

CAN COATING 에 관하여

건설화학공업(주)

전무이사 신경태

1. CAN 의 발전
2. CAN COATING 의 一般의 性能
3. CAN 内面腐食의 要因

건 설 화 학 공 업 주 식 회 사

CAN COATING 에 관하여

건설화학공업(주)

전무이사 신경태

1. CAN 의 발전

캔코팅이라 하면 식품을 저장하기 위한 통조림을 위해서 병뚜껑, flexible pauchpackage, 가정에서 사용하는 전기밥솥, 보온밥통, 보온병 등 심지어는 쓰레기통, 필통, 완구, 살충제통 등에 이르기 까지 다양한 용기의 내·외면에 도장하는 도료 전체를 말한다. 그러나 보편적으로는 식품을 포장하는 용기의 내·외면에 도장하는 도료를 캔코팅이라 지칭한다고 말할 수 있다. CAN coating 을 말하기 이전에 우리나라의 製罐技術의 발전에 대해서 먼저 간단히 말씀드리겠습니다.

1939년 日本 식민지 시절, 日本의 東洋製罐이 부산에 製罐 공장을 세워 朝鮮製罐이라 하고 칭한것이 우리나라 제관업의 시발점으로 보고 있습니다. 그 후 1966년 한국 협동제관이 생겼고, 오늘에 와서는 年間 10억 CAN 이상 생산하는 제관업체도 3 個社나 되었습니다.

그러나 오늘날과 같은 최신의 제관설비가 도입된 것은 불과 지금으로부터 12년 전인 1980년 부터 입니다. 1980년 이전까지는 납땜관 (soldering CAN) 이 주류를 이루었고 1980년 당시 성남제관(주)에서 스위스의 Seoudronic 社로 부터 welding CAN 제조기계를 도입한 것을 시발점으로 국내의 식품관은 전부 용접관 (welding CAN) 으로 바뀌어 버렸습니다. 오늘날까지 3 piece CAN 은 전부 welding M/C 으로 제조되고 있으며, 과일관, 주스, 漁肉, 食料罐, 탄산음료관까지도 3 piece CAN 인 용접관이 사용되고 있습니다. 한편 1981년 부터 斗山製罐이 Aluminium 2 piece CAN 을 생산하게 되었습니다. 이것은 미국의 Continental CAN CO.의 기술을 도입한 합작회사로서 우리나라에서 처음으로 Al-2 piece CAN 이 출현하게 되었으며, 1989년에는 한일제관은 미국의 American National CAN CO. 의 기술로, 三和製罐은 日本의 東洋製罐(株)의 기술협조로 우리나라에서 처음으로 steel 2 piece CAN 을 제조하게 된 것입니다. 이로서 우리나라도 製罐技術 분야에서 선진국과 당당히 어

개를 겨루게 된 것입니다. 또한 식품罐 분야에서는 계속 3 piece 罐을 생산해 오다가 1991年 삼양공업사가 처음으로 DRD CAN (Draw and Redraw CAN)을 생산하여 참치육 포장에 사용하게 됨으로서 식품 CAN 의 2 piece 化를 이룩한 것입니다.

1970년대末까지는 통조림 식품도 주로 복숭아, 배, 포도, 귤 등의 과일罐과 콩치, 고등어, 굴, 홍합 등의 수산물罐이 주류를 이루었지만 80년대에 들어와서는 Welding CAN, 2 piece CAN 의 출현으로 음료가 병에서 차츰 CAN 으로 바뀌어지면서 국내의 CAN 수요는 폭발적으로 늘어났습니다. 용기의 형태가 병중심에서 CAN, plastic bottle 등의 비반환 용기로 전환되는 배경에는

- ① 반환용기는 回收하는데 cost 가 많이 들고 사람의 손이 많이 필요하게 되며
- ② 레저 시대에는 손쉽고 경량화된 용기가 편리하며
- ③ CAN 의 경우는 색채 인쇄로 인하여 fashion 化 되고 파손의 위험이 적으며, 80年代에 함께 보급된 자동판매기에도 적합한 점을 들 수 있습니다.

또한, 인스턴트 식품 및 음료의 개발은 종래의 농산물, 수산물을 포장하던 시점에는 작황에 따라서 CAN 의 생산량이 변화하고, 수확시기에 맞추어 가동율이 변화하는 것에서 탈피하여 년중 계속 동일식품을 생산판매하게 되므로서 量産化를 可能하게 했습니다.

이와 같이 천연식품에서 인공식품으로의 전환은 CAN 의 생산속도에도 큰 변화를 가져와서 납땜판 시점에는 겨우 분당 300CAN 정도의 생산속도가 welding CAN 으로 바뀌어 지면서 500~600 CAN 으로 빨라지고, 2 piece CAN Line 은 分當 1000~1500 CAN 까지 생산할 수 있는 속도로 발전하였습니다.

2. CAN 의 COATING 一般的 性能

食品통조림用 罐, 도료 약품 등을 넣는 잠관, 5G/A 罐(石油罐)은 도장하지 않고 그대로 사용되는 수도 있으나 일반적으로 내용물에 따라서 罐의 부식을 방지하기 위해 또는, 罐材의 금속이 내용물 중에 溶出하거나 內容物이 罐材와 반응하여 내용물이 變質하는 것을 방지하기 위해 罐 내면용 도료를 도장하는 수가 많다. 罐 外面도 녹(청)의 방지나 外觀의 美觀부여 및 상품가치를 높이기 위해 인쇄, 도장하는 경우가 많다. 내면 도료로서 일반적으로 요구되는 성능은 다음과 같다.

- ① 도장 작업성이 좋아 아이 홀, 브러싱, chattering (gear mark), 미스팅 thread 등이 없을 것. 도장중의 도료의 점도 상승이 적을 것.
- ② 건조성이 좋아 브룩킹이 없을 것. 또, 읍셋팅하지 않을 것. 耐 wicket mark 성이 좋을 것.
- ③ 소재와의 (또는, 下塗塗料) 부착이 좋아 製罐 공정중에 擦傷, 갈라짐, 떨어짐이 없을 것. 또, 용접때에 납의 熱이나 푸릭스에서 도막이 갈라지거나 부풀음이 없을 것.
- ④ 殺菌工程에서 도막이 떨어지거나, 黑變하거나, 부풀거나 軟化하지 않을 것.
- ⑤ 耐 內容物性이 좋아 내용물에 의한 罐材의 부식을 방지할 수 있을 것. 또는, 罐材로 부터의 金屬의 용출을 방지하거나 내용물이 罐材와 접촉함을 방지하여 내용물의 변질을 방지할 것.
- ⑥ 식품에 異臭을 주거나 식품의 맛을 해치지 않을 것.
- ⑦ 식품관의 경우 도막이 無害할 것.
- ⑧ 도료의 저장 안정성이 좋을 것.
- ⑨ 도료 가격이 경제적인 것.

외면 도료로서는 다음과 같은 성능이 요구된다.

- ① 도료 작업성이 좋아 아이 홀, 브러싱, 미스팅, curtaining thread 등이 없을 것. 도장중의 점도 증가가 적을 것.
- ② 건조성이 좋아 blocking 하지 않을 것. 또, 읍셋팅 하지 않을 것. re-coat 性이 좋을 것.
- ③ 素材나 下塗 塗膜 또는, 잉크膜과 附着이 좋아 製罐 공정중에 도막에 擦傷, 갈라짐, 떨어짐 등이 없을 것.
- ④ wet ink process 의 경우는 잉크를 번지게 하거나 變色시키거나 흐름, 분리, 엠버스 등을 생기게 하지 않을 것.
- ⑤ 살균 공정에 의해서 도막의 白化, 부풀음, 황변, 박리, 연화 등이 없을 것.
- ⑥ 방청성 (특히 加工性) 좋을 것.
- ⑦ 건조 도막의 황변이 적고 광택이 좋을 것.
- ⑧ 도료의 저장 안정성이 좋을 것.
- ⑨ 도료 가격이 경제적인 것.

일반적으로 內面도료는 耐내용물性의 점에서 페놀系나 에폭시系 도료가 많이 사용되며 이 도료의 소부 온도가 190~210℃ 로 비교적 높으므로 外面用의 인쇄 잉크의 내열성에는 한도가 있어 (주로 사용되고 있는 안료의 내열성과 binder 의 황변 때문) 내면 도료를 먼저 도장하고 나서 외면도장 인쇄를 행하는 수가 많다.

도장 인쇄가 완료된 塗板은 切斷, 打拔, 製胴, 납땜, 製蓋, 접합 등의 공정을 거쳐 製罐된다. 따라서 罐用塗料 塗膜은 여러가지의 加工을 해야 하므로 이것에 견디지 못하면 안된다.

다음에 내용물의 종류에 따라 耐食性이나 살균조건에 부응한 耐水性이나 耐蒸氣 프로세스性이 요구된다.

“can coat” 에는 용도에 따라 비닐系, 에폭시系, 알키드系, 油바니쉬, 아크릴系등이 있다. 다음에 品種別로 그 長點, 用途를 기록한다.

2-1. 비닐系 (VINYL S)

vinyl 系 도료는 주로 염화비닐 단량체(單量체) 또는, 염화비닐과 초산비닐 共重合物을 주성분으로 하는 도료로서 순수한 비닐系, 변성비닐系, 열경화성 비닐系, vinyl organosol 系 도료 등으로 세분할 수 있다.

1) 순수한 비닐系

염화비닐수지는 無味, 無臭, 無色으로 내 약품성, 耐油性, 가공성이 좋고 가스 투과성 또는 ion 투과성도 작은 장점을 갖고 있으나 내열성, 내증기 process 성 부착성이 나쁘고 보통의 유기 용제에 녹지 않는 결점을 갖고 있으므로 그대로는 罐用도료에 사용할 수가 없다.

여기서 초산비닐 등과 共重合시켜 용제에 녹기 쉽게한 것이 비닐系 도료로서 쓰여지는 대표적인 것이다. 소재나 유기 도막과의 부착성을 좋게 하기 위해 염화비닐 초산비닐 共重合 수지 분자중에 카복실基(-COOH) 나 하이드록실基(-OH) 를 도입한 것이 있다. 염화비니리덴이나 acrylonitrile 또는 propion酸 비닐 등을 共重合 성분으로 한 것도 있다. 순수한 비닐系 도료는 어느 것이나 共重合 수지를 용제에 녹힌 것으로 이 도료가 도막을 형성하는 기구는 간단히 용제가 휘발함에 의해 되는 것으

로 소부과정에서는 다른 수지와 같이 중합·산화 또는 축합 등의 화학반응은 일어나지 않기 때문에 건조 온도는 150~160℃ 가 보통이나 100℃ 이하의 온도 극단으로는 실온에서도 시간이 가면 건조하나 특히, 툴 塗裝用的 것은 고 비점의 용제를 함유하고 있으므로 용제가 완전히 휘발하자면 저온의 경우는 상당히 長時間을 요한다.

특히, 폴리머 中에 殘留한 數 %의 용제는 沸點上昇에 따라 용제 그 자체의 비점보다도 70~80℃ 높게 된다는 점이 알려져 있다. 또, 비닐수지는 150℃ 부근에서 融解하는 성질을 갖고 있어 이 온도를 넘으면 부착성이나 기타의 도막 성능이 일단 향상하는 수가 많다. 또, 도막중에 용제가 잔류하고 있으면 도막의 가스투과성이 크게 되어 내약품성이나 내수성이 저하하고 또, 잔류 용제에 의해 異臭를 발생하므로 150℃ 이상의 소부온도가 채용되고 있다. 순수한 비닐系 도료는 금속 특히, 鐵에 접촉하면 熱에 의해 분해가 촉진되어 도막이 綠色에서 赤茶色, 이어서 黑色으로 변색한다. 이것은 錫板을 2枚 합쳐서 문질러 表面에 흠을 내서 鐵面을 노출한 것에 스트레이트 비닐系 도료를 칠하여 170℃에서 10分정도 소부하면 특히, 鐵이 노출한 부분만이 黑色으로 됨을 알 수 있다. 따라서, 순수한 비닐系 도료는 錫板이나 網板(브랙 plate) 에 직접 도장하는 것은 좋지 않다. 보통 열경화성 에폭시系, 페닐系, 油 varnish 系 또는, polybutadiene 系 등의 도막위에 칠해진다. 그러나 알미늄의 경우는 이것을 직접 칠해도 문제가 없다.

또, 燒付瀝의 支持쇄가 鐵製의 경우는 이것이 도막에 접촉하면 그 부분만 열분해를 일으키기 때문에 비닐 도막은 支持쇄에 접촉되지 않도록 도장순서를 최후로 하도록 할 필요가 있다.

충분히 건조한 도막은 弱酸, 弱알카리, 알콜 油脂, 洗劑 등에 견디고 또, 無味, 無臭로서 이른바 프레바프리 (도막에 의해 內容 食品의 風味를 해치지 않은 것)가 있고 또, 열가소성이므로 heat seal 性이 있다. 또, 77℃의 溫水處理 (pastuerization) 에는 견디나 蒸氣殺菌 (steam process, 간단히 process 라고도 한다) 에는 견디지 못한다.

내열성이 나쁘기 때문에 납땀할 필요가 있는 罐에는 불가능하다.

2) 變性 비닐系 (MODIFIED VINYLs)

순수한 비닐系 도료中 염화비닐이나 염화비닐리렌 같이 염소를 함유한 수지는 열

안정성이 나쁘고 특히 鐵面에 접촉하면 분해하여 黑變하나 이 결점을 개선하고 또, 소재와의 부착성을 개선하여 錫板, black plate, TFS, 알미늄面에 직접 도장 가능토록 한 것이 변성비닐이다. 변성 비닐계 도료는 비닐系 도료를 페놀 수지, 아미노 수지 또는, 아크릴 수지 등으로 변성한 것으로 이와 같은 변성수지의 작용에 의해 도막의 내열성은 현저히 向上하고 錫板上에 190℃ 에서 건조하여도 후변하지 않고 우수한 부착성을 나타낸다.

페놀 수지를 주로 변성 수지로 쓴 변성 비닐系 도료는 180℃ 정도에서 발색하여 투명도 막의 경우는 금색으로 되고 白色 안료를 넣은 도막의 경우는 미황색 내지 미茶色 (buff color) 으로 변하나 이것은 비닐수지의 분해에 의한 것이 아니고 變性成分의 發色에 의한 것이다. 이 발색의 정도에 따라서 적절한 건조가 되었나 그렇지 않나를 판정할 수가 있겠다.

변성 비닐계 도료가 도막을 형성하는 기구는 용제가 증발 후 도막중에서 변성 성분이 충분히 반응하여야 하므로 각각의 도료에 지정된 건조 조건 (160~205℃, 주로 190℃에서 8~10 分間) 에 맞추지 않으면 소기의 성능을 발휘할 수 없다.

이렇게 하여 얻어진 도막은 순수한 비닐系 도료의 長點外에 내열성과 부착성이 개선되므로 加工性を 필요로 하는 王冠, 스크류 캡 등에 사용되고 있다. 또, 페놀을 變性的의 주성분으로 한 도료는 비닐 프라스티졸 화합물과의 부착성도 좋으므로 플라스티졸 가스킷트를 사용하는 왕관이나 캡의 內面에 사용되고 있다.

耐증기 process 性は closed process로서(內容物이 든 밀폐용기 內面의 process로서 이것에 대하여 open process는 용기 외면이 증기살균때에 받는 조건으로 도막은 직접 스팀에 닿는다. 용액의 증기압은 물의 증기압보다도 낮기 때문에 일반적으로 closed process 편이 도막중에 수증기가 흡수되기 어렵고 따라서 도막이 백화(白花)하기도 어렵다)에 견디는 것도 있으나 耐땀납性は 없다. 또, 도막은 완전히 열경화하는 것은 아니기 때문에 耐 wicket mark 性は 좋지 않다. 따라서, 도장순서의 최후에 하는 것이 좋다. 어떤 종류의 페놀 變性 비닐계 도료는 건조때에 發生하는 fume에 의해 백색도장이 황변하는 수가 있으므로 주의를 요한다.

이와 같은 때는 耐오염성이 좋은 화이트 코트를 사용하던가 변성 비닐系 도료를 먼저 도장 건조하고 가능한한 低溫에서 경화하는 外面도료를 후에 도장하면 된다.

3) 熱硬化性 비닐系 (THERMOSETTING VINYLs)

變性 비닐계 도료는 순수한 비닐에 比해서 熱安定性和 부착성이 좋으나 耐用제성, 耐스팀 프로세스 (steam process)性 (open process 의 경우) 耐위키투마크 (wicket mark)性은 좋지 않다. 이 결점을 개량한 것이 열경화성 비닐도료이다.

이 도료는 주성분이 비닐系 수지이면서 건조에 의해 비닐수지성분이 他 수지성분과 반응하여 三次元化 한 것이므로 충분히 경화된 도막은 비닐수지의 特長의 하나인 가공성(flexibility)을 잃음이 없이 素材에 對한 附着性, 열안정성이 좋고 또한 비닐수지의 결점인 내용제성이 나쁘고 열경화하기 쉬운 성질이 대폭 개선되어 스팀 프로세스(steam process) 에도 견딘다.

熱경화 비닐의 경화 정도를 조사하는 데에 耐 MEK性 시험을 행하면 편리하다. 이 시험 방법은 가-체에 메틸 에틸 케톤 (MEK 라 略함)을 적량 묻혀 이 가-체로서 도면을 가볍게 문질러 도막이 녹아 소지가 나타날 때까지 문지른 왕복 회수를 구하는 것이다.

측정자에 따라 다소 차이가 있으나 간단히 특별한 器具를 필요로 하지 않고 시험할 수 있는 利點이 있다. 이 耐 MEK性을 순수한 비닐系, 열경화 비닐系의 各 대표적 도료에 대해서 행하여 보면 表 1과 같이 된다.

<表 1> 各種 비닐系 도료의 耐 MEK 性

種 別	耐 MEK 性
순수한 비닐系	0 面
變性 비닐系	1.5 面
열경화성 비닐系	5 面 以上

물론 이것은 대표적인 것에 대한 値로서 개개의 도료에 대한 평균치는 아니다. 열연화하기 어렵다는 것은 열경화성 비닐은 耐 위키투마크 (wicket mark)性이 변성 비닐보다 우수하다는 것을 말한다.

그러나 열경화성 비닐의 이와 같은 성능은 도막 중에서 硬化반응이 충분히 되지 않으면 되는 관계로 각각의 도료에 지정된 건조 조건을 충분히 지킬 필요가 있다.

이것은 순수한 비닐과 같이 용제가 휘발됨에 의해 도막이 형성되는 것과는 근본적으로 틀림을 알 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 도막은 내약품성, 耐油性, 耐알코올性, 가공성 등이 좋고 무색 투명으로 無味, 無臭인 비닐 수지의 장점을 그대로 갖고 내열성 耐증기 프로세스

(process)性, 부착성, 耐용제성은 현저히 개선되고 熱粘着性도 없는 이상적인 비닐系 도료이다. 이 도료는 熱 안정성이 좋기 때문에 錫板, 알루미늄, 블랙 플레이트(black plate), T.F.S도 직접 도장할 수가 있다. 또 내용제성이 좋기 때문에 싸이즈 코트(size coat)로 사용하는 경우에 상도로 비닐계 도료를 사용하여도 그 上塗의 퍼짐성을 나쁘게 하지 않는다. (순수한 비닐이나 변성 비닐계 도료를 싸이즈 코트(size coat)로 사용하고 다음에 상도로 비닐계 도료를 사용하면 싸이즈 코트(size coat)의 耐용제성이 나쁘므로 상도 도료의 용제가 하도에 배어 상도 도료의 플로우(flow)가 현저히 나쁘게 된다) 열경화성 비닐은 순수한 비닐系에 比較해 보면 내열성은 향상하나 主體가 염화비닐系 수지이기 때문에 납땜의 熱에 견디지 못한다.

4) 비닐오르가노졸 (Organosols) 系

上記 3種의 비닐系 도료는 여하튼 비닐 수지나 기타의 수지를 용제에 녹였기 때문에 비닐 수지가 일반적으로 용제에 녹기 어렵고, 용액 점도가 높게 되기 때문에 이와 같은 도료의 비클소리드(vehicle solid)分은 평균 20~30% 밖에 되지 않는다. 같은 용제 조성에서 고형분을 높게 하기 위해서는 低重合度의 비닐 수지를 사용할 필요가 있으나 低重合度 비닐 수지를 사용하면 도막의 가공성은 나쁘게 되고 내약품성 기타의 도막 성능이 저하된다. 또, 용제에 수지를 녹이기 위해서 염화비닐 호모폴리머(homopolymer)로는 보통의 용제에는 녹기 어려움으로 테트라 하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)과 같은 용제에는 용해되나 용액 점도가 높아 도막의 부착성이 나쁘고 또, 용제 그 자체도 高價이므로 폴리염화비닐을 이와 같은 용제에 녹혀 사용하는 예는 거의 없다.

예를 들면 초산 비닐과 같은 모노머와 共重合하여 사용하는 것에 대해서는 앞에서 서술하였다. 그러나 이와 같은 처리는 일반적으로 폴리염화비닐의 우수한 耐약품성이나 낮은 이온, 가스 투과성을 저하시키고 있다.

오르가노졸(Organosol)系 도료는 上記 두가지 문제 즉, 비닐수지 도료의 固形分이 낮은 것과 용제에 녹이기 위해 도막성능을 어느 정도 희생하고 있는 2가지 점을 해결하고 그리고 경제성도 좋게 한 것이다.

이 도료는 共重合度의 염화비닐수지의 微分末은 이 수지를 용해시키지는 않으나 적당히 팽윤시키는 용제 중에 분산시킨 것을 기초로 하고 이것을 피막의 連續性을

좋게 하고, 또, 소재와의 부착성을 좋게 하기 위해 가소제나 염화비닐수지와 상용성이 있는 他의 수지를 가하여 만든 것이다.

오르가노졸이 도막을 형성하는 기구는 용제가 증발후 비닐수지의 미분말이 熱에 의해 용융하여 연속 피막을 형성하기 때문에 가소제나 他수지의 존재는 피막 형성성을 좋게 한다.

염화비닐 수지는 용제에 녹아 있지 않으므로 고형분이 높은 도료를 만들 수가 있고 1회 도장으로 두꺼운 도막을 얻을 수가 있다. 따라서 용액형 비닐수지 도료에 비하여 同一 膜厚에 도장하는 경우를 생각하면은 훨씬 경제적인 케이스가 많다. 또, 高重合度의 비닐수지를 사용하고 있기 때문에 내약품성이나 가공성이 뛰어나다.

오르가노졸은 이와 같이 비닐수지가 용융 또는 가소제 중에 용해하여 피막을 형성하기 때문에 순수한 비닐계 도료와 같이 용제가 증발하면 도막을 형성하는 것이 아니다. 따라서 비닐수지가 열경화하는 것은 아니나 비닐수지가 충분히 融着 또는, 용해하는 온도로 가열할 필요가 있다. 이 온도는 물론 사용하는 비닐수지의 重合度나 混合되어 있는 가소제의 량이나 성질에 의존하나 일반적으로 170~200℃이다.

도막의 素材에 附着性은 염화비닐 호모폴리머가 分子中에 소재와의 부착을 좋게 하는 수산기나 카복실기를 함유치 않고 있기 때문에 일반적으로 좋지 않다. 이 때문에 통상의 오르가노졸은 SJ-5234 B(변성비닐系)나 SJ-8528(아크릴系)와 같은 하도를 쓴다. 그러나 적당한 수지를 배합함에 의해 하도를 하지 않더라도 소재와 부착성이 좋은 도료를 만들 수도 있다.

이와 같은 것을 원 코트 오르가노졸(one coat organosol)이라 부른다.

도막의 내열성은 물론 배합되어 있는 비닐수지 이외의 성분에 따라 변하나 일반적으로 납땜의 熱에 견디지 못하므로 납땜을 하는 three piece 罐에는 사용하지 않는다. 비닐수지를 가소제에 분산시킨 것을 플라스틱졸(plastisol)이라 하나 관용도료로서는 현재 거의 사용되어 있지 않다.

2-2. 페놀 (phenolics)

관용 도료로서 보통 페놀系 도료라고 부르는 것은 열경화성 페놀수지 도료를 가리키며 100% 페놀 수지를 桐油 등의 輕性油와 반응시킨 것은 油바니쉬(oleo resinous)의 범위에 포함하며 페놀系 도료에는 넣지 않는다.

페놀 수지에 사용하는 페놀의 종류나 촉매형, 변성 수지에 첨가의 유무나 그 형에

따라서 여러가지 종류가 있다.

보통의 도료에는 石炭酸과 포름알데히드를 산성촉매를 사용하여 반응시켜 노보락(novolak)型 수지를 만들어 이를 로진(rosin)과 반응시켜 油溶性 페놀수지를 만들던가 또는 파라(para) 第 3부틸 페놀 (butylphenol)이나 파라페닐페놀(paraphenylphenol)등의 알킬페놀(alkyl phenol)과 포름알데히드(formaldehyde)를 반응시켜 만든 소위 100% 페놀수지 (이 페놀수지는 석탄산-포름알데히드 수지와 같이 로진으로 변성하지 않아도 油에 可溶性이 있으므로 이와 같이 불려진다) 를 만들어 이것과 건성유를 加熱融合 시키거나 알키드 수지와 가열 반응시켜 사용하는 수가 많다.

이것에 대하여 罐用 도료에는 전기절연 바니쉬에 사용하는 것과 같은 레졸(resol)型 수지가 사용되고 있다. 이것은 석탄산, 크레졸, 키시레놀, 비스페놀 또는, 이것에 파라 第 3부틸페놀이나 파라페닐 페놀 등을 혼합한 것에 포름알데히드를 알카리 촉매(대개의 경우는 암모니아가 사용된다) 下에서 반응시킨 것으로 알콜계 용제에 잘 녹고 가열하면 硬化하여 不溶不融의 三次元化 구조를 가진 수지로 되는 것이나 이와 같은 레졸型 수지를 적당한 용제에 녹힌 것이 순수한 페놀릭스(phenolics) 도료이고 이것은 부티랄 수지나 호르말 수지 또는, 에틸셀룰로오즈 등을 加해 變性한 것이 變性 페놀系(modified phenolics)이다.

순수한 페놀系 도료의 완전히 경화한 도막은 가열하여도 용융하지 않고 용제에도 녹지 않으며 내산성 내용제성이 극히 우수하고 가스 투과성이나 이온 투과성도 비상이 낮다.

그러나 반면 이 도막은 가공성이 나쁘고 또 耐알카리성이 별로 좋지 않은 결점을 갖고 있다. 따라서 순수한 페놀계는 罐用 도료로서 별로 加工變形을 받지 않는 용도에 도막을 충분히 콘트롤하여 (도막을 두껍게 하면 가공성을 나쁘게 하기 때문에) 사용하고 있다. 순수한 페놀계의 가공성이 나쁨을 개선한 것이 변성 페놀系로서 이것은 前記와 같이 부티랄 수지나 포르말 수지 또는, 에틸셀룰로오즈 등을 레졸(resol)型 수지에 가한 것이다. 이 수지를 첨가함에 의해 도막의 가공성은 어느정도 개선되나 순수한 페놀系의 잃게 된다.

첨가 수지의 첨가량을 증가시키면 가공성은 훨씬 향상되나 내약품성, 내수성, 내용제성은 약간씩 저하된다. 결국 이와 같은 성능의 균형을 유지하려면 변성 수지의 첨가량은 15% 이하로 하고 있다.

페놀系 도료의 건조기구는 축합반응이고 이 반응은 어느 온도 이상이 되지 않으면 반응이 이뤄지지 않아서 도막도 소기의 성능을 발휘하지 못하기 때문에 도료에 지

정된 건조 조건을 지킬 필요가 있다. 또, 가공을 필요로 하는 경우에는 건조도막 중량 (膜厚-罐用 도료의 경우 도막의 두께를 길이의 단위로 표시하지 않고 단위 면적당의 건조도막 중량으로 표시하는 것이 보통이다.

미국에서는 通常 mg/in^2 또는 mg/4in^2 으로 표시한다) 의 관리를 엄밀히 할 필요가 있다. (변성 페놀계의 경우라도 순수한 페놀계에 비해 가공성이 약간 나은 정도이므로 膜厚의 관리는 충분히 할 필요가 있다)

페놀계 도료의 도막은 대개의 경우 어느 온도 이상으로 가열하면 發色하는 특징을 갖고 있으므로 건조로 내의 온도 分布가 균일하지 않으면 건조도막의 색이 同一塗板 內에서 장소에 따라 濃淡의 차이가 생기므로 주의하여야 한다.

錫板, 鋼板, T.F.S · 알루미늄판에 부착이 좋고 적정조건에서 건조된 도막은 납땀의 열에 견디며 耐중기 프로세스 (process)성, 耐硫化 黑變性 (black sulfied stain resistance) 도 우수하다.

2-3. 에폭시系

에폭시 수지를 도료로서 사용하는 데는 몇개의 방법이 있으나 일반적으로 罐用 도료에 사용되고 있는 것은 에폭시 수지를 레졸형-페놀수지, 요소수지 또는, 메라민 수지와 반응시켜 열경화성 에폭시계와 에폭시 수지중의 수산기를 지방산으로 에스테르화한 에폭시 에스테르를 단독 또는, 아미노 수지를 가하여 경화시키는 에폭시 에스테르계 및 에폭시 基와 第一級 또는 第二級 아민의 活性 수소와의 반응을 이용하는 에폭시-아민계가 있다.

1) 熱硬化性 에폭시系 (Thermosetting epoxies)

순수한 페놀계 도료는 가공성에 한도가 있으므로 高度의 가공성을 필요로 하는 용도에는 부적당하나 페놀수지를 에폭시 수지와 조합함에 의해 가공성과 내약품성을 갖춘 도료가 된다.

에폭시 페놀도료 도막의 성능은 물론 사용하는 에폭시 수지 (통상 비교적 고분자량의 것이 사용된다) 와 페놀수지 (레졸수지가 사용되나 에폭시 수지와 상용성이 없는 것도 있다) 및 에폭시 수지와 페놀수지의 배합비에 따라 다르나 일반적으로 부

착성, 가공성, 내중기 프로세스性, 내약품성이 우수하기 때문에 罐의 内外面에 널리 사용되고 있다.

에폭시 수지 (통상은 비교적 고분자량의 것이 사용된다) 와 요소 수지를 조합한 도료는 에폭시 페놀系 도료와 거의 같은 성능의 도막이 되나 에폭시 페놀系 도료는 일반적으로 건조하면 발색하고 황금색 도막을 형성하나 에폭시 요소系는 무색 투명의 도막이 된다.

에폭시 요소系와 에폭시 페놀系 도막의 내약품성의 差는 일반적으로 말하면 前者는 내산성의 점에서 후자는 耐알카리성의 점에서 우수하고 또, 耐중기 프로세스性도 에폭시 페놀系의 측이 우수한 경우가 많다.

에폭시 수지와 메라민 수지를 배합한 도료는 요소 수지와 組合보다도 일반적으로 내수성, 내약품성이 우수하나 에폭시 수지와 메라민 수지와의 상용성은 별로 좋지 않다.

또, 열경화성 에폭시系 도료의 내납땜성은 양호하나 耐硫化 흑변성이나 용제성은 일반적으로 순수한 페놀系보다 못하다.

2) 에폭시 에스테르系

에폭시 수지는 分子中에 많은 수산기를 지방산이나 로진 주성분(아비에친酸)과 같은 일 염기산이나 무수프탈산 등의 2염기산으로 에스테르化할 수가 있다.

에폭시 수지로서는 대개의 경우 에폰(Epon) 1004 정도의 것이 사용되나 에폰(Epon) 1001 級이나 1007 級의 것이 사용된다.

지방산으로서 건성유 지방산을 사용하면 산화 경화하는 도료로 되고 불건성류 지방산을 사용하여 아미노 수지를 병용하면 가열 경화하는 도료가 된다.

에폭시 에스테르系 도료의 성능은 사용하는 에폭시 수지酸의 type, 에스테르化 정도 및 변용하는 아미노 수지의 type 이나 量에 의해 변하나 일반적으로 도막은 무색 투명으로 가공성 내마모성이 좋고 소재나 하도 도료와의 부착성이 우수하고 또, 내중기 살균성이 좋기 때문에 罐, 왕관 cap 등의 마무리 바니쉬로서 잘 사용된다.

3) 에폭시 아민系

에폭시 수지는 多價 아민이나 폴리아미드 수지와 실온 또는, 비교적 낮은 온도로 가열함에 의해 반응하고 내수성 내약품성이 있고 가공성이 좋은 도막이 된다. 일반적으로 低分子量으로 에폭시 당량이 낮은 것이 사용되나 너무 에폭시 당량이 낮은 것은 도막의 가공성이 좋지 않다.

多價 아민으로서 지방족 아민 또는, 脂環式 아민을 꼭 적당량이 되도록 낮은 에폭시 당량의 에폭시 수지와 혼합하면 격렬하게 반응하여 凝胶 化 한다.

그러나 아로마틱 아민(aromatic amine)은 반응성이 낮고 상온에서는 거의 반응하지 않는다. 폴리아미드 수지는 상온에서의 반응성은 비교적 낮으나 80℃ 이상에서 가열하면 단시간에 凝胶 化 한다. 도료로서는 에폭시 수지 용액과 경화제 용액(폴리아민 또는 폴리아미드 수지 용액)의 2液으로 되어 있어 사용시에 혼합 사용한다.

(비상히 단시간에 경화되도록 하고자 할 때는 에폭시 수지용액, 경화제액 및 촉진제액의 3액으로 하는 수도 있다)

2-4. 알키드系 (Alkyds)

알키드는 일반 도료로서 가장 널리 사용되고 있는 합성수지로서 무수푸탈산, 무수마레인산, 아디핀산, 헥사하이드로 무수푸탈산, 이소푸탈산 등의 2 염기산과 에치렌글리콜, 글리세린, 트리메틸롤 푸로판, 펜타에리스리톨과 같은 多價 알코올과 지방산으로 만들어진 것이므로 용도에 따라서는 이대로 사용되나 이것을 다음에 스킨이나 아크릴산 에스테르 모노마와 반응시키기도 하고 요소나 메라민 수지 등으로 변성하여 쓴다.

알키드 수지의 성질은 사용하는 2 염기산이나 多價 알코올의 타입과 量 및 지방산의 量 (통상 유장-oil length 로 나타냄) 과 지방산의 각각 성질 (건성유, 반건성유, 불건성유지방산, 分子鎖의 길이등) 에 따라 변한다.

관용도료에 사용되는 알키드 수지는 불건성유를 사용한 것 또는, 스킨이나 아크릴산 에스테르로서 변성한 것이 많다. 알키드 수지 도막은 일반적으로 가공성이 좋고 淡色으로 광택이 있고 부착성이 양호하다.

아미노 수지로서 변성함에 의해 도막 경도가 높게 되고 광택이 좋고 흠이 생기기 어려운 (耐 스크래치성이 좋은) 도막을 얻을 수 있다. 또, 적당한 산과 알코올을 사용함에 의해 지방산을 전혀 사용하지 않고 가공성이 좋고 내수성 부착성이 좋은 알키드 수지를 얻을 수가 있다.(oil free alkyd 라 부른다) 이 도막은 일반적으로 通

常의 아민 알키드 수지(amine alkyds) 도막보다도 황변하기 어렵다.

알키드 수지는 관용도료로서 white coat 나 마무리 바니쉬로 널리 사용되나 內面도료에는 일반적으로 사용되지 않는다.

2-5. 油 바니쉬系 (Oleo resinous)

건성유를 코팔등의 천연수지, 에스텔검(ester gum), 마레인산 수지 등의 가공수지, 로진변성 페놀수지, 100% 페놀수지 등의 합성수지와 加熱重合시켜 용제에 녹힌 것이 油 바니쉬이다.

油 바니쉬는 罐 내면도료로서 가장 오래전 부터 사용되고 있는 것이다. 즉, 1903년에 Cobb Preserving Company (美國)에서 赤色の 果實色이 無塗裝罐에 포장했을 때에 錫板의 錫의 還元作用에 의해 漂白되는 것을 막기 위해 罐 內面에 가열 건조 바니쉬를 사용했는데 이것이 製罐工業에서 관용도료가 사용된 시초이다.

이 바니쉬는 건조에 의해 金色으로 發色하고 sanitary gold lacquer 라 불렀다. 또, 이 바니쉬는 곧 다른의 많은 과실, 야채, 畜肉, 魚肉罐의 內面에도 사용되도록 되었다.

그러나 이 도료는 옥수수 罐의 黑變방지에는 효과가 없었다. 옥수수 罐에 內面 無塗裝罐을 사용하면 금속표면이 흑변하고 금속에 접한 옥수수의 粒子에 黒色 斑點이 나타나고 흑변하여 외관이 나쁘게 되나 sanitary gold lacquer 도 이 흑변을 방지할 수는 없었다.

이 흑변의 원인이 어디에 있는가는 American CAN 社의 Dr.H.A Baker 에 의해 1906년에 옥수수에서 steam process 中에 발생한 硫黃化合物과 錫板의 錫의 핀홀(pin hole) 에서 溶出한 鐵이 반응하여 硫化鐵이 되기 때문인 것을 발견하였다. 그러나 이 문제의 해결은 1922년에 미국의 통조림 협회의 Dr.G.S Bohart 가 罐 內面에 산화아연을 혼입한수지와 왁스와의 혼합물을 도장하는 것을 고안할때까지의 세월을 요한것이다.

이 고안을 다음에 개량하여 실용화 한 것이 油 바니쉬에 亞鉛華 薇粉末을 분산한 C-에나멜이다.

C-에나멜의 C는 Corn의 C를 취해 이름 붙인 것이다.

C-에나멜은 油 바니쉬 (C-Enamel Base 라 부른다.)와 아연화를 油로서 섞은 Zinc paste로 되어 있으며 도장하기 前에 油 바니쉬와 Zinc paste를 혼합하여 사용한다.

調合된 C-에나멜은 통상 수일 內에 硬化하여 사용할 수 없게 되므로 필요량만 조합할 필요가 있다.

(Zinc paste 와 혼합하여도 1 個年間 硬化하지 않는 C-에나멜의 USP 3450656 도 있다) 硫黑變化의 방지기구는 C-에나멜 중의 아연화(白)가 옥수수 的 含流蛋白質이 열분해에 의해 발생한 低分子量의 硫黃化合物과 반응하여 硫化亞鉛(白)이 되어 罐詰 中の 硫黃化合物을 흡수해 버리고 또, 도막의 외관도 $ZnO \rightarrow ZnS$ 가 되어도 변하지 않게 되어 있다.

C-에나멜은 上述과 같이 옥수수 罐詰의 黑變을 방지하기 위해 개발된 것이나 그 후 豆類, 漁貝類, 계, 새우 등의 硫黃을 함유한 식품의 罐詰의 腐變 방지 목적으로 널리 사용케 되었다.

현재 油 바니쉬系 도료는 관용도료의 주요한 용도의 하나인 C 에나멜에 대하여 아연화를 분산시키지 않은 통상의 油 바니쉬를 R 에나멜이라 한다. (R 은 regular 의 略이다)

油 바니쉬는 관용도료중에서 가격이 싸고 耐 내용물성도 우수하고 도막의 가공성도 양호하기 때문에 과일罐이나 맥주罐의 內面下塗 도료등으로서 사용되고 있다.

그러나 耐硫化 腐變성은 R 에나멜은 좋지 않으므로 魚肉 畜肉罐 등의 內面에는 上記와 같이 C 에나멜이 사용되고 있다.

2-6. 아크릴系 (Acrylics)

메타크릴산 또는, 아크릴산의 에스테르 등의 아크릴계의 重合物은 도료에 널리 사용되고 있다. 도료에 사용되는 아크릴 수지에는 열 可塑性의 것과 열경화형이 있으나 현재 罐用도료에 사용되고 있는 것은 열경화형의 것이 대부분이다.

열경화형 아크릴 수지는 自硬化 타입과 他의 反應性 수지와 혼합하여 아크릴 수지와 반응성 수지와를 반응시켜 경화시키는 타입이 있다.

前者의 典型的인 것은 모노머의 성분중에 아크릴아마이드, 아크릴산, 하이드록시에틸메타아크릴레이트 등을 사용하고 他의 모노머와 共重合 한 것에 이 아마이드를 포름알데히드와 반응시켜 메치를화 한 것 또는, 이 메치를기를 부타놀 등의 알코올과 에틸화 한 것이 있다.

이 폴리머 분자중에는 $-OH$, $-COOH$, $-CO-NH-CH_2OR$ 基가 존재한다. 이와 같이 근본적으로 예를 들면 $-CO-NH-CH_2OR$ 基는 $-CO-NH-CH_2OR$, $-COOH$, $-OH$,

-NCO 基 등과 반응하기 때문에 이 아크릴 수지는 이것 단독으로 가열하면 경화한다.

이것에 대해서 예를 들면 아크릴산에스텔과 아크릴산을 共重合하여 얻은 폴리머는 分子中에 -COOH 基를 가지고 있으나 이 수지 단독으로는 가열하여도 거의 반응성이 없다.

여기에 아민수지, 디이소시아네이트, 에폭시 수지나 아민을 가해서 가열하면 경화한다.

또, 아크릴산에스텔과 하이드록시에칠, 아크릴레이트와의 공중합물은 分子中에 -OH 基를 함유하고 있으므로 이 -OH 基는 아미노 수지, 에폭시 수지, 디알데하이드디이소시아네이트와 반응하므로 이 폴리머에 이와 같은 수지를 가해서 가열하면 경화한다.

-COOH 反應形이거나 -OH 反應形이나 이와 같은 폴리머는 에폭시 수지, 아미노 수지, 이소시아네이트 등을 가하지 않으면 열경화하지 않으므로 열가소성 아크릴의 분류에 넣을 수 있다.

아크릴 수지는 사용하는 모노머나 경화수지의 타입 量을 적당히 선택함에 의해 가공성이 좋은 도막으로부터 경도가 높아 별로 가공성이 좋지 않은 도막까지 폭넓은 성능을 얻을 수 있다.

아크릴계 도료를 罐用도료로 사용한 때의 일반적 특징은 耐熱性이 좋고 200℃ 부근에서 건조하여도 황변이 거의 없으며 耐약품성, 내식품성, 내오염성이 우수하고 부착성, 가공성, 내증기 프로세스성이 양호하다. 특히 내오염성이 양호한 것은 아크릴 수지를 外面 광택 바니쉬로 사용하면 外面도료를 먼저 코팅한 후 변성비니루나 에폭시系 등의 내면도료를 후에 건조할 수 있는 가능성을 부여한다.

변성비닐이나 에폭시 페놀系 도료를 건조할 때에 발생하는 증기(fume)에 의해 裏面に 도장되어 있는 도료가 황변하는 경향이 있으나 적당한 아크릴계 도료를 外面 광택 바니쉬를 사용하면 변성비닐이나 에폭시 페놀계 도료의 건조때에 증기에 의해 황변하는 일이 거의 없다. 열가소성 아크릴수지는 내증기 프로세스성이 좋지 않기 때문에 식관용 도료로서는 거의 사용되지 않고 있으나 DOP 등의 가소제에 의해 습윤되기 어렵기 때문에 염화비닐계의 가스켓트를 사용하는 왕관이나 cap 의 내면도료에 他的 열경화성 수지와 組合하여 사용한다.

또, 내충격성 포리스티렌 필름 (high impact polystyrene) 과 알미늄 箔用 히트실 (heat seal) 도료로서도 사용되고 있다.

열경화성 아크릴수지는 내증기 프로세스성이 우수하고 耐내용물성도 좋기 때문에

罐 外面 화이트 코트나 마무리 바니쉬로서 사용되고 있는 외에 sanitary white 로서 식관내면에도 사용된다.

sanitary white 라는 것은 과일罐이나 야채罐의 내면에 사용되는 白 에나멜로서 야채나 과실의 색이 罐 내면의 白에 의해 비쳐 상품가치가 올라가는 이유로서 오래전부터 미국에서 사용되기 시작한 것이다.

3. CAN 内面腐食의 要因

캔코팅을 금속 CAN 의 内外面に 도장하는 이유는

- ① 음식물의 선도, 색깔, 맛, 냄새 등을 변화시키지 않고 오랫동안 보존하기 위함이며
- ② 음식물 뿐만 아니고 금속재질 자체를 부식으로 부터 보호하며 용기의 수명을 연장시키고자 함이며
- ③ 보기 좋고 fashion 化를 추구하여 상품의 가치를 높이고, 선진효과와 이미지 재고에 큰 몫을 하기 때문입니다.

以上の 이유로 여러가지 내·외면에 도장하는 도료를 검토해 보았습니다.

다음은 CAN 을 부식시키는 부식의 요인에 대해서 살펴보겠습니다.

3-1. 罐内 殘存酸素의 影響

罐内에 殘存하는 酸素는 저항중에 내용물에 변질을 줄 뿐만 아니라 관재를 구성하는 금속의 용출을 촉진하는 등 여러가지 영향을 끼칩니다. 특히 음료罐의 경우는 통상, 내용물이 충전되어 seaming 된 후에는 외부로 부터 공기가 관내부로 들어갈 위험은 거의 없기 때문에 최초의 封入 될 당시의 산소의 절대량이 문제가 됩니다.

최초에 封入된 산소는 다음과 같이 2가지 형태로 분류할 수 있습니다.

즉 head space 中の gas 狀의 酸素와 原料 또는, 내용물중에 용해되어 있는 溶存 酸素 입니다. 罐内面이 無塗裝일 경우는 罐内的 산소는 數日정도 지나면 소비되어

없어집니다만 内面 塗裝罐은 (내용물의 종류에 따라 다르겠지만) 10~30日 정도 지나야 서서히 없어져 간다고 생각할 수 있습니다.

3-2. 罐材를 구성하는 金屬의 용출 촉진

内面無塗裝罐에서는 산소의 1ml 는 주석 10.6mg 을 용해합니다.

한편 내면도장판에서는 대부분이 내용물과의 산화반응에 소비되고 있습니다. 물론 포장재인 罐材와도 반응해서 부식을 촉진시키는 경우가 있는데, 혹시 鐵과의 반응에만 소비된다고 한다면 산소 1ml 는 철 4.9mg 에 상당하는 것입니다.

따라서 미량의 鐵 ion 에 의해서도 내용물의 색상이 변화하기 쉬운 녹차(綠茶)같은 통조림에는 상당히 영향을 주기 때문에 罐內의 산소제거는 중요한 내용입니다.

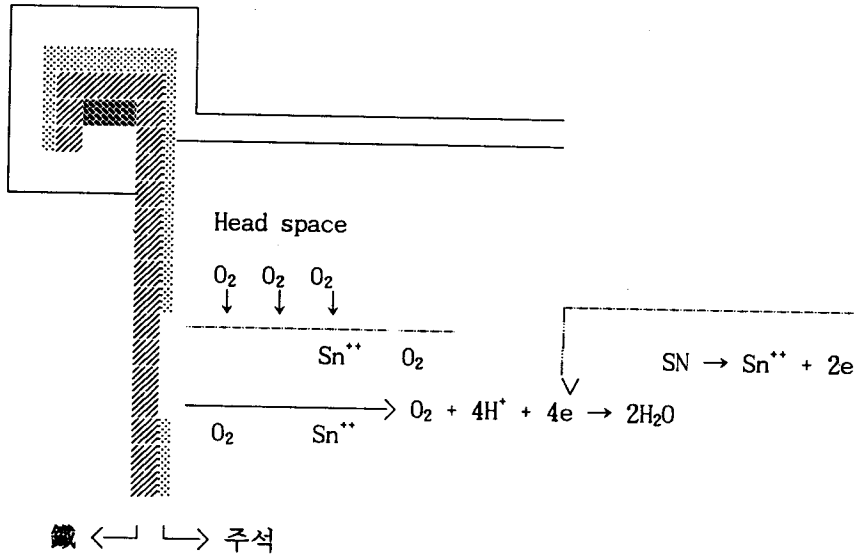
(아래 표 참조)

부식촉진물질의 반응 생성물과 주석 용출량		
부식 촉진 물질	환원 생성물	주석 용출량
수소이온 (H ⁺)	H ₂	1ml H ₂ = 5.3mg Sn ^{**}
산소 (O ₂)	H ₂ O	1ml O ₂ = 10.6mg Sn ^{**}
아황산 가스 (SO ₂)	H ₂ S	1mg SO ₂ = 5.5mg Sn ^{**}
유황 (S)	H ₂ S	1mg S = 3.7mg Sn ^{**}
질산염 (NO ₃)	NH ₃	1mg NO ₃ = 7.65mg Sn ^{**}
트리메틸아민 옥사이드 (TMAO)	TMA	1mg TMAO = 1.57mg Sn ^{**}

또한, 산성 과실관의 液界面이 저장중에 부식되어 주석이 용해되어 합금층이 머리카락 상태로 관내면에 보일때가 있는데 이것도 罐內에 封入된 산소에 의한 것입니다.

(그림참조)

液界面 黑變의 機構



맥주도 심히 산소의 영향을 쉽게 받는다. 저장중에 산화에 의한 백탁(白濁)이 발생하기 쉬운 대표적인 것인데 산소량으로 1罐中에 0.4ml 이하가 되도록, 두껍을 막을때 gasblow 하는 등 충분한 주의를 기울여야 합니다. 그러나 이렇게 하는데도 불충분할 경우 다시 용기내의 산소를 불활성 gas 를 치환시켜 충전하는 방법도 시도되고 있습니다. (아래표 참조)

진공도와 살균후의 관내 Head space 中の 산소량과의 관계

진공도 (in Hg)	Head space 中の 산소량 (cc)			살균후 Head space의 산소分壓 (氣壓)
	살균 전 (A)	가열에 의한 방출 (B)	살균 후 (A + B)	
0	8	3.3	11.3	1/3
10	5.4	3.3	8.7	1/3.5
15	4	3.3	7.3	1/4.5
20	2.7	3.3	6	1/5.5

注) 液量 300cc, Head space 32cc 일때의 결과

3-3. 내용물의 색깔과 Flavor 의 劣化

관내에 잔존하는 산소는 저장중에 내용물의 색깔과 flavor 의 劣化에 대해서도 영향을 끼친다고 알려져 있습니다. 식품의 대표적인 褐變에는 효소적 갈변(Enzymic Browning)과 비효소적 갈변 (Non-Enzymic Browning) 반응이 있습니다.

내용물중에 테레핀類 또는, 不飽和 carbonyl 등도 산소에 의해서 쉽게 영향을 받고, 가끔 flavor 가 나빠지는 원인이 됩니다. phenol 化合物도 산소에 의한 산화중합으로 갈변하고 부식반응으로 용출된 철 ion 도 산소에 의해서 2價에서 3價로 변하면 phenol과 반응해서 흑변을 유발시켜 상품가치를 현저히 떨어뜨립니다.

예를 들면 Coffee, Red tea, Green tea 등을 담은 CAN 음료가 변색하는 것은 여기에 해당합니다. 청량음료 CAN 의 경우도 이것과 유사한 현상이 발생합니다. 예를 들면 무색 투명한 음료가 소재로부터 용출한 Fe ion 이 2價의 상태로 존재하면 문제가 없으나 산소가 있으므로 산화되어 3價로 변하면 색상이 담황색으로 변하는 경우가 있습니다.

이 때 용존 鐵量을 측정해 보면 0.7 ppm 이하로 미량인데도 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있습니다. 감귤류의 맛을 내기 위해서 감귤 원액을 일부 가미한 drink 류도 일단 산소에 의해서 산화가 개시되면 연쇄 반응으로 진행되어 산소의 존재에 의해서 부식이 촉진되어, 용출된 금속의 촉매 작용으로 산화가 진행됩니다. 이런 경우 各種금속의 산화에 끼치는 영향력의 순서는 다음과 같습니다.

$Cu > Fe > Mn > Co > Ni$ 의 순으로 됩니다.

油의 산화와 산소 分壓과의 관계는 산소 농도가 2% 이상이 되면 산화속도는 급격히 증가 합니다. 또한, 내용물의 영양성분에 따라서도 산화속도가 달라집니다. 비타민-C, 葉酸 등은 산소에 의해서 쉽게 영향을 받습니다. 이렇게 음료이든 식품이든 산소의 존재는 내용물을 부식시키기도 하고, 맛과 색깔도 변질 시키므로 CAN 중의 산소 농도를 저하시키는 것은 바로 음식물의 신선도, 보존기간을 높일 수 있는 첩경이 됩니다.

< 참고 문헌 >

1. 最近의 食品包裝容器와 技術
- 日本 통조림 技術硏究會/大和製罐(株) 發行
2. 製罐 一般
- 韓一製罐(株) 發行
3. 食品과 容器 (月間 잡지)
- 日本 통조림 技術硏究會/大和製罐(株) 發行
4. 塗料의 硏究
- 日本 關西 PAINT(株) 發行