



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **92420440.7**

⑤① Int. Cl.⁵ : **B05D 7/14, B05D 7/22,
C09D 7/12**

⑳ Date de dépôt : **26.11.92**

③⑩ Priorité : **29.11.91 FR 9115043**

⑦② Inventeur : **McHenry, Robert**
75, rue Bizanet
F-38000 Grenoble (FR)
Inventeur : **Gimenez, Philippe**
Résidence du Château, 3, rue Guy Mocquet
F-38130 Echirolles (FR)

④③ Date de publication de la demande :
01.09.93 Bulletin 93/35

⑧④ Etats contractants désignés :
DE ES FR GB IT NL SE

⑦④ Mandataire : **Séraphin, Léon et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)

⑦① Demandeur : **PECHINEY RECHERCHE**
(Groupement d'Intérêt Economique régi par
l'Ordonnance du 23 Septembre 1967)
Immeuble Balzac
10, place des Vosges
F-92400 Courbevoie, La Défense 5 (FR)

⑤④ **Procédé de revêtement intérieur d'une paroi contenant de l'aluminium et paroi ainsi revêtue.**

⑤⑦ Procédé de préparation d'une paroi de récipient pourvue d'un revêtement intérieur en matière organique polymérique, ladite paroi contenant un métal, dans lequel on charge ledit revêtement d'au moins un produit qui réagit avec les ions du métal en formant des composés, caractérisé en ce que ledit métal est en aluminium, en ce qu'on choisit le ou lesdits produit(s) pour qu'il(s) absorbe(nt) lesdits ions ou qu'il(s) forme(nt) avec eux un ou des sel(s) peu soluble(s) dans les conditions d'acidité présentes dans ledit revêtement, et en ce qu'on le ou les introduit sous la forme d'une dispersion dans une couche dudit revêtement au moyen des opérations suivantes :

a) on transforme le ou lesdits produits en poudre de grosseur de grain moyenne 0,5 à 5 micromètres ;

b) on introduit ladite poudre en la dispersant dans la matière organique de ladite couche, cette matière étant soit un vernis liquide, soit une matière plastique à l'état fondu, en y réalisant un chargement d'au plus 30% en volume de ladite poudre ;

c) on applique ladite matière organique ainsi chargée sur ladite paroi du récipient, ou sur une ébauche de paroi à conformer en une partie au moins dudit récipient.

La demande concerne aussi la paroi revêtue obtenue, le récipient correspondant étant une boîte ou un bocal de conserves et les possibilités de migration d'Al depuis la paroi jusque dans leur contenu étant fortement réduites.

Elle concerne encore l'utilisation du procédé pour la fabrication d'un récipient devant avoir un contenu alimentaire acide.

L'objet de l'invention est un procédé de préparation d'un revêtement intérieur d'un récipient typiquement alimentaire, la paroi de ce récipient étant à base d'aluminium ou contenant un peu d'aluminium, de façon à diminuer les possibilités de migration d'ions Al de la paroi vers le contenu du récipient. L'invention concerne aussi les parois de récipients ainsi obtenues.

On connaît par le document DE-B-1065306, publié en 1959, un procédé de préparation d'une paroi d'un récipient pourvue d'un revêtement intérieur protecteur en matière organique polymérique, dans lequel on charge ledit revêtement d'au moins un produit qui réagit avec les ions du métal en formant avec eux des composés.

Il s'agit plus précisément dans ce document de boîtes de conserves, dont la paroi métallique est la plupart du temps en fer, et le générateur des composés "complexes" formés est constitué par exemple de sels mono ou dialcalins ou d'acides pluribasiques et peut se trouver en suspension ou dissous dans la laque.

Dans des récipients alimentaires ayant une paroi en alliage d'aluminium et ayant un contenu de pH acide, par exemple compris entre 2,5 et 3,5 la demanderesse a observé qu'il passait au cours du temps une très petite quantité d'Al dans le contenu malgré la présence du revêtement intérieur protecteur, en matière organique polymérique, desdits récipients. On a ainsi observé parfois 100 ppb d'Al dans le contenu au bout d'un an de stockage.

La demanderesse a essayé de mettre au point un procédé de préparation de cette paroi revêtue qui entraîne une forte réduction de l'importance relative de cette migration de l'aluminium.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'une paroi de récipient pourvue d'un revêtement protecteur intérieur en matière organique polymérique, ladite paroi contenant un métal, dans lequel on charge ledit revêtement d'au moins un produit qui réagit avec les ions dudit métal, caractérisé en ce que ledit métal est en aluminium, en ce qu'on choisit le ou lesdits produit(s) pour qu'il(s) absorbe(nt) lesdits ions ou qu'il(s) forme(nt) avec eux un ou des sel(s) peu soluble(s) dans les conditions d'acidité présentes dans ledit revêtement, et en ce qu'on le ou les introduit sous la forme d'une dispersion dans au moins une couche dudit revêtement au moyen des opérations suivantes :

- a) on transforme le ou lesdits produits en une poudre de grosseur de grain moyenne comprise entre 0,5 et 5 micromètres ;
- b) on introduit ladite poudre en la dispersant dans la matière organique de ladite couche, cette matière organique étant sous forme soit d'un vernis

liquide, soit d'une matière plastique à l'état fondu, en y réalisant un chargement d'au plus 30% en volume de ladite poudre ;

c) on applique ladite matière organique ainsi chargée sur ladite paroi du récipient ou sur une ébauche de paroi à conformer en une partie au moins dudit récipient.

On obtient ainsi une poudre très fine du produit à l'état solide dans le vernis cuit ("cured") ou dans le revêtement de matière plastique refroidi depuis l'état fondu. La demanderesse a observé que, contrairement à l'enseignement du document cité, il ne faut pas que le produit soit dissous dans le revêtement : ce produit attaquant l'aluminium, une telle imprégnation du revêtement est la source d'une corrosion importante de la paroi. Le chargement du produit doit lui aussi être limité à au plus 30% en volume, à la fois pour la bonne tenue du revêtement, et pour éviter des situations conduisant à une corrosion de la paroi ou à des dissolutions excessives dans le contenu du récipient, selon que respectivement la couche chargée est en contact avec la paroi ou constitue la surface libre du revêtement. De telles situations sont plus critiques lorsque les particules sont très fines, à savoir de grosseur moyenne comprise entre 0,5 et 1,5 micromètre. On préfère alors, comme cela est indiqué ci-dessous, isoler la couche chargée de la paroi. Par ailleurs, la grosseur de grain de la poudre doit être limitée en raison de l'épaisseur faible du revêtement. Elle est limitée aussi pour que, à chargement donné, le nombre de grains de la poudre soit plus grand et que l'effet de piège des ions Al soit amélioré.

Il est utile de rappeler comment se situe le problème de la migration des ions d'une paroi à base d'Al jusqu'au contenu d'un récipient malgré l'étanchéité du revêtement intérieur de la paroi.

Le revêtement en matière organique polymérique comprenant une ou plusieurs couches est typiquement dans l'art antérieur soit un vernis déposé par projection à l'intérieur du récipient puis séché et durci ("cured"), soit au moins une couche de matière plastique liée à une ébauche de paroi par un primaire ou promoteur d'adhérence également polymérique avant la conformation de cette ébauche en récipient ou élément de récipient. Malgré l'étanchéité de ce revêtement protecteur polymérique, on constate une légère corrosion de la paroi sous-jacente, et il est connu qu'une telle corrosion se produit sans fissure ou microfissure du revêtement. Une interprétation est qu'il s'établit une ou des réactions électrochimiques de corrosion entre le contenu et une paroi à base d'Al, le revêtement polymérique n'étant pas totalement étanche au milieu et en particulier aux ions H⁺ du contenu. Il est alors possible que des ions Al soient produits par la corrosion de l'Al présent ou par la dissolution de l'oxyde d'Al présent à la surface intérieure de la paroi, et qu'ils se propagent à travers le revêtement polymérique fait d'une ou plusieurs couches

liées entre elles, jusqu'au contenu.

Selon l'invention, on introduit dans une couche de ce revêtement une dispersion d'au moins un produit réagissant avec les ions Al et de ce fait les immobilisant. Ce produit en grains très fins, constitue un piège tridimensionnel des ions Al. On constate que avec un chargement de ladite couche superficielle par 10 à 30% en volume de poudre de grosseur de grain moyenne de 1 à 2 micromètres d'un tel produit, et dans les mêmes conditions de contenu et de stockage que celles citées précédemment, la teneur en Al du contenu est de façon surprenante réduite à une valeur comprise entre 0,5 et 5 ppb.

Pour avoir un effet de piège intéressant des ions Al, le chargement en poudre doit être d'au moins 1% en volume, plus couramment au moins 5% en volume.

Selon une première variante, on choisit comme dit produit un sel initial constitué de composants respectivement cationique et anionique, avec lequel le sel résultant de la combinaison d'au moins un ion Al et dudit composant anionique est moins soluble que ledit sel initial dans les conditions d'acidité présentes dans ladite couche superficielle dudit revêtement. On choisit ainsi de préférence un phosphate de calcium ou de sodium tel que Na_2HPO_4 . L'efficacité pratique de ce phosphate de sodium vis-à-vis de l'Al dans des conditions fortement acides est particulièrement incroyable lorsqu'on se réfère à son utilisation dans le revêtement d'une boîte de conserves, la plupart du temps en fer, utilisation décrite par le document cité. Alors que le phosphate de fer est particulièrement insoluble, le phosphate d'Al a encore une solubilité moyenne : à la température ambiante et en présence de 0,1 mole/l de phosphate de sodium, la solubilité du phosphate d'Al est de $10^{3,5}$ mole/l à pH=2 et de 3 mole/l à pH=3, tandis que la solubilité du phosphate de fer est de $3,2 \times 10^{-12}$ mole/l à pH=2 et de 9×10^{-14} mole/l à pH=3.

On voit donc que cette comparaison est tout à fait défavorable à l'utilisation du phosphate de sodium, et de même du phosphate de calcium, dans le revêtement d'une paroi contenant de l'aluminium. Pourtant elle se révèle bien adaptée au problème présent, qui est de réduire fortement une migration dans le contenu d'un récipient pouvant atteindre 100 ppb d'Al.

On peut encore choisir comme produit actif vis-à-vis d'Al :

- selon la deuxième variante, un réactif organique acide avec lequel le sel résultant de la réaction dudit réactif avec au moins un ion Al est moins soluble que ledit réactif dans les conditions d'acidité présentes dans ladite couche superficielle. Par exemple, l'hydroxy-8-quinoléine ou "oxine" qui est un acide faible et précipite l'ion Al;
- selon la troisième variante, un agent chélatant absorbant les ions Al;
- et selon une quatrième variante, une résine

échangeuse d'ions absorbant les ions Al.

L'effet barrière aux ions Al est d'autant plus marqué que, à concentration en produit actif donnée, l'épaisseur de la couche ou sous-couche chargée est forte, celle-ci étant ainsi de préférence d'au moins 4 micromètres et typiquement inférieure à 12 micromètres en tenant compte des impératifs économiques.

De préférence, la poudre a une grosseur de grain moyenne comprise entre 0,8 et 2,5 micromètres et représente 10 à 30% en volume de ladite matière plastique chargée.

Dans le cas où ladite couche constitue la totalité du revêtement, celle-ci ayant une épaisseur d'au moins 2 micromètres, on applique la matière plastique polymérique ainsi chargée soit sur la paroi du récipient par projection à l'état liquide, soit sur l'ébauche à conformer par projection à l'état liquide ou par extrusion avec interposition éventuelle d'un promoteur d'adhérence ou primaire.

Dans le cas où ladite couche d'épaisseur au moins égale à 2 micromètres est séparée de la surface libre du revêtement de la paroi par une couche de surface en matière polymérique non chargée de ladite poudre d'épaisseur au moins égale à 0,5 micromètre, on applique successivement ladite matière organique chargée dudit produit puis ladite matière organique non chargée soit sur ladite paroi du récipient par projection à l'état liquide soit sur ladite ébauche à conformer par projection à l'état liquide ou par extrusion avec interposition éventuelle d'un promoteur d'adhérence. Les matières organiques de ces deux couches sont typiquement de même nature, ces couches ne se repérant alors sur une coupe que par la localisation du chargement en ladite poudre.

Dans le cas où ladite couche est chargée à plus de 10% en volume d'une poudre de produit de grosseur de grain moyenne inférieure à 1,5 micromètre, cette couche chargée est de préférence séparée de la paroi par une couche non chargée d'épaisseur au moins égale à 0,5 micromètre, de façon à réduire les risques de corrosions locales de la paroi liées à ce produit.

Lorsque la couche chargée est ainsi une couche quelconque d'un revêtement multicouche, l'application de la matière organique de ses couches est faite soit par projections successives de vernis, ces projections comprenant une projection de vernis chargé, soit par application d'un revêtement ébauche multicouche sur l'ébauche de la paroi à conformer.

L'invention a encore pour objet une paroi d'un récipient destiné à contenir une boisson ou un aliment, le pH de ce contenu correspondant typiquement à tout pH compris entre 2 et 6,5, cette paroi étant recouverte intérieurement d'un revêtement en matière organique polymérique, ledit revêtement comportant au moins une couche, caractérisé en ce que ladite paroi contient de l'aluminium et en ce que une partie au moins de ladite couche est chargée d'une dispersion

d'au moins un produit réagissant avec les ions Al en les immobilisant.

Les particularités de la couche ainsi chargée constituant la totalité ou une partie importante dudit revêtement ont été décrites à propos du procédé.

La paroi peut être en aluminium ou alliage d'aluminium contenant typiquement plus de 93% d'Al, le récipient dont elle fait partie étant une boîte de conserves et la paroi comprenant la paroi latérale de cette boîte et/ou de ses fonds ou opercules.

La paroi peut aussi être en verre contenant plus de environ 0,5% d'aluminium, typiquement sous forme d'oxyde Al_2O_3 , le récipient étant alors un bocal en verre et ladite paroi comprenant au moins la paroi latérale de ce bocal.

APPLICATION INDUSTRIELLE

Boîtes et bocaux contenant des boissons ou des aliments, la paroi de ces boîtes et bocaux contenant de l'aluminium et étant garnie d'un revêtement intérieur en matière plastique polymérique, les possibilités de migration de l'aluminium à travers ce revêtement étant fortement réduites.

Revendications

1. Procédé de préparation d'une paroi de récipient pourvue d'un revêtement protecteur intérieur en matière organique polymérique, ladite paroi contenant un métal, dans lequel on charge ledit revêtement d'au moins un produit qui réagit avec les ions dudit métal, caractérisé en ce que ledit métal est en aluminium, en ce qu'on choisit le ou lesdits produit(s) pour qu'il(s) absorbe(nt) lesdits ions ou qu'il(s) forme(nt) avec eux un ou des sel(s) peu soluble(s) dans les conditions d'acidité présentes dans ledit revêtement, et en ce qu'on le ou les introduit sous la forme d'une dispersion dans au moins une couche dudit revêtement au moyen des opérations suivantes :
 - a) on transforme le ou lesdits produit(s) en une poudre de grosseur de grain moyenne comprise entre 0,5 et 5 micromètres ;
 - b) on introduit ladite poudre en la dispersant dans la matière organique de ladite couche, cette matière organique étant sous forme soit d'un vernis liquide, soit d'une matière plastique à l'état fondu, en y réalisant un chargement d'au plus 30% en volume de ladite poudre ;
 - c) on applique ladite matière organique ainsi chargée sur ladite paroi du récipient ou sur une ébauche à conformer en une partie au moins dudit récipient.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le-

dit chargement de ladite poudre est d'au moins 1% en volume.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit chargement de ladite poudre est d'au moins 5% en volume.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite poudre a une grosseur de grain moyenne comprise entre 0,8 et 2,5 micromètres, et représente 10 à 30% en volume de ladite matière organique chargée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ladite couche constitue la totalité dudit revêtement, et dans lequel on applique ladite matière organique ainsi chargée soit sur ladite paroi du récipient par projection à l'état liquide, soit sur ladite ébauche à conformer par projection à l'état liquide ou par extrusion à l'état fondu avec interposition éventuelle d'un promoteur d'adhérence.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ladite couche est d'épaisseur au moins égale à 2 micromètres et est séparée de la surface libre et dudit revêtement par une couche de surface en matière polymérique non chargée de ladite poudre d'épaisseur au moins égale à 0,5 micromètre, et dans lequel on applique successivement ladite matière organique chargée dudit produit puis ladite matière organique non chargée soit sur ladite paroi du récipient par projection à l'état liquide, soit sur ladite ébauche à conformer par projection à l'état liquide ou par extrusion avec interposition éventuelle d'un promoteur d'adhérence.
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite couche est chargée à plus de 10% en volume de ladite poudre, celle-ci ayant une grosseur de grain moyenne inférieure à 1,5 micromètre, et dans lequel on interpose entre la paroi et ladite couche chargée une couche non chargée d'épaisseur au moins égale à 0,5 micromètre.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ladite couche est une couche quelconque dudit revêtement, ce revêtement étant multicouche, et dans lequel on applique la matière organique de ses couches sur ladite paroi du récipient, soit par projections successives de vernis comprenant une projection de vernis chargé, soit par application d'un revêtement multicouche ébauche sur ladite ébauche de paroi à conformer.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendica-

- tions 1 à 8, dans lequel ledit produit est du phosphate de sodium ou du phosphate de calcium, de préférence Na_2HPO_4 .
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit produit est un agent chélatant absorbant les ions Al. 5
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit produit est une résine échangeuse d'ions absorbant les ions Al. 10
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on choisit comme dit produit un réactif organique acide avec lequel le sel résultant de la réaction dudit réactif avec au moins un ion Al est moins soluble que ledit réactif dans les conditions d'acidité présentes dans ladite couche superficielle. 15
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel ledit produit est de l'hydroxy-8-quinoléine. 20
14. Paroi d'un récipient pourvue d'un revêtement protecteur intérieur en matière organique polymérique, ladite paroi contenant un métal, ledit revêtement étant chargé d'au moins un produit qui réagit avec les ions du métal, et comportant au moins une couche, caractérisé en ce que le métal est de l'aluminium, et en ce que ladite couche est chargée d'une dispersion de poudre à l'état solide dudit produit, ce produit absorbant lesdits ions ou formant avec eux un sel peu soluble dans les conditions d'acidité qui sont ou seront présentes dans le récipient rempli d'un contenu, ledit produit étant sous forme d'une poudre de grosseur de grain moyenne comprise entre 0,5 et 5 micromètres et occupant au plus 30% en volume de ladite couche chargée, ledit revêtement réduisant les possibilités de migration de l'aluminium de la paroi vers le contenu lorsque ce contenu est une boisson ou un aliment de pH compris entre 2 et 6,5. 25
30
35
40
15. Paroi selon la revendication 14, dans laquelle ladite partie de ladite couche constitue la totalité de cette couche et a une épaisseur d'au moins 2 micromètres. 45
16. Paroi selon la revendication 14, dans laquelle ladite couche ayant une épaisseur d'au moins 2 micromètres est séparée de la surface libre dudit revêtement par une couche de surface en matière organique polymérique non chargée de ladite dispersion et d'épaisseur au moins égale à 0,5 micromètre. 50
55
17. Paroi selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans laquelle ledit produit est du phosphate de sodium Na_2HPO_4 ou du phosphate de calcium.
18. Paroi selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans laquelle ledit produit absorbe les ions Al et est un agent chélatant ou une résine échangeuse d'ions.
19. Paroi selon l'une des revendications 14 à 16, dans laquelle ledit produit est de l'hydroxy-8-quinoléine, celle-ci précipitant les ions Al lorsque ledit revêtement est acidifié par un contenu de pH compris entre 2 et 6,5.
20. Paroi selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans laquelle ladite poudre occupe au moins 1% en volume de ladite couche chargée.
21. Paroi selon l'une des revendications 14 à 16, dans laquelle ladite poudre a une grosseur de grain moyenne comprise entre 0,8 et 2,5 micromètres et occupe 10 à 30% en volume de ladite couche chargée.
22. Paroi selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, en aluminium ou alliage d'aluminium, ledit récipient étant une boîte de conserves et ladite paroi comprenant la paroi latérale de ladite boîte et/ou de ses fonds ou opercules.
23. Paroi selon l'une quelconque des revendications 14 à 21, en verre contenant plus de 0,5% d'aluminium sous forme d'oxyde d'aluminium, ledit récipient étant un bocal en verre et ladite paroi comprenant au moins la paroi latérale dudit bocal.
24. Utilisation du procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la fabrication d'un récipient devant contenir une boisson ou un aliment de pH compris entre 2 et 6,5.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0440

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	DE-B-1 065 306 (W.RAEHS ET AL.) 10 Septembre 1959	1,5,9, 14,16, 22,24	B05D7/14 B05D7/22 C09D7/12
X	* le document en entier * & DE-B-1 075 476 (W. RAEHS ET AL.) 11 Février 1960	1,5-6,8, 10,12, 14,18, 22,24	
A	* le document en entier * --- FR-A-2 328 752 (VIANOVA KUNSTHARZ A.G.) * revendications *	9,17	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 199 (C-594)11 Mai 1989 & JP-A-10 21 087 (HITACHI LTD.) 24 Janvier 1989 * abrégé *	13,19	
A	--- GB-A-1 545 611 (KEARNS TRIBUNE CORP. ET AL.) * page 10, colonne de gauche, ligne 15 - ligne 25 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	--- FR-A-2 554 824 (NIPPON LIGHT METAL CO. LTD.) * le document en entier * -----	11	B05D C09D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 MARS 1993	Examineur BROTHIER J-A.L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)