

無延伸ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いた 2ピース飲料缶(TULC)の塗料密着性

吉村国浩*, 田屋慎一*²

Ink-Adhesion for Two-piece can (TULC) by Non-oriented Polyester Film Laminated Steel Sheet

Kunihiro YOSHIMURA, Shin-ichi TAYA

Synopsis : Polyester film laminated steel and aluminum sheets, which are applied for various kinds of cans, have an advantage that inner and outer lacquer coating processes are omitted. Therefore, the use of those sheets are significantly contributing to reducing CO₂ emissions and byproducts generated during the inner lacquer curing process. In addition, these sheets especially for the beverage cans developed by the Toyo Seikan Kaisha, LTD., so-called Toyo ULtimate Can (TULC) which the biaxial oriented polyester film (BO-PET) lamination is adopted, have good formability, corrosion resistance and the film-ink adhesion of the outer wall of the cans.

Recently weight reduction has been required for the TULC cans more and more. So a new material, which a non-oriented polyester film (NO-PET, so-called "Fine Cast Film") with a better formability than the BO-PET film was laminated on, was developed.

In this paper, we focused on the film-ink adhesion for the NO-PET laminated TULC can. The outer film of the can has multiple layers and each layer has different compositions. If the can wall temperature after forming becomes nearly T_g of PET, the film-ink adhesion deteriorates due to an increase in the residual stress on the film after forming. As a result, it is found that it is necessary to control the optimum range of can wall temperature after forming and to choose the suitable compositions of each film layer in order to obtain a good film-ink adhesion.

Key Words : TULC; film-ink adhesion; non-oriented polyester film; temperature of forming

1. 緒言

近年、環境に対する配慮が工業製品に求められ、リサイクル性や環境負荷を考慮した製品設計が企業の社会的責任となっている。飲料缶・食缶分野においては、環境対応の一つとして、塗装缶に比べ焼付け時のCO₂排出量が少ないフィルムラミネート金属板への切り替えが進んでおり、成形時のクーラントが不要なTULC (Toyo Ultimate Can) は環境負荷が小さい容器の代表格である。TULCには二軸延伸ポリエステルフィルムが用いられているが、最近では更なる軽量化やリシール性付与もされており、加工がより厳しい用途においては、加工時のフィルムの割れを抑制するため、加工性に優れる無延伸フィ

ルムが適用されている¹⁾。また、缶の外観(意匠性など)についても、加飾性や光輝性の付与が検討され、従来の樹脂凸板を用いた印刷方法以外に、水無し平板印刷、紫外線照射によりインキを硬化させる方法^{2), 3)}や、予めグラビア印刷したフィルムを金属缶にラミネートする方法など1種類あるいはそれらを組み合わせた方法が用いられる場合が増加しており、これまでインキ剥離が問題とならなかった場合でも、印刷方法あるいはインキの種類の変更によって、印刷後のネック加工や缶同士の接触等によるインキ剥離が懸念される。一般に、インキとフィルムとの密着性には、塗膜特性(粘弾性、内部応力)、塗液特性(界面張力、粘弾性)、塗膜組成(組成分布、フィラー・顔料の種類・量・分散性)、塗膜形成条件(膜厚、硬化条

* 技術研究所 グループリーダー

*2 技術研究所

件、塗装方法)などが影響するが、TULCのような2ピース飲料缶では成形後に印刷を行うことから、上記特性に加えて成形後の表面状態やフィルム内の残留応力、あるいは成形方法が強く影響すると考えられる。

そこで、本研究では無延伸フィルムを用いたTULCの塗料密着性について、缶外面側フィルム(樹脂組成、層構成)あるいは成形(成形方法及び成形温度)の影響について調査を行った。TULCには絞り成形缶(J200TULCと称されている缶など、以下J200TULCと略す)と絞り-しごき成形缶(C350TULCと称されている缶など、以下C350TULCと略す)があり、J200TULCとC350TULCの塗料密着性について、成形温度の影響と缶外面側フィルムの表層における酸化チタン顔料の添加の影響を調査した。さらに、成形後フィルム内の残留応力をフィルムの変形挙動に及ぼす温度の影響から推察することによって、成形時の樹脂の変形挙動が塗料密着性に及ぼす影響について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験で使用したラミネート金属板の仕様をTable1に示す。缶外面側となる無延伸ホワイトフィルムはポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸を5mol%共重合したフィルム($T_g=77^\circ\text{C}$, $T_m=233^\circ\text{C}$, 厚み $13\mu\text{m}$ あるいは $16\mu\text{m}$, 以下、PET/IA)であり、フィルムの表層に酸化チタン顔料を添加しないものと5wt%添加したものの2種類を用いた。なお、いずれのフィルムにおいても、下層に

は酸化チタン顔料を25wt%添加している。缶内面側となる無延伸クリアフィルムは、PET/IAのフィルムを使用した。また、フィルムの機械特性評価のために、ホワイトフィルムの表層あるいは下層に相当する樹脂組成の単層フィルムも使用した。いずれもTダイを設置した二軸押出機を用いて熔融キャスト法により製膜した。

ラミネート基材には、板厚0.18mmあるいは0.24mmの鋼板をフッ化物添加クロム酸浴中で陰極電解処理し、金属クロム量 $120\sim 130\text{mg}/\text{m}^2$ 、クロム酸化物量 $11\sim 13\text{mg}/\text{m}^2$ の表面処理を施したECCS (Electrolytically Chromium/Chromium oxide Coated Steel)を使用した。

フィルムラミネート鋼板は上記のフィルムとECCSを用いて、ラミネート装置により作製した。ラミネートはECCSを 255°C まで加熱し、それぞれの面にクリアフィルムとホワイトフィルムをシリコーンゴム被覆ロールにより熱圧着して行い、その後、直ちに水中で急冷した。

2.2 成形方法及び条件

前述のラミネート鋼板にパラフィンワックスを静電塗布した後、機械プレス、油圧プレスによりJ200TULC及びC350TULCに成形した。TULCの製缶はFig.1に示されるように、カップング、リドロー成形の3工程で行われるが、1, 2工程目の成形条件は変更せず、3工程目の成形ツール温度をTable2及びTable3のように変更し、成形温度の異なるサンプルを作製した。このとき、成形前後の缶側壁上部の温度を放射温度計で測定した。なお、成形温度を更に上げるため、Table2中のNo.5及び6については成形前に缶側壁部をドライヤーで予熱して成形した。

Table 1 The cross section composition of steel laminated with polyester film

Sample No.		A	B	C	D
		J200TULC		C350TULC	
Outer film (White film)	Top layer	PET/IA	PET/IA+TiO ₂ (5wt%)	PET/IA	PET/IA+TiO ₂ (5wt%)
	Under layer	PET/IA+TiO ₂ (25wt%)		PET/IA+TiO ₂ (25wt%)	
Steel (Thickness)		0.24mm		0.18mm	
Inner film (Clear film)		PET/IA		PET/IA	



1st forming (Cupping) → 2nd forming (Redraw) → 3rd forming (Redraw)

Fig.1 The forming process of J200TULC

Table 2 The influence of 3rd forming condition on can wall temperature of the upper side (J200TULC)

No.	Condition of 3rd forming		Can wall temperature of the upper side	
	Punch	Die	Before forming	After forming
1	50°C	25°C	35~40°C	45°C
2		40°C		49°C
3		55°C		58°C
4		70°C		64°C
5	80°C	66~75°C	80~85°C	75°C
6			95~98°C	79°C

Table 3 The influence of 3rd forming condition on can wall temperature of the upper side (C350TULC)

No.	Condition of 3rd forming		Can wall temperature of the upper side	
	Punch	Die	Before forming	After forming
1	50°C	42°C	44~49°C	60°C
2		55°C		63°C
3		72°C		66°C
4		78°C		67°C

2.3 塗料密着性の評価方法

J200TULCあるいはC350TULCに成形し、220°C × 3分の熱処理後、藍色インキ（盛量40mg/m²）及びニス（盛量130mg/m²）をコーターで塗布した上で、205°C × 2分の焼付けを行った。その後、Fig.2に示すように缶上端から20mmのところを切り出し、缶上端より7mmのところ缶内面側からデュボン衝撃を行い、デュボン衝撃で生じた変形部をテープ剥離した。ここで、デュボン衝撃はサンプル上に先端が1/8インチの曲率を有する丸棒を置き、高さ50mm上方から荷重300gの錘を落下させて行った。Fig.3にてテープ剥離後のデュボン衝撃による変形部の外観を示す。塗料密着性が劣る場合にはFig.3(a)のように塗料が剥離し、下地のホワイトフィルムが露出する。そのテープ剥離部を画像解析することにより、剥離面積率を算出した。なお、剥離面積率はそれぞれのサンプルで缶円周方向に5点ずつ評価を行い、その平均値とした。

2.4 塗料密着性及びその影響因子とその評価方法

2.4.1 表面形態

成形缶の側壁上部（缶上端より7mm、圧延方向に対し0°方向）を切り出し、缶外面側をSEM (FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL製JSM-6330F)により観察した。なお、缶上端部より7mmの位置はJ200TULCでは高さ90mm、C350TULCは高さ110mmに相当する。

2.4.2 フィルム内の残留応力

成形缶における缶側壁上部のフィルム内の残留応力は熱機械分析装置 (TMA; Thermomechanical Analyzer, リガク製TAS-300) により測定した。成形後の缶には高さ方向、円周方向にそれぞれ引張、圧縮の残留応力が生じており、剥離したフィルムを加熱すると残留応力を開放する方向に寸法が変化することから、加熱による寸法変化よりフィルムの残留応力を推定した。成形缶の基材を塩酸溶液に浸漬し、ECCSを溶解して得られたフィルムを長さ25mm、幅方向5mmとなるように缶高さ方向（長さ：缶上端より7mmから32mm位置、幅5mm、圧延方向に対し0°方向）と円周方向（長さ：円周方向に25mm、幅：缶上端より7mmから12mm位置）の大きさにそれぞれ切り出し、初期荷重1g、昇温速度5°C/minで室温から200°Cまで加熱したときの寸法変化を測定した。なお、フィルム積層材などにおける残留応力の評価は困難な点が多く、フィルムを基材から酸で剥離する際の液温の上昇やサンプルの取扱などに留意して行った。

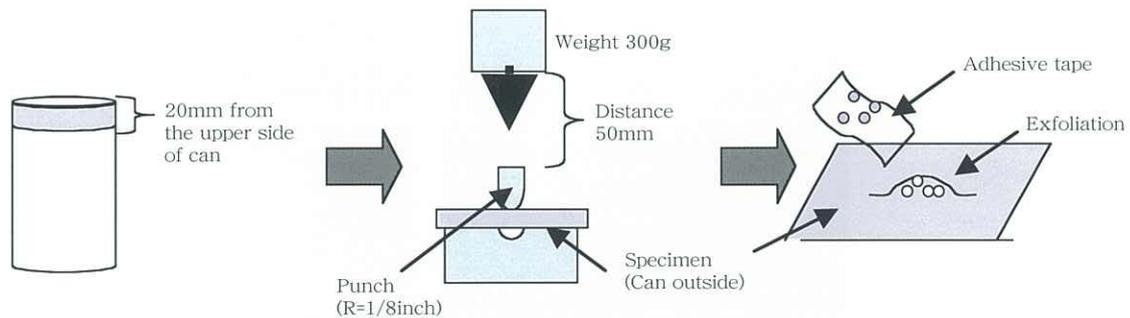
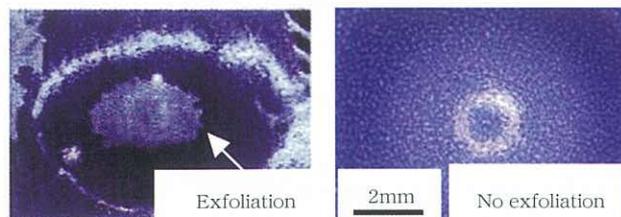


Fig.2 Model of evaluation method of ink adhesion



(a) Poor adhesion

(b) Good adhesion

Fig.3 The pictures after ink adhesion test

2.4.3 フィルムの変形挙動

単層フィルムの機械特性は1軸引張試験により評価した。ラミネート鋼板を塩酸溶液に浸漬しECCSを溶かしてフィルムを得た後、幅5mm×長さ40mmの短冊状の試験片を切り出し、引張試験機（オリエンテック製テンシロンRTC-1210A）を用いて、標点間距離20mm、クロスヘッド速度200mm/min、温度70～110℃で引張試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 塗料密着性に及ぼす成形条件と表面形態の影響

3.1.1 絞り成形缶(J200TULC)

J200TULCにおける塗料密着性の評価結果をFig.4に示す。成形後の缶側壁温度によって塗料密着性に差が見られ、60～75℃付近に塗料が剥離しやすい温度域があることがわかった。この塗料が剥離しやすい温度域はPET/IAフィルムの T_g より若干低い領域であり、この温度域における成形時のフィルムの変形挙動が塗料密着性に深く影響していると推察される。一方、フィルム表層

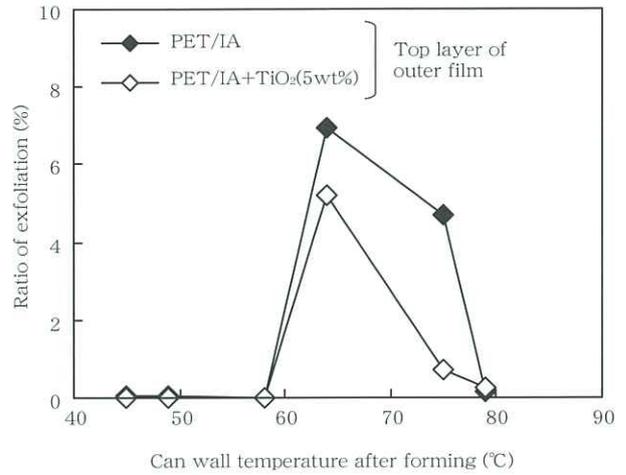


Fig.4 Relation between ratio of exfoliation and can wall temperature (J200TULC)

に酸化チタン顔料を添加すると塗料の剥離は減少し、塗料密着性の向上が見られた。

次に、缶側壁上部のSEM観察結果をFig.5に示す。表層への酸化チタン顔料の添加の有無に関わらず、缶高さ方向に沿ってシワ状の凹凸（図中、矢印で示す）が観察

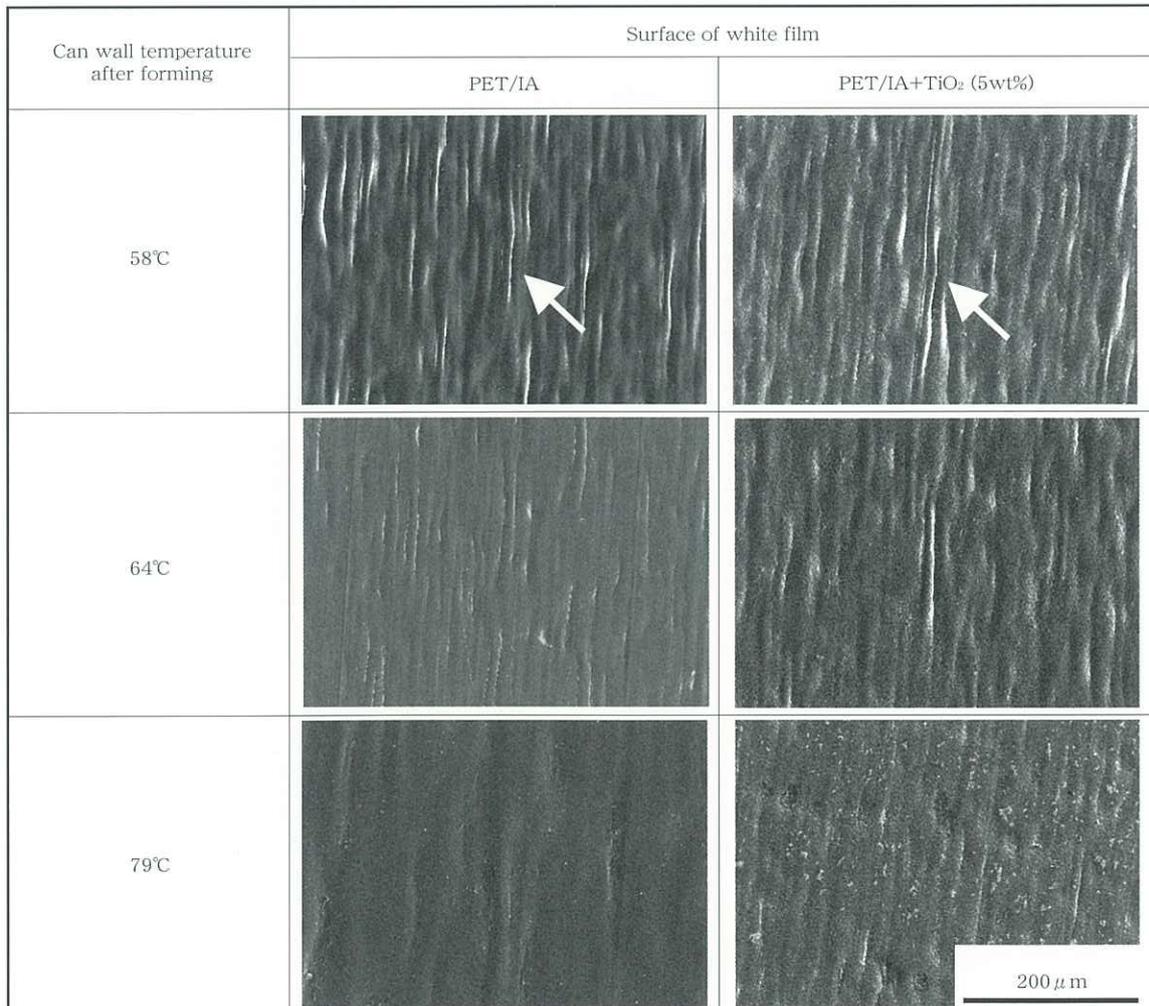


Fig.5 SEM images of the can wall after forming (J200TULC, 7mm from the upper side of can)

された。シワ状の凹凸は成形後の缶側壁温度で 58℃及び 64℃では観察されるが、PET/IA フィルムの T_g 以上となる 79℃ではほとんど見られない。また、シワ状の凹凸は缶の下部よりも上部で多く見られた。このことから、シワ状の凹凸は、絞り成形において缶円周方向に生じる圧縮応力により発生すると考えられ、成形時の温度が T_g 以下の場合に、形成され易いことがわかった。

缶側壁上部の表面状態の違いと Fig.4 の塗料密着性の評価結果を比較すると、シワ状の凹凸と塗料の剥離しやすさに一定の相関はみられず、表面形態よりも塗料が剥離しやすくなる別の要因があると考えられる。

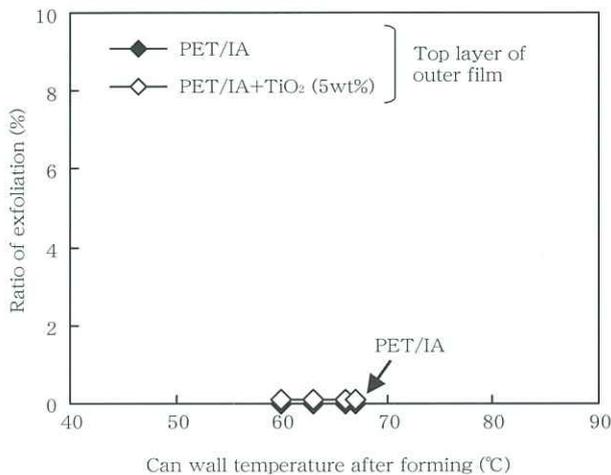


Fig.6 Relation between ratio of exfoliation and can wall temperature(C350TULC)

3.1.2 絞り-しごき成形缶(C350TULC)

C350TULCにおける塗料密着性の評価結果を Fig.6 に示す。前述の J200TULC の場合と異なり、成形後の缶側壁温度 (60 ~ 66℃)、フィルム表層の酸化チタン顔料の有無に関わらず、いずれの条件でも塗料の剥離は見られなかった。また、缶側壁上部の表面状態も Fig.7 に示したように、成形温度及び表層の酸化チタン顔料の有無に関わらず、平坦であり、J200TULC に見られたシワ状の凹凸は観察されなかった。しごき加工では加工時にフィルム表面が拘束され、成形温度も高くなりやすいため、絞り成形のみに比べ表面が平坦になったと考えられる。このことも、J200TULC の場合と異なり、C350TULC の塗料密着性が良好となる要因である可能性が考えられる。

3.2 塗料密着性及び樹脂フィルム層の影響

3.2.1 成形による残留応力の影響

塗料密着性の評価結果より、塗料の剥離は成形時の加工発熱が小さい J200TULC のような絞り成形で生じやすく、特にフィルムの T_g より若干低い温度域で成形する場合に起きやすいと考えられる。そこで、塗料密着性に影響を及ぼす要因の一つとして、成形後のフィルム内の残留応力に着目した。通常、成形によって発生したフィルム内の残留応力は成形後の熱処理工程によって緩和される。多層フィルムでは融点、機械特性などフィルム物性がそれぞれの層で異なるため、熱処理後にも残留応力が存在することが考えられる。そのような場合、その後に行われる塗装、焼付け工程において、塗料/フィルム界面

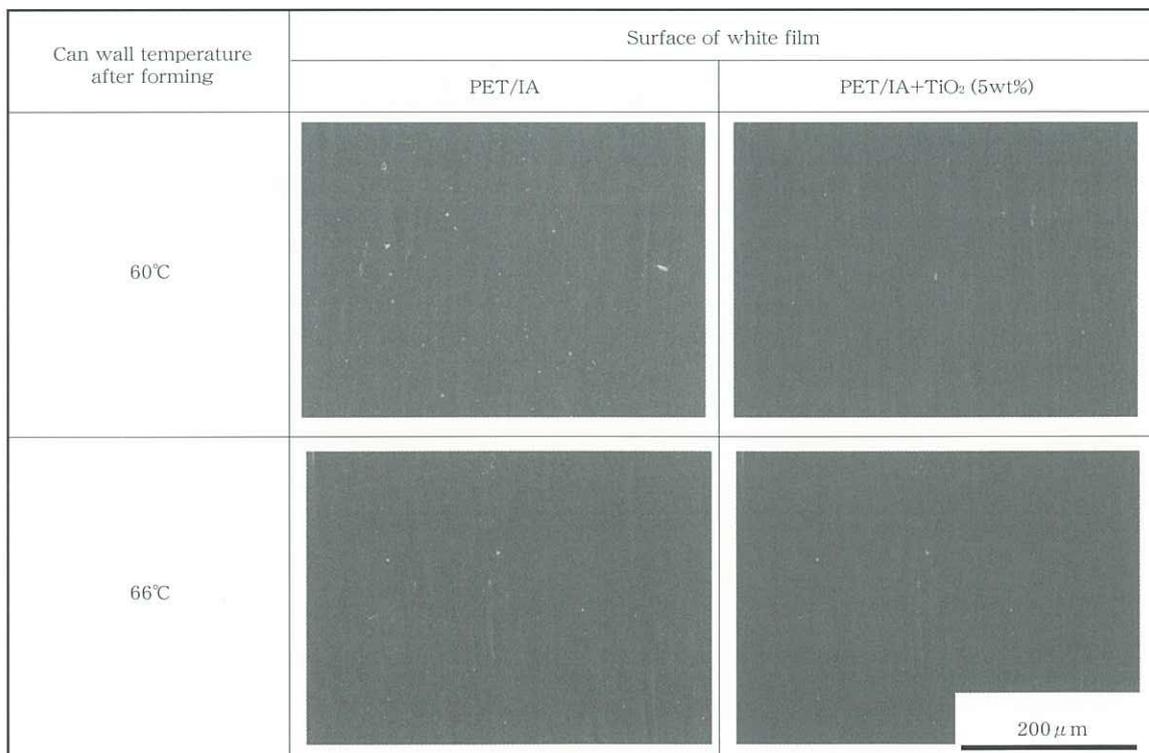


Fig.7 SEM images of the can wall after forming (C350TULC, 7mm from the upper side of can)

での応力が更に増加し、塗料が剥離しやすくなると考えられる。

そこで、成形後のフィルム内の残留応力を加熱によるフィルムの寸法変化によって推察した。表層に酸化チタン顔料を添加していないJ200TULCにおいて、成形条件により成形後の缶側壁温度を変えた場合の寸法変化をFig.8に示す。缶高さ方向(Fig.8(a))では、PET/IAフィルムの T_g 近傍から成形による残留応力によって収縮し、融点近傍では軟化により伸びに転じる。一方、缶円周方向(Fig.8(b))では、成形による圧縮応力が解放されることによって、 T_g 付近より伸びが生じる。塗料が剥離しやすい成形後の缶側壁温度が64°Cの場合では、塗料が剥離しなかった缶側壁温度58°C及び79°Cに比べ寸法変化が大きくなり、成形後の残留応力が大きいことが推察される。すなわち、 T_g より若干低い温度域におけるフィルムの変形においては、分子鎖の運動性変化などが影響し、残留応力が大きくなることも考えられるが、その機構等についてはさらに明らかにしていく必要がある。

次に、塗料が剥離しやすかった成形後の缶側壁温度64°Cの場合において、表層への酸化チタン顔料の添加の影響を見ると、Fig.9に示されるように缶高さ方向、円周方向共に加熱による寸法変化が小さくなった。つまり、酸化チタン顔料の添加により、成形後のフィルム内の残留応力が小さくなったと推察される。

また、成形後の缶側壁温度64°Cにおいて、成形方法が異なるC350TULCと比較した結果をFig.10に示す。C350TULCではJ200TULCに比べ、缶高さ方向及び円周方向共に加熱による寸法変化が小さく、成形後の残留応力が小さいと考えられる。これらの結果から、成形後のフィルムの加熱による寸法変化と塗料密着性に大まかな相関が見られ、寸法変化が大きいと、塗料が剥離しやすいことがわかった。

3.2.2 樹脂フィルムの変形挙動の影響

塗料密着性に影響するフィルム内の残留応力には、多層フィルムの各層の変形挙動が関係していると考えられる。そこで、表層及び下層に相当する単層フィルムの引張試験を行い、成形における各層の変形挙動を推察した。ラミネート鋼板より剥離したPET/IA単層フィルムを70°C及び110°Cで引張試験した応力-伸度曲線をFig.11に示す。引張温度110°Cでは70°Cに比べ、引張応力は1/10程度に低下し、成形温度がフィルムの T_g 以上の温度となる場合は極めて低い応力でフィルムの変形が進むと推察され、成形時の加工発熱が大きいC350TULCは成形後の残留応力が軽減されることが考えられる。一方、成形時の加工発熱が小さいJ200TULCはフィルムの変形に高い応力が必要であり、成形後の残留応力が大きくなると考えられる。また、PET/IAに酸化チタン顔料を添加した

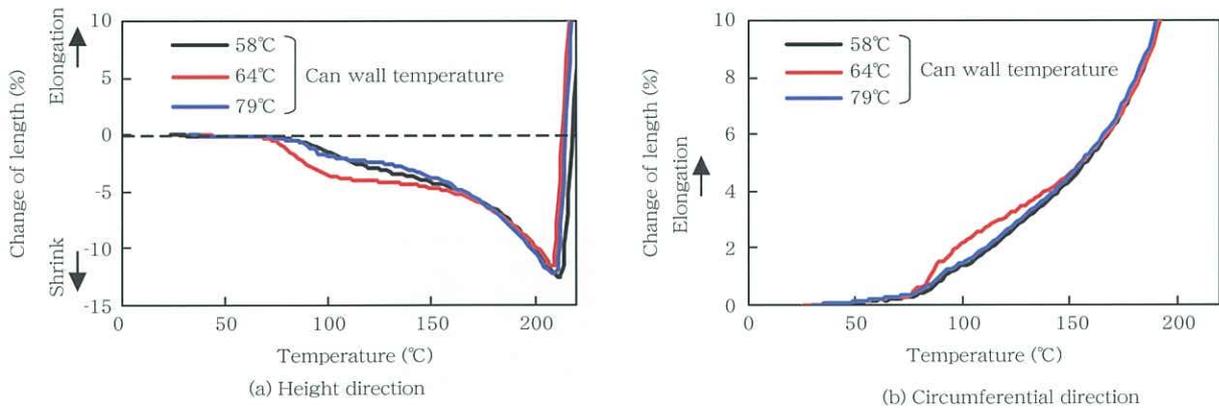


Fig.8 Change of the length of multiple film at heating (J200TULC)

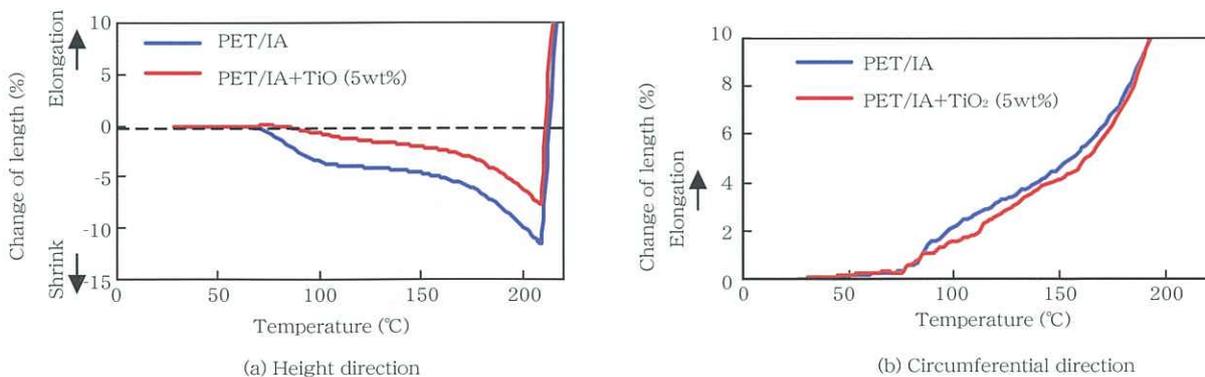


Fig.9 Change of the length of multiple film at heating (J200TULC, Temperature of can after forming: 64°C)

場合、70℃では酸化チタン顔料を添加しない場合よりも全体にわたって応力-伸度曲線が異なるが、110℃では伸度250%まではほとんど同一の挙動を示し、酸化チタン顔料の添加により、フィルムの変形挙動が変化することがわかった。

ラミネート板より剥離したPET/IA単層フィルムの応力-伸度曲線を用いて、多層フィルムの表層あるいは下層に相当するそれぞれの曲線を重ね合わせた図をFig.12に示す。表層に酸化チタン顔料を添加しない場合はFig.12(a)のようにPET/IA(表層)と酸化チタン顔料添加

PET/IA(下層)の引張挙動がそれぞれ異なる状態になると予測され、J200TULCの最大歪である伸度250%と比較した場合においては、約3MPaの応力差となることがわかった。一方、表層に酸化チタン顔料を添加した場合は、Fig.12(b)に示したように、同一伸度での応力差は約1.5MPaと酸化チタン顔料を添加しない場合に比べ、1/2まで低下すると考えられる。したがって、フィルム各層での応力差が小さくなると、成形後の残留応力も小さくなると考えられ、結果として、塗料の剥離が生じ難くなると考えられる。

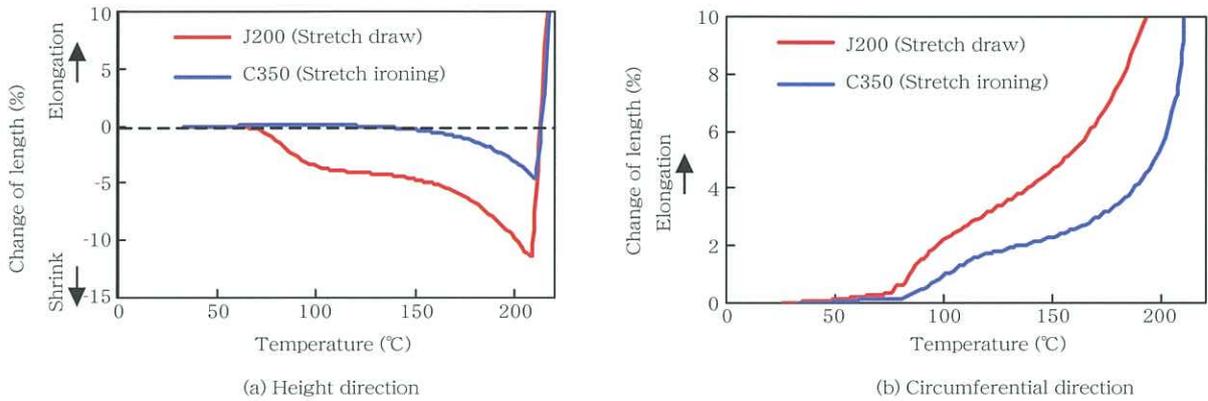


Fig.10 Change of the length of multiple film at heating (Temperature of can after forming: 64℃)

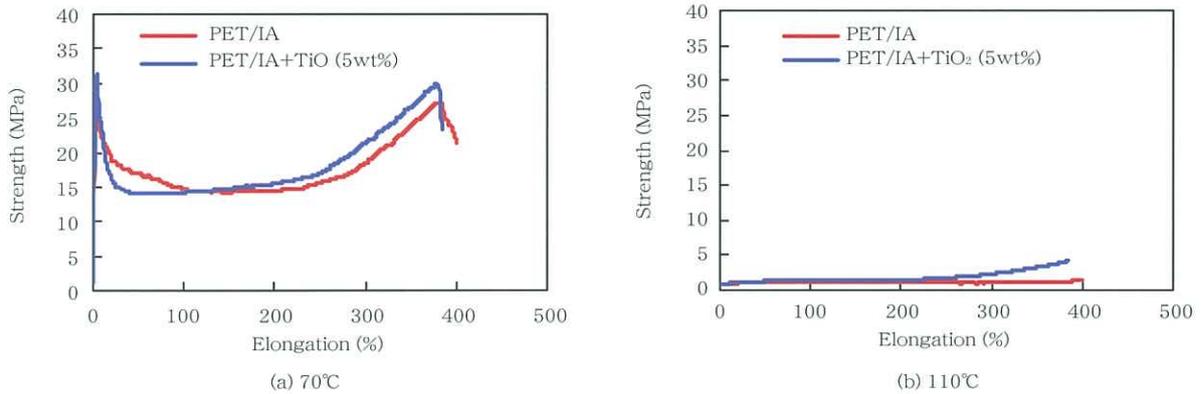


Fig.11 Relation between strength and elongation of single layer film at (a)70℃ and (b)110℃

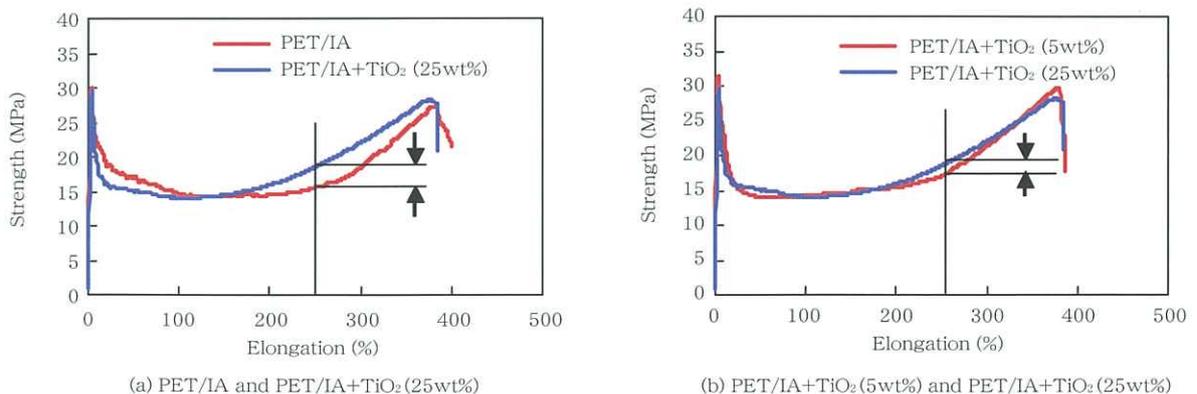


Fig.12 Comparison of the relation between strength and elongation of single layer film at 70℃

4. 結 言

無延伸フィルムを用いた2ピース飲料缶の塗料密着性に及ぼす成形方法とフィルム層構成の影響をJ200TULC及びC350TULCにて調査した。

得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) J200TULCでは塗料が剥離しやすい成形温度域があり、その温度域はフィルムの T_g より若干低い温度域であった。一方、C350TULCではいずれの温度域でも塗料の剥離は見られなかった。
- (2) フィルム表層の酸化チタン顔料の有無によらず、J200TULCでは成形温度が低い場合に缶側壁上部でシワ状の凹凸が観察されたが、C350TULCではいずれの条件においても観察されなかった。しごき加工であるC350TULCは加工時にフィルム表面が拘束されると共に成形温度も高くなりやすいため、表面が平坦になったと考えられる。

(3) 加熱による缶側壁上部のフィルムの寸法変化は塗料が剥離しなかった成形缶に比べ、剥離しやすかった成形缶で大きく、成形後の残留応力が大きいと塗料密着性が低下しやすいと考えられる。

(4) J200TULCにおいて、フィルム表層への酸化チタン顔料の添加により塗料密着性が向上した。単層フィルムでの引張試験結果より、酸化チタン顔料の添加によって、引張挙動が変化し、複層フィルムの表層と下層にそれぞれ相当するフィルムの引張挙動が近づくため、成形後の表層と下層の応力差が小さくなると考えられる。これにより、成形後のフィルム内の残留応力が低減し、結果として塗料密着性が向上したと考えられる。

引 用 文 献

- 1) 毎田知正, 高橋聡, 胡連春, 伊藤美由紀: 東洋鋼鋳, 34 (2004), 1-11
- 2) 菅井栄一: PACKIPA, (2001/5), 10-13
- 3) 秋本宗一: PACKIPA, (2001/5), 14-17