缶用塗料の塗膜密着性

小 島 瞬 治*, 上 野 博*

Adhesion of Can Coating

Shunji KOJIMA* and Hiroshi UENO*

1. は じ め に

一般に金属缶と呼ばれるものはビール、炭酸飲料、ジュース、コーヒー飲料等の飲料缶、魚肉、畜肉、調理食品等の一般食缶、塗料缶やエアゾール缶等の非食品用缶、ドラム缶や5ガロン缶等の大型缶など多岐にわたり、缶のサイズや必要特性により種々の缶が使い分けられている。しかし、数量的には飲料缶と一般食缶でその大部分を占めており、衛生性、高速生産性等の高度な技術が要求されているという点を考えあわせると、缶用塗料の塗膜密着性に関する技術はすべてこの種の缶に集約されていると言えるだろう。

約170年前に金属缶が実用化されて以来金属缶の主流ははんだ缶であったが、過去15年位の間に接着缶、絞りしごき缶(Drawn & Wall Ironed Cans, DWI缶)、深絞り缶(Drawn & Re-Drawn Cans, DRD缶)、溶接缶等が相次いで実用化され、市場には多種多様の缶が見受けられるようになっている。初期のはんだ缶はスズを厚めっきしたブリキを用いて缶内面無塗装で使用されていたが、現在では、スズ価格の高騰の結果、缶用素材としてはTFSが指向され、ブリキが使用される場合でも薄電気めっき材が大部分となっており、内面無塗装のはんだ缶はごく限られた用途が残っているのみである。このような製缶方法や缶用素材の変化にともなって缶用塗料に要求される性能も高度なものとなってきた。缶用塗料は、缶の種類や充てんされる内容品によっても異なるが、製缶工程での加工、加熱殺菌処理、充てん後の保存等の苛酷な条件に耐えて最終的に消費者が内容品を使用し終わるまで素材に密着してこれを保護しなければならない。従って、缶用塗料の塗膜密着性を議論する場合には製缶方法や充てんされる内容品の腐食性、加熱殺菌処理条件等についての知識が必要となろう。幸いにも、これらの点に関しては多くの解説^{1)~3)}があるので参照していただ

きたい。

接着缶は安価なTFSが使用しうることからはんだ缶に代わる金属缶開発の先陣を切り、今では飲料缶や一般食缶等の分野で確固たる地位を獲得している。これは金属素材や塗料、接着剤等の原材料と製缶技術の開発に負うところが大きく、特にTFSとプライマー塗料の開発、改良の結果^{4)~7)}とも言えるだろう。また、この塗料は缶の形態を保持させるための構造用接着剤の一部となっているので高度な塗膜密着性が要求され、塗膜密着性に優れた缶用塗料の研究開発はほとんどこの種の塗料に関するものである⁸⁾ことからその重要性が理解されよう。

本稿では、最初に金属缶の製造プロセスと内容品について簡単に触れてから、プライマー塗料の塗膜密着性に関する知見をまとめ、現況と問題点を整理する。

2. 金属缶の製造プロセス、内容品と塗膜密着性

2.1 金属缶の製造プロセスと塗膜密着性

飲料や一般食品用として使用されている金属缶は2ピース缶と3ピース缶に大別される。2ピース缶にはDWI缶やDRD缶、打ち抜き缶等が含まれ、平板を絞り加工やしごき加工によって成形するものである。DWI缶では成形後に塗装、印刷されて製品となるが、DRD缶や打ち抜き缶は塗装、印刷された平板が絞り加工される。一方、3ピース缶にははんだ缶、接着缶、溶接缶等が含まれ、いずれも塗装、印刷された平板が円筒状となるように端部を接合して製造される。図1に代表的な接着缶であるトーヨーシーム缶[®]の製造工程の流れを示す。ビード加工やネックイン加工は施されない場合もあり、この点に関しては他の3ピース缶や2ピース缶でも同様である。

さて、このように一口に金属缶といってもその製法や後加工等によって要求される塗膜密着性のレベルは全く異なる。一般的には、缶用塗料として実用に供されている塗料は密着性が非常に良好であり、加工後においてさえも密着力を測定することが困難であることが多い。従って、セロテープはく離などの通常のはく離試験では塗

* 東洋製缶グループ総合研究所(〒240 横浜市保土ヶ谷区岡沢町22-4)
Corporate Research & Development, Toyo Seikan Group
(22-4 Okazawa, Hodogaya, Yokohama 240)

図1 トーヨーシーム缶[®]の製造工程

膜が金属材料との界面ではなく離することは稀であり、密着力やその加工による低下は定量的に把握できない場合がほとんどである。実用的な評価としては、缶詰を一定期間保存した後に開缶し、塗膜ははく離していたり、缶内面の金属材料が腐食していたりするようなことがなければ、塗膜は十分に機能したと判断することが多い。しかし、後述する接着缶用プライマー塗料やイージーオープン蓋用の塗料のように、長期間水分を含む内容品と接触した状態で保存された後でも十分な密着性を維持しなければならない塗料もある。

DWI 缶では絞り、しごき加工後に塗装、印刷されるのであるから、焼付けオープン中をかき高な成形品を通すことになり、オープンの効率が低下する。このため、DWI 缶に使用される塗料では短時間硬化性が特に重視され、塗膜密着性は後加工や内容品を充てん後の熱処理、保存に耐えればよいとされている。DWI 缶には一般にエポキシ系塗料やビニル系塗料が使用されている³⁾。また、DRD 缶や打ち抜き缶では平板で塗装、印刷された後に成形され、更に後加工を受けるわけであるから、耐加工性や加工後の塗膜密着性が重視され、エポキシ系塗料やビニルオルガノゾル系塗料が使われている³⁾。

一方、3-ピース缶には種々の塗料が使い分けられている。缶内面側に限っても、はんだ缶や溶接缶でははんだ付けや溶接のために接合部近傍は金属面が露出している必要があり、平板での塗装は接合部近傍を除外して行う。そして接合部は接合後に補修塗料により補正される。これらの塗料に要求される塗膜密着性のレベルは本質的には2-ピース缶のそれと差がない。これらの塗料はDRD 缶用塗料のように高度な耐加工性は必要でないが、補修塗料では短時間硬化性が必要であり、特に溶接缶の補修塗料では接合部に鉄露出部が存在するので高度な耐食性も要求される。このような用途には、エポキシ系塗料、ビニル系塗料、アルキド系塗料、ポリエステル系塗料、フェノール系塗料、オレオレジナス系塗料、アクリル系塗料等が充てんされる内容品により使い分けられている³⁾。

接着缶に使用されている塗料も、接着部近傍を除くと、はんだ缶や溶接缶に使用されているものと差がない。しかし、前にも述べたように、接着缶の接合部に使用されているプライマー塗料は缶の形態を保持するための構造

図2 トーヨーシーム缶[®]の接着部断面⁴⁾

用接着剤の一翼を担っているのであるから非常に高度な塗膜密着性が必要となる。このことは図2に示した接着缶の接合部の断面を見ると理解できるだろう。更に、ビールや炭酸飲料が充てんされて缶内が長期間陽圧に保たれる場合や、コーヒー飲料や一般食品が充てんされる場合に加熱殺菌時に缶内が高温高圧になった時にもこれに耐えうるだけの塗膜密着性が必要である。また、接合部は長期にわたって缶詰内容品と接触した状態で保持されるので、このような条件下での塗膜密着性の低下も極力抑制しなければならない。このような目的の塗料としてはエポキシ/フェノール系の塗料が使用されている³⁾。

金属缶には、2-ピース缶では1枚のイージーオープン蓋が、また、3-ピース缶ではイージーオープン蓋と底蓋が二重巻締めされる。イージーオープン蓋は塗装後にカーリング、張出し加工、スコアリングなどの加工を受けた後にリベット加工される。底蓋ではスコアリングやリベット加工は施されない。これらの加工のうち、スコアリングとリベット加工は非常に苛酷な加工なので、イージーオープン蓋に使用される塗料には高度の耐加工性が要求される。一般的には、ビニルオルガノゾル系塗料が使用されるが、腐食性の強い内容品を充てんする場合には、蓋成形後に補修塗料をスプレー塗装することがある。同様に、二重巻締めも非常に苛酷な加工なので、缶胴、缶蓋ともに巻締部近傍に塗膜割れを生ずる場合があり、充てんされる内容品によっては、片側の蓋を巻締めた後にスプレーで補修することがある。これらの塗膜は、開缶時に金属素材と密着しており、金属素材と共に引き裂かれなければならない。もし、塗膜の密着力が塗膜の凝集力を下回ると、一部で塗膜はく離を生じ、開口部の外観が悪くなる。このようなことを防止するには、塗膜はその凝集力を上回る程度の密着力を維持する必要がある。

2.2 缶詰内容品と塗膜密着性

缶の内面塗膜は長期間にわたって缶詰内容品と接触しているので、その塗膜密着性は水分や酸の影響を受けて劣化する。もちろん、塗膜が缶詰の貯蔵中にはく離すれば金属素材の腐食につながるのですが、このようなことはあってはならない。塗膜はく離のメカニズムについては多くの研究^{9)~13)}があり、金属表面の特性や塗膜の性質、塗装板の電気化学的性質等との関係が議論されている。一般的には塗膜はく離は界面での金属腐食の結果として起こると考えられており、塗膜密着性と塗膜のバリアー性に関係していると考えられる。本質的に塗膜密着性に優れた塗膜であってもバリアー性が不足であれば塗膜下腐食を起こしてはく離したり、もともとバリアー性の優れた塗膜でも塗膜密着性が不十分であれば金属腐食に至ることが知られている。

金属缶には種々の内容品が充てんされ、金属に対する腐食作用の強弱は内容品によって大きく異なる。しかし、内容品の金属に対する腐食作用の強弱によって密着性の異なる塗料を使い分けるということはなく、むしろ、酢酸などの有機酸を含む内容品のように金属に対する腐食作用が強い内容品を充てんする缶では、防食性を重視して塗料が選定されることが多い²⁾。金属に対する腐食作用が強い内容品を充てんする缶には、薄膜でも防食性のあるエポキシ/フェノール系塗料や厚塗りが可能なビニル・オルガノゾル系塗料が使用されることが多い^{2), 3)}。

また、内容品によって加熱殺菌処理条件などが異なっており、塗膜密着性の劣化の程度に影響を与える。ジュースなどの酸性飲料はほとんどが90℃前後の温度で充てんされ、密封後に冷却されて製品となるが、コーヒー飲料などの中性飲料は同様に充てん・密封された後に110℃~125℃で20~90分の加熱殺菌処理を受ける。魚肉、畜肉、調理食品などの食品においても充てんされた後に同様の加熱殺菌処理を受けるものが多い。このような熱処理を受けた後でも、塗膜はく離やふくれ、白化、軟化などを生じてはならない。また、コーヒー飲料などの缶詰のように、ホット・ベンダー中で温めて貯蔵されるものもあり、このような保存条件においても金属腐食や塗膜性能の劣化、内容品の変質などがあってはならない。このような用途には、エポキシ/フェノール系塗料が用いられることが多い²⁾。

これらの物理的、化学的要求条件の差異が多品種の缶用塗料を出現させている。一般的には、多くの塗料は金属腐食を防止して内容品を保護し、缶詰の開缶時に金属腐食やふくれなどの塗膜はく離がなければその役割を果たしているとみなすことができ、金属素材との密着性の強弱でその性能を議論することはできない。一方、次章で述べる接着缶用のプライマー塗料は、構造用接着剤の

一部となっているので、TFSやナイロン系接着剤との密着性とその耐久性が特に重要であり、缶用塗料としては特殊なものとして分類されよう。しかし、この種の塗料は密着性に対する要求水準が最も高い塗料であるから、缶用塗料の塗膜密着性に関する知見はここに集約されていると言っても過言ではない。

3. 接着缶用プライマー塗料の塗膜密着性

3.1 プライマー塗料の要求性能

接着缶の接合部の断面構造は図2に示したように、TFS/プライマー/ナイロン/プライマー/TFSという多層構造から成っており、その接合強度ははんだ缶より高い¹⁴⁾。このような強固な接着を超高速(製缶速度毎分600缶として接着時間約30ミリ秒)で行うために各界面は予め十分に接着させておき、製缶工程ではナイロンとナイロンの自着を用いる方法が採用されている¹⁵⁾。ナイロン11やナイロン12は熔融粘度の温度依存性が大きく、熔融固化による接着が短時間に行えるという利点がある¹⁴⁾。

さて、プライマー塗料はTFSに塗布・焼付けされてTFSと強固に密着し、更にナイロン系接着剤が熱接着されるわけであるから接着剤とも強固に密着しなければならない。このような接着構造は缶詰内容品を充てんした後長期間内容品と接触した状態で保持されるので、TFSや接着剤との密着の耐久性も必要である。一般に、無機物と有機物の接着界面は水の浸入によりその接着力を失いやすいことはよく知られており、特に水が存在する雰囲気下では熱や応力により接着劣化を起こしやすい¹⁶⁾。このような接着劣化はプライマー塗膜と金属との界面で最も起こりやすい。TFSと塗膜の界面での接着劣化を改善するための努力は塗料⁸⁾、TFS^{17)~22)}両面から精力的に行われている。

小林²³⁾はこのような多層構造体の接着破壊を破壊層によって表1のように分類した。プライマー塗料はTFSやナイロンと強固に密着するばかりではなく、それ自身十分な凝集破壊強度を有していなければならないことが

表1 4つの接着破壊と接着性の特徴²³⁾

破壊形式	破壊層	接着性の特性
凝集破壊	ナイロン	ナイロンの種類によるが、最も強い接着力が得られる。
	プライマー	プライマーの種類、硬化程度によって変わる。
界面破壊	ナイロン/プライマー	主にプライマーの種類によって変わる。
	金属/プライマー	表面処理、プライマーの種類、硬化条件によって変わる。

理解されよう。また、この塗料は接合部以外では通常の保護塗膜として機能しなければならないので、耐食性や耐内容品性も有していなければならない。

3.2 プライマー塗料の種類、原料、組成

すでに述べたように、プライマー塗料はナイロン系接着剤及び TFS と短時間で強固に接着しなければならない。ナイロンと金属表面の密着性を向上させるためのプライマーとしては、フェノール樹脂²⁴⁾、エポキシ樹脂²⁵⁾、ジイソシアネート²⁶⁾、エポキシ/イソシアネート系塗料²⁷⁾、エポキシ・エステル系塗料⁶⁾、エポキシ/フェノール系塗料⁸⁾などが提案されているが、短時間接着という目的に合致するものはごく限られている。実際には特定のエポキシ/フェノール系塗料のみが使用しうるのである^{14), 15), 28)}。

エポキシ樹脂は金属とよく接着することは古くから知られており、その分子構造と接着性に関する研究は数多い^{29), 30)}。プライマー塗料に使用されるエポキシ樹脂はビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物であるビスフェノールA型のエポキシ樹脂が一般的である。ビスフェノールA型のエポキシ樹脂はフェノールの結合基が-C(CH₃)₂-の対称型であり、非対称型のものに比較して高温での接着性が優れていると報告されている²⁹⁾。また、ビスフェノールF型のエポキシ樹脂は低粘度であって作業性に優れており、フェノールの結合基が-CH₂-の対称型であるが、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂に比較して耐熱水性、耐水性が著しく劣るといわれている³⁰⁾。

エポキシ樹脂の分子量や官能基濃度はプライマー塗料の塗膜密着性と密接に関係しており、平均分子量が大きいほど熱水中での密着力の低下が著しく、平均分子量が小さいほど(即ち、エポキシ基濃度が高いほど)経時による密着力の低下が少ない。小林ら⁷⁾はエポキシ樹脂の分子量と密着力の経時変化について図3の結果を得ている。しかし、塗膜の加工性はエポキシ樹脂の分子量が大きいほど優れているので、エポキシ樹脂の分子量は両者のバランスを考慮して選択されるのが普通である。

フェノール樹脂としては、一般に、フェノール類とホルムアルデヒドを塩基性触媒中で付加重合させて得られるレゾール型のフェノール樹脂が使用される。フェノール樹脂の構造は原料フェノールの種類、触媒の種類、ホルムアルデヒドの添加量、反応条件などによって変化し、これがプライマー塗料の接着剤や金属表面に対する密着性や加工性に大きく影響することが知られている²³⁾。ビスフェノールAやp-クレゾールから得られるレゾール型のフェノール樹脂は密着性が優れていることが知られており、これは、フェノール性OH基が規則的に配列しているのでナイロンとの間に水素結合を形成しやすく、ま

図3 経時接着低下に及ぼすエポキシ樹脂の分子量の影響⁷⁾

た、TFS表面のOH基とも強固に結合するためと言われている³¹⁾。エポキシ樹脂と同様に、ビスフェノールAを主体としたフェノール樹脂を使用すれば耐熱水性が向上すると言われている⁷⁾。その理由としては、他の一核フェノール類に比較してビスフェノールAにはフェノール核を結合する-(CH₃)₂-基が多く含まれていることが挙げられている²³⁾。

エポキシ樹脂の種類、フェノール樹脂の種類とともにプライマー塗料の塗膜密着性に影響を与えるものに両者の混合比がある。小林ら⁷⁾はエポキシ樹脂とフェノール樹脂の混合比とはく離強度の関係として表2の結果を得ている。両樹脂の混合比には好適な範囲があり、エポキシ樹脂の比率が多い方が良好な密着性を示している。特

表2 エポキシ/フェノール系プライマーの混合比とはく離強度⁷⁾

エポキシ / フェノール (混合比)	接合部のはく離強度(kg/cm)		
	125°C-60分の熱水処理		1年貯蔵後
	処理前	処理後	
98/2	7	0	0
95/5	10	8	6
90/10	17	14	11
80/20	25	23	17
70/30	26	24	18
50/50	23	18	11
30/70	15	0	0
10/90	10	0	0

金属板: TFS, 0.23mm
接着剤: ナイロン系
接着条件: 230°C, 50 ミリ秒

に、エポキシ樹脂の比率が多いものでは熱水処理や1年間の貯蔵後における密着力も高い値を保持していることは注目される。彼らは、フェノール樹脂が多くなると架橋密度が高くなり、プライマーと金属表面に歪応力が働くために熱水処理やその後の貯蔵で接着劣化が促進されると考えている。また、フェノール樹脂が10%程度になるとナイロンとの密着性が低下し始めて界面はく離の様相が現れ、更にフェノール樹脂が少なくなるとプライマーの硬化が不十分になって塗膜の凝集強度が低くなり、プライマーの凝集破壊となつてはく離強度、耐熱水性が著しく低下することを確認している。一方、フェノール樹脂の添加量が多くなると加工性が低下する傾向となるので、この点でもエポキシ樹脂の比率が多い組成が好ましい²³⁾。

3.3 プライマー塗料の密着強度、経時密着性

実用に供されているプライマー塗料のナイロン系接着剤やTFSとの密着強度は非常に高く、界面での密着力は測定されていない。図2に示した接着部を単純に引張せん断するとTFSが切断して、接着部は決して破壊しない。また、この接着部をT-ピールすれば、破壊面は各層間の界面となることはごくまれであり、ほとんどの場合は接着剤あるいはプライマー塗膜の凝集破壊となる。このように接着強度が極めて高いので界面の密着力が測定しきれないわけである。しかし、たとえ初期の密着力は測定できなくても、初期密着力はあるレベル以上あればよいものであり、材料の凝集破壊強度より強いというのであれば十分であろう。

しかし、缶が実際に使用される場合には内容品を充てんして長期間保存されるので、接着部は水と接触した状態になり、界面の密着力は水の浸入により低下することになる。接着缶が熱間充てんされるジュース類や加熱殺菌処理されるコーヒー飲料などに適用されるようになってからはこの接着劣化を抑制することが重要となり、TFS、プライマー塗料ともに盛んに研究された^{8), 17)~22)}。この接着劣化を予測するには、一定温度の熱水中に接着試験片を浸せきしておき、経時的にはく離強度の変化とはく離界面の変化を追跡する方法がある。これを熱水経時劣化試験と称している。界面の密着力が接着剤や塗膜の凝集力より強い場合にはく離界面は凝集破壊面となり、密着力が凝集力を下回ると界面はく離となる。一般的には、凝集破壊となる場合はく離強度は界面はく離となる場合より高い²³⁾。このような点で、単にはく離強度にのみとられることなく、はく離界面の変化を注意深く観察する必要がある。

さて、塗膜の密着性はT-ピールにより測定されることが多いが、T-ピール強度はどんな要因によって左右されるのだろうか？ はく離面がTFS/塗膜、あるいは、

図4 経時接着低下に及ぼすプライマーの焼付け温度の影響³²⁾

塗膜/接着剤の界面である場合は、T-ピール強度は材料の密着力そのものの指標となりうるが、TFS表面皮膜、プライマー塗料、あるいは接着剤の凝集破壊が起こった場合は破壊層の凝集力をみていることになる。しかし、幸いにも、我々が求めるものは高い密着力ではなく、高いはく離強度である。強固な接着構造を得るためには、界面での密着力、材料の凝集力ともに高くなければならない。もちろん、この接着構造が長時間水と接触した後においてもである。

プライマー塗料用の樹脂の種類やその混合比と塗膜密着性の関係についてはすでに述べた。プライマー塗料の塗膜密着性(正確にははく離強度)を左右する因子として留意すべきものに硬化状態がある。硬化が不十分であれば塗膜の凝集力が不足し、はく離強度は低いものとなる。逆に、硬化が進みすぎると硬化に伴う歪が大きくなり、塗膜/TFS間の密着力を劣化させる⁷⁾。諸藤ら³²⁾はエポキシ/フェノール系プライマー塗料の焼付け条件と経時密着性の関係として図4の結果を得ている。焼付け温度が低い場合には硬化が不十分となり、初期のはく離強度が低く、熱水中経時による接着劣化も起こりやすい。一方、表2には、フェノール樹脂の添加量が多くなった場合に硬化が進みすぎて、初期密着力、経時密着力ともに低下することが示されている⁷⁾。

4. 塗膜密着性を支配する因子

4.1 塗膜密着性に寄与する因子

缶用プライマー塗料のTFSとの密着性は、これまで述べてきたように、極めて良好であり、耐熱水性、耐水経時劣化性にも非常に優れている。この密着性を更に向上させ、接着の信頼性を高めるためには、界面の密着に寄与している因子を知ることが重要である。しかし、プ

ライマーの構造が非常に複雑であり、しかも硬化した後の界面からその情報を得ることは極めて困難である。

諸藤ら³²⁾はエポキシ/フェノール系プライマー塗料に含まれている官能基に着目し、それらのモデル物質とTFSを所定の条件で反応させ、質量分析計を用いてTFSとの結合状態を調べた。モデル物質としては、*p*-クレゾール(フェノール性OH基)、フェニルグリシジルエーテル(エポキシ基)、*n*-デカノール(アルコール性OH基)を選び、モデル物質中にTFSを浸せきして窒素雰囲気中で処理した後テトラヒドロフランで洗浄したものを試料とし、この試料を質量分析計に直接導入して昇温下でマスフラグメントグラムを求めた。図5に、一例として、*p*-クレゾール中で処理したもののマスフラグメントグラムを示す。150°Cで処理したものや200°Cで処理したものでは100°C以下の低温部と310°C付近の高温部に*p*-クレゾールのフラグメントイオンが検出されているが、低温で処理したものでは低温部にしかフラグメントイオンが検出されない。このことから彼らは2種類の異なった結合が存在すると考え、低温部に検出されるものは低温での処理によっても形成される、結合力の弱い2次結合、高温部に検出されるものは10⁻⁶ Torrの高真空中で300°Cという高温まで安定であることより強固な1次結合であると推定している。同様に、フェニルグリシジルエーテルで処理したTFSからも300°C以上でモデル物質固有のフラグメントイオンが検出されており、TFS表面と1次結合していると推定している。しかし、*n*-デカノールで処理したTFSからは高温部でフラグメントイオンは検出されず、2次結合のみであると考えられている。この結合の種類として、彼らは、TFS表面のCr-OH型の水酸基とエポキシ/フェノール系プライマー塗料のフェノール性OH基やエポキシ基との間の共有結合や配位結合のような1次結合を考えている。

図5 *p*-クレゾール中で温度を変えて処理したTFSからの*p*-クレゾールのマスフラグメントグラム³²⁾

4.2 塗膜密着性を劣化させる因子

金属素材と塗膜の界面に水が浸入することにより密着性が低下するということはすでに述べた。しかし、缶用塗料においては塗装面が水に接触した状態で使用されることは不可避である。塗膜密着性の劣化に関する報告は数少ないが、塗料一般に当てはまる密着劣化要因について考えてみよう。

密着性が低下して容易にはく離できるような状態になると界面はく離しやすくなるということは前にも述べた。このはく離界面を調べることにより密着劣化要因が類推できるはずである。高岡^{33)~35)}は米国・Ford社でのXPS(X線光電子分光法)を用いたはく離界面の分析研究^{36)~37)}について解説している。スチールやリン酸亜鉛処理スチールなどの金属素材にトル油変性エポキシエステル樹脂塗料、エポキシ/アミン塗料、有機リン酸添加エポキシ/アミン塗料、エポキシ/ウレタン樹脂塗料、エポキシ/メラミン樹脂塗料などを塗付・焼付けした試料をカソード腐食で密着劣化させ、セロテープはく離したものの金属側と塗膜側のはく離界面をXPS分析した³⁶⁾。スチールに種々の塗料を塗付・焼付けしたものを食塩水中でカソード腐食により密着劣化させたものでは、いずれもはく離界面に多量のナトリウム塩(Na_2CO_3 や Na_3PO_4 など)が検出され、さらに、塗膜の分解生成物と思われる物質の存在も確認されており、カソード腐食させた場合には塗膜の分解が密着劣化の原因であると結論している。また、加湿テストにより接着不良を起こした試料のはく離は2つのタイプに分けられ³⁷⁾、金属と水の親和性が塗膜と金属の親和性よりも大きい時は界面はく離し、接着界面にポリマーの極性基が多く配向している場合には塗膜と水の親和性が大きくなり、界面付近の塗膜が化学変化したり、膨潤したりして凝集力が低下してはく離の原因となると報告している。

密着劣化に関係する因子としては、塗料の硬化に伴って生成する塗膜の内部応力も忘れてはならないものである。塗膜の内部応力の測定法^{38)~41)}は数多く提案されている。一般のペイントや塗料⁴²⁾と同様に、缶用塗料においても硬化に伴って内部応力が形成されて、これが塗膜密着性に悪影響をおよぼしていることは疑う余地がない。内部応力は塗料の組成や硬化条件、膜厚などによって変化することが知られているので、缶用塗料を使用するうえで考慮すべきであろう。

5. おわりに

「缶用塗料の塗膜密着性」と題して、主として接着缶用のプライマー塗料の塗膜密着性について記述した。缶用塗料は工業用塗料の中では特殊であり、衛生性の面から使用しうる材料の制限が多い。しかも、使用条件が極め

て厳しいので非常に高度な性能が要求される分野である。

接着缶用のプライマー塗料としては、航空機の構造用接着剤に似た組成のエポキシ/フェノール系塗料が採用されており、125°C-30分の加熱殺菌処理された後に保存されても十分に使用に耐えるだけの性能を有している。この缶用塗料の技術が他の工業用塗料の分野にも生かされれば幸いである。

文 献

- 1) 小澤一智; 食品と容器, **19**, [4], 160(1978)
- 2) 粉川共生; 塗装技術, [10], 69(1985)
- 3) 小林誠七, 渡辺芳樹; 塗装技術, [10], 80(1985)
- 4) 松林 宏; 金属表面技術, **33**, 465(1982)
- 5) 田中 忠; 日本接着協会誌, **11**, [5], 279(1975)
- 6) 松原 隆, 藤本嘉明; 特公昭54-34408(1979)
- 7) 小林誠七, 森 達男, 上野 博; 特公昭54-34410
- 8) 例えば, 特公昭46-5998, 特公昭48-2922,
特公昭48-18929, 特公昭48-22988,
特公昭49-96099, 特公昭52-72733,
特公昭53-33980, 特公昭53-56580,
特公昭55-45584, 特公昭56-35701,
特公昭56-44113, 特公昭58-32104,
特公昭58-127773, 特公昭59-42705 など
- 9) M. L. Williams; *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1121 (1970)
- 10) J. D. Burton, W. B. Jones; *Trans. Soc. Rheology*, **15**: 1, 39(1971)
- 11) M. L. Williams; *J. Adhesion*, **4**, 307(1972)
- 12) S. J. Bennett, K. L. Devries, M. L. Williams; *Intern. J. Fracture*, **10**, 33(1974)
- 13) H. J. Jacobasch; *Angew. Makromol. Chem.*, **128**, 47 (1984)
- 14) 上野 博, 平 和雄; 日本接着協会誌, **15**, 496(1979)
- 15) 岸本 昭, 上野 博, 小林誠七, 鶴丸迪子, 大塚晋也;
高分子学会予稿集, **29**, [4], 679(1975)
- 16) 例えば, 金丸 競; 接着と接着剤 (1978, 大日本図書)
- 17) 高野 宏, 榎山義高, 渡辺豊文; 日本鉄鋼協会中四国支部講演大会講演要旨集, p.11(1979)
- 18) 渡辺秋男, 前田重義, 浅井恒敏, 朝野秀次郎; 日本鉄鋼協会第100回講演大会要旨集, p.418(1980)
- 19) 堀口 誠, 松林 宏; 金属表面技術協会第64回学術講演大会講演要旨集, p.96(1981)
- 20) 榎山義高, 渡辺豊文, 石川博司, 高野 宏, 神原繁雄; 日本鉄鋼協会第103回講演大会要旨集, p.122(1982)
- 21) 小林幹男, 東 光郎, 吉田光男, 吉田勝可, 関屋武之, 小山堅司; 日本鉄鋼協会第105回講演大会要旨集, p.103(1983)
- 22) 道井 敏, 寺坂正二, 高野 宏, 榎山義高, 渡辺豊文, 石川博司, 神原繁雄; 日本鉄鋼協会第105回講演大会要旨集, p.104(1983)
- 23) 小林誠七; 日本接着協会誌, **18**, [11], 500(1982)
- 24) クロード・アルバート; 特公昭34-1089(1969)
- 25) James H. Groves, US Pat. 2,970,077
- 26) ジェームス・エイチ・グロス; 特公昭36-15636(1971)
- 27) 鳥居芳典, 江間賢治, 飯山比呂美; 特公昭50-23413(1975)
- 28) 上野 博; 日本接着協会誌, **11**, 84(1975)
- 29) W. Erich; *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 296(1960)
- 30) 赤沢 茂; 日本接着協会誌, **13**, 296(1977)
- 31) 上野 博, 小林誠七; 特公昭47-38056(1972)
- 32) 諸藤明彦, 小林誠七; 高分子学会北海道支部研究発表会講演要旨集, p.32(1981)
- 33) 高岡 京; 塗装技術, [6], 156(1985)
- 34) 高岡 京; 塗装技術, [7], 142(1985)
- 35) 高岡 京; 塗装技術, [8], 125(1985)
- 36) 例えば, J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. Devries; *J. Coat. Tech.*, **51**, 45(1979)
- 37) J. W. Holbka, J. E. Dewries, R. A. Dickle; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **23**, 63(1984)
- 38) S. A. Shreiner, P. I. Zubov; *Dok. Akad. Nauk SSSR*, **124**, [5], 1102(1959)
- 39) 井上幸彦, 小畑陽之助; 工業化学雑誌, **61**, 1108(1958)
- 40) E. M. Corcoran; *J. Paint Tech.*, **41**, 635(1969)
- 41) D. Y. Perera, D. V. Eynde; *J. Coat. Tech.*, **53**, [677], 39(1981)
- 42) K. Sato; *Progr. Org. Coat.*, **8**, 143(1980)