新規ノンクロム表面処理を用いたアルミニウムボトル缶 キャップの実用化

山口 恵太郎*・山本 正博*・井田 宗孝**
花房 泰浩**・武藤 英泰**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 63, No. 3 (2013), 118-124
© 2013 The Japan Institute of Light Metals

Utilization of an aluminum cap for beverage bottle can with new chromium-free surface treatment

Keitarou YAMAGUCHI*, Masahiro YAMAMOTO*, Munetaka IDA**
Yasuhiro HANABUSA** and Hideyasu MUTO**

Keywords: aluminum cap, bottle can, chromium-free surface treatment, adhesion, corrosion resistance

1. はじめに

近年、世界的に環境問題への関心が高まり、環境負荷物質の規制強化が進んでいる。有害物質の原則使用禁止に向け精力的に取り組んできた欧州では、使用済み車両に関する指令 (ELV) が施行され、2003年以降の製造車両について、鉛、水銀、カドミウム、6価クロムの使用が禁止された。その後、同物質は2006年に施行された電子・電気機器における特定有害物質の使用制限指令 (RoHS) でも規制を受けている。さらに、REACH規制により、生産または輸入される化学物質について登録認可が義務づけられている。このような欧州から始まった有害物質規制は、韓国や中国などのアジアへも拡大している。韓国では、欧州のRoHS近似の規制が2008年から施行されている。中国では、有害物質の使用表示を義務づける法律が施行された。このような有害物質規制の動きは、今後も世界的に拡大するものと思われる。

一方、国内では水質汚濁防止法による河川への排出規制、労働安全衛生法による作業環境管理、廃棄物処理法による廃棄物管理等が行われているものの、欧州のRoHS規制に近似する法令は今のところ施行されていない。各企業では、ISO14001の導入による環境マネジメントシステムの強化に加え、購買政策として環境負荷物質を含む資材の購入を抑制するグリーン調達が進められている。この自主規制は、電子・電気製品や自動車などの輸出産業や食品関係で厳しさを増している。

アルミニウム材料は幅広い用途に用いられており、ほとんどの最終製品にはアルマイトや塗装、ラミネート等の表面処理が施され使用されている。塗装材やラミネート材では、塗

膜や樹脂フィルムとの強い密着性や耐食性が求められることから下地処理が行われている。アルミニウム材料の代表的な下地処理にはクロメート処理があり、クロム酸クロメートとりん酸クロメートに分類される。クロム酸クロメートは、高い耐食性と塗膜密着性が得られるものの皮膜中に6価クロムを含んでいることから使用は減少傾向となり、3価クロムを皮膜成分とするりん酸クロメートへの代替が進んでいる。しかしながら、りん酸クロメートも処理液中には6価クロムを含んでいるため、その排水処理にコストを要するなどの問題を抱えており、ノンクロム化の要求は高まっている。

アルミニウム材料のクロムフリー表面処理としては、ジルコニウム系やチタニウム系の反応型または塗布型処理が開発され、一部の用途で使用されている。例えば、飲料缶の胴材は食品用途という観点から比較的早い時期にクロムフリー化が進み、りん酸クロメートからジルコニウム系化成処理に置換わった。しかしながら、エアコンフィンやカラーアルミニウム、家電向け塗装材等では、用途ごとに必要とされる多くの要求項目を満足することは難しく、かつコスト高になる場合が多いため、クロムフリー化の進展は十分とはいえない。

このような背景から、クロムフリー表面処理技術の検討を開始し新規ノンクロム表面処理Super-Ecoat® (スーパー・イーコート) を開発した。この新規下地処理を適用し実用化したアルミニウムボトル缶キャップ (以下キャップ) は、優れた性能から使用が急速に拡大している。

2. Super-Ecoat®の概要

2.1 皮膜構成と開発のポイント

Super-Ecoat®の断面構成を模式図として図1に示す。アル

*三菱アルミニウム(株) (〒410-1127 静岡県裾野市平松85)。Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (85 Hiramatsu, Susono-shi, Shizuoka 410-1127)。

E-mail: ykei@malco.co.jp

**ユニバーサル製缶(株) (〒410-1392 静岡県駿東郡小山町菅沼1500)。Universal Can Corporation (1500 Suganuma, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410-1392)。

受付日：平成24年12月5日 受理日：平成24年12月26日

図1 Super-Ecoat®の断面構成

表1 下地処理に要求される性能と Super-Ecoat®

主な性能	必要な機能	Super-Ecoat®
ノンクロム	有害物質を含まず	純度高い酸化皮膜, 無孔質
密着性	物理的結合 (アンカー効果)	無孔質のため得られず
	化学的結合	活性層で強化
安定性	熱安定性, 放出物なし	放出物なし
耐食性	バリア性, 耐水性	緻密な無孔質皮膜
皮膜強度	耐皮膜凝集破壊	陽極酸化皮膜で強い

ミニウム材料を基材とし、特殊条件で陽極酸化処理して形成させた無孔質な酸化アルミニウムと表面の活性層からなる厚さ5nmから150nmの薄膜である。緻密な無孔質の酸化アルミニウムは不純物をほとんど含んでおらず、安全性の高い完全ノンクロム皮膜である。

下地処理に要求される主な性能と Super-Ecoat®の開発における着眼点と皮膜の特徴を整理し表1に示した。密着性については、主にアンカー効果と呼ぶ物理的結合が必要とされる。耐食性については、腐食性物質がアルミニウム地に到達するのを抑制するためのバリア性が必要である。また、塗装の焼付け工程で付加される熱で下地処理が変質しにくいことや、塗膜に引剥がし力が作用した際に下地処理皮膜が破壊しないことも必要となる。ノンクロム化においては、これらすべての要求を満たしつつ安全性の高い皮膜を設計する必要があった。

2.2 皮膜性能と特徴

Super-Ecoat®断面のTEM観察を図2に示す。無孔質で緻密な皮膜形態となっている。約100nm厚みでアルミニウム基材に形成した Super-Ecoat®品およびりん酸アルマイト品にアクリル系塗料を1g/m²塗布し両者を乾燥した後に、断面観察した結果を図3に示す。多孔質皮膜であるりん酸アルマイト膜の凹凸には塗料が十分進入し良好なアンカー効果が得られている。一方、無孔質な Super-Ecoat®はアンカー効果は得られていないものの、塗膜との密着は良好である。ついで、アルミニウム基材に1000nm厚みで形成した硫酸アルマイト品と100nm厚みの Super-Ecoat®品を下地とし、12μm厚みのPETフィルムを230℃で熱圧着してラミネートした材料の断面をTEM観察した結果を図4に示す。多孔質のアルマイト

図2 Super-Ecoat®のTEM断面観察

図3 塗装材のTEM断面観察

図4 熱ラミネート材のTEM断面観察

皮膜には、垂直方向に直径10nm程度の孔が多数形成している。PETフィルムとアルマイト皮膜の界面の密着状態を詳細に観察すると、PETフィルムが孔中に入っていない隙間が多数観察される。この観察例から、塗膜やフィルムの流動性が十分でない場合には、多孔質皮膜とのアンカー効果が不十分となり密着面積も減少する場合があることがわかった。一方、平滑な表面形態を有する Super-Ecoat®は、フィルムと良好に密着しており、無孔質皮膜では化学結合を強化できれば密着性は向上すると考えられた。そこで、Super-Ecoat®は電解条件などを含む特殊処理により、この化学結合を強化した活性層を設けている。

100nm膜厚の硫酸アルマイト皮膜(封孔処理95℃, 5min)品と Super-Ecoat®品をそれぞれ加熱した際の重量変化を熱重量分析し図5に示す。縦軸の重量減はサンプリングした皮膜の重量に換算して示した。硫酸アルマイト皮膜は500℃までの加熱で20%程度の重量減少を示した。この減量は、皮膜内や孔中に含有される水分や電解質の放出によるものと考え

図5 下地処理皮膜の熱重量分析

られる。一方、Super-Ecoat®の減量はわずかであり放出成分が少ないことを示している。このような皮膜の安定性は、例えば、塗装膜をペーキングした際の密着界面の安定性に影響を及ぼし、放出物が少ない方が塗膜密着性は安定する。また、アルマイト膜は耐食性を向上させるために封孔処理と呼ばれる水和反応により孔を塞ぐが、この処理で皮膜内の水分量は増加してしまう。無孔質皮膜であるSuper-Ecoat®は、このような封孔処理を必要としない特徴がある。

皮膜形態は耐食性にも影響を及ぼす。アルミニウム材料の腐食は塩化物イオン等の腐食性物質とアルミニウム基材が接触することで促進される。下地処理皮膜のバリエーションが高いほど、この接触は抑制されると考えられ、多孔質皮膜よりも無孔質で緻密な皮膜の方が腐食性物質の遮断性に優れている。

2.3 塗装材、ラミネート材の性能

塗装材、ラミネート材についてSuper-Ecoat®と各種下地処理の性能を比較評価した。下地処理済みの品の表面上層にアクリル系塗料を5g/m²の厚みで塗装した後、加速試験として、85°Cで30minの熱水浸漬、または、125°Cで30minの水蒸気に暴露し塗膜密着性を評価した。密着性は、碁盤目試験（JIS K5400）、デュポン衝撃試験（JIS K5600, 1/4 inch 鋼球、落下高さ300mm）で評価した。比較した下地処理種は、りん酸クロメート（Cr量は20mg/m²）、塗布型りん酸ジルコニウム（Zr量は10mg/m²）および硫酸アルマイト（膜厚100nm、沸騰水で5minの半封孔）とした。表2に示す結果からSuper-Ecoat®の塗膜密着性が優れていることがわかる。碁盤目試験では、図6に示すようにSuper-Ecoat®のみ塗膜剥離が生じていない。デュポン衝撃試験でも図7に示すように優れた密着性を示している。

次いで、塗装材の耐食性評価を行った結果を示す。輸送機材用の重防食塗料を5g/m²塗装した後、試料にカッターでクロスカットを加えた。耐食性試験はCASS試験（JIS H8502）を500h行った。図8に示すように腐食面積はSuper-Ecoat®が最も少なく腐食の成長が遅い結果となった。

耐食性に優れる要因を調査するため、塗装板の塗膜面をガラスクロス入りのシート状接着剤で接着した後、ピール試験で塗膜と下地処理との剥離強度を測定し、腐食面積率との関係を図9に示した¹⁾。密着性が高いほど、腐食面積率は低下

表2 塗装材の塗膜密着性

下地処理	碁盤目		デュポン衝撃	
	A	B	A	B
Super-Ecoat®	○	○	○	○
りん酸クロメート (20mg/m ²)	○	×	×	×
塗布型Zr (10mg/m ²)	○	×	×	○
アルマイト (半封孔)	×	×	×	×

A：85°C熱水浸漬-30min，B：125°C蒸気-30min，○剥離なし，×剥離

図6 碁盤目試験材の外観

図7 デュポン衝撃試験材の外観

Super-Ecoat アルマイト りん酸クロメート
100nm, 封孔なし Cr:20mg/m²

図8 耐食性試験材の外観

することがわかる。Super-Ecoat®は、皮膜自体には腐食箇所を修復する酸化作用などの機能は有していないが、塗膜との密着力が高いことで腐食の拡大を抑制し高い耐食性が得られることがわかる。

熱ラミネート材の密着力をピール試験で比較した結果を図

図9 塗膜剥離強度と腐食面積率の関係

図10 熱ラミネート材の下地処理種と密着強度の比較

10に示す。各皮膜処理量は金属成分で20mg/m²を標準とし、各皮膜処理のメーカー推奨値とした。クロム系またはノンクロム系の各種下地処理でも十分に実用的な密着強度を有しているが、Super-Ecoat[®]は更に高い密着強度が得られている。

以上に例示した基礎的知見をベースに各種用途への適用を進めてきた。その結果、以下に示すアルミニウムボトル缶キャップでは良好な性能が確立され、実用化が大きく進展している。

3. アルミニウムボトル缶キャップ

ユニバーサル製缶(株)では、飲料用アルミニウムボトル缶²⁾ (以下ボトル缶) 用のキャップとして2007年にSuperEcoat[®]を施したキャップを販売した。その後、100℃を超える高温殺菌が可能な加熱殺菌装置であるレトルト³⁾ に適用可能である後述のキャップ (以下開発キャップ) を開発し、多くの消費者に手にして頂いている。近年では、ブラックコーヒー、お茶を中心にボトル缶、開発キャップが使用され、特に「ブラックコーヒーはボトル缶」というイメージが定着しつつある。

3.1 キャップに求められる性能

飲料用アルミニウム缶に求められる重要な特性として、内容液の品質を劣化させない長期保存性や内容液が漏れない密封性などがあり、これらの特性に繰返し開閉栓機能を加えたボトル缶は、キャップとの組合せにより成立している。

図11 キャップに求められる性能

図12 塗装印刷板の構成と工程

キャップに求められる性能は以下の5点である（図11）。

- (1) 人体を危険にさらさない安全性
- (2) 多くの人が容易に開けることが可能な開栓性
- (3) 製品名などの情報を的確に伝える印刷適性
- (4) 物流を経て長期間保存されても損なわない密封性
- (5) 味、香りを損なわない飲料適性

これらのいずれが欠けても流通可能なキャップとして認められないものの、Super-Ecoat®によって安全性、開栓性、印刷適性を維持向上できている。また、本節では、開発キャップの際立った特性である開栓性、密封性について述べる。

3.2 開発キャップの製造工程

ここではSuper-Ecoat®を処理した5151アルミニウム合金シートへの塗装印刷以降の開発キャップ製造工程を示す。

図12に塗装印刷板の構成と工程順を示す。キャップの飲料側を内面、印刷される側を外面とする。

最初に、塗膜の密着性を付与するサイズコートアルミニウムシートの外面、内面の順に塗布する。次に外面側に所定の印刷を行った後、加工性や美観の維持向上などを目的としたトップコートを外面、内面の順に塗布する。加工、加熱、物流を経ても塗装、印刷状態を維持することが求められる。

次にキャップの成形工程を図13に基づいて説明する。

最初の機械であるシェルプレスによって所定のカップを成形する。次にナーリング機によりキャップ側壁を加工する。ここでは、後述のフックやガス抜き機能を有するナール部や、開栓後ボトル缶側にリング状に残るスカート部と天面およびねじ部からなるキャップとをつなぐブリッジおよびスリットなどを成形する。3番目の機械であるシートライナ機により、密封性能を担うライナを打抜き、キャップに挿入す

る。その後所定の検査を経て梱包する。

開発キャップの大きな特徴であるライナ成形について図14を用いて説明する。現在でも主流となっているライナの成形方法は図14に示す従来キャップのように、キャップ内に溶融後滴下されたライナペレットを押し型によって成形しつつキャップ天面に接着する方法である。この方法はライナ材が単一材であるため取扱いやすいだけでなく、効率的に材料を使用することができるという優れた特徴を持つ。

一方、開発キャップは後述する摺動層と密封層の2層からなるシートより円盤状に打抜いたライナをキャップに挿入する方法を採用している。市場に多く流通している従来キャップに比べ、性能を十分に満たすために開発した特別な方法である。

検査、梱包されたキャップは、物流を経て充填工程に至る。フィラではボトル缶に飲料を詰める。熱い飲料を詰めるときもあれば冷えた飲料を詰めるときもあるものの、容器によって内容物の味や香りを損なってはいけない（図15参照）。

次の工程であるキャップでは、ボトル缶の口部にキャップ

図13 キャップ成形工程

図14 ライナ成形工程

を被せ、ボトル缶のねじにならってキャップにねじを成形し、キャップ端部の裾部をボトル缶ねじ部の下方に位置する膨らみ部を抱込むように半径方向内方へ巻込む（裾巻き）。この成形をキャッピング、あるいは飲料用アルミニウム缶のように巻締めと呼ぶ。キャップが適正な姿勢でボトル缶口部に被さることが安定したキャッピングの第一歩である。その次の工程として開発キャップ、ボトル缶、内容液には、多くの場合、120℃前後の温度を加えるため、このような高温によっても性能を失わない耐熱性が求められる。また、高温にさらされるためボトル缶内の気体により缶内は高压となり、これにも耐える耐圧性も求められる。最後に、梱包された製品は物流を経て消費者に届く。トラックなどによる輸送中に受ける振動や、輸送効率のために積み重ねても容器が変形したり、これによって飲料が漏れたりしない耐振動性、耐積圧性が要求される。

3.3 開発キャップの特徴

図16に示すように、従来キャップのライナがキャップ天面に接着しているのに対し、開発キャップのライナはキャップに挿入されているだけでキャップ天面には接着していない。ライナはキャップ側面に設けたフックによってキャップ内に係留している。従来キャップのライナが単一素材であるのに対し、開発キャップのライナは摺動層と密封層を構成する異種材を貼合せた2層シートから打抜かれる。

表3に、キャップ材としての塗膜密着性の評価データを示す。評価する下地処理は、Super-Ecoat[®]、りん酸クロメート、りん酸ジルコニウム、脱脂のみの4種類である。評価条件は以下に示す試験A、試験Bの2条件である。

試験A：湿潤（85℃-1日）→デュボン衝撃試験（鋼球300gを20cmの高さから落下）→テープ剥離

試験B：レトルト（125℃-30分）→デュボン衝撃試験（鋼球300gを20cmの高さから落下）→テープ剥離

また、以下の基準によって評価した。

◎：剥離なし、○：わずかに剥離、×：大部分剥離

表3 キャップ材としての塗膜密着性データ

評価条件	密着性 試験A	密着性 試験B
下地処理		
Super-Ecoat [®]	◎	◎
りん酸クロメート	○	○
りん酸ジルコニウム	○	○
脱脂のみ	×	×

図15 充填工程

種類		従来レトルトキャップ モールドライナタイプ	開発レトルトキャップ 2層シートタイプ
断面図	固定
	構成	キャップに接着 単一素材を型押し	フックで係留 (非接着) 異種材のシート2枚を 貼り合わせ

図16 従来キャップとの相違

図17 キャッピング後の開発キャップとボトル缶の断面

脱脂のみの場合は大部分の塗膜が剥離した。また、現在広く使われているりん酸クロメートや、りん酸ジルコニウムはわずかに剥離しているものの使用上問題はない。一方、Super-Ecoat®は塗膜の剥離がなく、非常に良好な結果を示した。

3.4 開発キャップの仕組み

キャップをボトル缶にキャッピングしたときの断面写真を図17に示す。従来キャップと異なり、ライナはキャップ天面に接着しない。また、ライナの摺動層はキャップ天面側に、密封層が飲料側に位置する。硬い樹脂であるポリプロピレンを主成分とする摺動層は、ライナがキャップ内面側天面と滑りやすくするための機能を有する。軟かいエラストマからなる密封層はボトル缶口部と密着し、名前通り密封機能の役割を果たす。前述の通り、ライナはキャップ側面のフックで支えており、脱落を防止する。

図18 開発キャップの開栓機構

表4 開発キャップの開栓性評価

n=10 平均値

	1stトルク (N・cm)	
	5°C	60°C
開発キャップ	79	94
従来キャップ	124	172
備考	キャップのまわり始めトルク 開けやすさの代表的指標 200N・cmを超えるとNG	

ボトル缶とキャップのねじ部は部分的に接しており、これらの箇所の摺動が抵抗となるため、接触する両者の塗膜性能の維持は大変重要である。レトルト殺菌という高温にさらされ、かつ缶詰容器の一つであるボトル缶の機能を果たすべく、長期保存されても両者の塗膜性能は維持され、良好な開栓性を保っている。堅牢な塗膜性能の維持はSuper-Ecoat®が一翼を担っている。

次に、図18を用いて開発キャップの開栓機構について述べる。図18(a)に示すように、開栓初期において、ライナはキャップ天面と摺動する。このとき、ライナの密封層はボトル缶口部に強く密着しており、密封性を保持している。開栓が進んだ図18(b)では、キャップ天面とライナの間に隙間が生じ、ボトル缶内圧により、密着していたライナ密封層とボトル缶口部の一部が剥がされ、容器内の気体が外気に放出される。また、スカートに繋がるブリッジは徐々に破断し始める。開栓終期となる図18(c)において、ライナはフックによってボトル缶口部から完全に剥がされ、キャップとともにボトル缶から分離され、開栓は終了する。

次に開発キャップの大きな特徴の一つである開けやすさを、図17で説明する。開栓初期に開けにくさを感じさせるのは摺動抵抗であり、図17①ボトル缶の口部とライナの摺動抵抗、図17②ねじ部の摺動抵抗、図17③裾巻き部の摺動抵抗の3つである。ボトル缶口部とライナが摺動する従来キャップと異なり、開発キャップの両箇所は密着し、キャップ内面側天面とライナが極めて低い抵抗で摺動するため、図17①に相当する抵抗はゼロとみなせる。また、Super-Ecoat®の貢献もあり、キャップ内面の塗膜性能が所定レベルを維持できているため、図17②、図17③の摺動抵抗もばらつきが小さい。これらの効果は上述の開栓機構だからこそ実現できしており、表4に示す通り、飲用する温度域のいずれにおいて

図19 落下衝撃試験前後のシール部X線透過試験による断面

も、開発キャップの開栓トルクは低く、開けやすい。

開発キャップの2つ目の特徴である密封性について、図19を用いて説明する。ここでは、外部からの衝撃的な変形を受けた場合の密封性評価結果を用いて、開発キャップが高い性能を示す理由を述べる。評価方法として、飲み口を下に向けた容器を所定の高さより10度の傾斜がついた平らな鋼板上に垂直落下させる落下衝撃試験によって評価する。図19(a)は落下前のX線透過試験による断面写真であり、キャップ天面とボトル缶の口部の間は、ライナ材が塞いでいることがわかる。落下後の断面写真である図19(b)では、10度の鋼板によってキャップの角部が平坦に潰され、ボトル缶の口部は半径方向外方へ倒れ込むように曲げられていることがわかる。また、変形したキャップ天面角部とボトル缶口部の間にあるライナは、ボトル缶口部に密着し、ライナ天面側は隙間が空いている。このように開発キャップのライナは変形したキャップではなく、ボトル缶口部の変形に追従する。一方、ライナがキャップ天面と接着している従来キャップでは、変形したキャップにライナは追従せざるを得ず、必然的にボトル缶口部からライナは離れなければならない。そのため、内

表5 開発キャップの密封性評価

	落下高さ (cm)		
	20	30	40
開発キャップ	0/10	0/10	0/10
従来キャップ	1/10	4/10	5/10
備 考	もれ発生個数／試験個数 合格基準：高さ30cm以下でもれなし		

容物は容器から漏れやすくなる。さらに開発キャップに用いているライナは密封性を重視した柔軟性の高い樹脂を選択したことも密封性が高い理由の一つである。

落下衝撃試験によって得られた開発キャップの性能を示した表5からわかるように、開発キャップが高い性能を示していることがわかる。

4. 今後の展開

ノンクロム下地処理として開発したSuper-Ecoat[®]を適用したキャップは、その優れた性能からますますの拡大が期待されている。また、Super-Ecoat[®]はノンクロム化の要求を受けたクロメート処理の代替、さらに、高機能性を活かした電子・電気機器部品、太陽光パネル基板、LED関連基盤等への幅広い用途展開を進めており、今後の用途拡大が期待される。

参 考 文 献

- 1) 大富浩一，山口恵太郎：第110回春期大会講演概要，軽金属学会，(2006)，255-256.
- 2) 伊藤隆一：PACKPIA, 47-6 (2003)，16-19.
- 3) 日本缶詰協会：缶・びん詰・レトルト食品・飲料製造講義 総論編，(2002)，638.