

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 064 413 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

24.04.2002 Bulletin 2002/17

(21) Numéro de dépôt: **99900964.0**

(22) Date de dépôt: **20.01.1999**

(51) Int Cl.7: **C22C 21/12, B65D 83/14**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR99/00106

(87) Numéro de publication internationale:
WO 99/37826 (29.07.1999 Gazette 1999/30)

(54) **ALLIAGE D'ALUMINIUM POUR BOITIER D'AEROSOL**

ALUMINIUM-LEGIERUNG FÜR AEROSOLDOSE

ALUMINIUM ALLOY FOR AEROSOL HOUSING

(84) Etats contractants désignés:
AT CH DE ES FI FR GB GR IT LI NL
Etats d'extension désignés:
SI

(30) Priorité: **22.01.1998 FR 9800869**

(43) Date de publication de la demande:
03.01.2001 Bulletin 2001/01

(73) Titulaire: **CEBAL S.A.**
F-92115 Clichy (FR)

(72) Inventeurs:
• **HOFFMANN, Jean-Luc**
F-67150 Erstein (FR)
• **JUPIN, Alain**
51800 Sainte Menehould (FR)

(74) Mandataire: **Pigasse, Daniel**
Pechiney,
Immeuble "SIS"
217, cours Lafayette
69451 Lyon Cedex 06 (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-91/14794 **FR-A- 2 457 328**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 145 (C-1178), 10 mars 1994 -& JP 05 320798 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 3 décembre 1993**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 082 (C-1164), 10 février 1994 -& JP 05 287424 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 2 novembre 1993**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 414 (C-635), 13 septembre 1989 -& JP 01 149939 A (KOBE STEEL LTD), 13 juin 1989 cité dans la demande**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 110 (C-0920), 18 mars 1992 -& JP 03 281760 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD), 12 décembre 1991**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 064 413 B1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

5 **[0001]** L'invention concerne le domaine des alliages d'aluminium, et plus particulièrement ceux destinés à la fabrication de boîtiers d'aérosol.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 **[0002]** On connaît déjà, notamment par la demande japonaise 1-149939/89, des alliages d'aluminium comprenant de 0,05 à 0,8 % en poids de Cu et de 0,05 à 0,8 % en poids de Mn. Ces alliages sont adaptés à la fabrication de boîtiers d'aérosol filés par choc (impact extrusion) à partir de pions, et qui présentent une tenue améliorée à la corrosion par piqûres.

Selon cet état de la technique, les pions sont obtenus à partir de bande par laminage à chaud, puis laminage à froid.

15 De manière connue en soi, les boîtiers filés par choc sont ensuite typiquement dégraissés, vernis intérieurement et/ou imprimés extérieurement, traités dans un four de manière à cuire les encres et sécher les vernis, et finalement conifés.

PROBLEMES POSES

20 **[0003]** La demanderesse a recherché des alliages d'aluminium qui présentent une amélioration des propriétés mécaniques, en vue de réduire l'épaisseur de paroi des boîtiers d'aérosols. Par ailleurs, elle a recherché des alliages, de préférence, adaptés à la fabrication de pions par coulée continue, et non plus par seul laminage, et, de préférence, adaptés à la fabrication de boîtiers d'aérosols filés et étirés, et non pas seulement filés.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

25 **[0004]** L'invention est décrite aux revendications d'utilisation 1 et 2 et aux revendications de produits 5 et 6. Les modes préférés sont définis aux revendications 3 et 4. L'alliage d'aluminium, destiné à la fabrication de boîtiers d'aérosols obtenus par filage par choc de pions dudit alliage ou par filage par choc de ces pions suivi d'un étirage, comprend du cuivre et du manganèse, dont la composition en Cu et Mn est située à l'intérieur du polygone ABCD défini, dans un système d'axes de coordonnées avec la teneur en Mn (% en poids) en abscisse et celle de Cu (% en poids) en ordonnée, par les coordonnées des points A, B, C et D:

	abscisse (Mn%)	ordonnée (Cu %)
A	0,075	0,65
B	0,50	0,65
C	0,35	0,4
D	0,25	0,4

le reste étant constitué par Al et les impuretés inévitables.

Cette composition d'alliage a été trouvée particulièrement adaptée à la fabrication de pions à partir de bande coulée en continu.

45 En ce qui concerne les teneurs en Mn, elles visent surtout à diminuer l'adoucissement du métal lors du recuit (les laques et vernis des boîtiers aérosols. Les essais conduits par la demanderesse ont montré qu'une teneur en Mn se situant en-deça de la limite imposée par la droite AD conduirait à un pion à grain trop gros, entraînant in fine la formation de plis lors de la conifcation de l'aérosol final. Par ailleurs, une teneur en Mn se situant en-deça de la limite imposée par la droite AD conduirait en plus à un aérosol de caractéristiques mécaniques insuffisantes compte tenu notamment de la nécessité de diminuer l'épaisseur des parois de boîtiers d'aérosols pour diminuer notablement les coûts de métal.

50 En particulier quand la teneur en Mn est comprise entre 0,2 et 0,4% en poids, il a été observé un fort effet anti-adoucissant du Mn qui entraîne une augmentation très marquée des caractéristiques mécaniques. Cet effet est particulièrement remarquable dans le cas d'alliages contenant aussi du Cu, en effet ces alliages d'aluminium avec Cu s'adoucissent très vite on peut ainsi considérer que l'ajout de 0,3% de Mn à un alliage d'aluminium 1050 (désignation de l'Aluminum Association) fait gagner 15 MPa, alors que le même ajout à un alliage 1050 contenant 0,5% de Cu fait

55 gagner 30 MPa. Ainsi, il a été observé une forte synergie entre les éléments Cu et Mn.

Pour de fortes teneurs en Mn, typiquement supérieures à 0,5%, l'ajout supplémentaire de Mn n'apporte rien car l'alliage

ne s'adoucit quasiment plus lors des recuits des laques ou vernis des boîtiers d'aérosols, et généralement d'ailleurs, un ajout de Mn au-dessus de 0,5 % en poids ne fait que dégrader la structure du métal.

En ce qui concerne la teneurs en cuivre, les essais ont montré qu'il y avait intérêt, pour obtenir une tenue élevée à la corrosion, à ce que la teneur en Cu soit inférieure à 0,65 % (ordonnée de la droite AB), mais qu'elle soit supérieure à 0,4% (ordonnée de la droite CD) pour obtenir un aérosol final de caractéristiques mécaniques élevées pour pouvoir réduire l'épaisseur des parois de boîtiers d'aérosols.

DESCRIPTION DES FIGURES

[0005] La figure 1 représente le diagramme des compositions dans le plan Ox,y, où l'abscisse Ox représente le pourcentage pondéral en Mn de l'alliage d'Al, et où l'ordonnée Oy représente le pourcentage pondéral en Cu de l'alliage d'Al.

Le polygone ABCD délimite le domaine des compositions en Mn et Cu des alliages d'aluminium correspondant aux utilisations selon l'invention.

Le polygone EFGH délimite le domaine préféré des compositions en Mn et Cu des alliages d'aluminium correspondant aux utilisations selon l'invention.

[0006] La figure 2 est une illustration qualitative de la variation des caractéristiques mécaniques Rm (en ordonnée), en fonction de la hauteur H (en abscisse) du boîtier d'aérosol obtenue pour un même pion de départ, sur la partie gauche A du diagramme, en fonction du temps de traitement thermique de cuisson des vernis et encres (en abscisse), sur la partie droite B.

La courbe I correspond au procédé de filage par choc, alors que la courbe II correspond à une première étape F_n de filage par choc, suivie d'une seconde étape d'étirage E_n.

[0007] La figure 3 est une vue en coupe d'un dispositif de coulée continue " 4R" (1), alimenté en métal liquide (2), pour la fabrication de bande (3) destinée à la fabrication, par estampage, de pions (4) avant sensiblement la même épaisseur que ladite bande (3).

[0008] Les figures 4a à 4c sont une illustration schématique du procédé préféré correspondant à l'utilisation selon l'invention, comprenant la transformation d'un pion de départ (4) (figure 4a) en ébauche filée (5) (figure 4b), et la transformation de cette ébauche (5) en boîtier (6) d'aérosol par étirage avec réduction d'épaisseur de la paroi (7) de l'ébauche (5).

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

[0009] De préférence, l'alliage d'aluminium correspondant à l'utilisation selon l'invention présente une composition en Cu et Mn qui est située à l'intérieur du polygone EFGH défini par les coordonnées des points E.F.G et H (% pondéral)

	abscisse (%Mn)	ordonnée (%Cu)
E	0,25	0,6
F	0,45	0,6
G	0,4	0,5
H	0,3	0,5

comme représenté sur la figure 1.

Les compositions d'alliage sont particulièrement avantageuses quand, d'une part, les pions (4) sont obtenus à partir de bande coulée en continu (3) comme illustré à la figure 3, et quand, d'autre part, les pions sont transformés en boîtiers d'aérosols par une première étape de filage par choc, suivie d'une seconde étape d'étirage, comme schématisé aux figures 4a à 4c.

La figure 2 illustre les avantages de ce procédé sur les caractéristiques mécaniques (Rm). Il est à noter aussi que les alliages correspondant à l'utilisation selon l'invention sont moins sensibles que les alliages standards ou les alliages hors invention, aux effets du traitement thermique (partie B de la figure 2) et à la diminution des caractéristiques mécaniques qui résulte de ce traitement.

Ainsi, l'invention permet d'obtenir des boîtiers d'aérosols présentant, au choix, soit de meilleures caractéristiques mécaniques et donc une tenue à la pression interne supérieure, soit une épaisseur de paroi moindre ce qui correspond à une économie de métal.

L'alliage peut, outre les éléments Cu et Mn, comprendre d'autres éléments : 0,005 à 0,05 % en poids de Ti, de 0,2 à 0,5 % en poids de Fe, et moins de 0,2 % en poids de Si.

L'emploi de titane vise à obtenir de la bande (3) de coulée à grains relativement fins.

Quant aux éléments Fe et Si, ce sont le plus souvent des impuretés de l'aluminium. La teneur en Fe résulte du fait que cet élément, à une teneur supérieure à 0,2% en poids, joue un rôle pour faire baisser la taille des grains, alors qu'au-delà d'une teneur de 0,5% en poids, son effet est négatif, car il annihile l'effet du manganèse en piégeant cet élément.

Le silicium est une simple impureté dont la teneur doit être tenue inférieure à 0,2% en poids sous peine de faire baisser la solubilité du manganèse, ce qui conduit notamment à des grains plus gros

[0010] Un objet de l'invention concerne l'utilisation selon l'invention des alliages pour l'obtention de boîtiers d'aérosols fabriqués par filage par choc de pions (4) dudit alliage, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu. De préférence, ce second objet concerne l'utilisation selon l'invention des alliages pour l'obtention de boîtiers d'aérosols fabriqués par filage par choc de pions (4) dudit alliage et étirage subséquent de l'ébauche (5) obtenue, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.

Comme déjà indiqué, la sélection d'alliages est particulièrement adaptée dans le cas de pions obtenus à partir de bande coulée en continu, et plus particulièrement avantageuse quand ces pions sont transformés en boîtiers d'aérosol par filage par choc suivi d'une étape d'étirage.

[0011] Un autre objet de l'invention est constitué par les boîtiers d'aérosols obtenus par filage par choc de pions (4) dudit alliage, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.

De préférence, cet autre objet est constitué par des boîtiers d'aérosols obtenus par filage par choc de pions dudit alliage suivi d'au moins une étape d'étirage, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.

EXEMPLES DE REALISATION

[0012] On a fabriqué des pions en différents alliages d'aluminium, ainsi que les boîtiers filés étirés correspondant. Les boîtiers obtenus ont les dimensions suivantes :

- diamètre : 45 mm
- hauteur : 290 mm
- épaisseur de paroi 0.28 mm

Ref.	Composition pondérale				Résistance mécanique brut de filage		Résistance mécanique après recuit des laques	
	Fe %	Mn %	Cu %	Si %	Rm (MPa)	R0,2 MPa	Rm (MPa)	R0,2 MPa
1	0,24	0,5	0	0,15	188	175	184	172
2	0,22	0	0	0,16	165	150	148	136
3	0,26	0	0,55	0,12	201	186	180	167
4	0,3	0	0,25	0,14	190	175	168	149
5	0,35	0	0,1	0,18	173	161	157	142
6	0,28	0,3	0	0,12	178	164	172	160
7	0,26	0	0,7	0,13	210	196	188	172
8	0,38	0,5	0,5	0,18	208	194	204	190
9	0,41	0,18	0,54	0,16	207	193	200	187
10	0,35	0,36	0,54	0,17	209	196	206	191
11	0,26	0,35	0,45	0,15	206	194	203	190
12	0,29	0,3	0,45	0,17	204	192	201	190

[0013] Seuls les essais 9 à 12 sont conformes à l'invention.

La comparaison des essais 8 et 10 montre bien un plafonnement des caractéristiques mécaniques, une augmentation de la teneur en Mn, au-delà des teneurs correspondant aux compositions en Cu et Mn situées à l'intérieur du polygone ABCD, n'améliore pas les caractéristiques mécaniques.

Réf.	Résistance à la corrosion	Mise en forme (filage + étirage)	
		Taille des grains μm	Aptitude à la conification
1	comme Al 1050	300	Plis
2	Idem	50	Pas de plis
3	Idem	30	Pas de plis
4	Idem	40	Pas de plis
5	idem	40	Pas de plis
6	idem	220	Début de plis
7	Piqûres	30	Pas de plis
8	comme Al 1050	300	Plis
9	comme Al 1050	70	Pas de plis
10	comme Al 1050	120	Pas de plis
11	comme Al 1050	135	Pas de plis

EP 1 064 413 B1

(suite)

Réf.	Résistance à la corrosion	Mise en forme (filage + étirage)	
		Taille des grains μm	Aptitude à la conifcation
12	comme Al 1050	120	Pas de plis

[0014] Ces essais comparatifs montrent bien l'intérêt de la sélection pour l'utilisation selon l'invention puisque le domaine d'alliage permet seul d'obtenir à la fois des caractéristiques mécaniques élevées pour le boîtier aérosol après recuit des laques et vernis, une absence de plis à la conifcation, et une bonne tenue à la corrosion, analogue à celle d'un boîtier en alliage d'aluminium peu chargé en éléments autres que Al, l'alliage 1050 (désignation normalisée selon l'Aluminum Association), alliage de référence pour ce type d'application.

Revendications

- Utilisation d'alliages d'aluminium pour la fabrication de boîtiers d'aérosols par filage par choc de pions dudit alliage suivi d'un étirage, alliages comprenant du cuivre et du manganèse, et dont la composition consiste en: une teneur en Cu et Mn située à l'intérieur du polygone ABCD défini, dans un système d'axes de coordonnées où la teneur en Mn (% en poids) figure en abscisse et où celle en Cu (% en poids) figure en ordonnée, par les coordonnées des points A, B, C et D:

	abscisse	ordonnée
A	0,075	0,65
B	0,50	0,65
C	0,35	0,4
D	0,25	0,4

optionnellement: de 0,005 à 0,05 % en poids de Ti, de 0,2 à 0,5 en poids de Fe et moins de 10,2 % en poids de Si, le reste étant de l'aluminium et des impuretés inévitables.

- Utilisation d'alliages d'aluminium pour la fabrication de boîtiers d'aérosols par filage par choc de pions dudit alliage ou par filage par choc suivi d'un étirage, alliages comprenant du cuivre et du manganèse, et dont la composition consiste en: une teneur en Cu et Mn située à l'intérieur du polygone EFGH défini, dans un système d'axes de coordonnées où la teneur en Mn (% en poids) figure en abscisse et où celle en Cu (% en poids) figure en ordonnée, par les coordonnées des points E, F, G et H :

	abscisse	ordonnée
E	0,25	0,6
F	0,45	0,6
G	0,4	0,5
H	0,3	0,5

optionnellement: de 0,005 à 0,05 % en poids de Ti, de 0,2 à 0,5 en poids de Fe et moins de 10,2 % en poids de Si, le reste étant de l'aluminium et des impuretés inévitables.

- Utilisation d'alliages selon une quelconque des revendications 1 à 2 pour l'obtention de boîtiers d'aérosols par filage par choc de pions desdits alliages, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.
- Utilisation d'alliages selon une quelconque des revendications 1 à 2 pour l'obtention de boîtiers d'aérosols par filage par choc de pions desdits alliages et étirage subséquent de l'ébauche obtenue, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.

5. Boîtiers d'aérosols en alliages d'aluminium utilisés selon une quelconque des revendications 1 à 4, obtenus par filage par choc de pions constitués desdits alliages, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.
6. Boîtiers d'aérosols en alliages d'aluminium utilisés selon une quelconque des revendications 1 à 4, obtenus par filage par choc de pions constitués desdits alliages, ledit filage étant suivi d'au moins une étape d'étrépage, lesdits pions étant obtenus à partir de bande coulée en continu.

Claims

1. Use of aluminium alloys to be used in the manufacture of aerosol cans by impact extrusion of slugs made of said alloys followed by drawing, said alloys comprising copper and manganese, in which the composition consists in a Cu/Mn content which is within the polygon ABCD defined in a co-ordinate system where the abscissa represents the Mn content (% by weight) and the ordinate represents the Cu content (% by weight), the co-ordinates of points A, B, C and D being defined as follows:

	Abscissa (Mn %)	Ordinate (Cu %)
A	0.075	0.65
B	0.50	0.65
C	0.35	0.4
D	0.25	0.4

optionally: 0.005 to 0.05% by weight of Ti, 0.2 to 0.5% by weight of Fe, and less than 0.2% by weight of Si, the remainder being composed of Al and inevitable impurities.

2. Use of aluminium alloy to be used in the manufacture of aerosol cans by impact extrusion of slugs made of said alloys or by impact extrusion followed by drawing, said alloys comprising copper and manganese, in which the composition consists in a Cu/Mn content which is within the polygon EFGH defined by the co-ordinates of points E, F, G and H:

	abscissa	ordinate
E	0.25	0.6
F	0.45	0.6
G	0.4	0.5
H	0.3	0.5

optionally: 0.005 to 0.05% by weight of Ti, 0.2 to 0.5% by weight of Fe, and less than 0.2% by weight of Si, the remainder being composed of Al and inevitable impurities.

3. Use of alloys according to claim 1 or 2, to obtain aerosol cans made by impact extrusion of slugs made of the said alloys, the said slugs being obtained from a continuous cast strip.
4. Use of alloys according to claim 1 or 2 to obtain aerosol cans made by impact extrusion of slugs of the said alloys and subsequent drawing of the blank obtained, the said slugs being obtained from continuous cast strip.
5. Aluminium alloy aerosol cans used according to any one of claims 1 to 4, obtained by impact extrusion of slugs of the said alloy, the said slugs being obtained from continuous cast strip.
6. Aluminium alloy aerosol cans used according to any one of claims 1 to 4, obtained by impact extrusion of slugs of the said alloy followed by at least one drawing step, the said slugs being obtained from continuous cast strip.

Patentansprüche

1. Verwendung von Aluminiumlegierungen für die Herstellung von Aerosoldosen durch Fließpressen von Butzen aus

EP 1 064 413 B1

den genannten Legierungen und anschließendes Ziehen, wobei die Legierungen Kupfer und Mangan enthalten und die Zusammensetzung in einem Gehalt an Cu und Mn besteht, der innerhalb eines Polygons ABCD liegt, das in einem Koordinatensystem mit dem Mn-Gehalt (in Masse-%) auf der Abszisse und dem Cu-Gehalt (in Masse-%) auf der Ordinate durch die Koordinaten der Punkte A, B, C und D definiert ist:

	Abszisse	Ordinate
A	0,075	0,65
B	0,50	0,65
C	0,35	0,4
D	0,25	0,4

mit optional 0,005 bis 0,05 Masse-% Ti, 0,2 bis 0,5 Masse-% Fe und weniger als 0,2 Masse-% Si, Rest Aluminium und die unvermeidbaren Verunreinigungen.

2. Verwendung von Aluminiumlegierungen für die Herstellung von Aerosoldosen durch Fließpressen von Butzen aus den genannten Legierungen oder durch Fließpressen und anschließendes Ziehen, wobei die Legierungen Kupfer und Mangan enthalten und die Zusammensetzung in einem Gehalt an Cu und Mn besteht, der innerhalb eines Polygons EFGH liegt, das in einem Koordinatensystem mit dem Mn-Gehalt (in Masse-%) auf der Abszisse und dem Cu-Gehalt (in Masse-%) auf der Ordinate durch die Koordinaten der Punkte E, F, G und H definiert ist:

	Abszisse	Ordinate
E	0,25	0,6
F	0,45	0,6
G	0,4	0,5
H	0,3	0,5

mit optional 0,005 bis 0,05 Masse-% Ti, 0,2 bis 0,5 Masse-% Fe und weniger als 0,2 Masse-% Si, Rest Aluminium und die unvermeidbaren Verunreinigungen.

3. Verwendung von Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 2 für die Herstellung von Aerosoldosen durch Fließpressen von Butzen aus den genannten Legierungen, wobei die Butzen aus stranggegossenem Band gefertigt werden.
4. Verwendung von Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 2 für die Herstellung von Aerosoldosen durch Fließpressen von Butzen aus den genannten Legierungen und anschließendes Ziehen des erzeugten Vormaterials, wobei die Butzen aus stranggegossenem Band gefertigt werden.
5. Aerosoldosen aus den verwendeten Aluminiumlegierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, hergestellt durch Fließpressen von Butzen aus den genannten Aluminiumlegierungen, wobei die Butzen aus stranggegossenem Band gefertigt werden.
6. Aerosoldosen aus den verwendeten Aluminiumlegierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, hergestellt durch Fließpressen von Butzen aus den genannten Aluminiumlegierungen, wobei sich an das Fließpressen mindestens ein Ziehschritt anschließt und wobei die Butzen aus stranggegossenem Band gefertigt werden.

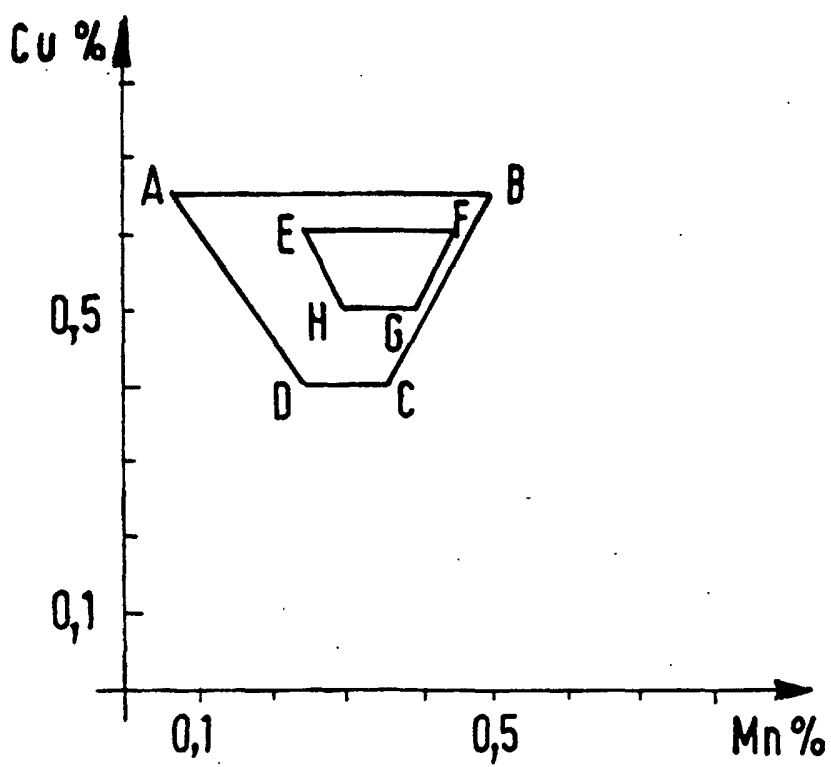


FIG. 1

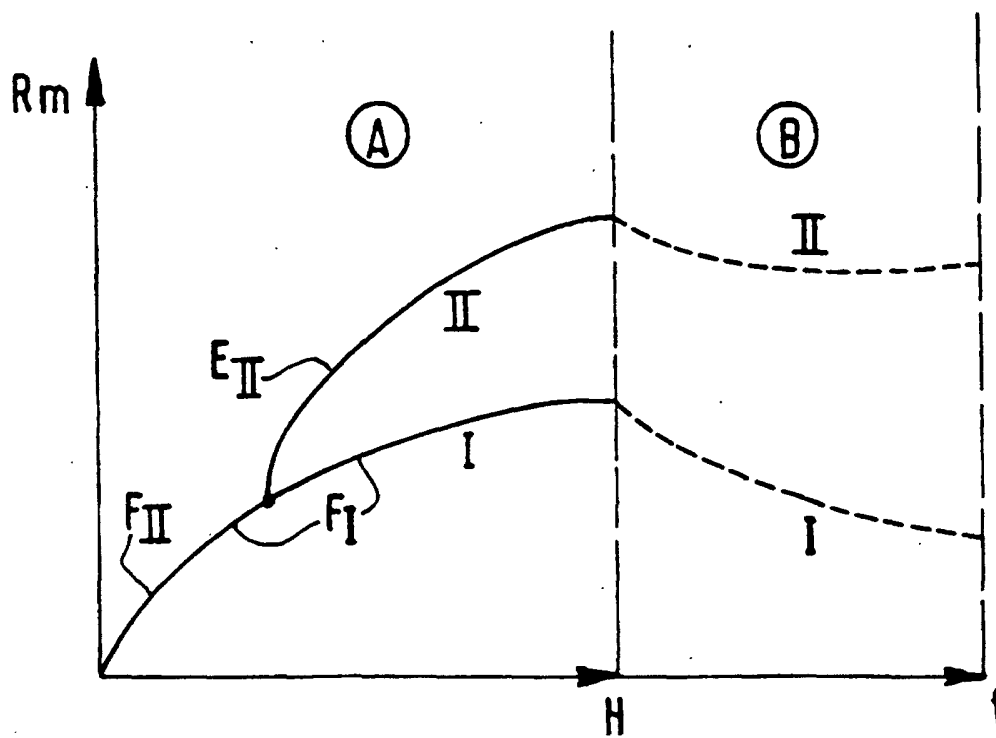


FIG. 2

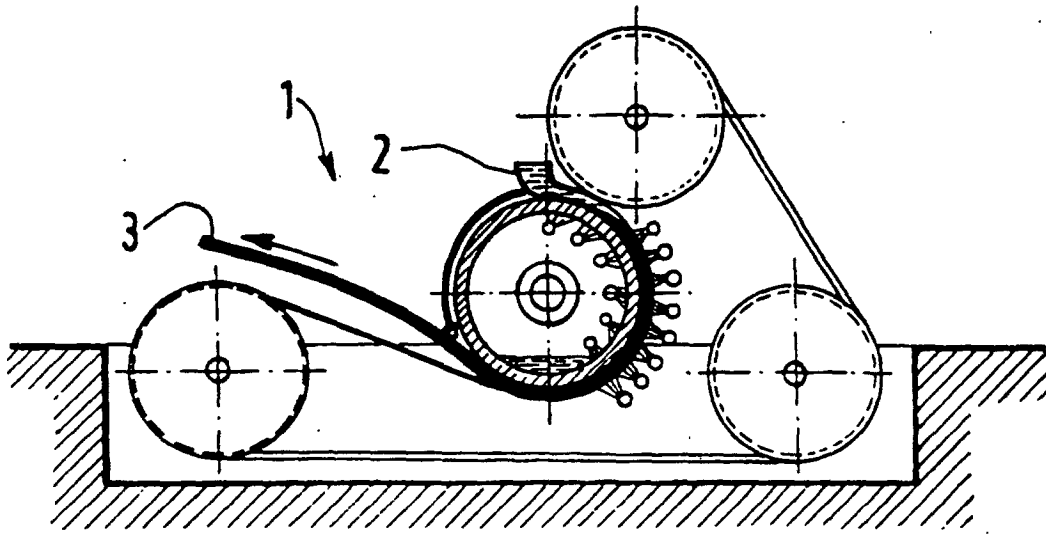


FIG. 3

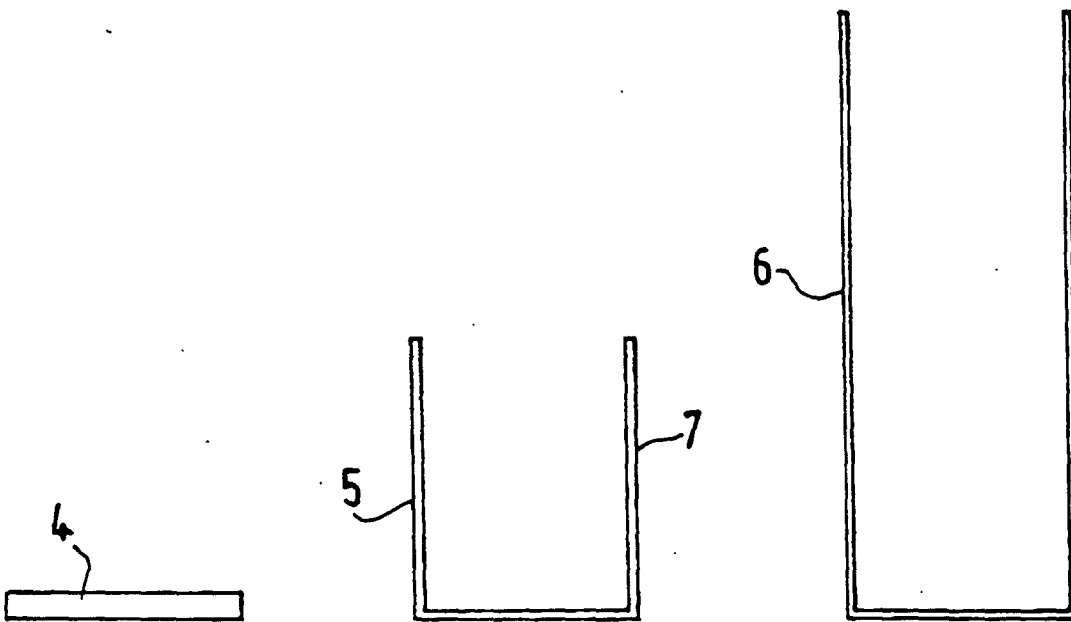


FIG. 4a

FIG. 4b

FIG. 4c