

環境対応塗料技術

- 缶内面用水性塗料 -

Paint Technologies for Environmental Protection

- Waterborne Coatings for Can Interior -



CM研究所
猪股敬司
Keiji
Inomata

総説

1. はじめに

各種金属容器には、用途や目的に応じて缶用塗料が塗装されている。食品、飲料用缶の内面には、内容物の風味の保持や内容物による金属素材の腐食防止などのために、外面には、金属素材の腐食防止や美的商品価値を高めるなどのために塗料が塗装されている。

食品、飲料用の缶を形状で大別すると、缶体と蓋の2つの部分から構成される2ピース缶(缶ビールなどに使われる)と、缶胴、天・地の蓋部分の3つから構成される3ピース缶(コーヒー缶などに使われる)に分けられる。また、製品別では、食品用と飲料用に分けられるが、日本国内においては殆どが飲料用缶で占められている。図1に金属缶の製品別、缶種別構成比を示す。

近年の環境問題、省資源・省エネルギー対策から、缶用塗料においても有機溶剤系から水性塗料、ハイソリッド塗料、電着塗料、粉体塗料、UV(紫外線)及びEB(電子線)塗料など各種形態の塗料が検討されてきた¹⁾。

最近では、塗料を使わずに、金属缶用素材にポリエステルフィルムをラミネートし、絞り・ストレッチドロー・しごき加工する2ピース缶(東洋製罐 商品名:TULC)などが開発され、ある程度増加して行くものと考えられる²⁾。しかし、塗装をする缶もなお多数生産されているのが現状であり、特に缶内面用においては、水性塗料へ転換することで環境に与える負荷を低減することが求められている。この理由は、VOC対策や既存設備の利用可能、及び塗膜の衛生性などの観点からである。

本稿では、当社の缶内面用水性塗料について報告する。

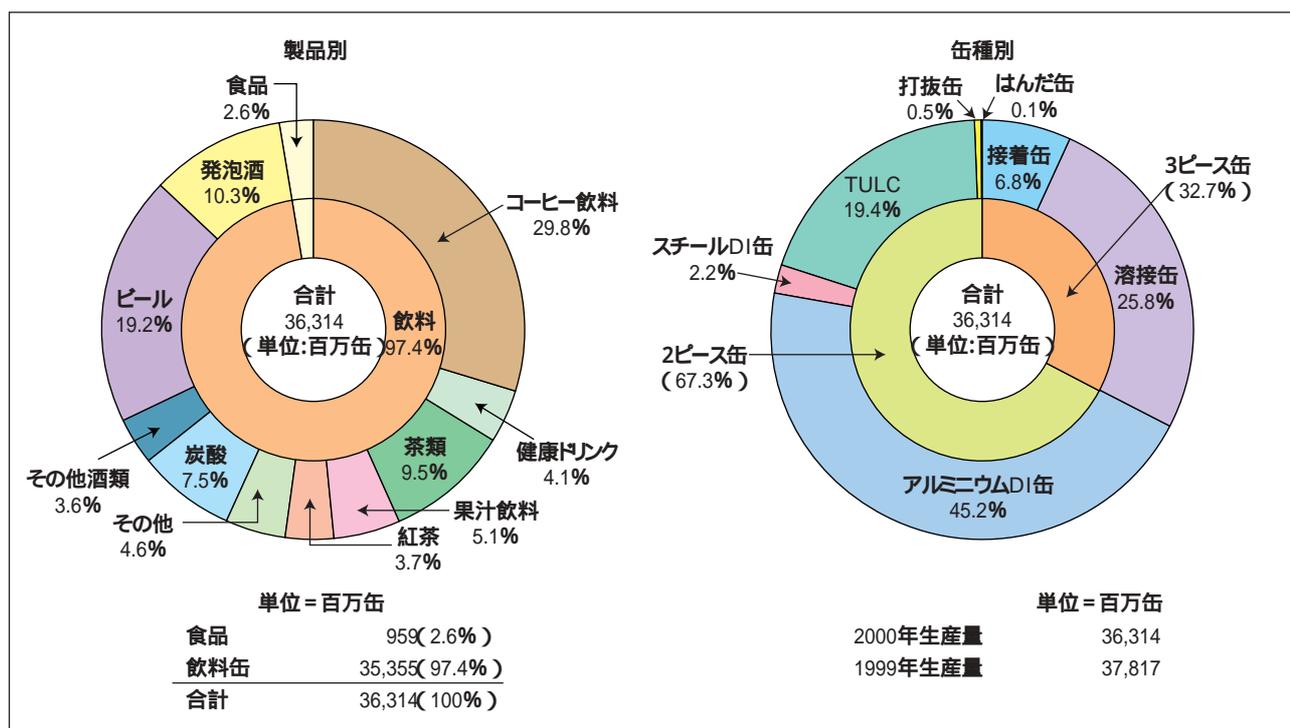


図1 食品・飲料缶の生産統計(2000年)(東洋製罐(株)調べ)

2. 缶内面用塗料の特性と要求性能

食品保存用缶詰としての金属容器は、1804年にフランスのニコラ・アペールが缶詰の原理を發明し、イギリスのピーター・デュラントが1810年に金属容器(ブリキ缶)に関する特許を得て商業生産して以来、約2世紀に近い歴史を持っている。

ピーター・デュラントは、この發明品をTin Canisterと称した。今日のCanと云う語は、この言葉の省略されたもので、缶と云う言葉はこの音訳語である³⁾。先に述べた通り、缶用塗料には内面用と外面用があり、内面用塗料は、食品に直接接触することから、我が国の食品衛生法で定める基準に完全に合致することが要求される。日本の製缶業界では、アメリカのFDA(Food&Drug Administration 21 CFR 175.300)への適合を遵守することも要求している。

表1、2に缶用塗料の衛生性に関する規制を示す。

表1 缶用塗料の衛生性に関する規制⁴⁾

〔関連法規〕
・食品衛生法
・食品、添加物等の規格基準(厚生省告示20号)
・乳及び乳製品の成分規格等に関する省令(厚生省令52号)
〔自主規制〕
・食品缶詰用金属容器に関する衛生基準PL(日本製罐協会)
・食品包装材料印刷インキに関する自主規制NL (印刷インキ工業連合会)
・塩化ビニル樹脂製食品包装容器等に関する自主規制基準PL (塩ビ食品衛生協議会)
・ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装に関する自主規制基準PL (ポリオレフィン等衛生協議会)
・Tittle 21 Food and Drugs 175.300(FDA)

3. 缶内面塗料の水溶性化

缶内面塗料の水溶性化に当たり、我が国では単に衛生性、消防法上の危険物、労働安全衛生法などの法律および地方自治体によるさまざまな環境関連の規制に適合することは当然のこととして、塗膜性能は現行の溶剤タイプと同等以

上で、かつ作業性も現行溶剤タイプと同等にするという厳しい条件付きで検討されてきた⁴⁾。

日本国内では、1982年に缶内面用としては初めて水性塗料が2ピース缶に実用化され、その後3ピース缶、蓋用塗料に水溶性化が広がっていった。

表2 厚生省告示20号による金属缶の規格概要⁴⁾

項目	抽出条件			規格	
ヒ素	食品	浸出用液	条件	0.2ppm	
鉛	pH5を越える食品	水	95 30分	0.4ppm	
カドミウム	pH5以下の食品		60 30分	0.1ppm	
フェノール	食品	浸出用液	条件	5ppm	
ホルムアルデヒド	pH5を越える食品	水	95 30分	ND	
	pH5以下の食品	0.5%クエン酸用液	60 30分		
蒸発残留物	食品	浸出用液	条件	30ppm ただし、天然の油脂等を原料とし塗膜中の酸化亜鉛の含量が3%を超える塗料で缶の内面を塗装したものについては 1) n-ヘプタン抽出の場合の限度値は90ppm 2) 水抽出の場合に基準を超えた時は蒸発残留物中のクロロホルム可溶の量が30ppmを超えなければよいものとする。	
	油脂及び脂肪性食品	n-ヘプタン	25 30分		
	酒類	20%アルコール	60 30分		
	油脂及び脂肪性食品	pH5を越える食品	水		95 30分
	並びに酒類以外の食品	pH5以下の食品	4%酢酸		60 30分
エピクロルヒドリン	浸出用液	条件		0.5ppm	
	n-ペンタン	25	2時間		
塩化ビニル	浸出用液	条件		0.05ppm	
	エタノール	5 以下	24時間		

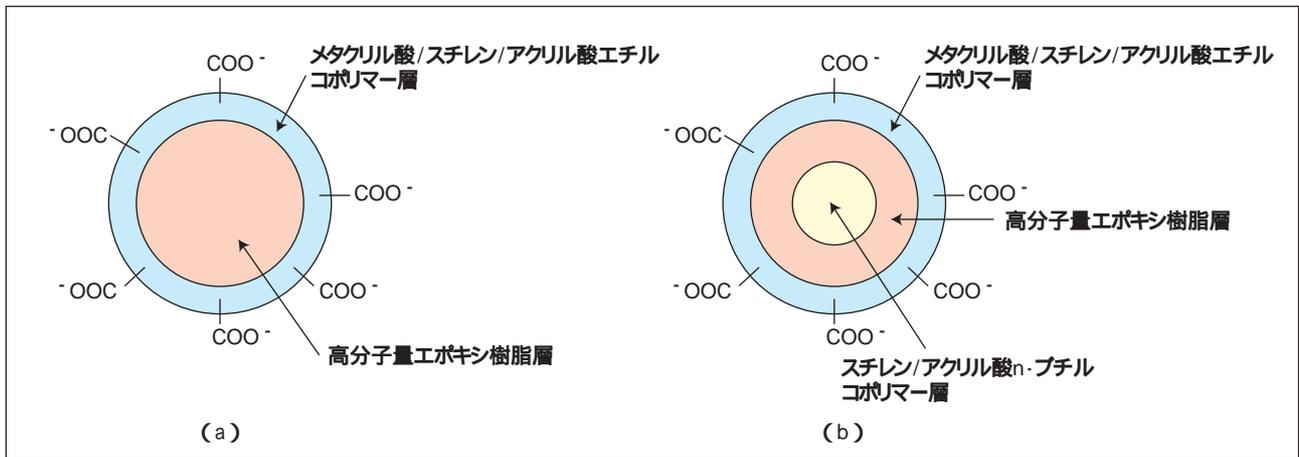


図2 缶内面水性塗料用エマルジョン⁵⁾

3.1 水性缶内面塗料の製造方法

一般に水性塗料に用いられる樹脂は、水溶性樹脂と、疎水性樹脂を水に分散した分散樹脂とがあるが、缶内面用には、後者が適用される。水溶性樹脂では、硬化塗膜中に残留する親水性官能基を多量に含む未硬化成分の溶出や、耐熱水性の問題がクリアできず、缶内面用として適さないからである。

現在は水性アクリル変性エポキシ・フェノール系エマルジョン樹脂を主成分とするスプレー用塗料とロール塗装用塗料が主として開発されている⁴⁾。

このエマルジョンポリマーは、図2(a)のような高分子量エポキシ樹脂をコアとし、高酸価アクリル樹脂を安定化用のシ

エルとする構成で、コア/シェル間が部分的にグラフト化された構造をもつものである。グラフト化の方法として、(1)エポキシ基とカルボキシル基のポリマー間の付加反応⁶⁾、(2)過酸化ベンゾイルによる3級水素引き抜きを利用したグラフト重合⁷⁾、(3)エポキシ樹脂に酸モノマーを付加して共重合⁸⁾などの方法がある。さらに、このようなエマルジョンポリマーを分散安定剤として、スチレン/アクリル酸n-ブチルのようなモノマーを乳化重合して、図2(b)のような3層構造の粒子を作って、物性の向上を図っている例もある⁹⁾。

日本では、フレーバー・衛生性、塗装作業性等から、主に(1)のエポキシ基とカルボキシル基のポリマー間の付加反応によるエマルジョン製造方法がとられている。

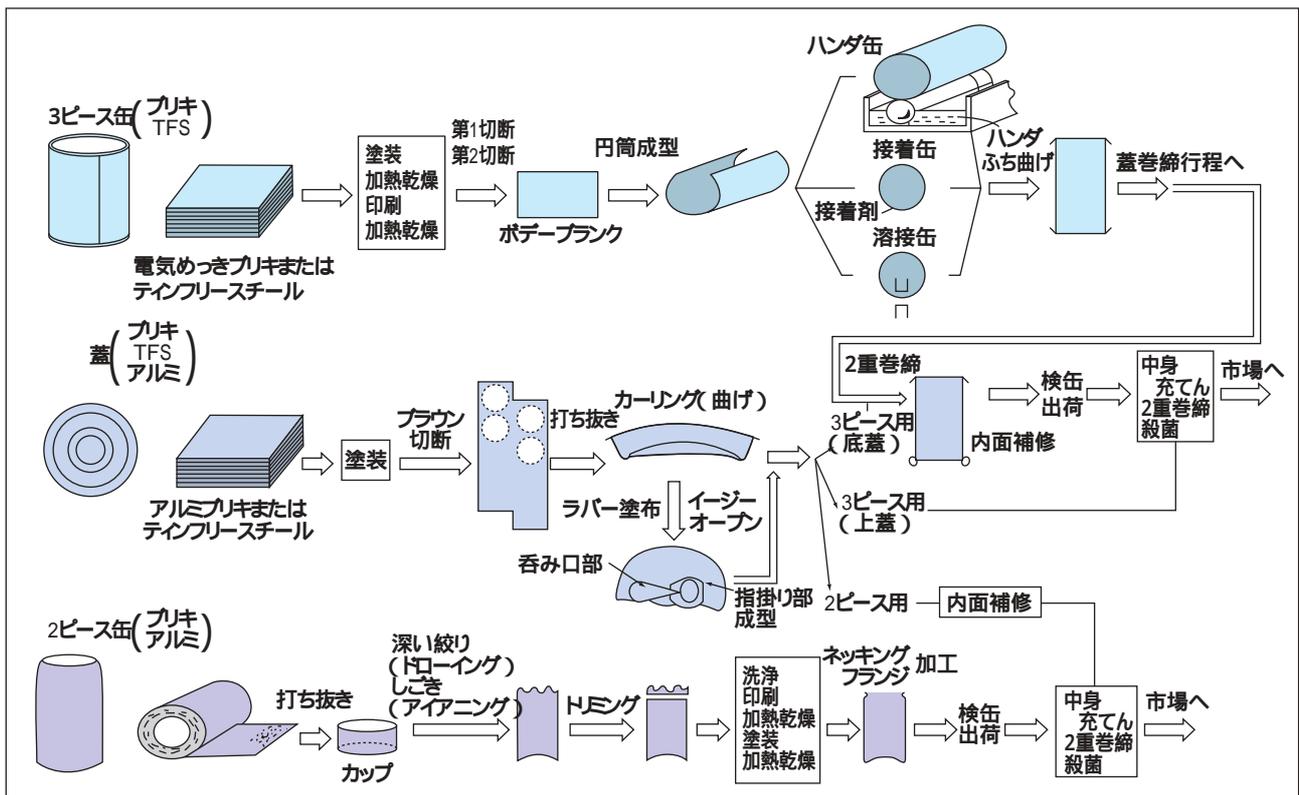


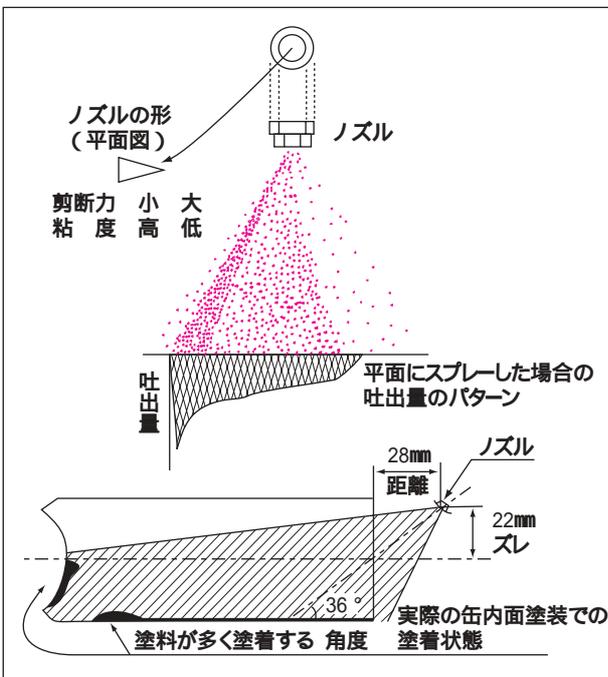
図3 缶および蓋の製造工程⁴⁾

3.2 水性缶内面塗料の塗装方法

缶の塗装は、缶の形状、部位で異なり、大別すると2ピース缶、3ピース缶及び蓋に分けられる。各々の製造工程の概略図を図3に示す⁴⁾。

(1) 2ピース缶

2ピース缶は、毎分2000~3000回転しながら、ホットエアレススプレーにより、極めて短時間のうちに塗装される。2ピース缶は、図4に示すように、細長い缶の入り口からスプレーするので、ノズルの形に工夫を加えても均一に塗布することが原理的に困難で、どうしても缶胴下部が薄くなり、かつ缶底の立ち上がり部分がガンの死角になり塗料が入りにくく被覆しにくい。



塗装速度	: 150 ~ 300CPM
缶回転数	: 2000 ~ 3000RPM
塗料温度	: 40 ~ 50
塗料圧力	: 40 ~ 60kg/cm ²
吐出時間	: 50 ~ 100msec
膜厚	: 80 ~ 220mg/350ml缶

図4 スプレーパターンと塗装条件⁴⁾

また、缶が高速回転しているため、缶底に塗布された塗料が遠心力で飛び散り缶胴の下部に留まりこれがタレて図5に示すようにオープンで焼きつけされたときにワキを発生しやすくなる。

従来の溶剤系塗料では、塗料系の粘性がニュートン流動であるため、ホットエアレススプレー時の高いシアーによる粘度低下は小さく、またスレ性が良いうに、厚塗りしても乾きが早くタレにくいのにに対し、水性塗料のエマルジョン系の粘性は非ニュートン流動を示し、ホットエアレススプレー時の高い

シアーにより粘度が低下シテ、厚膜になった部分が、乾きが遅いためにワキやすくなる。

また、溶剤系は表面張力が高く、ハジキや塗着した時に巻込まれる微少な泡(ミキシングエア)が消えにくいことによる塗膜欠陥を生じやすい。

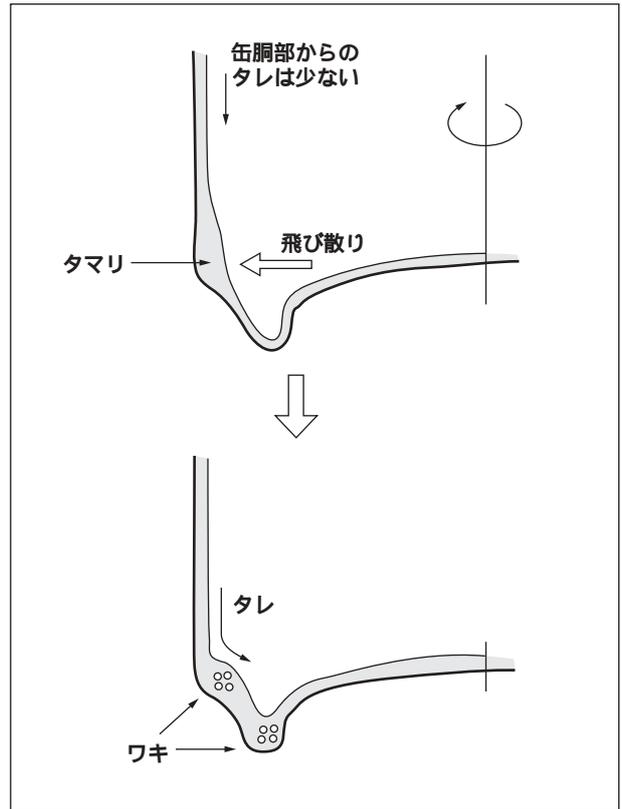


図5 ワキの原因の模式図⁴⁾

このため、2ピース缶内面用スプレー塗料では、チキソロピー性をコントロールするため、エマルジョンの構造を制御し、エチレングリコールエーテル系や、アルコール系有機溶剤などを10~15%併用し、塗装ラインに最適な塗料組成としている。被覆性、ワキのバランスに影響を与える因子を示すと図6のようになる⁴⁾。

現在、2ピース缶に塗装される塗料は、一部を除いて殆ど全て水性塗料が塗装されている。

(2) 3ピース缶

3ピース缶胴の内面塗装は、図7に示すように、塗料がポンプで循環されながらシート板にナチュラルロールで塗装され、塗装後直ちにコンベアーで搬送されて、コンベアーオープンで200前後で10分程度焼き付けられる⁴⁾。

3ピース缶は、予め塗装された平な板を丸めて接着剤や溶接等で接合し、胴体部を形成させる。そのため接合部に不要な塗膜があると接合性に問題を生じる。そこで、図8に示すようにコーティングロールに溝を切り、接合部が塗装されないようにしている。

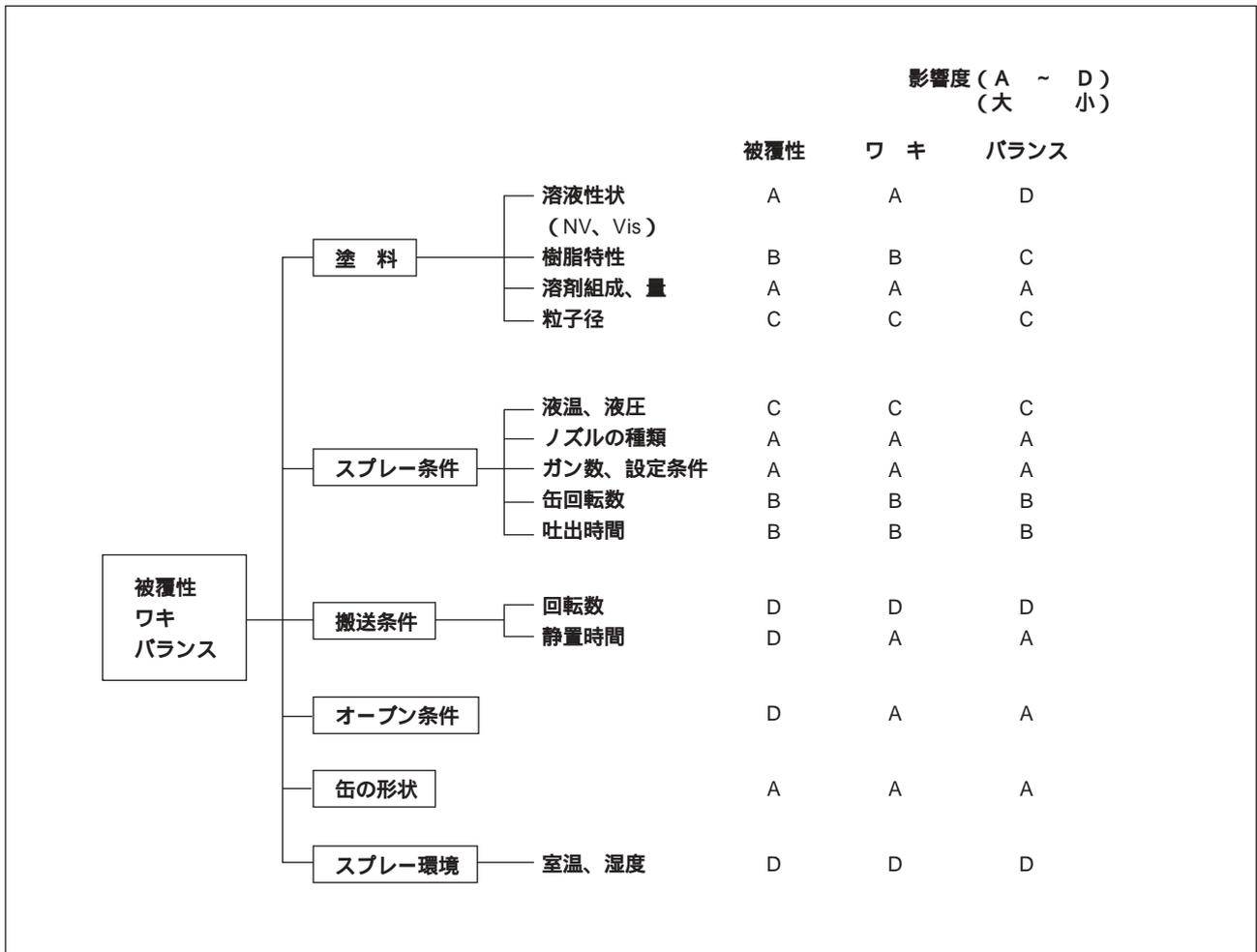


図6 被覆性とワキのバランスに影響を及ぼす要因¹¹⁾

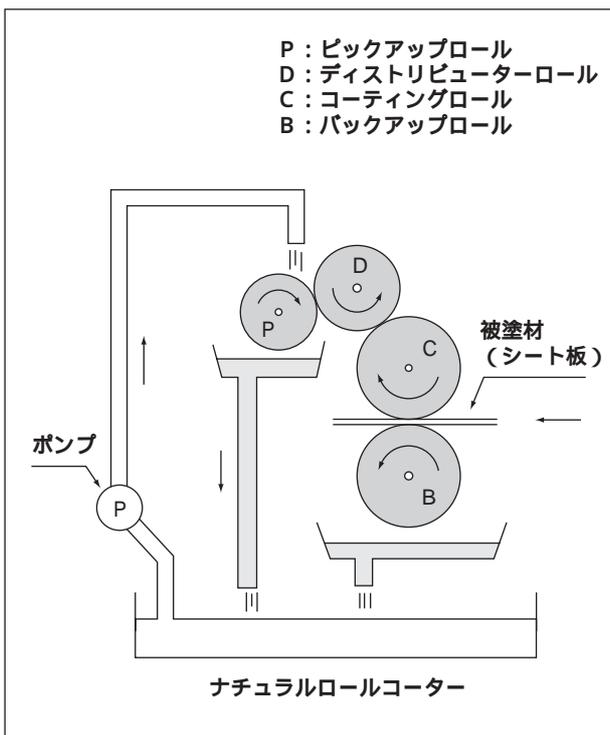


図7 塗装方法¹¹⁾

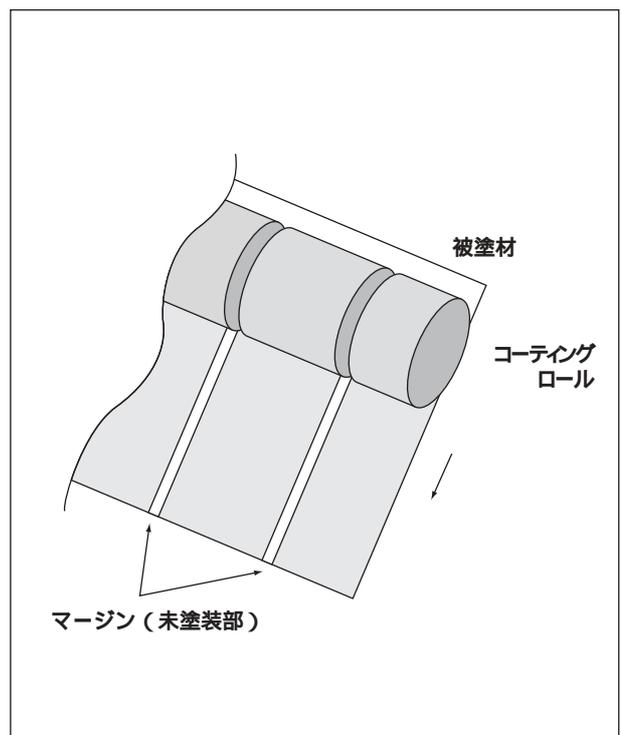


図8 コーティングロール、塗装板の状態¹¹⁾

このように塗装される3ピース缶胴内面塗料においては、特に流動特性を適切にすることが重要となる。

一般に、エマルジョン塗料は構造粘性が高く、そのまま適用すると溝の縁の塗料が盛り上がり、もじあがった塗料がマーシンの流れ込みその幅を狭くしたり、マーシンのエッジが厚膜になるいわゆるビルドアップにより接合性に問題を生じる。また、レベリングし難く、塗装方向にロール目(凹凸)が発生しやすくなる。

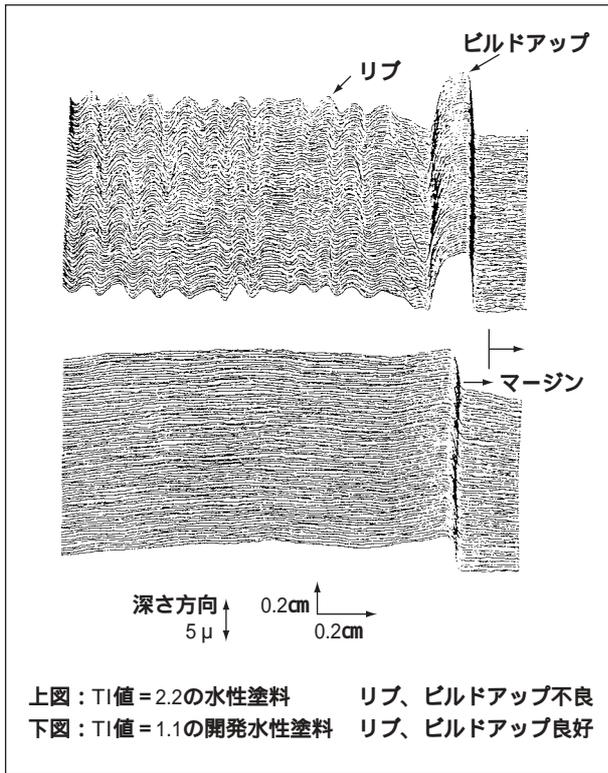


図9 水性塗料塗装面の表面状態¹¹⁾

当社では、粒子径を大きくすることでエマルジョン粒子間の相互作用を小さくし、ニュートン流動に近づけることにより、これらの問題点を解決した。

開発品の塗装面の表面状態を、チキソトロピー性の高い塗料と比較した図9に示す¹²⁾。

現在、3ピースコーヒー缶で実用化されている。

(3) 蓋

蓋内面には、図10に示すように、幅約1m前後のアルミコイル材に、リバースロールコーターで高速塗装され、高温短時間で焼付けられる。

通常の塗装速度は100~200m/min、PMT(Peak Metal Temperature)が240~290、焼付けオープン通過時間は15~30秒の1コート、1ベークの仕様で、内外面同時に塗装される。

コイル塗装では、一般にロールが高速で回転するためにコーターの周辺でアワが立ちやすく、オープンの入り口までの時間が短くワキが発生しやすい。ワキの発生機構を図11に示す¹²⁾。

大きなワキは表層の乾き(皮張り)から水や、溶剤の膨張、突沸によることが原因と考えられる。その対策としてはエポキシ/アクリルの結合状態の調整を行い、皮張りを防止して、水と、溶剤の蒸発をスムーズにすることにより改善できる。また、小さなワキについては残存溶剤の突沸および巻き込んだアワが原因であり、溶剤組成の調整や塗装焼付け条件の調整で改善が可能である。原因および対策および改良の考え方を表3に示す¹⁾。

蓋用については、現在、溶剤系から水性系に切り替えが進行中である。

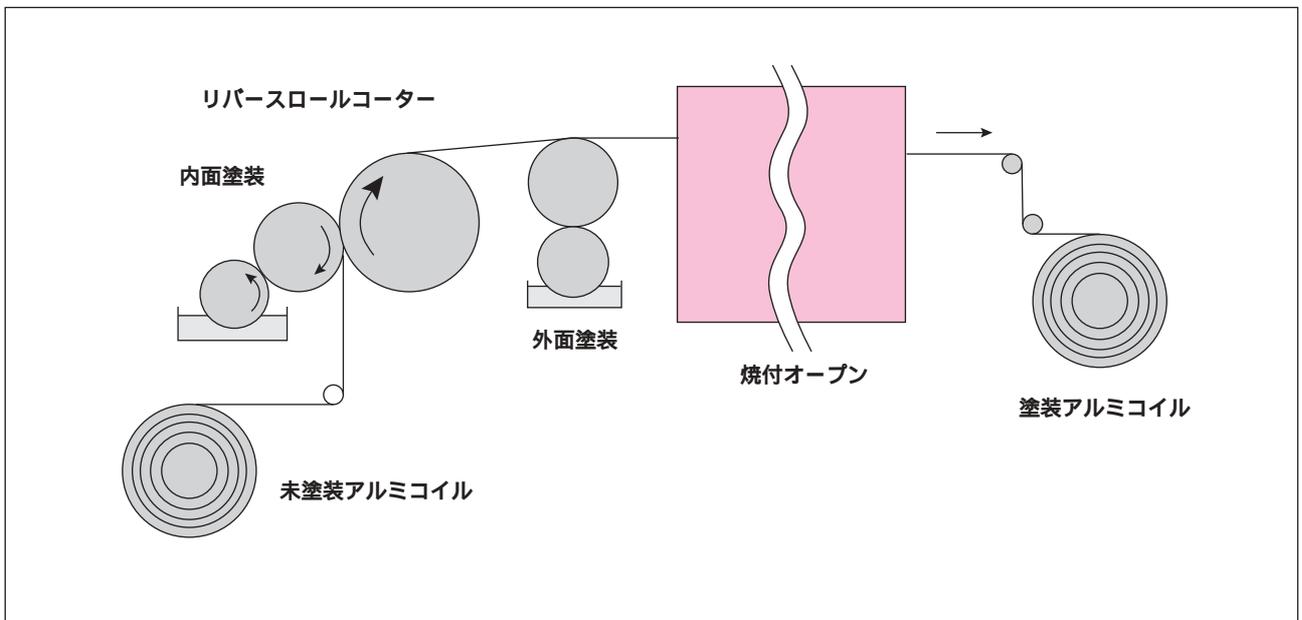


図10 塗装焼付け方式¹¹⁾

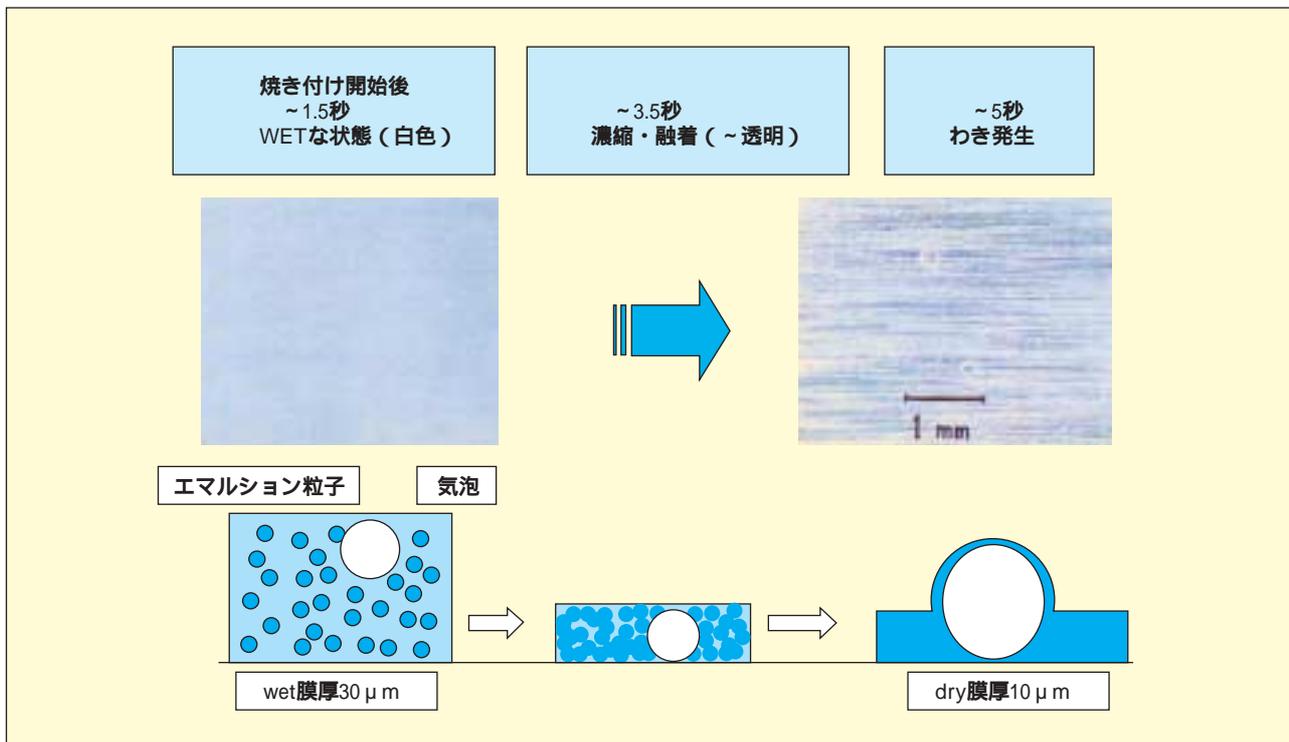


図11 ワキの発生機構⁴⁾

表3 塗装性(ワキ)の改良の考え方¹⁾

原因	大きなアワ: 表層の乾き及び水の突沸
	小さなアワ: 巻き込み泡及び溶剤の突沸
対策	エマルジョンの形態 皮張りの抑制(エポキシ/アクリルのエステル化率) 溶剤と樹脂の親和性のバランス
	溶剤組成 溶剤の蒸発速度
	塗装条件 ロールの周速比、ニップ比、浸漬深さの調整
	焼付け条件 オープンの1stゾーンの温度、風速のコントロール

3.3 水性缶内面塗料の塗膜性能

当社の代表的な2ピース缶用、3ピース缶用、蓋用水性塗料のそれぞれの特徴及び塗膜性能を溶剤系塗料と比較して表4に示す。

いずれの塗料も、溶剤系と同等以上の塗膜性能を示し、特に加工性、水フレーパー性において、優れている。

4. おわりに

本シリーズでは、これまで自動車、建築、船舶、鉄鋼など各分野における環境対応塗料について紹介してきた。本稿で報告した缶内面用塗料においても、水性塗料を開発することにより、環境負荷を低減する製品を、市場に提供できたと

確信する。

缶用塗料を取り巻く状況は、環境対応のみならず、PETボトルの増加など、年々厳しくなりつつある。

金属缶は、他の容器に比べ、密封性、バリアー性、生産性に優れている。また、リサイクル率も高い。金属缶、PETボトルのリサイクル率を図12に示す。

金属缶の持つこれらの長所を活かし、缶用塗料としては今後、環境、安全性、コストに配慮し、品質レベルの向上および市場変化への的確な対応をすべきである。

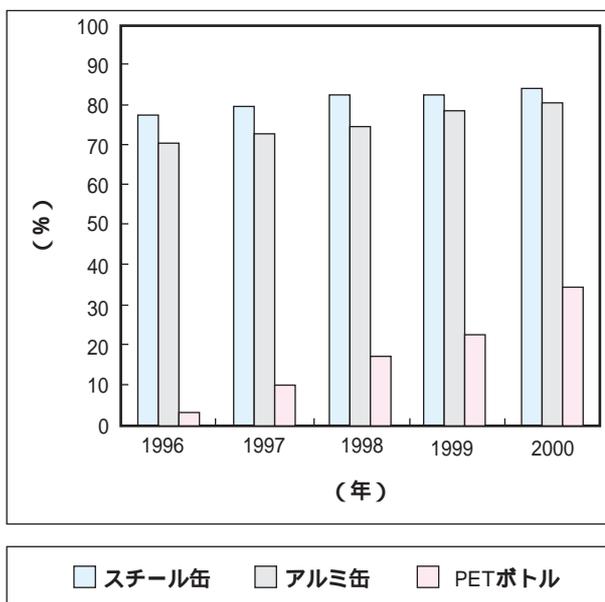


図12 缶(スチール、アルミ)、PETボトルのリサイクル率^{13)、14)、15)}

表4 水性塗料の特徴及び塗膜性能

項目	内容		2ピース缶		3ピース缶		蓋	
			溶剤系	水性	溶剤系	水性	溶剤系	水性
基体樹脂	タイプ		エポキシ/ フェノール	アクリル変性 エポキシ/ フェノール	エポキシ/ フェノール	アクリル変性 エポキシ/ フェノール	エポキシ/ フェノール	アクリル変性 エポキシ/ フェノール
エマルジョン	粒子径		-	0.2~0.3μ	-	0.4~0.5μ	-	0.3~0.4μ
溶液性状	固形分	#4フォートカップ	20%	20%	30%	33%	26%	32%
	粘度		13秒	20秒	50秒	50秒	40秒	30秒
	TI値		1.0	1.5	1.0	1.1	1.0	1.3
有機溶剤	総量 労安法指定有機溶剤 危険物分類(消防法)		80% 含まれる 危険物	15% 0% 非危険物 (指定可燃物)	70% 含まれる 危険物	15% 0% 非危険物	74% 含まれる 危険物	13% 0% 非危険物
乾燥	焼付け条件		200 - 60秒		205 - 10分		275 - 20秒	250 - 20秒
塗膜性能	MEK抽出量	塗装板をMEK還流下で処理した時の抽出量	20%	15%	10%	10%	30%	15%
	耐レトルト性	125 - 30分加圧沸水処理						
	耐食性	スポーツドリンク、35 - 3ヶ月パック						
	Tバンド加工性	特殊はぜ折衝撃折り曲げ試験					~	
	フレーバー性	塗板を125 - 30分加圧水抽出した液の官能評価						

引用文献

- 1) 丸木慎一郎:食品と容器、40(12), p672 - 675
(1999)
- 2) 小島瞬治:色材協会講演会要旨集、p1 - 5、(2000)
- 3) 日本缶詰協会、缶詰製造講義I(1970)
- 4) 井上温雄、粉川共生:水性塗料の基礎と最新技術、
(2001)
- 5) 富永章:色材協会誌、63(2)p77 - 81(1990)
- 6) 特公昭63 - 41934、63 - 41949(Mobil Oil)
- 7) U.S.P.4212781(Glidden、)
- 8) 特開昭57 - 105418;58 - 198513(旭化成)
- 9) U.S.P.4446258(Mobil Oil)
- 10) 藤原勇次、城野洋:工業加熱、27(6)、21(1991)
- 11) 村田正博、栗原俊夫:塗料の研究、No.126 Mar.
(1996)
- 12) 村田正博、野田純生:第15回塗料・塗装研究発表会
講演予稿集(日本塗装技術協会) (1999)
- 13) 佐藤旭生:Beverage Japan No.237、p60 - 62、
(2001)
- 14) 矢野一也: Beverage Japan No.237、p64 - 68、
(2001)
- 15) PETボトルリサイクル推進協議会:Beverage Japan
Vol.24、p82 - 86、(2001)