

食缶用ラミネート鋼板「ユニバーサルブライト[®]」タイプ F の開発

Development of Laminated Tin free Steel (TFS), “UNIVERSAL BRITE[®]” Type F, for Food Can

山中洋一郎 YAMANAKA Yoichiro JFE スチール スチール研究所 缶・ラミネート材料研究部 主任研究員(副課長)
 岩佐 浩樹 IWASA Hiroki JFE スチール スチール研究所 缶・ラミネート材料研究部長
 渡辺 豊文 WATANABE Toyofumi JFE スチール スチール研究所 主席研究員(部長)

要旨

JFE スチールは、食品缶詰の要求特性を満たし、かつ、地球環境にやさしい食品缶詰用新ラミネート鋼板「ユニバーサルブライト[®]」タイプ F を開発し、商品化を実現した。「ユニバーサルブライト[®]」タイプ F の特長は、食品缶詰用途に要求される内容物取り出し性と高い成形性を両立したことにある。特殊な表面改質剤を PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムへ添加することにより、PET フィルムの表面自由エネルギーを低下させ、優れた内容物取り出し性を実現した。さらに、特殊な構造を有する新しいホモ PET フィルムを独自のラミネート技術と組み合わせることにより、PET の結晶化を抑制し、加工性を大幅に改善した。

Abstract:

JFE Steel has commercialized “UNIVERSAL BRITE[®]” Type F, a newly developed film laminated steel sheet for food cans. The new sheet satisfies the requirements for food cans while also being more environment-friendly. UNIVERSAL BRITE Type F has the excellent balance of formability and content release property, both of which are essential for food can use. Due to addition of original surface-modifying additives to the film, content release property has been obtained by effectively reducing the surface free energy of the polyethylene terephthalate (PET) film. In addition, formability has been improved markedly by the combination of a new unique-structured homo-PET film and a strict laminating process by inhibiting its crystallization.

1. 緒言

近年、製缶業界では、地球環境の保全、塗装作業時の労働環境改善などの観点から、有機溶剤を用いる塗装が敬遠され、水性塗料への転換、あるいは、熱可塑性樹脂のラミネートによる代替が進められている。このような背景のもと、すでに飲料缶分野では PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムをラミネートした鋼板を素材とした缶が商品化されている¹⁾。ラミネート鋼板の利点としては、従来の塗装材で必要とされた塗装・焼きつけ工程が省略できることから、(1)工程省略によるコストダウン、(2)有機溶剤などの有害物質を排除できることなどが上げられる。これに加え、現在、日本国内で使用されている PET フィルムラミネート鋼板には、加工性・耐食性・密着性などの優れた特性があるため、近年、生産量が増加傾向にある。このような状況のもと、JFE スチールは、環境に優しくかつ食品缶詰の要求特性に適合する食缶用新ラミネート鋼板「ユニバーサルブライト[®]」タイプ F の開発に成功し、商品化を達成した。本報では、開発の考え方を示すとともに、それに基づき新たに確立した技術の概要について述べる。

2. 開発の考え方

食品缶詰に要求される特性には、主に、内容物取り出し性、加工性、意匠性がある。

- (1) 内容物取り出し性とは、缶に充填された内容物を取り出す際の取り出しやすさを評価したものであり、既存の PET フィルムラミネート鋼板では達成できない特性であった。この現象を詳細に調査した結果、内容物取り出し性は、内容物と PET フィルムラミネート鋼板との剥離性に依存し、PET フィルムラミネート鋼板の表面自由エネルギーが支配因子であることを見出した。そこで、PET フィルムラミネート鋼板の表面自由エネルギーを低下させる技術を検討した。
- (2) 加工性としては、成形加工時の変形に、ラミネート鋼板が追随し、破断・割れなどを生じないことが求められる。共重合 PET フィルムラミネート鋼板を適用すれば、食品缶詰加工 (DRD 加工) が可能²⁾であるものの、フィルムの価格が高い (共重合成分が高価) などの問題点があった。これを解決するためには、安価なホモ PET フィルムラミネート鋼板の適用が望まし

いが、ホモPETフィルムは共重合PETフィルムに比べ著しく結晶化速度が速い³⁾ため、製缶時の曲げ加工・絞り加工によって発生する応力・熱で急激な結晶成長が起こり加工に追従せず適用できなかった。そこで、当社は、PETフィルムの結晶化抑制技術に着目し調査を行い、PET分子の運動性低下により結晶化挙動を抑制した、新規ホモPETフィルム⁴⁾の適用を検討することとした。PETの分子構造を制御することにより非晶分子の一部を擬似架橋構造として、その運動性を低下させていることが特徴である。

- (3) 食品缶詰の外観は、光輝性に富む色調（金色など）が求められる。このため、食缶用ラミネート鋼板は、着色剤をフィルムに添加して金色の外観を付与する必要がある。しかし、着色剤は、レトルト殺菌処理（125°C, 90 min）のような熱処理が施されると、フィルム表面に移動・析出（ブリードアウト現象）して色落ちしやすく、意匠性を劣化させる。そこで、熱による着色剤の移動現象を抑制する技術を検討した。

3. 実験方法

3.1 供試材

ラミネート原板として、低炭素アルミニウムキルド連続铸造鋼種、板厚 0.24 mm、硬度 T3CA、金属クロム量 120 mg/m²、クロム水和酸化物量 15 mg/m²（Cr量として）のTFS（ティンフリースチール）を用いた。これに、**Fig. 1**に示す各種表面改質剤を添加した、新規の二軸配向ホモPETフィルム（厚み 15 μm）を、200~280°Cに加熱したTFSの表面に熱融着ラミネートすることで、表面自由エネルギーを調整した。なお、比較材として、各種塗装材、オレフィンフィルムラミネート鋼板を用いた。

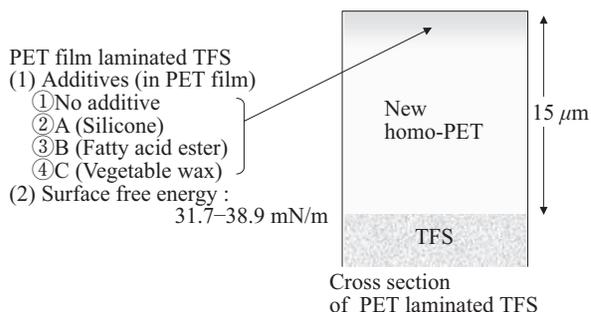


Fig. 1 Materials

3.2 内容物取り出し性の評価

絞り成形試験機を用いて、3.1節で作成したラミネート鋼板をカップ成形した。続いて、このカップ内に、模擬内容物（卵・肉などを混合させたもの）を充填・密閉した後、レトルト処理（121°C, 90 min）を行なった。その後、カップから内容物を取り出す際の取り出しやすさ、および内容物の付着程度をもって特性の良否を判定した。**Table 1**に評価基準を示す。

3.3 加工性の評価

3.1節で作成したラミネート鋼板を直径 100 mm の円板に打ち抜き、絞り比 1.88 で円筒に加工後、円筒内部に 3% NaCl 水溶液を充填し、直流電圧 6.2 V を付加した時の電流値にて加工性を評価した。

3.4 耐衝撃性の評価

3.1節で作成したラミネート鋼板に対し、1/4 インチ（0.64 cm）半球、荷重 1 kg、落下高さ 30 cm によるデュボン衝撃加工を、ラミネート面が凸になるように行った。その後、加工部のみを 3% NaCl 水溶液に浸漬し、直流電圧 6.2 V を付加した時の電流値にて耐衝撃性を評価した。

Table 1 Evaluation method for content release property

Score	3	2	1	Before taken out
Meat release property	The contents are easily taken out with hardly any content left sticking to the cup	The contents are rather difficult to taken out with part of the contents left sticking to the cup	The contents are difficult to take out with much of the contents left sticking to the cup	①Contents: Mixture of meat, egg ②Retort condition: 121°C, 90min.
Appearance after the contents were taken out				

3.5 表面自由エネルギーの測定

表面自由エネルギー既知の5種類の液体を使用し、これらの液体と供試材との接触角を測定することにより、Owen, Young らの式⁵⁾を用いて、表面自由エネルギーを導出した。なお、接触角測定は、気温 20°C、相対湿度 50±10%の雰囲気中で、5 μlの液滴を滴下する液滴法で行なった。

3.6 X線回折測定⁶⁾

ラミネート後PETフィルムの二軸配向度の指標として、X線回折測定による(100)結晶面のピーク強度をBO値として用いた。ここで、X線回折測定は、(株)リガク製RINT2400Vを使用して、管電圧40kV、管電流100mA、CuKαにて行った。本報では、ラミネート後のBO値を、ラミネート前のBO値BO₀にて規格化した値BO/BO₀を二軸配向度とした。

4. 実験結果

4.1 内容物取り出し性についての検討結果

表面自由エネルギーの内容物取り出し性に及ぼす影響を調査した結果をFig. 2に示す。内容物取り出し性は、表面自由エネルギーの低下によって、良好になるという明確な関係が認められる。

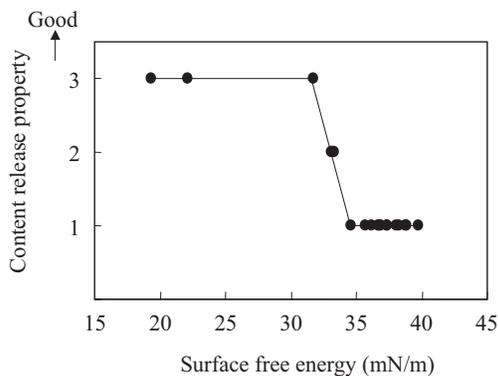


Fig. 2 Effect of surface energy on content release property

供試材の表面自由エネルギーは、PETフィルムに表面改質剤を添加することで調整した。そこで、各表面改質剤の効果について調査した。Table 2に適用した表面改質剤を示す。表面改質剤Aは、シリコンであり、非極性である。表面改質剤Bは、脂肪酸エステルであって、カルボニル部に極性を有するとともに、炭化水素鎖の非極性部を有する。表面改質剤Cは、植物性ワックスであり、Bと同じく脂肪酸エステルを主体とするものであるが、炭化水素鎖の炭素数が多く、非極性部が主体の構造になっている。

これらの表面改質剤の効果を図. 3に示す。この結果から、表面改質剤C(植物性ワックス)の添加により、最

Table 2 Variation of additives

	Chemical structure	Model
Additive A : Silicone	$\left[\text{SiR}_2 - \text{O} \right]_n$	← Non-polar
Additive B : Fatty acid ester	RCOOR' ($\text{C}_{15} < \text{R}, \text{R}' < \text{C}_{20}$)	← Non-polar part (small) ● ← Polar part
Additive C : Vegetable wax	RCOOR' ($\text{C}_{20} < \text{R}, \text{R}'$) and others	← Non-polar part (large) ● ← Polar part

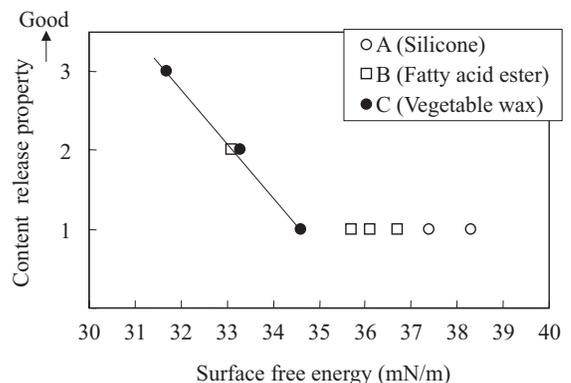


Fig. 3 Effect of additives

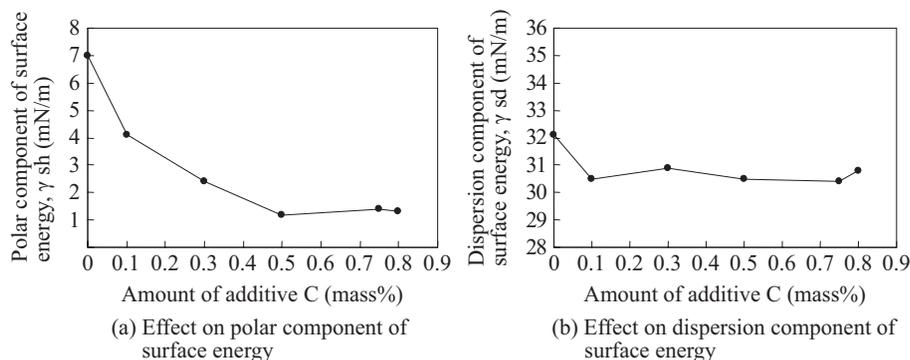


Fig. 4 Relation of amount of additive C and components of surface free energy

も効果的に表面自由エネルギーを減少させ、内容物取り出し性が良好となることが分かる。したがって、本報の検討範囲においては、表面改質剤の構造は、極性部を有し、かつ非極性部の大きなものが効果的である。

表面改質剤C（植物性ワックス）に着目し、その添加量の表面自由エネルギー成分（極性力成分と分散力成分）に及ぼす影響について調査した結果を、Fig. 4に示す。Fig. 4(a)から、極性力成分のエネルギーは、添加量の増加とともに低下することが分かる。一方、Fig. 4(b)から、分散力成分のエネルギーは、添加量が増加しても、ほとんど変化が認められない。したがって、表面改質剤C（植物性ワックス）は、表面自由エネルギーの極性力成分を低下させる効果があることが判明した。

4.2 加工性・耐衝撃性についての検討結果

PETフィルムラミネート鋼板の二軸配向度と、加工性・耐衝撃性の関係を調査した結果をFig. 5, 6に示す。開発品である新規ホモPETフィルムをラミネートした鋼板の加工性、耐衝撃性は、既存のホモPETフィルムをラミネート鋼板に比べ、優れていることが分かる。また、新規ホモPETフィルムラミネート鋼板の加工性は、二軸配向度の低下により向上するが、耐衝撃性は、二軸配向度の低下によって電流値が増加し特性が劣化する。このように、加工性と耐衝撃性は、相反する傾向を示すが、二軸配向度を

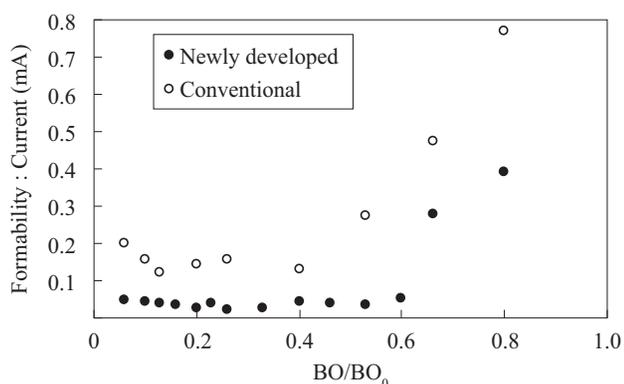


Fig. 5 Effect of BO value on formability

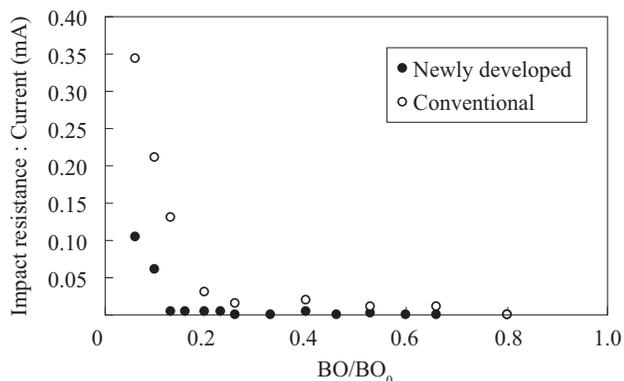


Fig. 6 Effect of BO value on impact resistance

0.1~0.6の範囲内に制御すれば、両特性に優れた新規ホモPETフィルムラミネート鋼板が得られることが分かる。

4.3 意匠性についての検討

着色剤として、安全性や着色力の観点から有機系顔料を選択し、PETフィルムに添加した。顔料の分子構造などを調整することによって、PETフィルム内での移動性を抑制した。さらに、保護フィルム層の形成とPETフィルムの結晶構造制御によって、顔料の析出現象を完全に抑止した。

4.4 開発品について

当社が開発した食缶用新ラミネート鋼板を、Fig. 7(a), (b)に示す。缶内面側に相当する面には、複層構造のPETフィルムを適用し、上層に特定の表面改質剤を添加し、かつフィルムの二軸配向度を調整することで、優れた内容物取り出し性と加工性・耐衝撃性を実現している。

缶外面側に相当する面にも、複層構造のPETフィルムを適用し、下層に特定の着色剤を添加することで、安定かつ優れた意匠性を実現している。

当該開発品を実機製造し、製缶メーカーの実ラインで連続製缶テストを行った結果を、Photo 1に示す。缶型は、

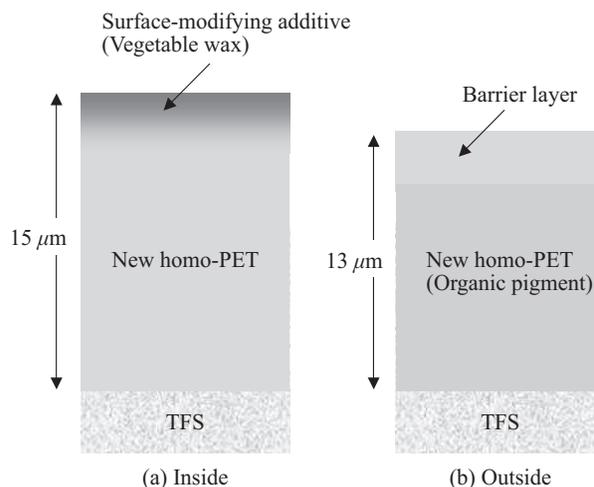


Fig. 7 Cross-section of the new laminated TFS for food cans

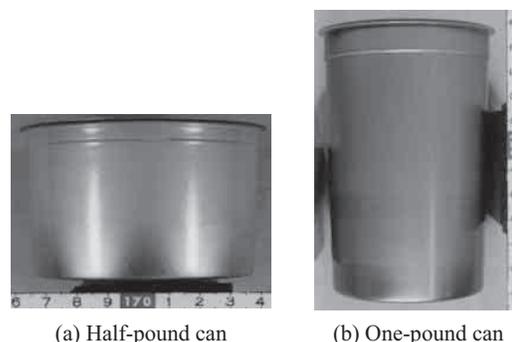


Photo 1 Cans made from the new film laminated TFS

1ポンド缶・1/2ポンド缶の2種類である。破洞・割れ・しわの発生がなく、良好な製缶性を有することを確認した。なお、内容物充填後の経時テストにおいても、良好な性能を維持することを確認している。

本開発品は、2001年に工業化され、北米の大手製缶メーカーを中心に大量受注を獲得した。今後も大幅な受注量拡大が見込まれ、世界規模で順調に採用実績を重ねている。

5. 結言

優れた環境適合性に加え、内容物取り出し性、加工性、意匠性をはじめとする食缶缶詰の要求特性に適合した食缶用新ラミネート鋼板「ユニバーサルブライト[®]」タイプFを開発した。本開発の検討結果を要約すると、以下のとおりである。

- (1) 内容物取り出し性は、内容物と接する材料の表面自由エネルギーの影響を受ける。PETフィルムへ適正な表面改質剤（植物性ワックス）を添加する技術により、効果的に表面自由エネルギーを低下させることができ、優れた内容物取り出し性の付与を実現した。
- (2) 特殊な非晶分子構造を有する新規ホモPETフィルムの適用と、フィルムの二軸配向度を適正な範囲に制御するラミネート技術によって、加工性・耐衝撃性の改

善を実現した。

- (3) 着色剤のPETラミネート鋼板表面への析出を完全に抑止し、安定かつ優れた意匠性を実現した。

参考文献

- 1) たとえば、田中厚夫. 鉄と鋼. vol. 71, 1985, S1252.
- 2) 田中厚夫, 岡村高明. 材料とプロセス. vol. 6, 1993, p. 536.
- 3) 湯木和男. 飽和ポリエステル樹脂ハンドブック. 日刊新聞工業社, 1989, p. 217.
- 4) 日本鋼管. 岩佐浩樹, 山中洋一郎. ラミネート金属板の製造方法. 特開 2000-158585. 2000-06-13.
- 5) 筏義人. 日本接着協会誌. vol. 10, 1979, p. 9.
- 6) 森田俊一, 岩下寛之, 田中厚夫. 表面技術. vol. 52, 2001, p. 298.



山中洋一郎



岩佐 浩樹



渡辺 豊文