(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3812950号
(P3812950)
(45)発行日　平成18年8月23日(2006.8.23)　(24)登録日　平成18年6月9日(2006.6.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C23G 1/10	(2006.01)	C23G	1/10	
C23F 11/12	(2006.01)	C23F	11/12	101
C23F 11/14	(2006.01)	C23F	11/14	101
C23F 11/16	(2006.01)	C23F	11/16	

請求項の数 11　(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-528863
(86)(22)出願日	平成8年3月15日(1996.3.15)
(65)公表番号	特表平11-502568
(43)公表日	平成11年3月2日(1999.3.2)
(86)国際出願番号	PCT/EP1996/001137
(87)国際公開番号	WO1996/030558
(87)国際公開日	平成8年10月3日(1996.10.3)
審査請求日	平成14年12月25日(2002.12.25)
(31)優先権主張番号	19510825.6
(32)優先日	平成7年3月24日(1995.3.24)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者
日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１５番１号
(74)代理人
弁理士　青山　葆
(74)代理人
弁理士　柴田　康夫
(74)代理人
弁理士　鮫島　睦
(72)発明者　ロスマイアー，ヘンリー
ドイツ連邦共和国デー－４０５８９デュッセルドルフ、ボンナー・シュトラーセ３７番

審査官　瀬良　聡機

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ブリキ材用の腐食防止清浄化剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

－ホウ素、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの群から選ばれる元素のフルオリド錯体１００～４００ｐｐｍ、

－ノニオン界面活性剤１００～２０００ｐｐｍ、及び

－モノ、ジ又はトリエタノールアミン、芳香族カルボン酸、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びジエチルチオ尿素の群から選ばれる腐食防止剤１００～１０００ｐｐｍ

を含有し、

残部は他の活性成分若しくは助剤の水溶液であって、

活性成分若しくは助剤として、１分子中に４～７個の炭素原子を含み、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の総和は少なくとも３である、一塩基、二塩基若しくは三塩基ヒドロキシカルボン酸の１種又はそれ以上を２００～８００ｐｐｍ含有し、ｐＨ値が３～６の範囲であるブリキ材用の清浄化水溶液。

【請求項２】

－ホウ素、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの群から選ばれる元素のフルオリド錯体１５０～３００ｐｐｍ、

－アルミニウムイオン５０～３００ｐｐｍ、

－ノニオン界面活性剤３００～１０００ｐｐｍ、及び

－腐食防止剤２００～７００ｐｐｍ

を含有することを特徴とする請求項１記載の清浄化水溶液。

【請求項３】
ヒドロキシカルボン酸が、６個の炭素原子を含み、少なくとも４個のヒドロキシル基を有する一塩基又は二塩基ヒドロキシカルボン酸から選ばれることを特徴とする請求項１又は２記載の清浄化水溶液。
【請求項４】
ホウ素及びジルコニウムの重量比が４：１～１：１であるフルオリド錯体を含有することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の清浄化水溶液。
【請求項５】
ノニオン界面活性剤が、炭素原子数１０～１８のアルカノールエトキシレート及びアルカノールエトキシレート／プロポキシレートの群から選ばれ、アルカノールエトキシレートである場合にはエチレンオキシド基を４～１２個含有し、エトキシレート／プロポキシレートである場合には、エチレンオキシド基を３～７個及びプロピレンオキシド基を２～６個含有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の清浄化水溶液。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の清浄化水溶液を、食品又は飲料品用のブリキ缶の腐食防止及び／又は塗料付着性を向上させる処理に使用する方法。
【請求項７】
食品又は飲料品用のブリキ缶を清浄化、腐食防止及び／又は塗料付着性の向上処理を行う方法であって、請求項１～５のいずれかに記載の清浄化水溶液を用いて、５０～７０℃の温度にて３０～１５０秒で、缶に清浄化水溶液を噴霧するか又は缶を清浄化水溶液に浸漬することによって、缶の処理を行うことを特徴とする方法。
【請求項８】
水にて希釈することにより請求項１～５のいずれかに記載の清浄化水溶液を調製するための水性濃厚物であって、
－ホウ素、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの群から選ばれる元素のフルオリド錯体１～４重量％、
－ノニオン界面活性剤１～２０重量％、及び
－腐食防止剤１～１０重量％
を含有し、
残部は水又は他の活性成分若しくは助剤の水溶液であることを特徴とする水性濃厚物。
【請求項９】
－ホウ素、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの群から選ばれる元素のフルオリド錯体１．５～３重量％、
－アルミニウムイオン０．５～３重量％、
－ノニオン界面活性剤３～１０重量％、及び
－腐食防止剤１．５～５重量％
を含有することを特徴とする請求項８記載の水性濃厚物。
【請求項１０】
他の活性成分又は助剤として、１分子中に４～７個の炭素原子を含み、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の総和は少なくとも３である、一塩基、二塩基若しくは三塩基ヒドロキシカルボン酸の１種又はそれ以上のものを２～８重量％含有することを特徴とする請求項８又は９記載の水性濃厚物。
【請求項１１】
可溶化剤１～１０重量％を更に含有することを特徴とする請求項８～１０のいずれかに記載の水性濃厚物。
【発明の詳細な説明】
本発明は、一般に、ブリキ材、特にこの材料から形成される食品又は飲料品用缶、いわゆるブリキ缶の、製造プロセスにおける成形及び塗装工程の間での清浄化及び腐食防止処理に関するものである。
ブリキ缶は、通常、予備成形、深絞り加工及び歪取り(smoothing)を行って製造される。

これらは、透明若しくは不透明な有機系塗料により外側表面が塗装又は印刷された後で、人目を引く商品パッケージとして適するような所望の光沢のある表面を有するものとなっている。ブリキ缶の製造に含まれる処理工程のシーケンスには、通常、保護油層が形成されているスズ板材のストリップをコイルから繰り出す工程、絞り加工潤滑剤を適用する工程、ボウル形状へ予備的に成形する工程、並びに最終的な形状へ深絞り加工し、歪取りする工程が含まれる。深絞り及び歪取り工程においては、深絞り加工を容易にするため、冷却潤滑剤、例えば水、水性エマルジョン等も通常用いられる。成形後、保護油及び深絞り加工潤滑剤の残留物並びに金属微粉塵は清浄化浸漬処理において取り除かれる。清浄化工程の後、容器は１又はそれ以上の水濯ぎ段階を経て、乾燥器にて乾燥される。この後、１又はそれ以上の段階で塗装が行われ、外側表面に装飾的な印刷が施される。従って、金属表面は、塗料が十分に付着し、腐食に対して信頼性のある保護を提供するような品質を有する必要がある。

しかしながら、そのような缶の製造において、特に、酸性媒体（ｐＨ３～５）を用いて缶を清浄化し、特定の領域に過剰な水分が保持されていたり、又は製造ラインが停止している間、個々の処理段階があまり迅速には完了しない場合等には、乾燥の前又は最中に、斑点状の錆が生成することがある。斑点状の錆はこのようにして生じ得る。斑点状の錆は塗装を通しても見ることができ、塗料の付着性を劣化させるものであるので、そのような容器の中に充填された製品は、比較的短期間で消費するのに不適当なものとなる。

ＥＰ-Ｂ-１６１　６６７の教示によれば、かかる問題点は、非スズメッキスチール缶、いわゆるブラック・プレート（ブリキ原板）缶を、実際に清浄化工程に付した後で、アルミニウムイオン１０～５０００ｐｐｍ、フッ素イオン１０～２００ｐｐｍ、及びチタン、ジルコニウム及び／又はハフニウムの少なくとも１種の金属イオン１０００ｐｐｍまでを含有し、ｐＨ値が２～５．５の範囲である腐食防止水溶液を用いて処理することによって解決することができる。

本発明が解決しようとする課題は、ブリキ缶を清浄化し１段階の処理工程で腐食から表面を保護することができ、従って塗装前に表面の腐食が防止され、しっかりとした塗料付着性がもたらされるような処理溶液、その製造のための濃厚物及び処理方法を提供することにあった。

第１の態様において、本発明は、スズメッキ鋼材（ブリキ材）を処理するための水溶液であって、

－ホウ素、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウムの元素のフルオリド錯体１００～４００ｐｐｍ、

－ノニオン界面活性剤１００～２０００ｐｐｍ、並びに

－腐食防止剤１００～１０００ｐｐｍ

を含有し、残部は水又は他の活性成分若しくは助剤の水溶液であり、ｐＨ値が３～６の範囲である水溶液に関する。

個々の活性化成分については、以下の濃度範囲が特に好ましい。

－ホウ素、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウムの元素のフルオリド錯体１５０～３００ｐｐｍ、

－ノニオン界面活性剤３００～１０００ｐｐｍ、並びに

－腐食防止剤１５０～５００ｐｐｍ。

清浄化溶液へアルミニウムイオンを約５０～約３００ｐｐｍ、好ましくは、約８０～約２００ｐｐｍの濃度で添加することによって、有効な作用がもたらされるということが見出されている。

上述の濃度範囲で溶解し得るアルミニウム塩を、アルミニウムイオン源として使用するのが好ましい。例えば、硝酸アルミニウム及び、特に硫酸アルミニウムがこの目的に適しており、塩化アルミニウムは腐食制御に関して好ましさがやや劣る。

清浄化前の缶の表面の状態によっては、１分子中に炭素原子を４～７個含む一塩基若しくは二塩基若しくは三塩基ヒドロキシカルボン酸の１種又はそれ以上を、更なる活性化成分又は助剤として２００～８００ｐｐｍの濃度で溶液中に追加して存在させることにより、

好ましい効果を得ることができる。ヒドロキシカルボン酸は、炭素原子６個を含有し、少なくとも４個のヒドロキシル基を有する一塩基又は二塩基ヒドロキシカルボン酸から選択することが好ましい。グルコン酸は特に好ましい。酸を上述の濃度範囲にて、酸形態で用いるか又はそれらの可溶性塩の形態、特にそれらのナトリウム塩の形態で用いるかということはあまり重要ではない。酸は、清浄化溶液のｐＨ値３～６の範囲において、それらの酸性度定数に応じて、一部はそれらの酸の形態で存在し、一部はカルボキシレートアニオンの形態で存在する。

ホウ素、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウムの元素のフルオリド錯体は、それらの酸の形態、例えば、チタン、ジルコニウム及びハフニウムのテトラフルオロホウ酸又はヘキサフルオロ酸の形態で使用することもでき、又は上述の濃度範囲において可溶性の塩の形態、例えばアルカリ金属塩等の形態で使用することもできる。これらのフルオリド錯体は強酸のアニオンに相当するので、それらの大部分はｐＨ値３～６の範囲においてイオン形態で存在する。

特に好ましい態様例において、清浄化溶液は、チタン、ジルコニウム及びハフニウムの少なくとも１種の金属、特にジルコニウムのフルオリド錯体に加えて、ホウ素のフルオリド錯体を含有する。特に好ましい清浄化溶液は、ホウ素及びジルコニウムを４：１～１：１の重量比、特に３：１～１．５：１の重量比でホウ素及びジルコニウムのフルオリド錯体を含有する。

好ましいノニオン界面活性剤は、約４０℃～約４５℃以下の曇点を有する界面活性剤又は界面活性剤混合物である。従って、清浄化溶液は、約５０℃～約７０℃の作業温度にて、厄介な発泡をあまり生ずることなく、噴霧によって適用することができる。好適な界面活性剤は、特に炭素原子数約１０～約１８のアルカノールのエトキシレート及びエトキシレート／プロポキシレートである。エトキシレート及び／又はエトキシレート／プロポキシレートは、末端キャップされていてもよく、例えばブチルエーテルとしても存在し得る。エトキシレートは、エチレンオキシド基を４～１２個、特に、約６～１０個有することが好ましく、一方、エトキシレート／プロポキシレートは、好ましくはエチレンオキシド基を３～７個及びプロピレンオキシド基を２～６個、より好ましくはエチレンオキシド基を４～６個及びプロピレンオキシド基を３～５個有する。アルカノール成分は特定の炭素鎖長を有する純粋な化合物であってよい。しかしながら、種々の炭素数を有する種々のアルカノールが存在する、油脂化学的起源のアルカノール（オキソアルコール）を使用することが経済的にはより好ましい。例えば、アルカノール成分は、炭素数１２～１４の脂肪アルコール混合物又は炭素数１２～１５のオキソアルコールであってよい。特に好ましい界面活性剤混合物は、アルカノールエトキシレート及びアルカノールエトキシレート／プロポキシレートを、例えば、１：３～１：１の重量比で含有する。

腐食防止剤は、例えば、モノ、ジ又はトリエタノールアミン、芳香族カルボン酸、ピリジン又はピリミジン誘導体及びジエチルチオ尿素等から選択し得る。エタノールアミン類の中で、毒性的な理由（ニトロソアミンの生成を防止すること）から、トリエタノールアミンが特に好ましい。特に好適な芳香族カルボン酸は、安息香酸及びその置換生成物である。それらの例には、メチル安息香酸、ニトロ安息香酸、アミノ安息香酸、例えばアントラニル酸又はパラアミノ安息香酸、及びヒドロキシ安息香酸、例えばサリチル酸等が含まれる。処理した缶を食品に用いる場合、ピリジン又はピリミジン誘導体及びジエチルチオ尿素はあまり好ましくない。適当な防止剤の組み合わせの１つの例には、トリエタノールアミンと安息香酸との、例えば３：１～１：３の重量比の混合物がある。しかしながら、トリエタノールアミンは、腐食防止剤として単独で使用することもできる。

清浄化溶液の製造においてフルオリド錯体を酸の形態で用いる場合、塩基を添加することによって、ｐＨ値を約３～約６の範囲、好ましくは約４～約５の所望の範囲に上昇させることが必要となる場合もある。塩基性アルカリ金属化合物、例えば水酸化物又は炭酸塩はこの目的に適している。尤も、ｐＨ値の調節にはアンモニアを用いるのが好ましい。

もう１つの態様例において、本発明は、ブリキ製物品、特に食品又は飲料品用の缶の清浄化、腐食防止及び／又は塗料付着性の向上処理のための、上述のような特徴を有する清浄

化溶液を使用することに関する。この方法は、常套の方法に比べて、清浄化及び一時的な腐食制御を１つの処理工程で達成できるという点で優れている。腐食制御は、例えばプラントが停止した場合等に発生し得る、塗装前の金属表面の腐食を防止するものである。同時に、清浄化工程の後で更に別の処理工程を必要とすることなく、塗装後における塗料付着性及び腐食制御のいずれをも向上させることができる。処理溶液で処理した後、缶は、通常は水で濯ぎ、高温で乾燥した後、塗装を行う。

本発明は、スズメッキが施された鋼（ブリキ材）の物品、特に食品又は飲料品用の缶の清浄化、腐食防止及び／又は塗料付着性の向上処理を行う方法にも関する。この方法においては、缶を、上述のような清浄化溶液を用いて約３０～約１５０秒の時間で、約５０～約７０℃の範囲の温度にて処理する。処理は、缶に清浄化溶液を噴霧することにより、又は缶を清浄化溶液に浸漬することにより行うことができる。噴霧清浄化処理することが好ましい。

本発明による清浄化溶液は、基本的に、個々の成分をその場にて（in situ）上述の濃度範囲で一緒に混合することによって調製することができる。尤も、実際には、そのような溶液は通常は水性濃厚物の形態で市販されており、それらはユーザーが使用時に水で希釈することによって必要な濃度範囲に調節することができる。従って、本発明は、約０．５～約２．５重量％の濃度で水と混合した場合に、本発明の清浄化溶液を生成するような水性濃厚物にも関する。水又は他の活性成分若しくは助剤の水溶液以外に、この濃厚物は以下の成分を含むことが好ましい：

－ホウ素、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウムの元素のフルオリド錯体１～４重量％、

－ノニオン界面活性剤１～２０重量％、並びに

－腐食防止剤１～１０重量％。

濃厚物は、活性成分として、

－ホウ素、チタン、ジルコニウム及び／又はハフニウムの元素のフルオリド錯体１．５～３重量％、

－アルミニウムイオン０．５～３重量％、

－ノニオン界面活性剤３～１０重量％、並びに

－腐食防止剤１．５～５重量％

を含むことが好ましい。

アルミニウム含有濃厚物は、１分子中に４～７個の炭素原子を含む（ヒドロキシル基及びカルボキシル基の総和は少なくとも３である）一塩基、二塩基又は三塩基ヒドロキシカルボン酸の１種又はそれ以上を更なる活性化成分又は助剤として２～８重量％含有することが好ましい。

以上の説明は個々の成分の好ましい選択にも適用される。濃厚物の調製をより容易にし、及び貯蔵中の安定性を向上させるためには、実際の活性化成分に加えて、１種又はそれ以上の可溶化剤を好ましくは約１～約１０重量％、より好ましくは約３～約７重量％の濃度範囲で存在させる。好適な可溶化剤は既知の物質であって、例えば、キシレンスルホネート、アルキルホスフェート、（例えばTriton（登録商標）Ｈ６６（ユニオン・カーバイド社製品））、及び特にクメンスルホネート等である。これらのアニオン安定化剤は、アルカリ金属塩、例えばナトリウム及び／又はカリウム塩の形態で使用することが好ましい。

実　施　例

実施例１

以下の組成を有する本発明の清浄化用濃厚物を、各成分を以下の順に混合することによって調製した。

水	７０．８重量％
フルオロホウ酸	１．１重量％
ヘキサフルオロジルコン酸カリウム	０．７重量％
硫酸アルミニウム・１７H_2O	１２．４重量％
グルコン酸ナトリウム	３．３重量％

$C_{12/14}$脂肪アルコール×５エチレンオキシド×４プロピレンオキシド　３．７重量％
C_{12-15}オキソアルコール×８エチレンオキシド　１．２重量％
Ｎａクメンスルホネート（４０％溶液）　４．３重量％
トリエタノールアミン　２．５重量％

この濃厚物から、ｐＨ値４～４．５を有する清浄化用水溶液を種々の濃度にて調製し、６３℃の温度にて種々の時間で噴霧することによって腐食防止油及び深絞り潤滑剤の残留物によって汚れているブリキ缶の清浄化に用いた。清浄化作用の評価は、水切れのない表面積を目視的に観察して行った（０％：清浄化作用なし、１００％：清浄化作用は良好）。結果を以下の表１に示す。

表１：

種々の濃度にて混合した実施例１の濃厚物の清浄化作用

濃度（重量％）	噴霧時間（秒）	水切れのない表面積(％) 外側／内側
0.7	45	60-65／100
	90	85-90／100
	60	75／100
0.9	45	75／85-90
	60	85-90／100
	90	100／100
1.2	45	90／100
	60	100／100

実施例２

腐食防止作用の試験のため、腐食防止剤、トリエタノールアミンを含ませずに、又はこれらの全体若しくは一部を置換して実施例１による濃厚物を調製した。組成の異なる部分は水で補った。水を用いて濃厚物を希釈して１．２重量％の濃度とし、即用(ready-to-use)清浄化溶液をブリキ缶に、６３℃の温度にて６０秒間噴霧した。続いて、濯ぎをせずに、缶を噴霧室内に１０分間放置した。薄膜状の錆の生成を、目視的に、６点が非常に悪く、１点が非常に良好であるという尺度で評価した。結果を表２に示す。

表２：

腐食防止作用

濃厚物中の腐食防止剤（重量%）	評価の点数
なし	6
トリエタノールアミン(２．５)	3
トリエタノールアミン(０．８３)＋安息香酸(０．８３)	3．5
トリエタノールアミン(１．６７)＋安息香酸(１．６７)	2
トリエタノールアミン(１．６７)＋安息香酸(１．６７)＋ジエチルチオ尿素	2
安息香酸(２．５)	3．5
トリエタノールアミン(１．５)＋サリチル酸(１．５)	2

実施例３

塗装後における長期的腐食防止作用の試験のため、ブリキ缶を種々の溶液にて清浄化し、水道水及び脱イオン水により１５秒間濯ぎ、乾燥室で１７０℃にて乾燥し、１回塗装を行った（実用上は通常２回塗装が適用される）。このように処理した缶各２８８個にコカコーラ(登録商標)(Ｃoke(登録商標))を充填し、４ケ月間貯蔵した。錆を生じた缶の数を数えた。結果を表３に示す。

表３：

腐食試験（コカ・コーラ(登録商標)を充填した２８８個の缶）

清浄化*)	孔のあいた缶
比較例１	４０
比較例２	２０
実施例１	１４

*)比較例１：水道水のみ

比較例２：ＮａＯＨ、グルコネート、ノニオン界面活性剤、腐食防止剤をベースとする市販のアルカリ性噴霧清浄化剤。指示通りに使用した。

実施例１：実施例１の濃厚物、水中１．２重量%、温度６３℃、ｐＨ４．３、６０秒間噴霧。

実施例４

以下の組成を有する本発明による清浄化濃厚物を、各成分を以下の順で混合して調製した。

水	６８．１重量%
フルオロホウ酸(４９%)	１．１重量%
ヘキサフルオロジルコン酸カリウム	０．７重量%

硫酸アルミニウム・１８H_2O	１２．４重量％
グルコン酸ナトリウム	３．３重量％
$C_{12/14}$脂肪アルコール×５エチレンオキシド×４プロピレンオキシド	３．７重量％
$C_{12/14}$脂肪アルコール×６エチレンオキシド	１．２重量％
Ｎａクメンスルホネート(４０％溶液)	５．３重量％
トリエタノールアミン	４．２重量％

ｐＨ値４．６の１．１重量％水溶液をこの濃厚物から調製した。この溶液を６０℃にて１分間噴霧することによりブリキ缶を清浄化し、その後、水道水及び脱イオン水により１５秒間濯ぎを行い、乾燥器にて１７０℃で乾燥し、２回塗装を行った。続いて、缶の側面及びネック部分について塗料付着試験を行った。そのために、沸騰している１％清浄化剤溶液中に缶を３０分間入れ、水で濯ぎを行い、乾燥した。続いて、塗膜をクロスハッチしてスコッチテープ(No.６１０)を適用し、引き剥がした。塗料の付着性は一般に、２、３の例を除いて完璧であり、例外的な２、３の例でも実質的には十分な性能であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５６－１０３２５９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５３９１２３９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23G 1/00 - 5/06
C23F 11/12 - 11/14
C23C 22/07