

18L缶向けラミネート鋼板用PEフィルムの開発

Development of PE Film Laminated Steel for 18-Liter Can

令和4年5月

東洋鋼板株式会社

18L缶向けラミネート鋼板用PEフィルムの開発

逸見勇介^{*1}・末永昌巳^{*2}・佐々木康介^{*3}・織田将史^{*1}

Development of PE Film Laminated Steel for 18-Liter Can
Yusuke HEMMI, Masami SUENAGA, Kosuke SASAKI, Masashi ODA

Synopsis : PET film laminated steel sheets are applied to 18 L can, but cannot correspond to contents of strong acid and strong alkali aqueous solutions. On the other hand, PE resin shows excellent corrosion resistance against strong acid and alkali. So we developed new PE film for steel strip laminating application.

New PE film consist of two layers to achieve both adhesive performance with steel strip and corrosion resistance with contents. The main layer was selected LLDPE resin, because of the processing aptitude and the appearance after heat laminating. The adhesion layer was blended two resins, those are high adhesive resin with steel strip and thermally stable resin against heat shrinkage.

Key Words : 18L can ; PE film ; LLDPE ; adhesive resin ; thermally stable resin

1. 緒言

18L缶は様々な内容物に広く使用され、ぶりき、塗装材、ラミネート材が適用されている。当社ではPETフィルムラミネート鋼板を開発しており¹⁾、18L缶にも適用されている²⁾。PETフィルムラミネート鋼板は食品用途など弱酸性から弱アルカリ性の内容物には優れた内容物適性を示すが、強酸や強アルカリ水溶液などには耐性がなく不適である。そのような強酸、強アルカリの内容物に対しては、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン樹脂がラミネート鋼板用フィルムとして適用されている³⁾。PEラミネート材については厚膜のPEフィルムを枚葉でラミネートした物などが実用化されている⁴⁾。しかしながら、フィルム歩留まりが低く、また生産効率が悪いとため、製缶数量の増加などへの対応が困難な状況である。当社のユーザーである製缶メーカー各社より、PEラミネート材の強い開発要請があり、当社の連続ラミネートライン⁵⁾でラミネート可能なPEフィルムの開発を行った。

2. 実験

2.1 検討樹脂

検討に用いた樹脂と、それぞれの樹脂で開示されている物性値についてTable1に示す。なお、樹脂の供給先から物性が非開示のものがあり、表においては空欄(ー)とした。これらの樹脂を用いて、樹脂メーカーや製膜メーカーにて製膜したフィルムサンプルを試験に供した。

2.2 ラミネートサンプル作製

ラミネートサンプルはFig.1に示すラミネート装置により作製した。所定の金属板を設定温度まで加熱した後、一對のゴム製ラミネートロールによりフィルムを熱圧着し、熱圧着後には直ちに水冷してラミネートサンプルを作製した。金属板としては電解クロム酸処理鋼板(以下ECCSと略す)を用いた。フィルムにはTable1に示した樹脂を用いて製膜した各種フィルムを使用した。

*1 技術研究所 機能化技術研究部 樹脂材料グループ

*2 生産技術部 ラミネート技術グループ グループリーダー

*3 冷間圧延工場 ラミネート課 ラミネート係 係長

Table1 Characteristics of test resin

Resin	Density [g/cm ³]	Melt flow rate (MFR) [g/10min]	Melting point [°C]	Remarks
HDPE	0.956	1.1	133	Main Layer
LDPE	0.924	0.7	114	Main Layer
LLDPE	0.919	1.5	124	Main Layer
A	—	2	122	Adhesive Layer
B1	—	—	—	Adhesive Layer
B2	0.912	2.3	117/124	Adhesive Layer
B3	0.94	6.5	93/128	Adhesive Layer
B4	—	—	—	Adhesive Layer
C	—	2.0	102	Adhesive Layer
D	0.919	2	114	Adhesive Layer

2.3 フィルムと鋼板の密着強度

鋼板に対するフィルムの密着性は 180°ピール試験により鋼板に対するフィルムの剥離強度を測定することで評価した⁶⁾。180°ピールには Fig.2 に示す試験片を用いて、引張試験機（島津製作所製 AGS-5kNX）により試験速度 20mm/min にて室温（25℃）でフィルムのみを剥離させたときの荷重を 180°ピール値としてフィルムと鋼板との密着性の指標とした。

2.4 井桁エリクセン張り出し

JIS K 6744 に準拠し、ラミネートサンプルのフィルムにカッターナイフで鋼板に達するように井桁型の切れ込みを入れ、JIS B 7729 記載のエリクセン試験機で 6mm のエリクセン張り出しを行った。張り出し加工した部分の、フィルムの浮きの有無とフィルムの白色の変色（白化という）の有無を目視で確認し、加工の追従性を評価した。

2.5 熱機械特性

フィルムの熱変形挙動を評価するため Fig.3 に示す方法で、熱機械特性測定装置（リガク製 Thermo plus

TMA8310）を用いて測定を行った。フィルム片表面に 1.0mm φ の石英製針を 0.5 N の荷重で設置し、雰囲気温度を 5.0℃/min の昇温速度で加熱し、加熱に伴うフィルムの軟化による針の針入度で熱変形挙動を測定した。

2.6 動摩擦係数測定

製膜したフィルムを巻き取る際のブロッキングの程度を確認するため、フィルム表裏面での動摩擦係数を Fig.4 に示す表面性測定機（新東科学製 TRIBOGEAR）で測定した。フィルム 1 枚をステージにセットし、もう 1 枚のフィルムを先のフィルムと異なる面で接するように上部治具にセットした後、200g の重りを載せた。その後、移動速度 100mm/min でステージを動かし、2 枚のフィルムを擦り合せ、動摩擦係数を測定した。

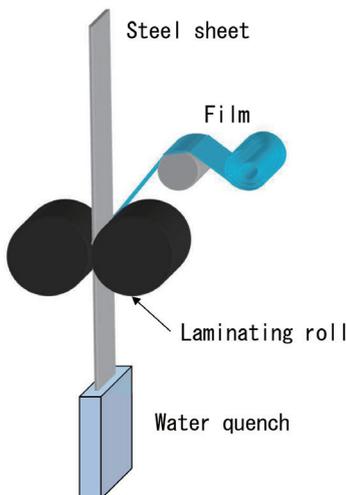


Fig.1 Schematic diagram of laminating process

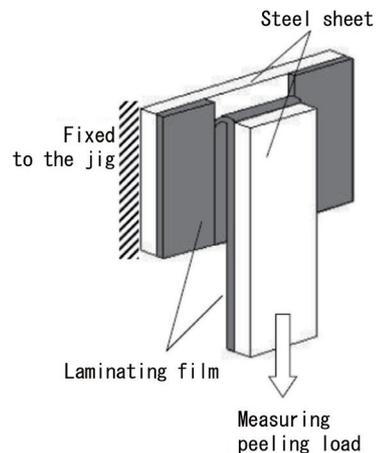


Fig.2 Model of 180° peeling test

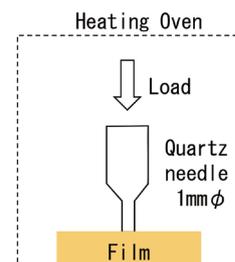


Fig.3 Model of Penetration method using thermomechanical analysis

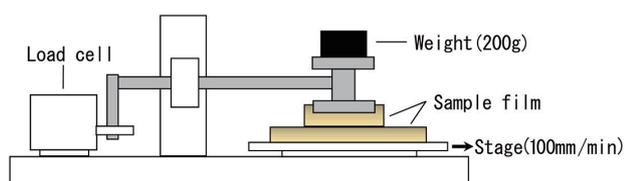


Fig.4 Model of dynamic friction coefficient measurement

3. 結果と考察

3.1 フィルム構成

鋼板とフィルムとの貼り合せは、接着剤塗工工程が不要となる熱融着で行うことが望ましい。このため、フィルムは内容物と接する主たる層（支持層）と鋼板と接する側に熱融着性の接着性樹脂を用いた接着層を設けた複層構成のフィルムである必要がある。そこで、支持層に適用する PE 樹脂と接着層に適用する接着性樹脂を選定するため、検討を行った。

3.2 支持層 PE 樹脂の選定

支持層樹脂の選定のため、接着層樹脂に A を使用し支持層に HDPE, LDPE, LLDPE を同じ厚みで複層製膜したフィルムサンプルを作製した。これらフィルムは、実験用切り板ラミネート装置を用いて、厚み 0.32mm の ECCS と貼り合せてラミネートサンプルを作製し、ラミネート材としての特性評価を行った。

評価結果を Table2 に示す。接着層樹脂が同じであるにもかかわらず、支持層樹脂の違いにより 180°ピール値に違いが見られた。いずれのフィルムでもラミネート温度が高い程 180°ピール値が大きくなる傾向を示したが、特にラミネート温度 220℃では 180°ピール値の差が大きくなった。実験に用いた各樹脂の曲げ弾性率がそれぞれ HDPE : 900 MPa, LDPE : 310 MPa, LLDPE : 210 MPa であり、HDPE は他の 2 種と比べて曲げ弾性率が大きい。180°ピール試験では一定以上の密着力があると、フィルムの引張強度が加算されるため、HDPE では 180°ピール値が大きくなったと考えられる。

井桁カットエリクセン張り出し加工においては、フィ

ルムの浮きに関して支持層樹脂の違いによる差異が認められた。LDPE, LLDPE においてはともにフィルム浮きは発生せず、HDPE ではフィルム浮きが発生した。これは先に述べた通り、HDPE は他の 2 種と比べて曲げ弾性率が大きく剛直なフィルムであることが原因と考えられる。このため、HDPE では張り出し加工においてフィルムが加工に追従できずフィルム浮きが発生したと考えられる。

一方、LDPE については基材との貼り合せ後に、表面の荒れやシワが発生し表面外観が悪かった。これは LDPE の融点が低いため、鋼板との接着が可能な温度域では支持層樹脂まで軟化し、ラミネート時のロールとの接触で、シワや押え跡、ロール目の転写などが発生していた。また、いずれの PE 樹脂でも、井桁エリクセン張り出しの結果、加工白化による外観の変化は認められなかった。

これら密着性、加工性、ラミネート後の表面外観を考慮すると、ラミネート材の特性として LLDPE が LDPE, HDPE よりも適していると考えられ、支持層樹脂として LLDPE を選定した。

3.3 接着層樹脂の選定

次に、接着層樹脂を選定するため、支持層樹脂を LLDPE に固定し、接着層樹脂を変更したフィルムサンプルを作製した。フィルムサンプルの製膜時には複層製膜性と巻取り時のブロッキングを確認した。作製したフィルムサンプルは実験用切り板ラミネート装置で厚さ 0.32mm の ECCS と貼り合せたラミネートサンプルを作製した後、鋼板との密着強度を測定し、井桁カットエリクセン張り出し加工で加工密着性を確認した。

接着層樹脂として異なるメーカーの接着性ポリオレフィン樹脂 A と樹脂 B を使用して確認を行った。樹脂 A は無水マレイン酸が導入された変性ポリオレフィンであり、樹脂 B はカルボキシル基が導入された変性ポリオレフィンである。樹脂 B は酸変性度の異なる 4 種類の樹脂を使用した。樹脂 B1 が酸変性度の最も低い樹脂であ

Table2 Result of evaluated laminating samples

Film	Lamination temperature [°C]	Peel strength [N/15mm]	Laminated appearance	Erichsen test	Whitening
HDPE	180	6.5	good	bad	good
	200	11.9	good	poor	good
	220	18.4	good	poor	good
LDPE	180	5.3	good	poor	good
	200	10.0	poor	good	good
	220	11.2	bad	good	good
LLDPE	180	7.8	good	poor	good
	200	12.1	good	good	good
	220	13.5	good	good	good

Table3 Result of evaluated adhesion of each adhesive resin

Adhesive layer resin	Peel strength [N/15mm]	Erichsen test
A	11.4	good
B1	4.7	bad
B2	8.3	poor
B3	10.1	good
B2+B4 50:50	9.8	good

り、樹脂 B4 が酸変性度の最も高い樹脂である。樹脂 B4 は熔融粘度が小さく単体での製膜が困難なため、基本となる樹脂系が同系統である樹脂 B2 と重量比で 1 : 1 となるように混合して使用した。

評価結果を Table3 に示す。鋼板ラミネートサンプルでの鋼板との密着強度の結果では、樹脂 A と樹脂 B3 が良好な密着性を示した。樹脂 B については、密着強度に樹脂 B1 < 樹脂 B2 < 樹脂 B3 の序列が認められた。また、樹脂 B2 に樹脂 B4 を混合した系では密着力の向上が認められた。これは、樹脂 B の中で酸変性度の高い物ほど密着性が増加すると考えられる。井桁カットエリクセン張り出し加工においてはフィルムと鋼板との密着強度が小さい物ほどフィルム剥離が大きくなる傾向が見られ、樹脂 A と樹脂 B3 では良好な加工密着性を示した。

製膜試験の状況では、樹脂 A、樹脂 B1、樹脂 B2 では支持層の LLDPE 側の吐出が安定しない傾向が見られた。また、巻き取られたフィルムサンプルで若干ブロッキングが見られ、樹脂 A は樹脂 B よりフィッシュアイが多い傾向が見られた。樹脂 B3 の製膜状態は良好であり、巻取りフィルムのブロッキングも良好であった。樹脂 B2 と樹脂 B4 を混合した系では製膜時に搬送系のロール上での滑りが悪くシワが発生しやすい傾向が見られた。また、巻取りフィルムはブロッキングが顕著で巻きほじけない状況であり、適用は困難であると判断した。

これらの試験結果より、フィルムと鋼板との密着力が良好であり LLDPE との複層製膜も可能である、樹脂 A

と樹脂 B3 を接着層樹脂として選定した。

3.4 実機ラミネート試験 1

LLDPE を支持層として、樹脂 A と樹脂 B3 を接着層に使用した実機製膜試験を行い、続けて実機ラミネート試験を行った。

実機製膜試験において、いずれのフィルムも複層製膜は問題なく実施できたが、樹脂 A はフィッシュアイを製膜時に制御することが出来ず、外観的に適用が困難であることが明らかとなった。

実機ラミネート試験においては、樹脂 A を使用したフィルムは問題なく鋼板ラミネートが可能であった。しかしながら、樹脂 B3 を使用したフィルムは鋼板ラミネート時に鋼板端部でラミネートロールに付着物が堆積し、長時間の作業が困難な状況となった。付着物発生の原因を調査するため、付着物の発生しなかった樹脂 A 使用フィルムのラミネート材と樹脂 B3 使用フィルムのラミネート材の鋼板端部の断面を観察した。(Fig.5) 樹脂 B3 使用フィルムラミネート鋼板では接着層が支持層よりも外側にはみ出していることが分かった。一方、樹脂 A 使用フィルムラミネート鋼板ではそのような形態は認められなかった。(黄色矢印)

次に樹脂 A と樹脂 B3 の熱機械特性を TMA ペネトレーション法で測定した結果を Fig.6 に示す。樹脂 A は融点近傍まで軟化は見られず、融点近傍で急激に変形しているのに対し、樹脂 B3 は加熱とともに徐々に変形し、

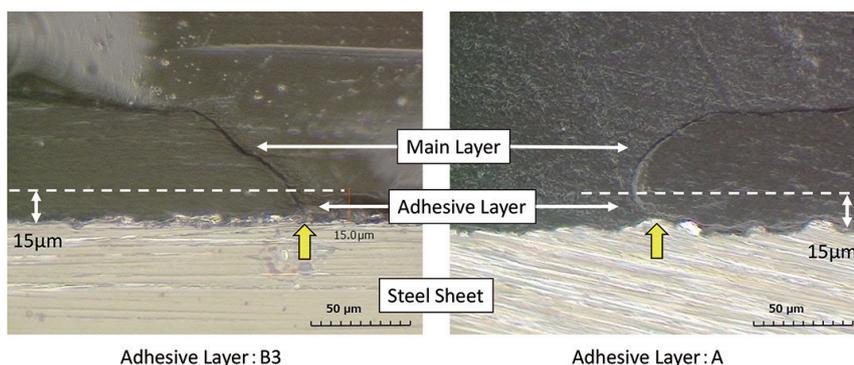


Fig.5 Cross Section view of the laminated film edge

Table4 Composition ratio and evaluation result

Composition of adhesive layer			Fish eye	Peel strength [N/15mm]	Dynamic friction coefficient vs. LLDPE	
Base resin	Mixed resin	Composition ratio (Base/mixed)				
B3	—	100/0	good	26.5	0.359	
		80/20	good	23.5	0.368	
	B2	60/40	good	15.7	0.381	
		40/60	good	12.7	0.345	
	C	80/20	good	23.5	0.344	
		60/40	good	10.8	0.434	
		40/60	good	3.9	0.483	
		80/20	good	29.4	0.382	
		D	60/40	good	18.6	0.327
			40/60	good	10.8	0.410
	A	100/0	bad	29.4	0.444	

95℃付近から変形が大きくなる挙動を示した。ラミネート時のラミネートロール表面温度は105～130℃であり、樹脂B3は十分変形する温度域にあると考えられる。断面観察と熱機械特性の測定結果より、樹脂B3は加熱による軟化の度合いが大きく、ラミネート時の熱により軟化し、ロール圧力により接着層が押し潰されて外にはみ出し、ラミネートロールに付着・堆積したと推測される。樹脂B3はMFRが6.5と大きく、熔融時の粘度が低い樹脂であることが原因と考えられる。

いずれの樹脂にも改善が必要な点が見られたが、樹脂Aのフィッシュアイの改善は樹脂特性として困難なため、樹脂B3で発生したラミネートロール付着性の改善について検討を行った。

3.5 接着層改良検討

3.4の実機試験の結果より、改良材の検討をラボ製膜および切り板ラミネートによって行った。樹脂Aと樹脂B3の熱変形挙動の比較より、接着層樹脂は樹脂Aの熱変形挙動に近づけることでラミネート時の接着層樹脂のはみ出しが改善できると推測した。これまでに検討を行った接着性樹脂で考えるとMFRが小さい樹脂では密着性が十分でないため、そのまま適用することは困難であると推察できる。そこで、樹脂B3を基準として、

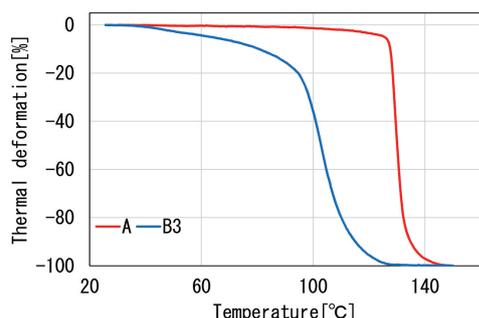


Fig.6 Thermal deformation profile of A and B3

MFRの小さい樹脂を混合することで接着層の熱変形挙動の抑制と密着性を両立できる組成を見出すことを検討した。また、2種の樹脂を混合するため、製膜時における混練性や、フィルムのブロッキングも確認を行う必要がある。

樹脂B3に混合する樹脂として、単純にMFRの小さい樹脂である樹脂Cを選定した。また、樹脂B3と同系統の接着性樹脂の中でMFRの小さい物として樹脂B2を選定した。さらに、樹脂B3と基本の構造が同じ系統であり、密着性の低下が小さいであろうとの予測から樹脂Dを選定した。

Table4に検討サンプルの混合比率と評価結果を示す。樹脂B3を基準として、3種類の選定樹脂をそれぞれ20%、40%、60%混合して単層膜を製膜した。そして、製膜性(フィッシュアイ)、鋼板との密着強度の変化、支持層(LLDPE)との滑り性の変化(ブロッキング性)、熱変形挙動の変化を確認した。

製膜性(フィッシュアイ)とECCSとラミネートした時の密着強度、支持層であるLLDPEとの接触時の動摩擦係数を測定した結果をTable4に示す。製膜性については、いずれの樹脂の混合でもフィッシュアイの発生は見られず、良好であった。鋼板との密着強度については、いずれの樹脂の混合でも20%添加までは大きな差異は見られなかった。樹脂Cについては40%、60%と添加量の増加に伴う密着力の低下が顕著に認められた。LLDPEとの滑り性を確認した動摩擦係数の測定では、ピール強度の測定結果と同様に、20%添加まではいずれの樹脂でも大きな変化は見られなかった。樹脂Cについては40%以上の添加で添加量の増加に伴う動摩擦係数の上昇が顕著になる傾向が見られた。ピール強度と動摩擦係数の変化からは、樹脂Cの混合は不適であると考えられる結果が得られた。

各樹脂を接着層に添加した時の熱変形挙動の変化をFig.7に示す。樹脂B2の添加では添加量の増加に伴い

Table5 Composition ratio and result of laminated steel sheet

Base resin	Composition of adhesive layer		Laminate roll adhesion	Peel strength [N/15mm]
	Mixed resin	Composition ratio (Base/mixed)		
B3	—	100/0	bad	10.2
	B2	80/20	bad	—
		60/40	good	10.3

熱変形する温度の高温側への移動が顕著に見られた。樹脂 C の添加でも添加量の増加に伴い熱変形する温度の高温側への移動は認められるが、樹脂 B2 よりもその度合いが小さかった。これらに対し、樹脂 D の添加では熱変形する温度に大きな変化が見られなかった。

樹脂 B3 への MFR の小さい樹脂の添加について、密着性、滑り性、熱変形挙動の変化の傾向を考慮すると、添加する樹脂は樹脂 B2 が最適であることが示唆された。

3.6 実機ラミネート試験 2 (接着層改良試験結果)

3.5 のラボ評価の結果から、再度実機での製膜、ラミネート試験を行った。熱変形温度の変化の度合いと

ピール強度の低下の程度を考慮し、樹脂 B3 を基本とした接着層に樹脂 B2 を 20% と 40% 添加した 2 水準で、支持層(LLDPE)との 2 層フィルムを製膜した。これを実機ラミネートに供し、ラミネートロールへの付着・堆積とラミネート強度の比較を行った。

実機ラミネート試験の結果を Table5 に示す。樹脂 B2 20% 添加ではラミネートロールへの付着が発生し、40% 添加ではラミネートロールへの付着が改善された。樹脂 B2 40% 添加品のラミネートサンプルで密着力を測定した結果、樹脂 B3 100% 時の試作材と密着力に差は見られず良好であった。以上の結果より、接着層の組成は樹脂 B3 60% / 樹脂 B2 40% が最適であると判断した。

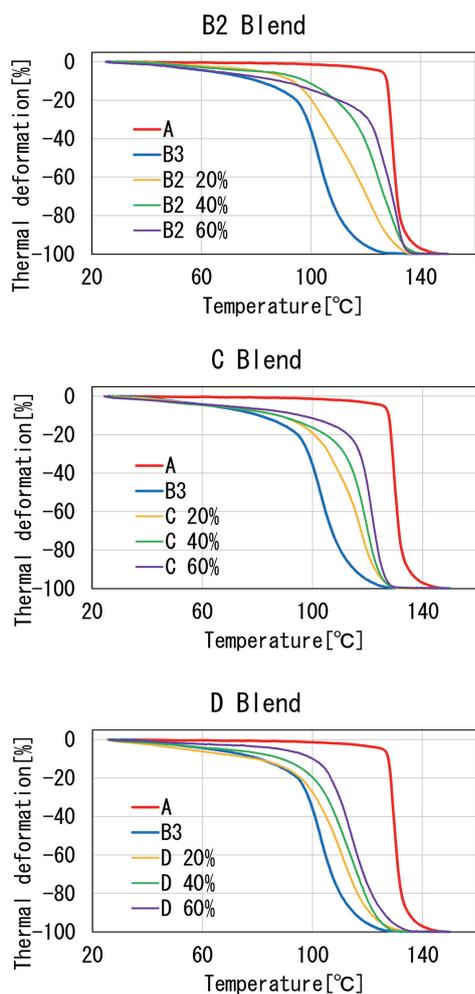


Fig.7 Thermal deformation profile of mixed each adhesive resin with B3

4. 結 言

当社の連続ラミネートラインで鋼板とのラミネートが可能となる 18L 缶向け PE フィルムを開発した。フィルムは 2 層構成であり、支持層は LLDPE を使用し、接着層は密着性を担保する MFR の大きい樹脂と、ラミネート時の熱変形を抑制する MFR の小さい樹脂を混合した構成とした。今後、ラミネート材を客先に提出し、客先での製缶試験等の実用試験を進める予定である。

引用文献

- 1) 今津勝宏, 佐藤信行: 材料とプロセス, 6(1993), 540-543.
- 2) 古高武士, 三宅勝也, 中村琢司: 東洋鋼鈑, 37(2013), 21-26.
- 3) 吉原良一, 和気亮介, 溝口良平, 三好宏二, 奈須野孝洋: 新日鉄技報, 371(1999), 58-62.
- 4) 前田龍典: 特開 2003-025450
- 5) 中村琢司, 伊藤昌祐, 野村勝則, 安仲健二: 材料とプロセス, 10(1997), 1224.
- 6) 森田俊一, 吉本隆司, 坂本宣樹, 石田正説, 毎田知正, 岩下寛之: 東洋鋼鈑, 33(2002), 1-15.