



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0098024
 (43) 공개일자 2016년08월18일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C23C 22/83</i> (2006.01) <i>B21D 22/20</i> (2006.01) <i>B21D 51/26</i> (2006.01) <i>C08K 3/16</i> (2006.01) <i>C09D 179/08</i> (2006.01) <i>C23C 22/34</i> (2006.01) <i>C23C 22/36</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C23C 22/83</i> (2013.01) <i>B21D 22/201</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-7015132 (22) 출원일자(국제) 2014년01월08일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2015년06월08일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/050191 (87) 국제공개번호 WO 2014/072538 국제공개일자 2014년05월15일 | (71) 출원인 니혼 파커라이징 가부시키가이샤 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 15방 1고 (72) 발명자 리에슈 외르크 독일 50171 케르펜 브뤼셀 슈트라쎄 19 (74) 대리인 정영선 |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **코팅 접착을 개선시키기 위한 캔 전처리**

(57) 요약

본 발명은 성형된 캔 시트 금속의 미끄럼 거동을 개선하는 왁스 및 후속 코팅을 위한 우수한 접착성 기재를 제공하는 무기-유기 전환층이 전처리 과정에서 형성되는 캔의 전처리를 위한 산성 수계 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 캔 실린더를 먼저 원소 Zr, Ti, Si, Hf 또는 Ce의 수용성 무기 화합물 및 카르복실기 또는 히드록실기를 갖는 수용성 중합체를 함유하는 산성 수계 조성물과 접촉시키고 이어서 왁스의 수계 분산액과 접촉시키는 습식-화학 전처리 방법을 포함한다. 이러한 방식으로, 캔 제조 공정의 다른 방법 단계에 필요한 미끄럼성 및 성형성이 캔 실린더에 부여되고 코팅을 위한 우수한 접착성 기제가 또한 제공된다. 본 발명은 또한 글리콜우릴 및 알데히드의 축합 생성물로부터 선택되는 수용성 중합체를 함유하는, 전처리 방법에 특히 적합한 산성 수계 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전처리를 포함하는 캔 실린더의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B21D 51/26 (2013.01)

C08K 3/16 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

C23C 22/34 (2013.01)

C23C 22/361 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 캔 실린더의 외피면을,

(i) a) 원소 Zr, Ti, Si, Hf 및/또는 Ce의 하나 이상의 수용성 무기 화합물, 및

b) 적어도 카르복실기 또는 히드록실기를 갖고, 각 유기 수지의 산가 및/또는 수산기기의 합이 50mg KOH/g 이상인 하나 이상의 수용성 유기 수지

를 함유하는 산성 수계 조성물과 접촉시키는 단계, 및 이어서 -중간 플러싱 단계의 개재 또는 개재 없이-

(ii) 왁스의 수계 분산액과 접촉시키는 단계

를 포함하는, 금속 시트로부터 딥드로잉되고 일단이 개방된 캔 실린더의 표면 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물의 성분 a)에 따른 수용성 화합물이 원소 Zr, Ti 및/또는 Si의 불소 착물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물 중의 성분 a)에 따른 원소 Zr, Ti, Si, Hf 및/또는 Ce의 수용성 무기 화합물의 함량이 상기 원소의 전체 함량을 기준으로 하여 0.01~1g/L의 범위 내에 있고, 원소 Zr 및/또는 Ti의 수용성 무기 화합물의 양이 원소 Zr 및 Ti의 전체 함량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.01g/L 이상, 특히 바람직하게는 0.02g/L 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물의 성분 b)에 따른 수용성 유기 수지가 비닐 에테르, 비닐 알콜, (메타)아크릴산, 말레산 또는 푸마르산을 베이스로 하는 중합체 또는 공중합체로부터, 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르로부터, 및 글리콜우릴 또는 멜라민과 알데히드의 축합 생성물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물 중의 성분 b)에 따른 수용성 유기 수지의 함량이 0.1~50g/L의 범위, 바람직하게는 0.5~10g/L의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물이 추가로 포스페이트 이온을 바람직하게는 0.1g/L 이상의 양으로 그러나 바람직하게는 10g/L 이하의 양으로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물은 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 및 6 이하, 바람직하게는 5 이하의 pH 값을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (ii)에서 상기 수계 분산액 중의 왁스가 합성 왁스로부터, 바람직하게는 산화된 폴리알킬렌 왁스로부터, 특히 바람직하게는 산화된 폴리에틸렌 왁스로부터 선택되고, 상기 수계 분산액 중의 왁스의 함량이 0.1~50g/L의 범위, 특히 바람직하게는 1~10g/L의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

공정 단계 (i) 및 (ii)에서 각 수계 조성물과의 접촉이 각각 분무에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 (ii)에서 상기 수계 조성물과의 접촉 후 및 임의로 단계 (ii)에 바로 후속되는 플러싱 단계 후 적어도 상기 일단이 개방된 캔 실린더의 외피면에 보호 코팅이 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캔 실린더가 일단이 개방된 테두리 영역에서 성형되지 않은 것, 특히 캔 실린더의 직경의 테이퍼링을 위해 인발되거나, 플랜지의 형성을 위해 성형되지 않은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캔 실린더는 양철판, 강철판 또는 알루미늄판으로부터 딥드로잉되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

(A) 금속 시트의 원형 판금을 딥드로잉하여 개방된 캔 실린더를 형성하는 단계,

(B) 상기 일단이 개방된 캔 실린더를 제 10 항에 따른 방법으로 전처리하고 코팅하는 단계, 및

(C) 상기 전처리되고 코팅된 캔 실린더를 일단이 개방된 테두리 영역에서 인발하여 캔 실린더의 직경을 테이퍼링하거나/하고, 성형하여 일단이 개방된 테두리 영역에서 플랜지를 형성하는 단계

를 포함하는 캔 실린더의 제조 방법.

청구항 14

a) 각 원소를 기준으로 0.005~0.5중량%의 원소 Zr, Ti 및/또는 Si의 불소 착물, 및

b) 0.1~3중량%의, 글리콜우릴과 알데히드의 축합 생성물에서 선택되는 수용성 수지

를 포함하고 2~5의 범위의 pH 값을 갖는, 금속 캔의 표면 처리를 위한 산성 수계 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

글리콜우릴과 알데히드의 축합 생성물은 50mg KOH/g 이상의 수산기기를 갖고, 알킬화도는 바람직하게는 20% 미만인 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 성형된 캔 시트 금속의 미끄럼 거동을 개선하는 왁스 및 후속 코팅을 위한 우수한 접착성 기재를 제공하는, 무기-유기 전환층이 형성되는 과정에서 캔의 전처리를 위한 산성 수계 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 캔 실린더를 먼저 원소 Zr, Ti, Si, Hf 또는 Ce의 수용성 무기 화합물 및 카르복실기 또는 히드록실기를 갖는 수용성 중합체를 함유하는 산성 수계 조성물과 접촉시키고 이어서 왁스의 수계 분산액과 접촉시키는 습식 화학 전처리 방법을 포함한다. 이러한 방식으로, 캔 제조 공정의 다른 방법 단계에 필요한 미끄럼성 및 성형성이 캔 실린더에 부여되고 코팅에 대한 우수한 접착성 기재가 또한 제공된다. 본 발명에 따른 방법에서, 금속 캔 실린더의 외면 및 내면 모두가 전처리된다. 또한, 본 발명은 또한 특히 글리콜우릴 및 알데히드의 축합 생성물로부터 선택되는 수용성 중합체를 함유하는, 특히 전처리 방법에 적합한 산성 수계 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명에 따른 전처리를 포함하는 캔 실린더의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 주석도금 강철(양철판), 알루미늄(또는 이하 간단히 "알루미늄"이라 총괄되는 알루미늄 합금) 및 강철로 제조되는 캔은 식품, 특히 음료의 보관을 위해 널리 이용된다. 캔 제조 과정에서, 캔 시트 금속을 딥드로잉하여 캔 실린더를 형성한 후, 캔은 통상 탈지되고 세정되고 통상 방부식 전처리되며, 이를 위한 목적으로, 예를 들어 산성 또는 알칼리성 세정제 및 부동태화 용액이 시판되고 있다. 적어도 세정제 용액은 캔에서 유래하는 금속 잔여물을 효과적으로 제거하기 위하여 해당 금속에 대한 충분한 용해력을 가져야 한다. 상기 세정 산세척을 통해 캔 표면은 통상 부동태화 용액에 의한 후속 방부식 전처리에서도 적합한 표면 조도가 유지되는 정도로 이미 거칠게 되어 있다. 원통형 캔의 외피면의 조도는 상호 접촉하는 캔들 사이, 및 캔과, 수용 및 추가로 캔 실린더의 성형을 위한 장치 사이의 마찰 증가를 초래한다. 이러한 마찰은 한 제조 단계에서 다음으로 캔의 운반 동안 정기적으로 예를 들면, 캔의 분리로 인한 캔의 적체가 형성되는 장소에서 정지 시간에 의해, 또는 음료 캔의 완성까지의 후속 공정 단계들에서 캔 실린더의 수용 및 성형 공정의 감속에 의해 운반 및 가공 속도를 감소시킨다. 이로써 생산 설비의 용량이 감소하므로 상호 접촉하는 캔 사이의 마찰을 가능한 적게 하기 위하여 캔 표면을 컨디셔닝하는 노력이 행해지고 있다.

[0003] 이 목적에서, 캔 실린더에는 통상 방부식 전처리에 후속하는 컨디셔닝 플러싱 공정에서 일반적으로 적용되는 마찰-감소 코팅이 제공된다. 이 플러싱 단계에서, 캔 실린더는 통상 특정 계면활성제 및/또는 금속 표면의 미끄럼성을 증가시키는 유기 물질의 수계 용액으로 습윤된다. 이러한 물질은 캔 제조의 종래 기술에서 "이동성 개선제"라 표현된다. 따라서, 캔 실린더를 형성하기 위해 딥드로잉된 캔 시트 금속의 전처리는 통상 복수의 습식 화학 전처리 단계를 포함하여, 탈지 또는 세정 및 방부식 전처리 외에 "이동성 개선제"를 함유하는 플러싱 공정에 의한 캔 실린더의 외피면의 표면 컨디셔닝이 또한 실시된다.

[0004] 그러나, 마찰-감소층의 적용은 부식에 대한 보호 목적 및/또는 장식적 이유에서 적용되는 피복, 마킹 또는 기타 표면 코팅의 접착에 불리한 영향을 미친다. 특히 실린더 테두리를 인발("넉킹")하고 이어서 플랜지를 형성하기 위해 성형할 때 코팅 접착 부족으로 인한 코팅의 손상이 일어나서는 안된다. 그러나, 바로 이 성형 공정에서 코팅의 부서짐이 종종 관찰되며, 이렇게 손상된 캔 실린더는 정리되어야 한다.

[0005] 특허문헌 US 4,859,351호는 수용성 유기 에톡실화 포스페이트 에스테르, 알콜 및/또는 후속되는 코팅과의 상용성이 뛰어난 지방산을 함유하는 마찰 저항의 감소를 위한 금속 캔의 표면 컨디셔닝을 개시한다.

[0006] 특허문헌 US 6,040,280호도 후속되는 코팅에 불리한 영향을 주지 않고 크롬-기재 전환 처리 직후에 후속되는, 에톡실화 지방산에스테르 및 폴리옥시알킬렌에테르를 베이스로 하는 알루미늄 캔용 표면 컨디셔닝을 개시한다.

[0007] 그러나, 캔 실린더의 표면 처리 및 코팅에 있어서, 캔의 충전물에 따라 다양한 내부식성과 관련한 상이한 요건을 충족할 것이 보장되어야 한다. 일반적으로 생태학적으로, 특히 식품 산업의 견지에서 무해한 활성 물질만이 사용가능하다. 이것은 캔 실린더의 외부 코팅 및 내부 코팅에서 결합제의 선택과 마찬가지로 표면 처리에서 활성 성분의 선택에 관한 것이며, 기술적으로 캔 외면의 처리만을 의도하는지 여부와 무관하게, 물질의 일부가 캔 실린더의 내부에 도달하는 것을 방지할 수 없는 분무 공정이 제조 기술의 이유로 행해지기 때문이다.

[0008] 종래 기술에는, 일반적으로 무기산, 특히 인산, 플루오르화수소산 또는 불화물 및/또는 불화물 착물의 다른 공급원을 이용하고 추가의 유기 중합체를 사용하거나 사용하지 않고 처리하는, 금속 캔의 방부식 처리를 위한 다양한 무-크롬 방법이 공지되어 있다.

[0009] 예를 들면, 특허문헌 US-A-4,992,116호는 포스페이트, Zr, Ti, Hf 또는 Si의 불산, 및 탄닌 또는 폴리알케닐 페놀에 치환 아민의 만니히 부가물을 구성하는 폴리페놀 화합물을 함유하는 수계 산성 처리 용액을 개시한다.

[0010] 특허문헌 EP-B-8942호는 a) 0.5~10g/L의 폴리아크릴산 또는 이의 에스테르 및 b) 0.2~8g/L의 하나 이상의 헥사플루오로지르콘산, 헥사플루오로티탄산 또는 헥사플루오로규산 화합물을 함유하는, 바람직하게는 알루미늄 캔을 위한 처리 용액을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 과제는 상기 언급한 상이한 요구에 관하여 개선된 성능 스펙트럼을 갖는 금속 캔의 표면 처리 방법을 제공하는 데에 있다. 특히 캔 실린더를 형성하기 위해 딥드로잉되는 캔 시트 금속의 미끄럼 및 변형 거동을 더 개선하고 동시에 보호 코팅에 대한 우수한 방부식성 접착성 기재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제는, 적어도 캔 실린더의 외피면을,
- [0013] (i) a) 원소 Zr, Ti, Si, Hf 및/또는 Ce의 하나 이상의 수용성 무기 화합물, 및
- [0014] b) 적어도 카르복실기 또는 히드록실기를 갖고, 산가 및/또는 수산기와의 합이 50mg KOH/g 이상인 하나 이상의 수용성 유기 수지
- [0015] 를 함유하는 산성 수계 조성물과 접촉시키는 단계, 및 이어서 -중간 플러싱 단계의 개재 또는 개재 없이-
- [0016] (ii) 왁스의 수계 분산액과 접촉시키는 단계
- [0017] 를 포함하는, 금속 시트로부터 딥드로잉되고 일단이 개방된 캔 실린더의 다단계 표면 처리 방법에 의해 해결된다.
- [0018] 본 발명의 의미에서, 20℃의 온도에서 수상에 용해되지 않는 침강물을 형성하지 않고 3의 pH 값을 갖는 1 킬로그램의 물에 50g의 무기 화합물이 용해될 수 있는 경우 무기 화합물은 수용성이다.
- [0019] 본 발명의 의미에서, 20℃의 온도에서 3의 pH 값을 갖는 1 킬로그램의 물에 10g의 중합체가 용해될 수 있고 투명 용액으로서 존재하는 경우 유기 중합체는 수용성이다. 20℃의 용액 온도에서 광산란법으로 860nm의 파장에서 DIN ISO 7027에 따라 측정된 탁도(NTU)가 50 미만일 경우 투명 용액으로 존재하는 것이다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 산가는 실험적으로 측정되는 측정 변수로서 중합체 또는 중합체 혼합물 중의 유리 산 기의 개수의 정도이다. 산가는 중합체 또는 중합체 혼합물의 계량된 양을 3:1의 체적비의 메탄올 및 증류수의 용매 혼합물에 용해시키고 이어서 메탄올 중 0.05몰/L KOH로 전위차 적정함으로써 측정한다. 전위차 측정은 복합 전극(Metrohm사의 LL-Solvotrode®; 기준 전해질: 0.4몰/L의 에틸렌 글리콜 중 테트라에틸암모늄 브로마이드)으로 수행한다. 산가는 전위차 적정 곡선의 변곡점에서 중합체 또는 중합체 혼합물의 그래프당 첨가된 KOH의 양에 상응한다.
- [0021] 유사하게, 본 발명에 따르면, 수산기기는 중합체 또는 중합체 혼합물 중의 유리 히드록실기의 개수의 정도로서 전위차 적정에 의해 실험적으로 측정될 수 있다. 이를 위하여, 계량된 양의 중합체 또는 중합체 혼합물을 0.1몰/L의 피리딘 중 프탈산 무수물의 반응 용액 중에서 130℃에서 45분 동안 가열하고 다음으로 1.5배 부피의 피리딘 반응 용액 및 이어서 1.5배 부피의 탈이온수($\kappa < 1 \mu \text{Scm}^{-1}$) 반응 용액을 혼합한다. 프탈산의 유리된 양을 이 혼합물 중에서 1M 수산화나트륨으로 적정한다. 전위차 측정은 복합 전극(Metrohm사의 LL-Solvotrode®; 기준 전해질: 0.4몰/L의 에틸렌 글리콜 중 테트라에틸암모늄 브로마이드)으로 수행한다. 여기서 수산기기는 전위차 적정 곡선의 변곡점에서 중합체 또는 중합체 혼합물의 그래프당 첨가된 NaOH의 양에 상응한다.
- [0022] 본 발명의 의미에서 플러싱 단계는 달리 언급하지 않는 한 이전의 습식 화학 처리 단계로부터의 활성 성분을 함유하는 캔 표면에 부착된 습식 막의 제거에 배타적으로 이용된다. 따라서, 플러싱 단계는 바람직하게는 물로 수행되며, 플러싱 수는 바람직하게는 1g/L 미만, 특히 바람직하게는 100ppm 미만, 특별히 바람직하게는 10ppm 미만의 건조 잔여물을 가진다.
- [0023] 본 발명의 의미에서 왁스는 20℃에서 혼련될 수 있고 고체 내지 취약한 경화 상태이며, 조악 내지 미세결정질 구조를 갖고 투명색 내지 불투명이지만 유리질이 아니고 40℃ 초과에서 분해 없이 용융되며, 융점 약간 초과에서 약한 유동성(낮은 점성)이고 강한 온도 의존적 농도 및 용해도를 가지며, 약압에서 연마될 수 있는 유기 물

질을 의미한다. 상기 기재한 특성 중 하나 이상 충족하지 않을 경우 그 유기 물질은 왁스가 아니다.

- [0024] 본 발명에 따른 방법은 우선 상기 방법의 제2 필수 단계에서 캔 실린더의 표면에 적용되는 왁스의 양호한 접착을 실현한다. 왁스의 접착은 캔 코팅의 적용 전에 진행되는 본 발명에 따른 방법에서 하류의 플러싱 단계에서 왁스층의 유의적인 탈락이 관찰되지 않도록 하는 정도이다. 왁스의 양호한 접착은 캔 실린더의 상호 접촉하는 외피면의 마찰을 현저히 감소시키기 때문에, 산업적 캔 제조에서, 특히 각각의 제조 단계의 배출시에 캔 실린더의 이동성을 증대시켜 높은 운반 속도 및 이에 따른 높은 생산 속도를 보장할 수 있다.
- [0025] 나아가, 캔 코팅의 적용 후, 본 발명에 따라 처리된 캔 실린더의 성형 거동이 개선되며, 상부 말단에서 캔 직경의 테이퍼링("넥킹")시 및 플랜지를 형성하기 위한 상부 말단의 성형 후에 코팅의 부서짐이 덜 빈번히 일어나고 훨씬 더 적은 범위에서 일어난다.
- [0026] 따라서, 본 발명에 따른 방법은, 상기 캔 실린더의 밀봉 캡에 연결부의 제조, 예를 들면, 테두리 영역에서 캔 실린더의 직경의 테이퍼링("넥킹")을 위한 캔 실린더의 개방 단부의 인발 및/또는 플랜지를 형성하기 위한 캔 실린더의 성형에 직접 필요한 각각의 성형을 포함하는 캔 실린더의 개방 단부의 테두리 영역에서의 성형에 매우 유리하다.
- [0027] 본 발명에 따르면, 단계 (i)에서 산성 수계 조성물 중의 성분 a)에 따른 원소 Zr, Ti, Si, Hf 및/또는 Ce의 수용성 무기 화합물의 함량이 상기 언급한 원소의 전체 함량을 기준으로 0.01~1g/L의 범위 내에 있고, 원소 Zr 및/또는 Ti의 수용성 무기 화합물의 양이 원소 Zr 및 Ti의 전체 함량을 기준으로 바람직하게는 0.01g/L 이상, 특히 바람직하게는 0.02g/L 이상인 방법이 바람직하다.
- [0028] 이러한 맥락에서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (i)에서 상기 산성 수계 조성물의 성분 a)에 따른 수용성 화합물은 원소 Zr, Ti 및/또는 Si의 불소 착물로부터 선택되는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 원소 Zr 및/또는 Ti의 불소 착물로부터 선택된다.
- [0029] 본 발명의 의미에서, 불소 착물은 리간드로서 하나 이상의 불소 원자를 갖고 음이온으로서 수용액 중에 존재하는 상응하는 상기 언급한 금속 또는 반금속 원소와의 착물을 의미한다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법에서 단계 (i)에서 사용되는 성분 b)에 따른 유기 수지의 양은 산성 수계 조성물 중에 바람직하게는 0.1~50g/L의 범위, 특히 바람직하게는 0.5~10g/L의 범위 내로 존재한다.
- [0031] 본 발명에 따른 방법에서 사용하는 단계 (i)에서의 산성 수계 조성물 중의 성분 b)에 따른 수용성 유기 수지는 바람직하게는 비닐 에테르, 비닐 알콜, (메타)아크릴산, 말레산 또는 푸마르산을 베이스로 하는 중합체 또는 공중합체로부터, 히드록실기를 함유하는 폴리에스테르로부터, 및 글리콜우릴 또는 멜라민과 알데히드의 축합 생성물로부터 선택되며; 글리콜우릴 또는 멜라민과 알데히드의 축합 생성물, 특히 히드록실기가 바람직하게는 50mg KOH/g 이상인 글리콜우릴과 알데히드의 축합 생성물을 구성하는 유기 수지가 특히 바람직하다. 여기서 글리콜우릴 또는 멜라민과 알데히드의 축합 생성물의 알킬화도는 바람직하게는 20% 미만, 특히 바람직하게는 10% 미만이다. 상기 언급한 축합 생성물에 대하여 1급 알데히드가 바람직하고 아세트알데히드 및 포름알데히드가 특히 바람직하다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 방법의 단계 (i)에서 산성 수계 조성물이 추가로 포스페이트 이온을 바람직하게는 0.1g/L 이상의 양으로 함유하는 것이 바람직하다. 포스페이트의 사용은 단계 (i)에서 형성된 전환층의 방부식 특성을 개선시킨다. 본 방법의 경제적 효율성의 이유 및 포스페이트 슬러지의 방지를 위해, 포스페이트 이온의 양은 바람직하게는 10g/L를 초과하지 않는다.
- [0033] 본 발명에 따른 방법에서 단계 (i)의 산성 수계 조성물의 pH 값은 바람직하게는 2 이상, 특히 바람직하게는 3 이상이고, 바람직하게는 6 이하, 특히 바람직하게는 5 이하이다.
- [0034] 본 발명에 따른 방법에서 일단이 개방된 캔 실린더는 단계 (ii)에서 캔 제조공정에서 수용 도구 또는 다른 캔과의 접촉시 캔 실린더의 외피면의 충분한 미끄럼성을 보장하기 위하여 왁스의 수계 분산액과 접촉된다. 이를 위해 사용되는 왁스는 바람직하게는 합성 왁스로부터, 특히 바람직하게는 산화된 폴리알킬렌 왁스로부터, 특히 바람직하게는 산화된 폴리에틸렌 왁스로부터 선택되며, 단계 (i)에 따라 전처리된 캔 실린더의 표면에 충분한 양의 왁스가 전개될 수 있도록, 단계 (ii)에서 수계 분산액 중의 왁스의 함량은 바람직하게는 0.1g/L 이상, 특히 바람직하게는 1g/L 이상이다. 본 발명에 따른 방법의 효율의 이유에서 단계 (ii)에서 수계 분산액 중의 왁스의 양은 바람직하게는 50g/L 이하, 특히 바람직하게는 10g/L 이하이다.
- [0035] 본 발명에 따른 방법의 단계 (ii)에는 보통 최종적으로 캔 실린더를 캔 코팅으로 피복하는 것을 포함하는 추가

의 습식 화학 처리 단계가 이어진다. 캔 코팅의 적용시, 캔 제조에서 내부 코팅 및 외부 코팅 사이에 차이가 만들어진다. 본 발명에 따른 방법은 외부 코팅 및 내부 코팅 모두의 적용을 위해 적합한 코팅 접착-개선 및 방부식 전처리를 제공한다.

- [0036] 따라서, 바람직한 본 발명에 따른 방법에서, 단계 (i)에서 수계 조성물과의 접촉 후 및 임의로 단계 (ii)에 바로 후속되는 플러싱 단계 후 적어도 일단이 개방된 캔 실린더의 외피면에 보호 코팅이 제공된다.
- [0037] 캔 내부 코팅은 흔히 식품과 접촉하므로, 캔 내면의 코팅에는 특별한 요건이 있다. 종래 기술에서 캔 내부 코팅으로서 예를 들면 비스페놀 A계 에폭시드 수지의 사용이 금지되어 있다. 외부 포장으로부터 식품 내로 비스페놀 A의 이동에 대한 최대 한계를 확립하기 위한 다양한 국가적 입법이 진행중이며, EU-디렉티브 2002/72/EU에 의해 일부 도입되었다.
- [0038] 캔 외면에 코팅 적용시, 주로 분무되는 코팅의 캔 내부로의 혼입을 완전히 방지하는 것이 가공 기술의 견지에서 불가능하기 때문에, 식품에 적합한 코팅이 또한 캔의 외부 영역의 코팅을 위해 바람직하게 사용된다.
- [0039] 본 발명에 따른 방법은 또한 아크릴 수지 및 폴리에스테르 수지를 베이스로 하는 결합체를 갖는 보호 코팅에 특히 적합한 것으로 확인되었다.
- [0040] 따라서, 딥드로잉된 캔 실린더의 표면 처리를 위한 바람직한 본 발명에 따른 방법에서, 적어도 일단이 개방된 캔 실린더의 외피면에는 아크릴 수지 및/또는 폴리에스테르 수지로부터 선택되는 결합체를 갖는 보호 코팅이 제공되며, 여기서 아크릴 수지는 바람직하게는 알켄, 특히 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 1,3-부타디엔 및/또는 2-메틸부타-1,3-디엔 및 α, β -불포화 카르복실산, 특히 신남산, 크로톤산, 푸마르산, 이타콘산, 말레산, 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 공중합체로 이루어진다.
- [0041] 단계 (i) 및 단계 (ii)에서 각 수계 조성물의 접촉 및 보호 코팅의 적용은 본 발명에 따른 방법에서 바람직하게는 분무, 예컨대 에어리스법으로 수행된다.
- [0042] 소위 에어리스법에서, 각 액체는 공기 없이 원자화되어 재료 표면에 도포된다. 이 분무법에서, 소정량의 액체가 스프레이 건에 의해 도포되면서 캔이 그 종축을 중심으로 회전하여 균질한 습식 필름이 형성된다.
- [0043] 습식 필름이 보호 코팅으로 피복을 위해 도포된 후, 이러한 방식으로 전처리된 일단이 개방된 캔 실린더는 바람직하게는 120°C 내지 200°C의 범위의 온도(물체 온도)에서 경화되어 코팅 필름을 형성한다.
- [0044] 캔 제조의 추가의 과정에서, 이러한 본 발명에 따른 방법에서 습식-화학 방식으로 전처리되고 보호 코팅이 제공된 일단이 개방된 캔 실린더는 통상 일단이 개방된 테두리 영역에서 성형되며, 이는 특히 캔 실린더의 직경을 테이퍼링("넥킹")하기 위한 테두리 영역에서의 인발 및 플랜지를 형성하기 위한 성형을 포함한다.
- [0045] 따라서, 상기 언급한 성형 공정이 공정 단계 (i) 및 (ii)에 따른 습식-화학 전처리에 이어지는 경우, 방부식성, 코팅 접착성 및 낮은 미끄럼 마찰계수 외에 본 발명에 따른 방법에 의하여 부여된 캔 실린더의 개선된 성형 거동은 기술적으로만 이용된다.
- [0046] 본 발명에 따른 표면 처리 방법은 바람직하게는 결과적으로 공정 단계 (i)과 (ii) 및 임의로 보호 코팅을 적용하는 후속 단계가 일단이 개방된 테두리 영역에서 성형되지 않고, 특히 캔 실린더의 직경의 테이퍼링을 위해 인발되거나 거기에 플랜지를 형성하기 위해 성형되지 않은, 일단이 개방된 캔 실린더에만 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 본 발명에 따른 표면 처리 방법에 이용되는 일단이 개방된 캔 실린더는 바람직하게는 양철관, 강철관 또는 알루미늄관으로부터 딥드로잉된다.
- [0048] 또한, 본 발명은 일단이 개방된 캔 실린더의 표면 처리를 위한 본 발명에 따른 표면 처리 방법의 공정 단계 (i)에 따른 습식-화학 전처리를 위해 특히 적합한 산성 수계 조성물을 포함한다.
- [0049] 이러한 본 발명에 따른 금속 캔의 표면 처리를 위한 산성 수계 조성물은 2 내지 5의 범위에 pH 값을 갖고,
- [0050] a) 각 원소를 기준으로 0.005~0.5중량%, 바람직하게는 0.01~0.1중량%의 원소 Zr, Ti 및/또는 Si의 불소 착물, 및
- [0051] b) 0.05~3중량%, 바람직하게는 0.1~2중량%의 글리콜우릴과 알데히드의 축합 생성물에서 선택되고, 상기 축합 생성물이 바람직하게는 50mg KOH/g 이상의 수산기가를 갖고 상기 축합 생성물의 알킬화도는 바람직하게는 20% 미만인 수용성 수지를 포함한다.

- [0052] 1급 알데히드, 특히 아세트알데히드 및 포름알데히드가 상기 촉합 생성물을 위해 바람직하다.
- [0053] 본 발명에 따른 산성 수계 조성물은 바람직하게는 에폭시드, 우레탄 및 폴리에스테르의 군에서 선택되는 0.1중량% 미만의 유기 중합체, 바람직하게는 글리콜우틸과 알데히드의 촉합 생성물이 아닌 0.1중량% 미만의 이러한 유기 중합체를 함유한다.
- [0054] 본 발명은 또한,
- [0055] (A) 금속 시트의 원형 판금을 딥드로잉하여 일단이 개방된 캔 실린더를 형성하는 단계;
- [0056] (B) 상기 일단이 개방된 캔 실린더를 습식 화학 전처리하고 이어서 코팅하는 단계로서, 상기 습식 화학 전처리에서 적어도 캔 실린더의 외피면을,
- [0057] (i) a) 원소 Zr, Ti, Si, Hf 및/또는 Ce의 하나 이상의 수용성 무기 화합물, 및
- [0058] b) 적어도 카르복실기 또는 히드록실기를 갖고, 산가 및/또는 수산기가의 함이 50mg KOH/g 이상인 하나 이상의 수용성 유기 수지
- [0059] 를 함유하는 산성 수계 조성물과 접촉시키는 단계, 및 이어서 -중간 플러싱 단계의 개재 또는 개재 없이-
- [0060] (ii) 왁스의 수계 분산액과 접촉시키는 단계; 및
- [0061] (C) 상기 습식-화학 전처리되고 코팅된 캔 실린더를 일단이 개방된 테두리 영역에서 인발하여 캔 실린더의 직경을 테이퍼링하거나/하고, 성형하여 일단이 개방된 테두리 영역에서 플랜지를 형성하는 단계를 포함하는 캔 실린더의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0062] 일단이 개방된 캔 실린더를 형성하기 위한 원형 판금의 인발에 이어 바람직하게는 금속 처리액의 제거를 위한 세정 단계가 따른다.
- [0063] 본 발명에 따른 표면 처리 방법에 대하여 상기 기재한 것과 동일한 바람직한 구체예가 본 발명에 따른 제조 방법에서 캔 실린더를 위해 사용되는 습식-화학 전처리 및 후속되는 보호 코팅 피복에 적용된다. 전처리에서 조성물의 접촉, 캔 실린더의 코팅 및 금속 시트의 재료 선택을 위한 방법에 대해서도 마찬가지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 실시예:
- [0065] 알루미늄 캔(EN AW-3104)의 전처리를 위한 기본 제형으로서 이하의 조성을 갖는 산성 수계 처리 용액이 사용되었다:
- [0066] H₂ZrF₆로부터 50ppm의 Zr
- [0067] 붕산으로부터 40ppm의 B
- [0068] 인산으로부터 80ppm의 PO₄
- [0069] 질산으로부터 300ppm의 NO₃
- [0070] 25ppm의 유리 불화물(이온 선택 전극으로 측정)
- [0071] pH-값 3.2
- [0072] 제1 단계는 유기 중합체를 추가로 함유하는 상기 언급한 처리 용액으로 캔의 외면의 전환 처리를 수반한다. 이하의 유기 중합체가 이러한 전환 처리에 사용되었다:
- [0073] Org1: 테트라메틸올글리콜우틸 수지(수산기가 450~480 mg KOH/g)
- [0074] Org2: 말레산-메틸비닐에테르 공중합체(산가 220~280 mg KOH/g)
- [0075] Org3: 폴리아크릴산
- [0076] 알루미늄 캔의 외면에 먼저 표 1에 기재한 전처리 용액을 분무한 후, 탈이온수($\kappa < 1 \mu \text{Scm}^{-1}$)를 플러싱하고, 이어서 제2 단계에서 7g/L의 유화된 비-이오노젠 산화 폴리에틸렌 왁스를 함유하는 수계 용액을 분무한 직후, 다시

탈이온수($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$)로 플라싱하고 이어서 60°C의 온도에서 건조하였다.

표 1

표 1
알루미늄캔의 표면처리를 위한 제형

| 실시예 번호 | 중합체(g/L) | | | Zr에 대한 코팅층 ¹ mg/m ² |
|--------|----------|------|------|--|
| | Org1 | Org2 | Org3 | |
| V1 | - | - | - | 19 |
| E1 | 6 | - | - | 20 |
| E2 | - | 6 | - | 22 |
| E3 | - | - | 6 | 19 |

¹X선 형광 분석(XRF)으로 측정

[0077]

[0078] 앞서 기재한 2단계 방법에 따라 전처리된 캔 외면의 특성을 표 2에 미끄럼 거동 및 코팅 접착에 관하여 나타내었다.

[0079] 미끄럼 거동은 삼각형 형태로 3개의 캔을 스택하여 측정하였으며, 여기서 기초를 형성하는 하부의 2개의 캔을 상기 캔의 종방향에 수직으로 한쪽 단부에서 들어올렸다. 캔 스택의 일단을 들어올릴 때 상부 캔이 미끄러지기 시작하는 캔축과 수평축 사이의 각도를 "슬립각"으로 한다. 이 시험을 동일하게 전처리된 상이한 캔들을 가지고 5회 반복하고 각 측정된 "슬립각"의 평균값을 구하였다.

[0080] 전처리된 캔을 시판되는 캔 코팅(코팅 베이스: 아크릴레이트-변성 폴리에스테르, DSM사, Uradil®SZ250; 층 두께 약 15μm)으로 외부 피복 후, 개방된 캔 테두리의 테이퍼링 또는 압축("넥킹") 및 상기 캔 테두리의 90° 플랜징 후, 코팅 접착을 측정하였다. 평가는 이하의 기준에 따라 각각 5개의 캔에 대하여 캔의 성형 영역에서 시각적으로 수행하였다.

[0081] 1: 보이는 균열 또는 코팅 부서짐 없음

[0082] 2: 균열 및 약한 코팅 부서짐

[0083] 3: 강한 코팅 부서짐

표 2

표 2
표 1에 따라 전처리된 캔 외면의 미끄럼 거동 및 코팅 접착

| 실시예 번호 | 슬립각 | 코팅 접착 |
|--------|-----|-------|
| V1 | 33 | 3 |
| E1 | 22 | 1 |
| E2 | 25 | 1-2 |
| E3 | 26 | 1-2 |

[0084]

[0085] 결과는 본 발명에 따른 2단계 표면 처리 방법에서 특히 제1 단계에서 글리콜우릴 수지를 함유하는 조성물(E-1)로 최소의 슬립각 및 최상의 코팅 접착이 달성됨을 나타낸다(E1-E3).