sur sa face intérieure et sa face extérieure une couche extérieure (7) constituée d'un oxyde, d'épaisseur comprise entre 50 et 400 Å, et une couche intermédiaire (6) constituée essentiellement d'un alliage fer-étain, d'épaisseur correspondant à 5 à 100% de l'épaisseur de la couche totale d'étain, et qu'une résine ou une composition résineuse contenant un groupe polaire choisi parmi les groupes carbonyle, hydroxy, éther et époxy à une concentration de 10 à 1000 millimoles par 100 g de résine est appliquée sur au moins une des faces du joint latéral(3).
2. Boîte à joint soudé selon la revendication 1, dans laquelle la résine est une résine thermodurcissable ayant une élasticité après gonflement à la méthyléthylcétone de 1×10^4 à 1×10^8 dynes/cm².
3. Boîte à joint soudé selon la revendication 1, dans laquelle la résine est une résine thermoplastique ayant un point de ramolissement déterminé par la méthode bille et anneau de 50 à 300°C.
4. Boîte à joint soudé selon la revendication 1, dans laquelle la résine a une masse volumique de 1,10 à 1,35 g/cm³.
5. Boîte à joint soudé selon la revendication 1, dans laquelle la résine est une composition composée d'une résine d'époxyde et d'une autre résine dans un rapport pondéral de 95/5 à 1/99.
6. Boîte à joint/^{soudé}selon la revendication 5, dans laquelle l'autre résine contient le groupe hydroxy ou bien un acide ou un anhydride.
7. Boîte à joint soudé selon la revendication 1, dans laquelle la couche d'alliage fer-étain a un rapport atomique fer/étain de 1/1 à 1/2.
8. Boîte à joint soudé selon la revendication 1, dans laquelle le dépôt d'étain du fer blanc est de 0,56 à 11,2 mg/m².

Fig. 1*Fig. 2*

Pl. II/2

Fig. 3

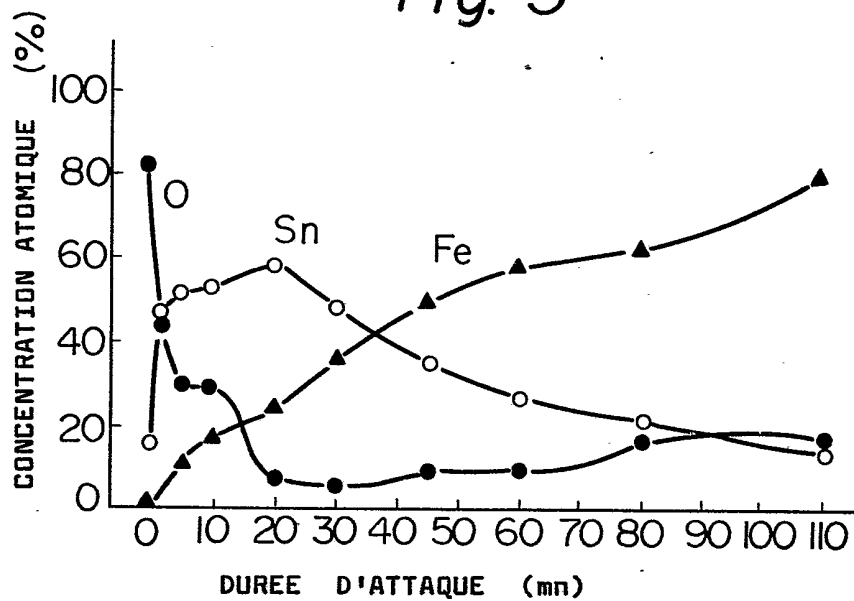


Fig. 4

