ラミネート材を使用した金属容器

松 林 宏*

* 東洋製罐株式会社 技術本部

Metal Can using Polyester Film Laminated ECCS (Electrolytic chromium/chromium oxide-coated steel)

Hiroshi Matsubayashi*

* Technical Headquarters, Toyo Seikan Kaisha, LTD.

TULC™ (Toyo Ultimate Can) is a 2-piece press formed can using thermoplastic film laminated ECCS. It is required for the laminate to have excellent formability and strong adhesive strength to withstand the severe forming of the can body. In this paper, development of ECCS, polyester film and lamination technologies are described.

By using the developed material, dry forming 2-piece can manufacturing system was accomplished and the following merits can be obtained; the metal can with high corrosion resistance and excellent flavor retention, and elimination of the can manufacturing energy, elimination of CO₂ generation and solid waste generation of the can manufacturing process.

Key words : metal can, laminate, polyester film, ECCS, TULC™

1. はじめに

製缶分野においても製品の品質・高機能化技術に加え省資源、省エネルギー、環境汚染物質の削減・排除、資源リサイクルなどに関する技術開発の重要度が増してきている。金属容器の防食技術についてもこれらの点を考慮した開発が行われている。金属基体に防食性を付与するため、金属容器においてはめっき膜、表面処理膜のほか、有機保護膜が施されている場合が多い。従来、有機保護膜は塗料を焼付け硬化した塗膜が用いられていたが、1980年代中頃にポリエステルフィルムをラミネートした材料が開発されアルミニウム製イーザーオープン蓋、エアゾール缶部材に適用されてきた。1990年代に入り、更に厳しい加工性が要求される TULC® (Toyo Ultimate Can) に適用されるようになった。TULC 製缶システムは、ラミネート材料の持つ種々の特長を引き出し、利用することにより、製品の品質・高機能化に加え、資源活用問題、環境問題などに答えてきたものである。本報では、TULC の優れた耐食性を得るために開発された高加工性ラミネート材料とその製缶への適用について概説する。

2. 2ピース缶におけるプレコートとポストコート

TULC 缶胴の断面模式図および材料構成を図 1¹⁾ に示す。TULC は缶壁と底を一体成形した缶胴と蓋の二部からなる 2 ピース缶である。左に示す陽圧缶は炭酸飲料、ビール、液体窒素充填をした茶飲料、健康飲料などに使用され、内圧に耐えるように底形状がドーム型になっている。一方、右の陰圧缶はコーヒー飲料、茶飲料、果汁飲料などの加熱充填が行われ、常温では缶内が真空

になる用途に使用され、缶底形状は蓋巻締めによる密封の完全性を打検（音響方法）により検査ができるよう平坦部を設けたものである。

製缶時の加工度は陽圧缶の方が陰圧缶より大きく、缶胴板厚は元板厚の約 40 % 程度にまで薄肉化される厳しいものである。

TULC は従来の絞りしごき缶（ドロー&アイアニング缶、DI 缶）と形状は似ているが、金属容器の防食の観点からは、DI 缶はポストコートであるのに対し、TULC はプレコートであるところに大きな違いがある。この違いが、製缶時の環境負荷、缶内外面の保護有機皮膜に対する要求特性の差となっている。

DI 缶においても開発初期の頃には、プレコート材料、すなわち、あらかじめ金属材料表面に有機皮膜を設けた材料を DI 成形する挑戦が行われた。しかし、当時しごき成形に耐える缶用有機材料がなく、缶内面の皮膜損傷部において、下地金属が露出し腐食により内容物の長期保存ができなかった。それ故ポストコート、すなわち有機被覆していない金属材料を使用し、成形後に一缶ずつ缶内面にスプレー塗装をし、焼付けを行っている。一

図 1 TULC の断面模式図

* 〒 230-0001 横浜市鶴見区矢向 1-1-70 (1-1-70, Yako Tsurumi-ku Yokohama, 230-0001 Japan)

方, TULC においてはあらかじめティンフリースチール (TFS) の両面にポリエステルフィルムをラミネートした材料を使用し, 成形後には防食のために缶内外面にコートすることはしていない。

プレコートであっても厳しい成形中に皮膜損傷が発生せず内容物の長期保存を可能にするため, 基板金属の表面処理, ラミネートフィルム, ラミネート方法について詳細な検討, 開発が行われたので, それぞれの項目別に概説する。

3. TULC の成形方法

TULC の成形工程の概念図²⁾を図 2 に示す。

TULC はあらかじめ TFS の両面にポリエステルフィルムをラミネートした材料を使用し, ブランクに打ち抜いた後, ドロー成形で浅絞りカップを作り, 2 回のリドロー工程でカップ側壁部を薄肉化する。ポリエステルフィルムの加工性, 潤滑性を利用して, これらすべての工程は従来型の潤滑剤, クーラントを使用しないドライ成形である。

図 3 にストレッチドローアイアニング成形法の原理図²⁾を示す。TULC 開発当初はストレッチドロー成形法を採用していたが, 側壁の薄肉化率を上げて軽量化を図るためストレッチアイアニング成形法が開発された。ストレッチドロー成形はリドローダイの曲率を従来のドロー成形より小さくし, 張力を掛けながら曲げ伸ばしすることにより側壁を薄くする方法である。ストレッチアイアニング成形法はリドローダイの曲率を小さくし張力により側壁を薄くするが, その直後に, アイアニングダイによりしごき加工を行うものである。

TULC 陽圧缶は製品化後, 2 回の軽量化が進められてきており, 各軽量化段階における側壁板厚分布と空缶重量³⁾を図 4 に示す。缶底部の板厚は内圧に耐えるために薄肉化には限界があり, 元板厚に近い状態にある。缶底部から側壁部に移ると, 内圧に耐えるための板厚としては過剰となり薄肉化が可能になる。また, 缶壁上部では内容物を充填後に蓋を巻き締めて密封するためのネッキング, フランジ成形を行うための板厚確保が必要

図 2 TULC 成形工程の概念図

図 3 ストレッチドローアイアニング成形法の原理図

になる。従って, 缶の軽量化を進めるためには, 缶上下部を除いた側壁部の薄肉化率を上げることになる。TULC の製品化当初は, 側壁平均減少率 20%, 空缶重量 33.5 g であったが, その後 30%, 29.3 g の段階を経て 50% (最大減少率約 60%), 24.5 g まで軽量化し, 省資源化することができた。

この缶のプレコート材料にかかる成形ひずみは図 5 に示すようになっている。ストレッチアイアニング成形では側壁部においては底部から離れるに従い, 高さ方向および周方向のひずみが増加している。高さ方向と周方向のひずみの方向は反対であり, ひずみの大きさは高さ方

図 4 TULC 陽圧缶の薄肉化

図5 ストレッチアイアニング成形による側壁部のひずみ

向で最大約 340%に達する。

4. プレコート材料による耐食性の確保

4.1 ティンフリースチール (TFS, ECCS)

基板材料である TFS は鋼板上に陰極電解処理により薄い金属クロム層とクロム水和酸化物層を設けたものである。TFS の耐食性、有機皮膜との接着性の改良は、加熱殺菌可能な接着缶用途の開発時に既に行われていた⁴⁾。その際、クロム水和酸化物皮膜の組成、構造の塗膜との接着性への影響が明らかになり、水和酸化物層を生成させる電解処理浴としてフッ化物添加浴の方が硫酸添加浴より優れていることが認められていた。改めて、ポリエステルフィルムのラミネート下地として耐食性、接着性を調べた⁵⁾ のが図 6、図 7 である。

図 6 はフッ化物添加浴と硫酸添加浴で処理したクロム水和酸化物量の異なる TFS のラミネート後の防食性を比較している。ラミネート後エリクセン張り出し加工を行い、50°C、3 mass% 酢酸溶液に 7 日間接触した試料について、加工部分の面積に占める点状腐食部面積の割合で評価した結果である。フッ化物添加浴の方が硫酸添加浴より良い耐食性を示し、特にクロム水和酸化物量が 8~15 mg/m² で良好である。

図 7 は図 6 と同様のラミネート材試料を 130°C、30 分間、定加重レトルトビール試験を行った後、フィルム剥

図6 ラミネート下地としての TFS の耐食性の比較

図7 ラミネート下地としての TFS の接着性の比較

離長さで評価したものである。通常のクロム水和酸化物量範囲でフッ化物添加浴の方が剥離長さは小さい。ラミネート下地として耐食性、接着性いずれもフッ化物添加浴の TFS が優れていることが確認された。

4.2 ラミネート樹脂フィルム

ラミネート用樹脂フィルムを選択するにあたり、防食性の観点から各種フィルムを比較した結果⁶⁾ を図 8 に示す。各種汎用フィルムを接着剤を介して無処理の鋼板上に被覆し、3% 酢酸水溶液中に浸漬経時した時の鉄イオン溶出量の変化を調査したもので、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムが最も防食性能に優れていることが分かる。

二軸延伸 PET フィルムは溶融樹脂を冷却ロール上に押し出した後、連続的に縦・横方向に数倍の延伸を行い、熱固定処理することにより製造される。延伸工程および熱固定処理工程で PET の安定な配向結晶が成長し、30~45% 程度の結晶化度のフィルムとなる。PET の結晶は三斜晶であり、(100) 面がフィルム表面に平行に配向している。そのため、配向 PET フィルムは無配向のフィルムに比べ水蒸気や酸素に対するバリア性が高く、耐食性にも有利である。

また、PET 樹脂はテレフタル酸とエチレングリコ

図8 各種ラミネート用樹脂フィルムの防食性比較

図9 ポリエステル樹脂の共重合化による破断伸びへの影響

図10 ポリエステル樹脂の共重合化の加工性への影響

ールから得られるが、これらの成分の一部を他成分で置き換え、共重合化することによって、融点、結晶性を低下させ接着性と加工性を向上させることができる。図9にはイソフタル酸での共重合化で破断伸びが大きくなる⁷⁾ことが示されている。図10は、二軸延伸されたホモPETフィルムと共重合PETフィルムの加工性を調べた結果⁹⁾である。TFS基板上にこれらのフィルムを熱ラミネートし絞り加工を行った時、フィルムが基板より剥離せずに成形できた絞り比を限界絞り比として評価したものである。共重合PETフィルムのほうがホモPETフィルムより絞り加工性が優れていることが分かる。

横軸はラミネート後のフィルム面配向の残存割合であるが、面配向度は低い方が加工性には有利であることが分かる。

4.3 ラミネート

二軸延伸PETフィルムは熱ラミネートされるが、この工程におけるフィルム構造の変化が基板との接着性、加工性に影響を与えることになる。

ラミネート部の模式図⁹⁾を図11に示す。二軸延伸共重合PETフィルムは、あらかじめフィルムの融点以上

図11 ラミネート部の模式図

図12 ラミネート後の二軸延伸ポリエステルフィルムの断面偏光顕微鏡写真

に加熱されたTFSとフィルムの融点以下に保たれたラミネートロールの間に供給され、熱ラミネートが行われ、直後に急冷される。フィルムのTFSに接触している面側の一部は融点以上に達し、配向結晶は融解し非晶層が形成される。一方、ラミネートロールに接触している面側には配向結晶が残存することになる。ラミネート後のフィルムの断面偏光顕微鏡写真¹⁾を図12に示すが、コントラスト差から二層になっていることが分かる。TFS側の濃い色で観察される部分が非晶層であり、薄い色の部分が配向層である。

この層構造は、成形性および成形後の諸特性に関係し重要である。図13には、二軸延伸共重合PETフィルムとそのフィルムを種々の温度でラミネートした時のフィルム断面について配向状態を知るため複屈折の分布を測定した結果⁹⁾を示す。ラミネート前のフィルムでは厚さ方向で複屈折に差はないが、①から③へとラミネート温度が高くなるに従い、TFS面側で複屈折の値が小さくなっており、③では非晶層が存在していることが分かる。またラミネートロールに接触していた表面側の複屈折の値もTFS面側より程度は小さいが低下している。これらのラミネート材をストレッチドロー成形した結果⁹⁾が表1であり、③の成形性が最も優れていた。非晶層は基板との密着性、成形性に、また配向度が適度に低

図13 種々の条件でラミネートされたフィルムの断面の配向状態

表1 種々の条件でラミネートされたフィルムの複屈折と成形性

	複屈折		成形性
	配向層	接着層	
延伸フィルム	0.105	—	—
ラミネート材①	0.097	0.09	フィルム破断, 剥離
ラミネート材②	0.082	0.06	微小フィルム破断
ラミネート材③	0.042	0.01	良好

下した配向層は成形性、バリア性、耐衝撃性に寄与している。

4.4 熱 処 理

ラミネート材料を用い製缶を行った時の接着力の変化¹⁾を図14に示す。製缶加工によりラミネートフィルムの基板との接着力は低下するが、適切な熱処理を行うことにより回復し、その後のネッキング加工や巻締め加工に耐えられるようになる。この熱処理工程は熱可塑性樹脂の特徴を生かしたもので、残留ひずみの緩和が結晶

図14 ラミネート材料の接着力の変化

図15 缶側壁部フィルムの(-105)面極点図

部分の融解を含めて行われていることになる。

図15に熱処理後の側壁部フィルムのX線回折によるPET結晶の(-105)面の極点図¹⁰⁾を示す。(-105)面はC軸の垂直面に近く、C軸の配向が評価されるものであり、缶高さ方向であるRD方向に回折強度が強く、PET結晶は缶高さ方向へ軸配向しているのが分かる。さらに、極点図において、RD付近の外周二点にピークが存在することより、PET結晶はフィルム面へ面配向していることが分かる。この配向構造は、後の外面の印刷焼きつけなどによる耐熱性、耐食性、耐衝撃性¹¹⁾の点で重要である。

5. 缶としての品質保証

前節まで、ストレッチドローアイニング加工に耐えるプレコート材の開発について述べてきた。しかし、どんなに優れたプレコート材を用いたとしても、発生頻度は著しく低い事故的な要因で欠陥が生じることがある。TULCは2000缶/分の高速ラインで大量に生産されており、このような欠陥を抜き取り検査で見つけ出し、除去することは不可能であるので、金属露出の全数検査を行うことにより品質を保証している。この検査法は導電性エラストマー電極を介しラミネート材に高電圧を印加し、有機皮膜欠陥部での放電電流を検出するものであり、ラミネートTFS蓋の全数検査技術として開発¹²⁾されTULCでも採用¹³⁾された。

6. ラミネート材使用の有利性

プレコート材としてポリエステルフィルム・ラミネート材を使用することにより高耐食性の缶が得られるが、その他にも種々のメリットがある。

まずは、共重合PETフィルムを使用したTULCは従来の内面塗装缶に比較して、フレーバー保持性が優れていることが挙げられる。フレーバーが損なわれる機構には香味成分が有機保護皮膜中に収着し内容物から風味が抜けるといった機構と有機保護皮膜中から微量の物質が内容物に溶出移行することにより、風味が変化するという機構があると考えられている。

図16は共重合成分としての酸成分またはアルコール成分を変えてガラス転移温度(T_g)の異なる共重合ポリエステルフィルムを得て、 T_g と吸着率との関係¹⁴⁾を

図 16 フィルム樹脂の T_g と柑橘系フレーバー物質の吸着率

調べたものである。吸着物質としては柑橘系フレーバー物質を用いている。イソフタル酸共重合 PET は T_g が高く吸着率が少ないことが分かる。

表 2 は缶からの溶出有機物の指標となる過マンガン酸カリウムの消費量を各種缶について比較した結果¹⁵⁾である。TULC が最も低い値を示しており、水フレーバーも良好である。

次のメリットは、環境負荷が大幅に減少したことである。図 17 は、TULC の LCA 的考察を行った結果¹⁶⁾の一部である。飲料缶の環境影響評価は、同一の用途に使用されている各種の金属缶での結果を示してある。比較金属缶の種類は、接着缶、スチール DI 缶、アルミニウム DI 缶であり、TULC との間で製造エネルギー、環境関連として CO₂ 排出量、排水処理エネルギー、固形廃棄物の発生量を比較して示している。TULC は従来型の潤滑剤、クーラントを使用しないドライ成形であり、脱脂や表面処理に伴う排水処理が不要となった。加えて塗装に置き換えられた PET フィルムのラミネートによって、塗料の焼付けに使用していた大量の LPG の使用がなくなりエネルギーの節減になり、環境への汚染物質の排出もなくなった。

7. お わ り に

ポリエステルフィルムラミネート材料を使用した金属容器、特にプレコート 2 ピース缶である TULC について開発技術を概説した。TULC は 1992 年に生産を開始したが、2000 年には年間生産量は 70 億缶を越え、国内金属缶生産量の約 20 % に達し、金属缶分野で確固たる地位を占めるに至った。これは TULC が省資源・省エネルギー、大気汚染・排水処理問題、食品衛生問題など広範囲にわたる課題に同時に答えを出すことができた容器であるからといえよう。

金属容器用としてのラミネート材料は技術的に成長過

表 2 種々の缶における有機成分溶出性

缶 種	缶胴内面塗料	過マンガン酸カリウム消費量 (ppm)	水フレーバー (4 点評価)
TULC	ポリエステルフィルム	1.2	1.3
3 ピース缶	溶剤型塗料	12.0	2.4
	水性型塗料	4.8	1.4
2 ピース缶	水性型塗料	2.0	1.5

殺菌条件：125°C-30 分

水フレーバー：1 点 無味、2 点 少し味がする、3 点 味がする、4 点 かなり味がする

(1)：スチール缶，(2)：アルミニウム缶，(3)：接着缶，(4)：TULC

図 17 LCA による各種金属缶の比較 (1 缶当たり)

程にあると考えられ、種々の可能性を秘めている。今後はフィルムのラミネートだけでなく溶融樹脂押し出しラミネート技術も含めた幅広い開発が進められ、更に「環境に優しい材料、容器」に展開されることを、また他産業分野にも応用されることを期待したい。

参 考 文 献

- 宮澤哲夫，今津勝宏：表面技術，47，677 (1996)。
- 大河内記念会：第 46 回大河内賞受賞業績報告書，(1999)。
- 日本鉄鋼協会：「わが国における缶用表面処理鋼板の技術史」，p.154 (1998)。
- 松林 宏：金属表面技術，33，465 (1982)。
- 駒井正雄，谷口 歩，清水信義，志水慶一，田中厚夫：鉄と鋼，83，377 (1997)。
- 田中厚夫，岡村高明：材料とプロセス，6，536 (1993)。
- 志水慶一：第 167 回西山記念技術講座，p.136 (1998)。
- 田中厚夫：材料とプロセス，11，449 (1998)。
- 今津勝宏，佐藤一弘：材料技術，16，118 (1998)。
- 佐藤一弘，今津勝宏：成形加工，10，779 (1998)。
- 鶴丸迪子，松林 宏，増田和久，渋谷正恒：特許番号第 2707965 号
- 倉島秀夫，松林 宏：特許番号 第 2743532 号
- 小長谷裕二，伊藤 健，西田修三：特開 平 6-74941
- 宮澤哲夫，市島真司，細野寛子，中牧憲一郎，丸橋吉次：特許番号 第 2565284 号
- 日本鉄鋼協会：「わが国における缶用表面処理鋼板の技術史」，p.152 (1998)。
- 沖 慶雄：日本包装学会誌，6，97 (1997)。

(2001 年 7 月 27 日受理)