

塗装工程省略可能なポリプロピレンラミネート鋼板

Polypropylene Laminated Steel Sheet Usable without Painting

吉原良一⁽¹⁾
Ryoichi YOSHIHARA
三好宏二⁽⁴⁾
Kouji MIYOSHI

和氣亮介⁽²⁾
Ryousuke WAKE
奈須野孝洋⁽³⁾
Takahiro NASUNO

溝口良平⁽³⁾
Ryouhei MIZOGUCHI

抄 録

塗装作業の環境問題から有機溶剤を用いる塗装が敬遠され、製缶業界では熱可塑性樹脂のラミネート化が進められており、これに対応したポリプロピレン(PP)の樹脂を直接鋼板上に溶融押し出すTダイラミネート法によるPPラミネート鋼板を開発した。PP樹脂の結晶化を冷却条件の適正化によって抑制した結果、加工性と耐食性に優れた皮膜が得られ、18リットル缶用材料として商品化されている。

Abstract

Painting with organic solvents is shunned due to its environmental problems, and the lamination of steel with thermoplastic resins is being pursued in the canmaking industry. To meet this demand, Nippon Steel developed polypropylene-laminated steel sheet by the T-die lamination process that melt-extrudes polypropylene directly on steel sheet. Since the crystallization of polypropylene is controlled by optimizing the cooling conditions, a film with excellent formability and corrosion resistance is obtained. The polypropylene-laminated steel sheet is now commercially used for 18-liter cans. Their economy is expected to expand the application of T-die laminated steel sheets to include polyethylene and polyethylene terephthalate as laminating resins.

1. はじめに

近年、地球環境の保全、塗装作業時の労働環境問題等から有機溶剤を用いる塗装が敬遠され、製缶業界では水溶性樹脂塗料への転換、あるいは熱可塑性樹脂のラミネート化が進められている。このような背景の下、鋼板にポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)あるいはポリエチレンテレフタレート(PET)等の樹脂フィルムを積層して、製缶後の塗装工程を省略する試みがなされ商品化されつつある¹⁾。

ラミネート鋼板の製造方法としては、予め成形されたフィルムを鋼板と熱接着する、いわゆる熱ラミネート法と溶融した樹脂をフィルム成形と同時に鋼板と接着する、いわゆるTダイラミネート法があり、現在、市販されているラミネート缶では主に熱ラミネート法が適用されている。Tダイラミネート法は紙パック分野でのラミネートに適用されており²⁾、金属板へのTダイラミネートの例は、亜鉛めっき鋼板上にPE樹脂を被覆したプレコート鋼板が製造されている³⁾。また、鋼管外面にPEやPP樹脂を被覆する方法としても適用されている⁴⁾。

溶融樹脂押し出しラミネート法は樹脂フィルムラミネート法に比べ

て、原料の樹脂ペレットを溶融して直ちに鋼板上に被覆することが可能であるため、樹脂フィルムの製造工程を省略し、製造工程の合理化が可能であり、経済的なラミネート方法として今後の適用拡大が期待されている。

2. Tダイラミネート法によるPPラミネート鋼板の開発^{5,6)}

高耐食性が要求される工業製品の容器として、18リットル缶の中に樹脂の袋を内装したいわゆるアトロン缶が使用されているが、この代替材料として適用可能なPPラミネート鋼板をTダイラミネート法により製造することを開発のターゲットとした。

図1に開発したラミネート鋼板の構成図を示す。18リットル缶に製缶した際に、缶の内面となる鋼板側には接着層である変性PP層を介してPP層が積層された構成となっている。缶の外面側には水性塗料をプレコートしたものを標準仕様としている。

図2にTダイ溶融樹脂押し出し法によるPPラミネート鋼板の製造ラインの概略を示す。また、用いた二層Tダイ樹脂押し出し装置の概要図を図3に示す。この製造工程は、ECCS(薄クロムめっき鋼板)や

*⁽¹⁾ 広畑技術研究部 主任研究員 工博
姫路市広畑区富士町1 ☎671-1123 ☎(0792)36-1048

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 表面処理研究部 部長 工博

*⁽³⁾ 広畑製鉄所 設備部 マネジャー

*⁽⁴⁾ 広畑製鉄所 表面処理鋼板工場 係長

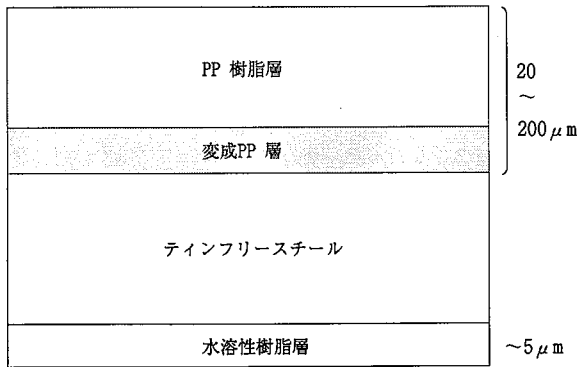


図1 PPラミネート鋼板の構成図

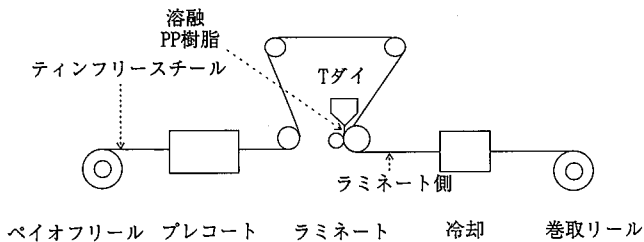


図2 PPラミネート鋼板の製造ライン概要

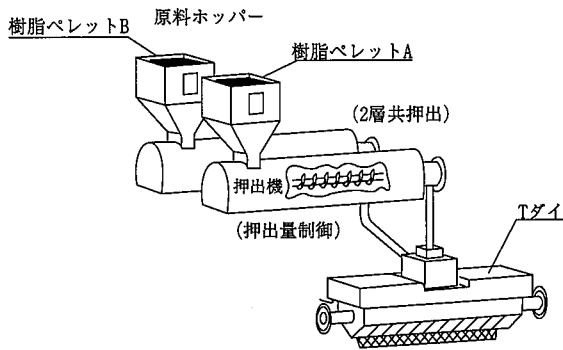


図3 Tダイ熔融樹脂押し出し装置概略

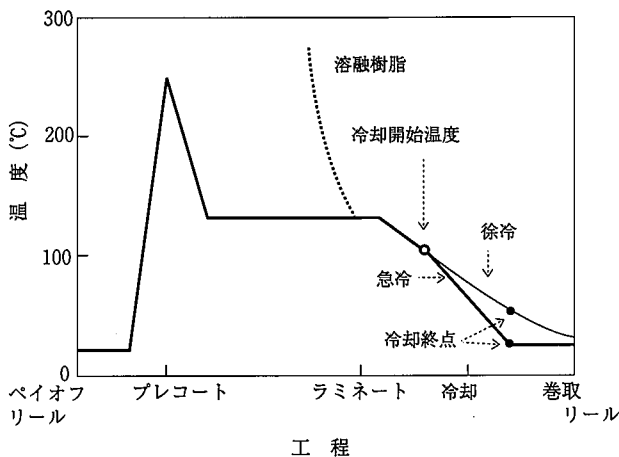


図4 PPラミネート鋼板のヒートサイクル

ぶりに代表される缶用表面処理鋼板の片面側をまず水溶性樹脂で塗装し、更なる予熱を利用して、もう片側に二層Tダイ樹脂熔融押し出し装置より共押し出されたPPと変性PPの二層熔融フィルムを直接ラミネートし、その後の冷却工程で樹脂の結晶化度を制御す

る非常に簡単なプロセスである。このようにTダイ押し出し装置は容易に多層の樹脂をラミネートすることができるため、特性の異なる樹脂を適時組み合わせることによって広範囲な要求性能を満足するラミネート鋼板の製造が可能である。参考に、PPラミネート鋼板製造における鋼板のヒートパターンを図4に示す。

3. Tダイ法によるPPラミネート鋼板の品質特性について

3.1 PP樹脂皮膜の結晶化

Tダイラミネート後の冷却工程において、冷却速度約2°C/s(大気放冷)で冷却した場合と、ラミネート直後に約100°C/s(水スプレー冷却)で冷却した場合のPPラミネート鋼板のX線回折チャートを図5に示す。徐冷されたラミネート鋼板では10°~30°の間にピークが観察され、急冷されたものに比べて(100)面と(040)面の回折強度が高くなっており、結晶化の進んでいることが分かる。このときの結晶化度は急冷材で約28%、徐冷材で約60%であった。

冷却速度と樹脂結晶化度の関係を図6に示す。前述のとおり100°C/s程度の冷却速度であれば樹脂結晶化を抑制でき、2°C/s程度では樹脂結晶化が生じるため、その中間の冷却速度で冷却した場合の効果について確認した。その結果、20°C/sを越える冷却速度から結

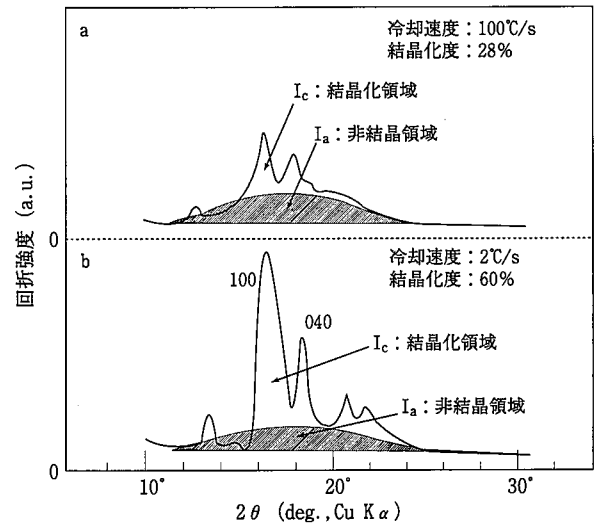


図5 PPラミネート被膜の樹脂結晶化度の冷却速度による比較

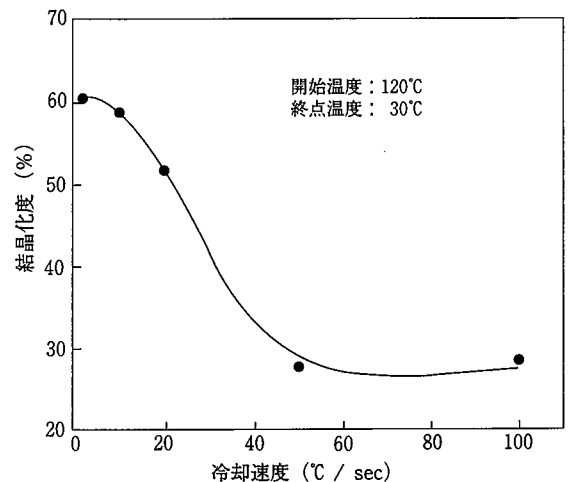


図6 PP被膜の結晶化度と冷却速度との関係

晶化度が低下し、40~50℃/sでは100℃/sの冷却速度とほぼ同じ結晶化度になることが分かった。

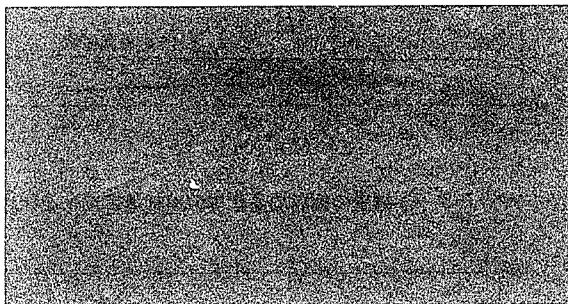
また、冷却開始温度と冷却終了温度についても検討した結果、樹脂結晶化度を30%程度に抑制するためには、樹脂温度及び板温が少なくとも110℃に低下する前に急冷を開始することが、また、冷却終了温度については樹脂温度および板温が30℃に達するまで急冷を行う必要があることが分かった。

3.2 加工性と密着性

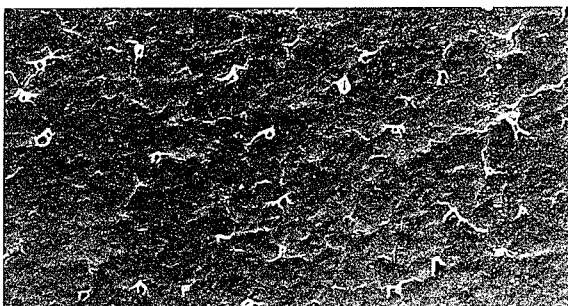
徐冷材と急冷材との加工性の差について、衝撃加工(デュボン衝撃加工)および絞り加工(エリクセン押し出し加工)により検討した。その結果、徐冷材では衝撃加工により凸部に樹脂層の白色化現象が観察されたが、急冷材では樹脂層の白色化は認められなかった。これら凸部表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果を写真1に示す。徐冷材で見られた白色化は、樹脂内に生じたマイクロクラックの部分で光が散乱するため生じる現象と考えられ、実際に、徐冷材の凸部加工部で表面にマイクロクラックが観察された。しかし、急冷材ではマイクロクラックが観察されなかった。またエリクセン加工において、凸部の樹脂層の白色化はデュボン衝撃部ほど顕著ではなかったが、SEM観察ではデュボン衝撃部と同様に徐冷材でマイクロクラックが認められた。

このように、急冷したPPラミネート鋼板は、プレス等の加工を行ってもマイクロクラックが発生せず良好な加工性が得られるのに対し、結晶化度の高いPPラミネート鋼板は、加工によるマイクロクラックの発生や外観不良等の問題のあることが明らかとなった。

また、ラミネート皮膜の密着性を加工前後で比較した結果、加工の有無に関わらず、ラミネート皮膜の引き剥がし強度は急冷材で190~200g/mm、徐冷材で250~280g/mmと一定であり、加工による密着性の低下は確認されなかったが、むしろ、徐冷材の方が高温に保持されている時間が長くなるため、密着性はやや向上する結果となっている。



(a) 急冷材 (100℃/s)



(b) 徐冷材 (2℃/s) 100 μm

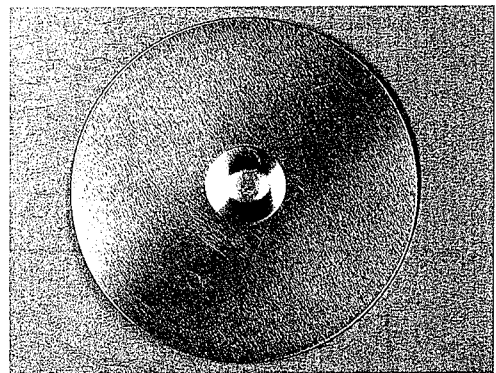
写真1 加工部のPPラミネート被膜外観SEM写真比較

3.3 耐食性

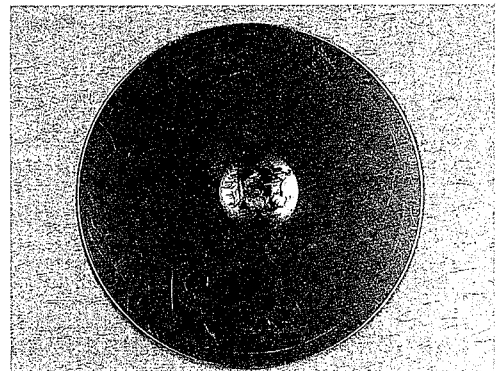
前述したように、徐冷材と急冷材とでは加工性に差があり、徐冷材では加工部にマイクロクラックを生じることが明らかとなった。そこで、この差が耐食性に与える影響について検討するため界面活性剤による浸漬テストを行った。その結果を写真2に示す。耐食性経時後の急冷材のラミネート樹脂面には何の変化も見られなかったが、徐冷材ではデュボン衝撃加工部に錆が観察され、鋼板に腐食が生じていることが分かった。これは、徐冷材では加工部にマイクロクラックが生じ、また加工によるストレスが加えられているため、界面活性剤の浸透とストレスによってマイクロクラックが徐々に拡大して行き、鋼板を腐食させたものと考えられる。

一般に、18リットル缶等の内容物には界面活性剤を添加している場合が多く、ポリエチレンを用いたプラスチック容器等では界面活性剤による耐ストレスクラック性が問題となる場合がある⁷⁾。徐冷材は樹脂が結晶化しているため、耐ストレスクラック性も低下し、前述のような鋼板腐食を加速したものと考えられる。

このように結晶化度の高い徐冷材では、急冷材に比較し、加工後の外観および耐食性に劣ることが明らかであり、加工性、耐食性に優れたPPラミネート鋼板を得るためには、ラミネート後の樹脂急冷が必要である。急冷した場合と徐冷した場合において、デュボン衝撃後の耐食性に差が生じるのは前述の通りであるが、皮膜健全性に対する電気化学的評価手段としてデュボン衝撃部のインピーダンス測定を試みた。その結果を図7に示す。実線で示す耐食性経時前の急冷材と徐冷材とのインピーダンス値には差が見られ、徐冷材の方のインピーダンス値が急冷材に比べやや小さくなっていることが分かる。また破線で示すように、徐冷材で耐食性を評価した後の樹



(a) 急冷材 (100℃/s)



(b) 徐冷材 (2℃/s) 10mm

写真2 界面活性剤浸漬テスト

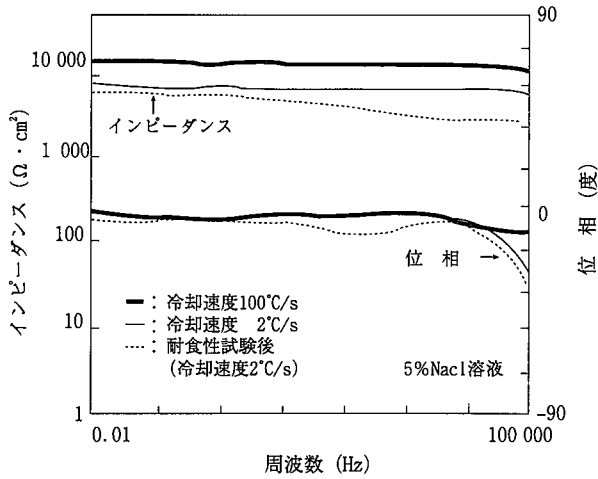


図7 PPラミネート鋼板の交流インピーダンス測定結果

脂皮膜のインピーダンス値はさらに低下することが分かる。

3.4 PPラミネート鋼板の製品特性

PPラミネート鋼板としての製品々質を確保する上で、樹脂の結晶化を抑制することが、缶成形時のプレス加工によるマイクロクラック発生を原因とする耐食性の低下を防止するために重要な点であることが分かった。このようにTダイ法により製造されたPPラミネート鋼板の製品特性を表1、表2にまとめて示す。

4. おわりに

PPラミネート鋼板において、樹脂の結晶化度が加工性と耐食性に大きく影響を及ぼすことが判明し、樹脂の結晶化を抑制することによって加工性と耐食性に優れたPPラミネート鋼板が製造可能となることが明らかとなった。Tダイラミネート法は鋼板上に直接溶融樹脂をラミネートするプロセスであるため、冷却条件を広範囲に制御することが可能であり、その結果、特性の優れた結晶化度の低いPPラミネート皮膜を安定して製造可能であることが分かった。

表2 PPラミネート鋼板の品質特性(その2)

試験項目	試験方法	試験結果	
耐錆性	5%食塩水噴霧 (エリクセン加工5mm 1か月)	錆発生なし	
耐食性 50mmφ ×30mm 高さの カップ絞 り加工 後、内溶 物を充填	①5%酢酸 (40℃×1か月)	①変化なし	
	②10%塩酸(40℃×1か月)	②変化なし	
	③10%硫酸(40℃×1か月)	③変化なし	
	④10%苛性ソーダ (40℃×1か月)	④変化なし	
	⑤界面活性剤(40℃×1か月)	⑤変化なし	
	⑥塩素系漂白剤(40℃×1か月)	⑥ほぼ変化なし	
	塗料	①水性塗料(アクリル系) (40℃×1か月)	①変化なし
		②水性塗料(酢酸ビニル系) (40℃×1か月)	②変化なし
溶剤	①エチルアルコール (25℃×1か月)	①変化なし	
	②メチルエチルケトン(25℃×1か月)	②変化なし	
	③トリクレン(25℃×1か月)	③変化なし	
	④ベンゼン(25℃×1か月)	④変化なし	
	⑤トルエン(25℃×1か月)	⑤変化なし	
	⑥アセトン(25℃×1か月)	⑥変化なし	
	⑦ガソリン(25℃×1か月)	⑦変化なし	
	⑧灯油 (25℃×1か月)	⑧変化なし	
食品	①食酢 (40℃×1か月)	①ほぼ変化なし	
	②醤油 (40℃×1か月)	②変化なし	
	③焼酎 (40℃×1か月)	③変化なし	

このようにしてTダイ法によって製造されたPPラミネート鋼板は、加工性と耐食性に優れた容器用材料として18リットル缶分野において利用されており、今後、環境対応材料として益々その需要の拡大が見込まれている。

表1 PPラミネート鋼板の品質特性(その1)

試験項目	試験方法	試験結果
密着性	①180度Tピール剥離試験 ②PP面融着後180度ピール剥離試験 ③2mm基盤目密着 ④2mm基盤目密着 (3%食塩水125℃90分レトルト)	①良好 (PP樹脂破断) ②20kg/25mm ③剥離なし ④剥離なし
経時密着性	①耐沸騰水1h ②湿潤暴露50℃100%RH 1か月 ③水浸漬室温 1か月	①剥離なし ②変化なし ③変化なし
加工性 (室温)	①180度密着曲げ ②90度衝撃曲げ ③デュボン衝撃加工 (1/2インチ半球500g30cm) ④円筒絞り	①クラックなし ②クラックなし ③樹脂層白化なし ④クラック、白化なし
耐汚染性	汚染物を塗布、20℃25h後中性洗剤で洗淨し観察(マジックインキ、口紅等)	汚染なし
食品有害性	厚生省告示20号, FDA(非レトルト)	適合

5. 今後の展開について

Tダイ法によるラミネート鋼板の製造プロセスは、その経済性から今後の適用拡大が期待されており、前述したPP樹脂以外にもPE及びPET樹脂を被覆したラミネート鋼板を開発している。これらの用途についても容器用としての18リットル缶、エアゾール缶、食缶及び飲料缶のみならず、更に、建材、家電用途としても塗装代替の検討を展開しており、環境に適した材料として今後その適用範囲は大きく広がって行くものと期待されている。

参考文献

- 1) 今津勝宏, 佐藤信行: 材料とプロセス, 6, 540(1993)
- 2) 松本宏一: コンバーテック, 5, 40(1990)
- 3) 鮎沢三郎, 南 元一, 亀谷 透: 特開昭57-203545, 1981
- 4) 石田雅巳, 仮屋園義久, 大槻富有彦, 鈴木和幸, 新藤芳雄, 田中満生: 製鉄研究, (313), 7(1984)
- 5) 和氣亮介, 高野浩次郎, 吉原良一: 鉄と鋼, 81, 983(1995)
- 6) わが国における缶用表面処理鋼板の技術史, 日本鉄鋼協会, 1998, p.145
- 7) 太田 忠尚, 高橋 彰, 中山 国男: プラスチック材料講座7, ポリエチレン, 日刊工業新聞社, 1964, p.46