

大型缶用新ラミネート鋼板「ユニバーサルブライト[®]」タイプE

“UNIVERSAL BRITE[®]” Type E

New Film Laminated Steel Sheet for 18 l Cans and Pail Cans

鈴木 威 SUZUKI Takeshi JFE スチール スチール研究所 缶ラミネート材料研究部 主任研究員(課長)
渡辺 真介 WATANABE Shinsuke JFE スチール 西日本製鉄所 薄板商品技術部容器室 主任部員(副課長)

要旨

JFE スチールは、新開発の 2 層型 PP (ポリプロピレン) フィルムを用いた 18 l 缶・ペール缶などの大型缶用のフィルムラミネート鋼板「ユニバーサルブライト[®]」タイプ E を開発、商品化した。母層にブロック PP を用いることで、柔軟性と耐熱性を両立し、変性 PP に変性 PE (ポリエチレン) を適量添加した接着層により高い密着性を達成した。この結果、界面活性剤を含むさまざまな内容物への適用と外面印刷による意匠性の付与を可能とした。JFE スチールでは、さらに、食品向けに内面 PET (ポリエチレンテレフタレート) ラミネート鋼板、内面無地缶向けに外面 PET ラミネート鋼板をラインナップに加え、大型缶分野におけるお客様の幅広い要望に答えるべく、応用展開を行っている。

Abstract:

JFE Steel has developed “UNIVERSAL BRITE[®]” type E, one of resin-film laminated steel sheets applicable for 18 l and pail cans by using originally developed two layer polypropylene (PP) film. The main layer is made of the block PP to satisfy both flexibility and heat resistance of the resin. The sub layer is made of the carboxylic acid modified PP with additions of the carboxylic acid modified polyethylene (PE) in an optimum ratio to achieve good adhesion to the steel sheet. This laminated steel is suitable for a wide range of contents including surfactants, and prevents film melting by baking heat when lacquer is painted on the outside of the can. JFE Steel has also developed new line-up of steel sheets laminated with polyethylene terephthalate (PET) film to answer a wide variety of customers' needs for 18 l and pail cans. One is with inside lamination food container cans and the other is with outside lamination for container cans without inside coating.

1. はじめに

スチール缶に代表される金属缶分野では、耐食性を補うために、塗装が施されてきた。塗装缶の場合、塗装後に、150°C~200°C 前後で 10~20 min 程度の加熱を数回にわたり繰り返して行う。このため、揮散する有機溶媒の処理や CO₂ 排出、過大なエネルギー消費など、地球環境や労働環境面の課題も大きい。

近年、塗料の代わりに熱可塑性樹脂フィルムで被覆したラミネート缶が注目を浴びており、スチール飲料缶、食品缶を中心に、塗装缶からの転換が急速に進んでいる^{1,2)}。塗装および焼付け工程を省略できるため、有機溶媒や CO₂ の排出、エネルギー消費の低減が可能であり、従来の塗装缶に比べ環境にやさしい缶として認知されている。

ラミネート缶への転換は近年 18 l 缶 (Photo 1) やペール缶に代表される大型缶分野にも波及しつつある³⁾。

これまで大型缶分野でラミネート化が実用化した例として、製缶メーカーでシート状の ECCS (electrolytically chromium coated steel) に、厚膜のポリエチレン (PE) フィ



Photo 1 An example of 18 l can made of “UNIVERSAL BRITE” type E

ルムを一枚ずつラミネートしたものや、T ダイから熔融樹脂を直接押し出して ECCS に厚膜のランダムポリプロピレン (PP) (PP-PE ランダム共重合体) をラミネートしたもの³⁾がある。これらはいずれも樹脂コストが高いため、

一部の高級缶に用いられており、安価で用量の多い塗装缶を代替し、広く普及するには至っていない。

このような背景のもと、JFE スチールはラミネート大型缶の普及を目指し、塗装缶よりもトータルの製缶コストが安く、酸性からアルカリ性のさまざまな内容物に適用できる新しいラミネート鋼板「ユニバーサルブライト®」タイプE (ecology) を世界に先駆け開発、商品化した。

2. ラミネートフィルム設計の考え方

ラミネート鋼板を大型缶に適用する場合、従来の飲料缶や食缶用途とは異なり、さまざまな内容物に対応できる必要がある。したがって、ラミネートフィルムには酸性からアルカリ性までの幅広い内容物に対するフィルムの安定性が必要である。加えて、大型缶の代表的な内容物である洗剤などの界面活性剤に対する耐食性も要求される。

また、意匠性付与、あるいは、内容物表示のため、外面に焼付け印刷を行う場合が多く、フィルムの耐熱性が不足すると、フィルムが溶けてオープン内に融着して問題となる。近年、省エネルギーのため、焼付け温度は低温化の傾向にあるものの、通常 140~150°C であり、安定して焼付けを行うにはフィルムには 150°C 以上の融点が必要である。

さらに、フィルムの密着性が不足すると、缶蓋巻き締め部でフィルムが剥離して気密性が不足したり、衝撃などでフィルムに傷が入った際にフィルム下で腐食が進行しやすいことなどから、高い密着性が要求される。

さらに、塗装缶を置き換えるためには、塗装コスト同等以下にフィルムコストを抑えることも必要である。

飲料缶や食品缶に広く使用されている PET (ポリエチレンテレフタレート) は、比較的安価で、中性から酸性では安定だが、アルカリ性で加水分解を起こすため用途が限られ、汎用用途には適さない。有害物質を含まず、低コストで酸性からアルカリ性で安定な樹脂として、PP や PE などのポリオレフィン系があげられる。その中で PP の融点は約 160°C、PE の融点は約 120°C であり、150°C 以上の融点を確保するものは、PP 系樹脂である。

しかしながら、一般に、PP は難接着性の高分子であり、下地の ECCS と強く密着しない。接着性を付与するには、PP の分子鎖中にカルボン酸などの極性基を導入した変性 PP を用いるのが一般的である。ところが、変性 PP は無変性の樹脂に比べ高価であるため、フィルム全層に変性 PP を使用することはコストアップを招く。

そこで、Fig. 1 に示すように、母層に耐熱性の高い高融点 PP 樹脂を、その下層に変性樹脂からなる接着層を設けた 2 層構造とした。接着層は厚みの均一性を保つ範囲で薄くすることができ、均一製膜が可能な、3~5 μm まで薄くすることが可能である。その結果、高価な変性樹脂の使用

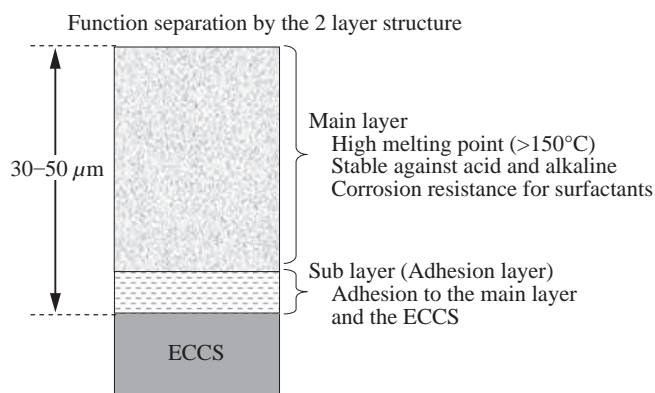


Fig. 1 Concept of the laminating film for 18 l cans and pail cans

量を減らすことができ、塗装同等以下に低コスト化が可能となった。2 層フィルムのそれぞれの層には別個の機能が付与され、それぞれを最適設計することで、全体として要求特性を満たすことが可能である。すなわち、母層樹脂に関しては耐熱性 (融点 150°C 以上) と界面活性剤に対する耐食性の両立、接着層樹脂に関しては、母層フィルムおよび下地 ECCS との密着性が要求される。以下に、母層および接着層のフィルム設計について述べる。

3. 母層の耐熱性と界面活性剤耐食性の両立

3.1 実験方法

ラミネート下地鋼板として、板厚 0.32 mm のぶりき原板 (調質度 T4CA) の両面に $\text{CrO}_3\text{-F}^-\text{-SO}_4^{2-}$ 系めっき浴を用いたクロムめっきと、 $\text{CrO}_3\text{-F}^-$ 系化成処理浴を用いた電解化成処理を行った ECCS を使用した。

ラミネートに用いた樹脂フィルムは、共押出しにより無延伸製膜した PP-PE 複合型 2 層フィルムである。接着層にはカルボン酸変性 PP とカルボン酸変性 PE の混合物を用いた。また、母層には単純なプロピレンの繰り返し構造にもつホモ PP と、PP に数%の PE をブロック共重合化したブロック PP (PP-PE ブロック共重合体) を用いた。また、比較のため、PP に PE を数%ランダム共重合化したランダム PP も一部使用した。フィルムの接着層の厚みは 5 μm、母層の厚みは 45 μm とし、合計の厚みは 50 μm とした。

下地となる ECCS を 200°C に加熱し、上述の 3 種類の PP フィルムを熱融着によりラミネートした。

耐熱性の評価法として、Fig. 2 に示すように、ラミネート鋼板上に、直径 60 mm のガラスリングと 100 g の荷重を乗せ、150°C に保った熱風循環炉中で 15 min 保持し、ガラスリングを取り除いた後の溶融痕の有無で評価した。

界面活性剤に対する耐食性の評価法を Fig. 3 に示す。ラミネート鋼板に 45° の凸曲げ加工 (大型缶内面のエンボス加工部や口金加工部の模擬加工) を施し、強酸性界面活性

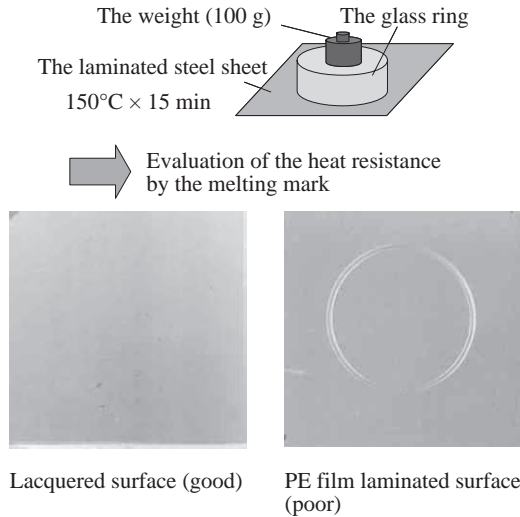


Fig. 2 Example of the evaluation of the heat resistance

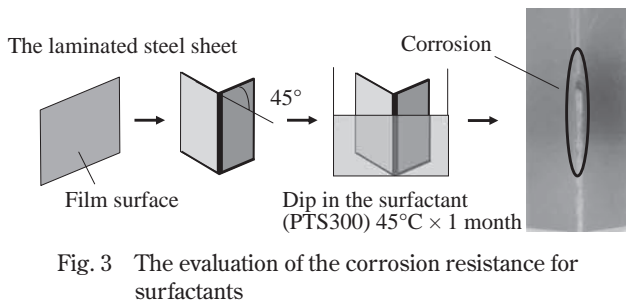


Fig. 3 The evaluation of the corrosion resistance for surfactants

剤（ユシロ化学工業(株)製 PTS300）に 45°C、1ヶ月間、浸漬させ、腐食の有無の目視確認、および加工部の断面の TEM(透過型電子顕微鏡) 観察を行った。TEM 観察に際しては、樹脂のコントラスト明瞭化のため、四酸化ルテニウムによる染色処理を適宜行った。

3.2 耐熱性および耐食性評価結果、考察

Photo 2 に各種フィルムのラミネート鋼板の耐熱性試験結果を示す。ホモ PP は PP 系樹脂の中で最も融点が高く、150°C の熱処理で溶融痕は観察されなかった。これに対し、母層がランダム PP の場合、くっきりと樹脂の溶融痕が見られた。PE をランダム共重合化すると、PP の融点は急激に低下するため、わずかに数%以上共重合化することで 150°C の耐熱性を維持できないことが分かる。ランダム PP の場合、耐熱性の観点から、母層樹脂に適用することが難しい。一方、ブロック PP の場合、ホモ PP の場合と同様、

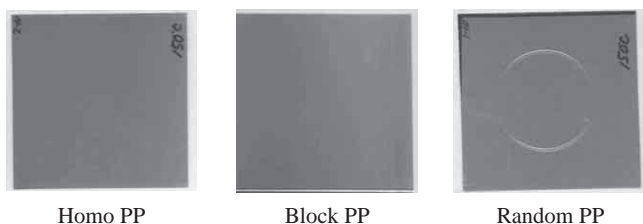


Photo 2 The results of evaluation of the heat resistance

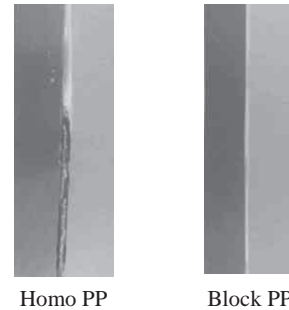


Photo 3 The results of evaluation of the corrosion resistance for surfactants

溶融痕が観察されず、優れた耐熱性を示すことが分かる。

Photo 3 に、耐熱性に優れたホモ PP、ブロック PP を母層に用いたフィルムの、界面活性剤に対する耐食性試験結果を示す。ホモ PP の場合、平板部には腐食は見られなかったが、凸加工部に腐食が見られた。これに対し、ブロック PP の場合、平板部、凸加工部ともに腐食は見られず、界面活性剤に対して優れた耐食性を示す。

浸透力の強い界面活性剤の場合、引っ張り応力のかかる凸加工部にわずかなクラックが存在すると、そこから界面活性剤が浸透しながらクラックを成長させ、クラックが鋼板まで到達すると腐食を起こす。このような加工部でのクラックの成長（ストレスクラック）を防止するには、樹脂の柔軟化による引っ張り応力の緩和が有効である。PE をランダム共重合した PP は柔軟であり、ホモ PP に比べ、ストレスクラックが生じにくい。しかしながら、前述のように融点が急激に低下し、耐熱性の両立が難しい。逆に融点が 150°C 以下にならないように、ごく少量 PE をランダム共重合化しただけでは、ストレスクラックの顕著な抑制効果を得ることは難しい。

これに対し、ブロック PP は Fig. 4 に示すように、PP 相中に PE 粒が分散した構造をとっているのが特徴である。PP 相と PE 粒の境界には EPR（エチレンプロピレンラバー）が形成されており、曲げなどの加工を行った場合、柔軟な PE 粒およびその周辺のラバー部が加工応力を緩和し、クラックの発生を抑制する効果がある。Photo 4 に、PTS300 に浸漬後の凸加工部のフィルム断面の TEM 像を示す。ホモ PP の場合、樹脂には多数のストレスクラックが観察されたのに対し、ブロック PP は、PE 粒の変形は

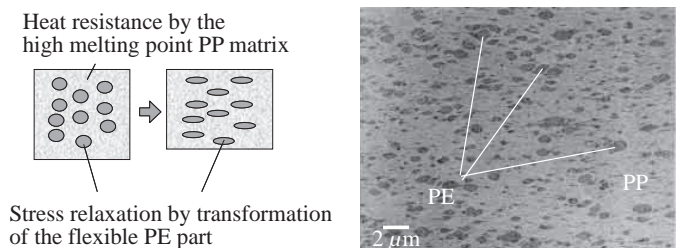


Fig. 4 The schematic diagram and TEM image of the block PP

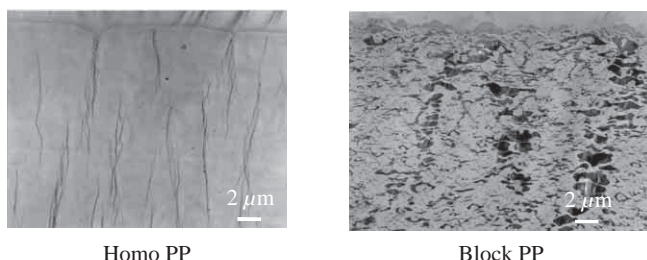


Photo 4 The cross sectional TEM images of the bended part of films (After dipping in PTS300, 45°C × 1 month)

見られるものの、クラックは形成されていないことが分かる。

また、ブロック PP の場合、樹脂の融点は PE 粒の周囲の PP にほぼ支配されるため、現実に 40% 近く PE を添加しても極端な融点の低下は見られない⁴⁾。すなわち、ブロック PP は特徴的な PE 粒の分散構造により、耐熱性と界面活性剤に対する耐食性を両立でき、大型缶用ラミネートの母層樹脂として適切である。

4. 接着層樹脂の密着性向上

4.1 実験方法

ラミネート下地鋼板には母層樹脂検討時と同一の、板厚 0.32 mm の ECCS を使用した。

ラミネートに用いた樹脂フィルムは、共押し出しにより無延伸製膜した PP-PE 複合型 2 層フィルムであり、母層には 3 章で検討したブロック PP を用いた。接着層にはカルボン酸変性 PP、およびカルボン酸変性 PP 中にカルボン酸変性 PE を段階的に混入比を変えて混合したものを用いた。接着層の厚みは 5 μm、母層の厚みは 45 μm とし、合計の厚みは 50 μm とした。

下地となる ECCS を 200°C に加熱し、上述のフィルムを熱融着によりラミネートした。

フィルムの密着性試験法としては、以下の 2 種類を行っている。ひとつはアルカリクロスカット試験であり、ラミネート鋼板にクロスカットを行った後、アルカリ性溶液 (20 g/l NaOH 水溶液, 38°C) に 2 週間浸漬後、カット部からのフィルム剥離長を測定した。もうひとつの密着性試験法は Tピール法⁵⁾であり、5 mm 幅にカットしたラミネート鋼板を、フィルム同士を内側にして重ね、200°C、5 kg/cm² で圧着した後、引っ張り試験機で剥離強度を測定した。

4.2 密着性評価結果、考察

Fig. 5 (a) に、アルカリクロスカット剥離幅に及ぼす接着層のカルボン酸変性 PE 混入比の影響を示す。フィルム自身はアルカリに耐性を有しており、アルカリは ECCS 表層の Cr 水和酸化物を溶かして剥離が進行するため、こ

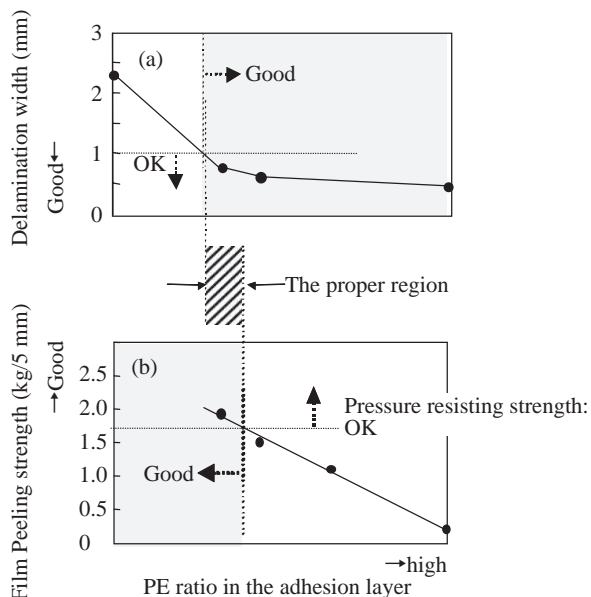


Fig. 5 Influence of the carboxylic acid modified PE ratio in adhesion layer on (a) cross-cut part corrosion resistance and (b) film adhesion strength

の試験法は接着層樹脂と下地 ECCS の密着性の指標となる。塗装缶で同様の試験を行った際の塗膜の剥離長は 1 mm であり、それ以下を良好と判断した。カルボン酸変性 PE を含まない接着層の場合、剥離幅は 2.3 mm となり、塗装缶に比べ ECCS との密着性が劣ることがわかる。これに対し、接着層中のカルボン酸変性 PE 混入比が増すにつれ剥離は抑制され、塗装缶同様、剥離長を 1 mm 以下にすることができる。これは低融点のカルボン酸変性 PE の混合により、ラミネート時の溶融濡れ性が向上したためと推定される。

一方、Fig. 5 (b) に、Tピール剥離強度に及ぼす接着層のカルボン酸変性 PE 混入比の影響を示す。カルボン酸変性 PE 混入比が増すにつれ剥離強度は低下する。剥離強度が低いと、内圧上昇時に缶蓋巻き締め部でフィルムが剥離し、十分な耐圧強度が得られない。実製缶時の耐圧強度をもとに剥離強度の下限を 1.7 kg/5 mm に定め、カルボン酸変性 PE 混入比上限を定めた。カルボン酸変性 PE 比が低い場合は、剥離は接着層と ECCS 界面で起こるのに対し、その比が増すに従い、母層と接着層の層間で起こるようになる。これは、酸変性 PE 比増加にともない、母層との層間密着強度が低下することを示している。

接着層の樹脂には、母層および下地 ECCS と強く密着することが求められるため、接着層のカルボン酸変性 PE 混入比を、下地 ECCS との密着で決まる下限値と、母層との密着で決まる上限値の間の適正域に設計する必要がある。「ユニバーサルブライト」タイプ E の接着層の特長は、このように接着層の酸変性 PP に低融点の酸変性 PE を適正量ブレンドし、熱融着時の界面での溶融濡れ性と母層との層間密着力を高度にバランスさせたところにある。

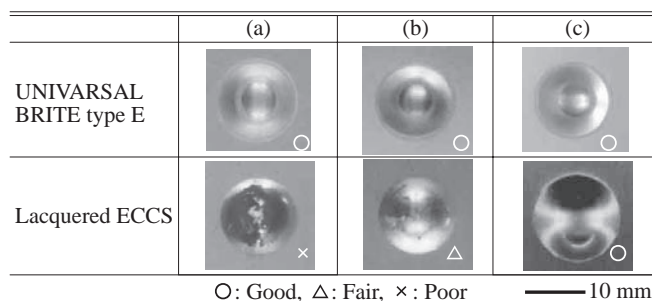


Photo 5 Corrosion resistance of “UNIVERSAL BRITE” type E in (a) 1.5% citric acid + 1.5% NaCl, (b) Neutral surfactant (Lipon F), and (c) 20 g/l NaOH at 45°C × 1 month

5. 「ユニバーサルブライト」タイプEの耐食性

「ユニバーサルブライト」タイプEは、母層樹脂の柔軟化によるストレスクラックの抑制と、接着層の界面密着力の向上から、酸性からアルカリ性までの幅広い内容物適性を有する。Photo 5 にその一例を示す。デュボン衝撃法(1/4Rのポンチを用い、1kgのおもりを15cmの高さから落下)により、18l缶のエンボス部同等以上の凸加工を施し、酸性試験液(1.5%クエン酸+1.5% NaCl)、中性試験液(界面活性剤:ライオン(株)製ライボンF)、アルカリ性試験液(20g/l NaOH)中で45°C、1ヶ月間浸漬させた。従来の塗装材に比べ、酸性からアルカリ性までの全領域で同等以上の加工部耐食性が確認されたことから、多くの内容物に関して塗装缶の代替が期待できる。

6. 実用化状況および応用展開

「ユニバーサルブライト」タイプEは2002年5月、18l缶大手メーカーから初受注を受け、以来着実にその販売量を伸ばしている。Photo 1 に示した大型缶は、母材に無研磨溶接が可能なJFE スチールの溶接缶用 ECCS (JFE ブライト)を用いた、溶接缶の製缶例である。界面活性剤を含む、酸性からアルカリ性のさまざまな内容物に対し、優れた耐食性を示すとともに、危険物保安技術協会の基準をクリアする高い耐圧強度を実現し、お客様から高い評価を受けている。本技術は、2002年10月15日の鉄鋼新聞第一面で公表され、多くの反響を得た。

また、大型缶の用途の中には、ソースや醤油、食油などの食品類も多い。このような用途にはアルカリへの耐性が不必要なので、有機酸や硫化物などの食品成分に対する耐食性がより高く、フレーバー性にも優れるPETフィルムをラミネートする方が適している。JFE スチールでは、イソフタル酸共重合PETの二軸延伸フィルムを用い、配向結晶量を適切に制御することで、加工性と強度の両立を図り、食品向け大型缶用ラミネート鋼板も実用化している。

さらに、大型缶にはペイント缶や溶剤缶など、内面が無地で使用されるケースも多くある。こうした用途の場合も、保管時の防錆の観点から缶の外表面には塗装が施される。この外面塗装コスト軽減を望むお客様の声に対し、PETを缶外面側にラミネートした新しいラミネート鋼板も提案、実用化している。要求特性を缶外面の防錆に特化した結果、従来の飲料用PET缶などに比べはるかに高配向でのラミネートが可能となり、塗装缶より外面耐傷つき性が向上し、ラフなハンドリングに対しても防錆性が高いと、お客様から評価を得た。

このように、JFE スチールでは、大型缶分野において、より広い内容物、より広い用途への適用を目標に、「ユニバーサルブライト」タイプEの応用展開を行ってきており、現在、汎用用途、食品用途、内面無地用途と、幅広い領域をカバーできるラインナップを揃えるに至っている。

7. まとめ

JFE スチールは、大型缶用ラミネート鋼板「ユニバーサルブライト」タイプEを新開発した。母層にブロックPPを採用した独自設計のラミネートフィルムにより、

- (1) 装缶並みの低コストを実現
- (2) 界面活性剤を含む、酸性からアルカリ性までの幅広い内容物を充填可能
- (3) 耐熱性が高く、外面印刷による意匠性の付与が可能という特長を備えた新しいラミネート缶用材料として、世界に先駆け実用化され、これを広く提供している。さらに、食品向けに内面PETラミネート鋼板、内面無地缶向けに外面PETラミネート鋼板をラインナップに加え、大型缶分野におけるお客様の幅広い要望に答えるべく、応用展開を行っている。

参考文献

- 1) 今津勝宏ほか. 色材. vol. 68, 1995, p. 622-628.
- 2) 山中洋一郎ほか. 第107回講演予稿集. 表面技術協会. 2003, p. 197.
- 3) 和気亮介ほか. 鉄と鋼. vol. 81, 1995, p. 983-988.
- 4) Osswald, M. Materials Science of Polymers for Engineers. シグマ出版, 1997.
- 5) 日本鉄鋼協会編. わが国における缶用表面処理鋼板の技術史. 東京, 1998.



鈴木 威



渡辺 真介