論文

鉄と鋼 Vol. 81 (1995) No.11

電子線接着PETラミネート鋼板の接着性に及ぼすフェノール系オリゴマーの効果

増原 憲一*・森 浩治*・輿石 謙二*・佐々木 隆*2

Effect of Phenolic Oligomer on Adhesion of Poly (ethylene terephthalate) Film Laminated Steel Sheets by Electron Beam Curing Method

Kenichi MASUHARA, *Koji* MORI, *Kenji* KOSHIISHI and *Takashi* SASAKI

Synopsis : Adhesion of poly (ethylene terephalate) film by Electron Beam Curing (EBC) method which can be thought as an energy-saving process was studied for the purpose of bestowing economically design and distinctness of image on thermosetting high molecular weight polyester precoated steel sheets.

Adhesion of EB curable resins onto metal is generally poor. In this report, addition of EB curable phenolic resole oligomer with bifunctional acrylates to the top coat used for precoated steel was studied in order to increase the adhesion of an EB curable adhesive, and it was found that the phenolic oligomer is tremendously effective for the improvement of adhesion.

The reasons why the phenolic oligomer provides excellent adhesion were 1) elongation at break of the top coat to which the phenolic oligomer is added is little decreased by EB irradiation, and the formability does not reduce. 2) As the phenolic oligomer is unevenly distributed to the surface layer of the top coat, it is suggested that the contact frequency of the phenolic oligomer to the EB curable adhesive is so high that graft polymerization between them is liable to occur.

Key words : electron beam curing ; poly (ethylene terephthalate) film laminated steel sheets ; ESR.

1. 緒言

近年，家電製品や内装建材において高意匠，高機能を有する塗覆装鋼板のニーズが高まっている。柄模様を鋼板表面に再現する意匠鋼板の製造方法としては，鋼板上にグラビアロールなどにより直接印刷する方法と印刷を施した塩ビフィルムやポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルムと呼ぶ)を鋼板に積層(ラミネート)する方法などが実用化されている[1]。

現在，市販されている塩ビやPETラミネート鋼板は精密かつ多様な柄模様の要求に対して，外観や製造性といった点で種々の問題点がある。例えば塩ビ鋼板は塩ビフィルムが熱可塑性であるため，加熱接着するとフィルム表面のエンボス模様が潰され意匠外観を損なう場合がある。また，PETフィルムラミネート鋼板はフィルムが有する高鮮映性を生かし冷蔵庫の扉材などに用いられているが，これらの用途は高度な鮮映性が要求されるので，近年はPETと塩ビの複合フィルムを鋼板にラミネートし，後工程で加熱ロールにより鏡面化するなど，煩雑な工程を必要とする。

一方，筆者らは電子線硬化(EBC)技術の塗覆装鋼板への適用について検討してきた[2)~7)]。EBC技術は常温，短時間硬化が可能であり，熱に弱い材料の鋼板への塗装や接着には好適である。しかし，一般的にEBCに用いられる塗料や接着剤は熱硬化型の塗料や接着剤に比較して接着性が劣り，EBCによるフィルムラミネート鋼板は前述したような利点を有するが実用化された例はない。

そこで筆者らはこれらの状況に照らし，生産性よく鮮映性と柄模様意匠性を鋼板に付与するため，汎用の熱硬化型プレコート鋼板を下地とし，EBC接着剤を用いたPETフィルムのラミネート鋼板について検討した。EBC接着剤によるPETフィルムとプレコート鋼板の接着性を向上させるため種々検討した結果，フェノール系オリゴマーを接着基材層を形成する熱硬化型上塗り塗料に添加することにより，著しく接着性が向上することを見出した。また，接着性の向上メカニズムについても考察したので併わせて報告する。

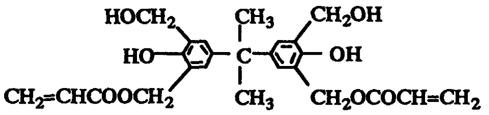
2. 実験方法

2・1 供試材

PETフィルムとしては厚みが38μmの東レ(株)製のルミラ

平成7年4月12日受付 平成7年7月24日受理 (Received on Apr. 12, 1995 ; Accepted on July 24, 1995)
* 日新製鋼(株)技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koya-shinmachi Ichikawa 272)
* 2 日本原子力研究所高崎研究所 (Takasaki Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute)

Table 1. Monomer and oligomers.

	number of functionalities	chemical name	structural formula	equivalent of double bonds	adhesion
Acrylic monomers	1	2-Hydroxyethyl acrylate	$CH_2{=}CHCOOC_2H_4OH$	116	△
	2	Tripropyleneglycol diacrylate	$CH_2{=}CHCO{+}OC_3H_6{+}_3OCOCH{=}CH_2$	146	△
	3	Trimethylolpropane triacrylate	$(CH_2{=}CHCOOCH_2)_3CCH_3$	98	△
Oligomer	2	-		250	◎
Control	-	base coat (high molecular weight polyester)		-	△

adhesion test; 8mm Erichsen(#) test→80℃×2h
evalution; ◎:no delamination, ○:below 1mm delamination, △:1-5mm delamination, ×:over 5mm delamination

ーフィルムを用いた。EBC接着剤はフェノキシポリエチレングリコールアクリレート72mass%, 2-アクリロイルオキシエチルフタル酸20mass%, 高分子ポリエステル樹脂8 mass%を配合したものを用いた。プレコート鋼板は電気亜鉛めっき鋼板(板厚0.5mm, 亜鉛付着量片面20g/m^2)に塗布型クロメート処理(全クロム付着量40mg/m^2)を施し, 熱硬化型ポリエステル系プライマー塗料を乾燥塗膜厚みが5 μm, 熱硬化型高分子ポリエステル系上塗り塗料(以下上塗り塗料, 硬化した後は上塗り塗膜という)にTable 1に示すオリゴマー(東亜合成化学工業製, MR-XA)を塗料の不揮発分100重量部に対し2～20mass%添加し乾燥塗膜厚みが12μmとなるように各々バーコーターで塗布焼き付け(到達板温度230°C, 60s)し作製した。比較として用いたアクリル系モノマーの添加量は10mass%で一定とした。次いで, 前記のEBC接着剤を5～20μmの範囲でバーコーターで塗布し, PETフィルムをウェット状態で直接張り付けた後, PETフィルムの上から電子線(EB)照射した。また, 上塗り塗料の遊離塗膜は, 塗料をエチレンテトラフロロエチレンフィルムを熱融着した電気亜鉛めっき鋼板上に同じ条件で塗布, 焼き付けした後, 剥離して作製した。電子線照射は日新ハイボルテージ(株)製エリアビーム型電子加速器により, N_2ガス雰囲気に加速電圧200kV, 線量率250kGy/sの照射条件で所定線量照射した。遊離フィルムへの照射は鋼板上に塗装した状態のままで行ない, 照射後に剥離して作成した。

2・2 PETフィルムラミネート鋼板の接着性の評価

PETフィルムラミネート鋼板のフィルムの接着強度は(株)島津製作所製オートグラフAGS-100を用いて, 180度ピール剥離試験をチャック間隔40mm, クロスヘッド速度0.83mm/s, 20°Cの条件で行なった。

また, PETフィルムラミネート鋼板の加工変形した部位の接着性はFig. 1に示すような, 5 mmの間隔で平行にフィルム表面から素地に至る切り込みと直角に同様な切り込みを入れた井型を形成させた部分をエリクセン試験機で裏面から8 mm凸に押し出した試料片を作製し, 80°Cで2 h加熱

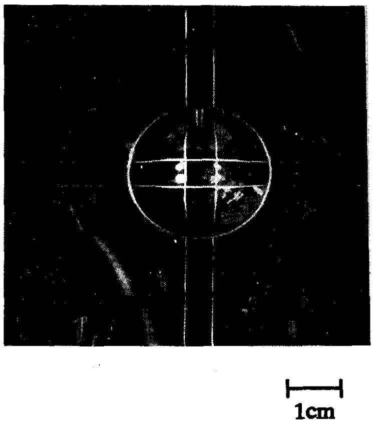


Fig. 1. 8mm Erichsen (#) test method.

した後のフィルムの剥離状態を目視観察で評価した。

2・3 赤外線分光分析およびゲル分率の測定

加熱および電子線照射によるモノマー, オリゴマーの反応性はフーリエ変換型赤外分光光度計(日本電子(株)製FT-IR8300)を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。また, ゲル分率は加熱, 電子線照射後の各々の塗膜をジエチルエーテルで3 hソックスレー抽出し, 抽出前後の重量変化量から反応率を求めた。

2・4 機械的性質の測定

上塗り塗膜の機械的性質は2・1の方法で作製した遊離フィルムを10mm×70mmの寸法に切り取り, (株)島津製作所製オートグラフAGS-100を用いて, チャック間隔40mm, クロスヘッド速度0.83mm/s, 20°Cの条件で引張り試験により測定した。

2・5 XPSによる表面状態の評価

上塗り塗膜表面の官能基の状態を調べるため, PHI(株)製X線光電子分光分析装置555Eを用いてXPSによる表面解析を行なった。

2・6 電子スピン共鳴スペクトルの測定

上塗り塗膜表面のラジカルの発生状態を電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance: ESR)により測定した。すな

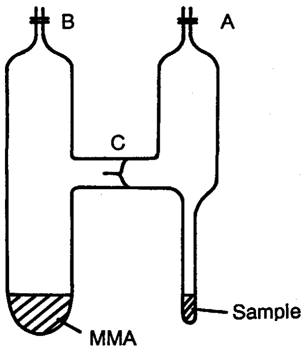


Fig. 2. H type glass tube.

わち，Fig. 2に示す中央部Cを封じたH型管のA側底部に測定する試料を約100mg入れN_2ガスで置換，10^{-2}mmHgの真空に引いた。この操作を3回繰り返した後封印し，2・1の条件でEB照射して直ちに液体N_2温度まで冷却した後，77KでESRスペクトルを測定した。次に，室温に戻しメチルメタクリレート(MMA)をB側底部に入れ，B側についても同じ操作を3回繰り返し後封印し，15min放置した。その後中央部のC部を破壊し，B側からA側へMMAを流入させた後，再度室温でESRスペクトルを測定した。なお，ESRスペクトルはESR測定装置(日本電子製ESR測定装置JES-FE 2XG)を用い，磁場強度3300±250G 掃引時間4minの条件で測定した。また，MMAは試薬一級のものをそのまま用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 PETフィルムの接着性に及ぼすオリゴマーおよびモノマーの影響

EBC接着剤による熱硬化型高分子ポリエステル系プレコート鋼板へのPETフィルムの初期接着性を把握するため，180度ピール剥離試験を行なった。その結果をFig. 3に示すが，接着剤層の膜厚が5μm以上になるとフィルム破断となり平坦部では十分な接着性を有することがわかる。しかし，実際の鋼板は曲げや張出し加工されて使用されるため，模擬試験としてエリクセン試験により加工歪みを加え，さらにフィルムの接着性の経時変化を調べるため加熱により促進した。いずれの試料も，凸部井型部のフィルム切り込み部からPETフィルムが剥離した。これはEBC接着剤の硬化反応に伴い，接着剤樹脂が収縮し，しかも常温硬化であるため，熱による応力緩和がほとんどない。そのため，EB硬化後の接着基材層である上塗り塗膜近傍に大きな内部応力が残存するのではないかと推測される。

そこで，接着基材層を形成する熱硬化型上塗り塗料にEB反応性の不飽和二重結合を有するモノマーやオリゴマーを添加し，上に塗布されるEBC接着剤との間でグラフト重合させることにより，接着基材層とEBC接着剤との接着力の向上について検討した。供したオリゴマーはTable 1に示すアクリロイル基を持つ2官能性のレゾール型フェノール(以下フェノール系オリゴマーという)である。このフェノール系オリゴマーの添加を試みた理由は，接着基材層とEBC接着剤との間でグラフト重合を効率的に生じさせるには，接着基材層に生成したラジカルが，すぐに失活するのではなく寿命の長い(安定な)ことが必要である。一方，遊離基捕獲剤と呼ばれる化合物，例えばジフェニルピクリルヒドラジル[8]は活性化状態で安定なラジカルを生成する。これは化学構造内にベンゼン環を有し，ベンゼン環が共鳴構造を取り安定化するため，隣接するラジカルは比較的安定なラジカルとして存在するといわれている。このような観点から，EB反応性のフェノール系オリゴマーに着目した。比較のため，アクリロイル基を持つ1～3官能のアクリル系モノマーについても同様に調べた。接着性試験結果をTable 1に示す。まず，比較として用いたEB反応性モノマーである1官能性の2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)，2官能性のトリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)，3官能性のトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)を添加したいずれの試料の接着性も，未添加(上塗り塗料)試料の接着性と同程度であった。一方，フェノール系オリゴマーを上塗り塗料に添加した場合は，エリクセン加工部でのPETフィルムの接着性は著しく向上し，剥離は全く生じなかった。このフェノール系オリゴマーの接着性向上に

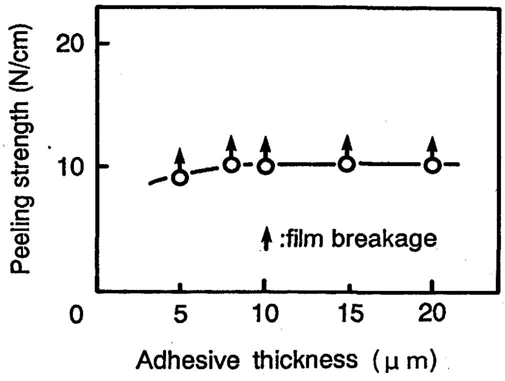


Fig. 3. Relationship between adhesive thickness and peeling strength.

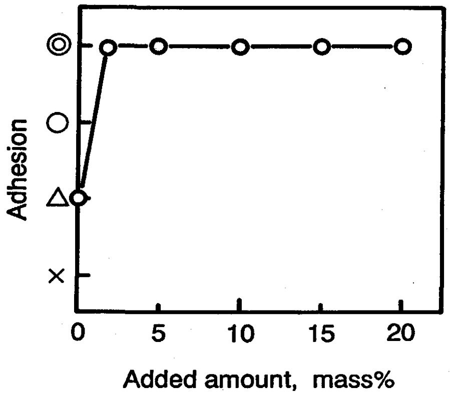


Fig. 4. Relationship between added amount of MR-XA and adhesion.

及ぼす添加量の影響について調べたのがFig. 4であり，フェノール系オリゴマーの添加量が2 mass%以上でフィルムの剥離はなく良好な接着性が得られることがわかった。以下に接着性が向上した理由について，接着基材層である上塗り塗膜の機械的性質，化学的性質の変化などの観点から検討した。

3・2 EB照射による上塗り塗膜の機械的性質の変化

加工部での接着性は接着基材層である上塗り塗膜の変形能と接着剤との化学的結合性に支配されると考えられる。そこで，接着基材層を形成する上塗り塗料にオリゴマー，モノマーを添加した場合，加熱あるいはEB照射過程で塗膜の機械的性質がどのように変化するかを遊離塗膜の引張り試験により調べた。結果をTable 2に示すが，上塗り塗料にアクリル系モノマーを添加した塗膜の破断伸び，破断応力は，加熱過程(熱硬化過程)で元の上塗り塗膜(Control)の破断伸び，破断応力に比較していずれも低下する。この理由はモノマーと樹脂の溶解度パラメーター(δ)が異なり相溶性があまり良くないため，加熱によりマトリックス樹脂である，熱硬化型高分子ポリエステル系塗料中で自己重合し，塗膜の架橋構造の形成を阻害したものと考えられる。さらに，EB照射により1官能のHEAを添加した場合を除いて，塗膜の破断伸びは低下する。上塗り塗膜である高分子ポリエステルにEB照射されると，分子鎖の一部にラジカルが生じ，分子鎖同士が一部架橋反応すると同時に，加熱時に残存した未反応モノマーが架橋点となり分子鎖の架橋反応が進行する。そのため，塗膜が剛直になるためである。

一方，良好な接着性を示すフェノール系オリゴマーを添加した場合は，加熱による塗膜の破断伸びおよび破断応力はモノマー添加の場合と同様に低下するが，EB照射による塗膜の破断伸び，破断応力の変化は小さい。また，添加量を増加させると破断伸びは低下するが，EB照射による変化は小さい。その結果，EB照射による加工性の変化は小さい。

Table 2. Mechanical properties of specimens.

Samples	elongation at break (%)		ultimate strength (N/mm²)	
	before irradiation	after irradiation	before irradiation	after irradiation
HEA	285	313	22.9	24.9
TPGDA	340	258	27.2	30.3
TMPTA	338	253	22.6	25.1
MR-XA (2mass%)	285	267	25.8	24.7
MR-XA (5mass%)	260	245	24.8	26.2
MR-XA (10mass%)	193	182	22.1	21.3
MR-XA (15mass%)	158	180	21.6	21.8
MR-XA (20mass%)	163	152	22.8	23.2
Control	383	310	28.5	26.6

HEA: 2-hydroxyethyl acrylate
TPGDA: Tripropyleneglycol diacrylate
TMPTA: Trimethylolpropane triacrylate

3・3 オリゴマー，モノマー添加による上塗り塗膜の化学反応的性質の変化

次に接着基材層であるオリゴマーやモノマーを添加した上塗り塗膜とEBC接着剤との化学的な反応性について調べるため，加熱・EB照射の各々の過程での上塗り塗料の反応率(ゲル分率)と赤外吸収スペクトルを測定した。ゲル分率の測定結果をTable 3に示すが，元の熱硬化型高分子ポリエステル系塗料のゲル分率は約90%であるのに対し，オリゴマーやモノマーを添加した系でもほぼ同程度のゲル分率を示す。このことはEB反応性オリゴマーやモノマーは加熱による上塗り塗料の硬化反応過程で，ほぼ同程度に反応したことを意味する。またEB照射後のゲル分率値にも殆ど差はないことから，オリゴマーやモノマーは上塗り塗料の加熱過程でほぼ反応が完了したことがわかる。確認のため加熱後，EB照射後のオリゴマーやモノマーに帰属するアクリロイル基の二重結合(C=C)の変化から反応状態を調べた。元の上塗り塗料とオリゴマー，モノマーを添加した同塗料の

Table 3. Gel ratio.

Samples	before irradiation (%)	after irradiation (%)
HEA	89.3	89.8
TPGDA	89.4	90.7
TMPTA	89.2	90.5
MR-XA (2mass%)	89.9	89.4
MR-XA (5mass%)	89.9	89.3
MR-XA (10mass%)	90.3	89.6
MR-XA (15mass%)	90.3	89.9
MR-XA (20mass%)	90.3	90.0
Control	89.6	88.8

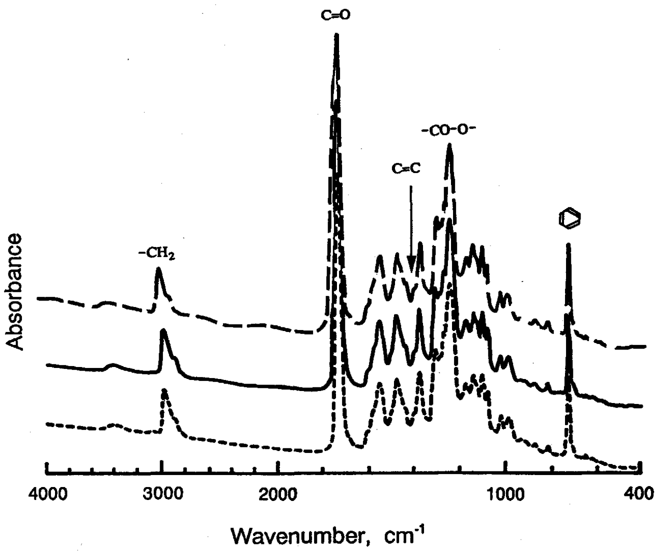


Fig. 5. Comparison of infrared spectra for films added MR-XA 20 mass% by EB irradiation:
------; before irradiation
——; after irradiation
— —; contol

加熱硬化後の赤外吸収スペクトルを測定した結果，いずれの試料にも1405cm^{-1}の(C=C)に基づくピークは認められなかった。Fig. 5に一例としてフェノール系オリゴマーを20mass%添加した系の赤外吸収スペクトルを示すが，元の上塗り塗膜の赤外吸収スペクトルとの差は認められない。また，EB照射後の赤外吸収スペクトルも，EB照射前(加熱硬化後)のスペクトルと殆ど差がないことが確認された。

3・4　接着性に及ぼす表面官能基の影響

接着基材層である上塗り塗膜表面の化学反応性を調べるため，塗膜表面の化学構造についてXPSを用いて測定した。Fig. 6は元の上塗り塗膜表面のXPSスペクトルを示す。本上塗り塗料は硬化剤としてメチル化メラミンが用いられているが，メラミンに帰属する285.eV付近の－CN基のピークの方が286.3eV付近の－CO基のピークより大きく，加熱硬化時に一部のメチル化メラミンが塗膜表面に移行濃縮していることがわかる[9–11]。この塗料に接着性に顕著な効果を示したフェノール系オリゴマーを，また比較材としてHEAを添加した系についての同様なXPSスペクトルを測定した結果をFig. 7，8に示す。両図からわかるように，Fig. 6に比較していずれも－CO基のピークが－CN基のピークより大きいことがわかる。Table 4は各々の試料について－CO基のピークの－CN基のピークに対する強度比(－CO/－CN)で整理したものである。元の上塗り塗膜表面の強度比は0.86であるのに対して，添加した系はいずれも1.0以上の値を示す。特に接着性に顕著な効果を示したフェノール系オリゴマーは約1.3以上と最も大きい値を示し，フェノール系オリゴマーが元の上塗り塗膜表層に濃縮し易いことを示している。

次に，EBC接着剤のオリゴマーやモノマーとのラジカル重合反応性を確認するため，接着基材層である上塗り塗膜表面にEBが照射された場合のラジカルの発生状態をESRで測定した。Fig. 9はフェノール系オリゴマー，HEAを添加した場合についての結果である。わかりやすくするため，元の上塗り塗膜をControlとして，添加系のピークの大きさを相対強度比で表したものがTable 5である。77KにおけるESRスペクトルより，元の上塗り塗膜のみでもラジカルの発生が観測される。HEAを添加した系のESRスペクトルの強度は元の上塗り塗膜のそれとほぼ同等程度であるが，フェノール系オリゴマーを添加した系は2倍以上のESRスペクトル強度が観察され，ラジカルの発生頻度が高いことがわかった。さらに，EBC接着剤との反応をシィミュレーションするため，室温で各々の試料にメチルメタクリレート(MMA)を接触させた後，ESRスペクトルを測定したところ，上塗り塗膜のみではラジカルが失活し，顕著なピークは観察されなかった。しかし，フェノール系オリゴマー，HEA

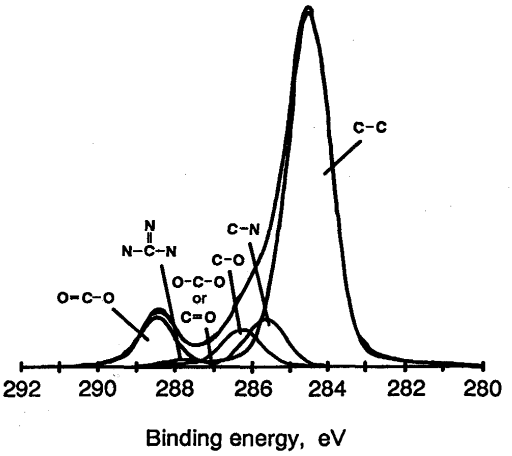


Fig. 6. XPS chart for control.

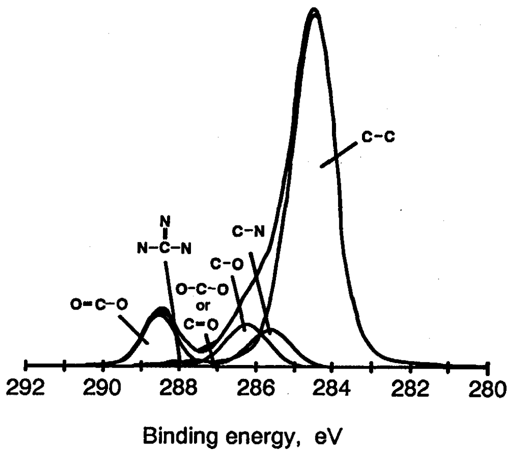


Fig. 7. XPS chart for film added MR-XA 10 mass%.

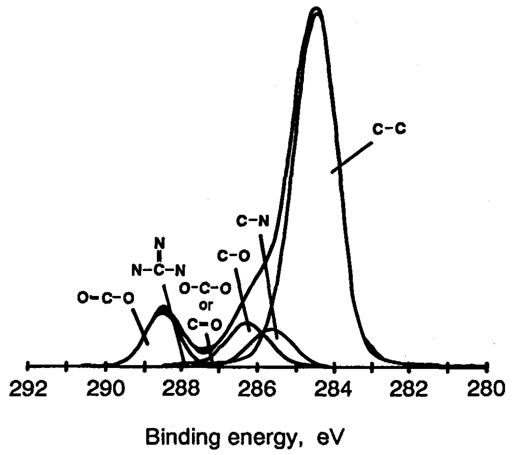


Fig. 8. XPS chart for film added HEA.

Table 4. Peak ratio of C-O/C-N by ESCA analysis.

Samples	C-O/C-N
HEA	1.22
TPGDA	1.20
TMPTA	1.21
MR-XA (2mass%)	1.26
MR-XA (10mass%)	1.31
MR-XA (20mass%)	1.32
Control	0.86

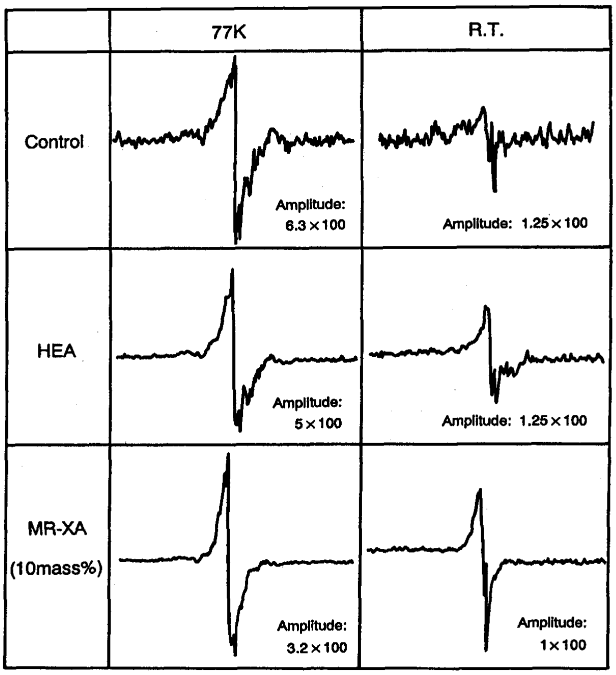


Fig. 9. ESR spectra of various samples.

Table 5. Peak ratio against control by ESR.

Samples	temperature (K)	
	77	293
Control	1	1
HEA	1.04	1.17
MR-XA (10mass%)	2.00	2.80

添加系では種々のラジカルが重なり，明瞭にMMAと特定できるピークではないが，室温においても顕著なピークが観察され，MMAの後重合反応が起こっていることが確認され，しかもHEAよりフェノール系オリゴマーの方が2倍以上大きかった。この理由は明確ではないが，前述した『遊離基捕獲剤』の構造から推察すると，Table 1のフェノール系オリゴマーの化学構造より，ベンゼン環近傍のエステル基で生じたラジカル（遊離基）がベンゼン環の共鳴効果で比較的安定な状態で存在できたため，MMAとの後重合反応がより顕著に生じたものと考えられる[12]。すなわち，フェノール系オリゴマーのベンゼン環近傍のエステル基（−CO基）は接着基材層である上塗り塗膜表層に濃縮しやすく，EB照射によりベンゼン環近傍のエステル基に生じたラジカルが比較的安定に存在し，EBC接着剤と効率的にグラフト重合反応することにより，接着基材層とEBC接着剤層との接着力が向上し，残留応力に打ち勝つ接着力になったものと考えられる。

これらのことから，EB照射による上塗り塗膜の加工性の低下の小さいことと，接着基材層とEBC接着剤層との接着力が向上したため，加工部での接着性が向上したと考えられる。

4. 結言

汎用の熱硬化型高分子ポリエステル系プレコート鋼板へのEBCによるPETフィルムの接着を検討した。課題であるEBC接着剤の接着性の向上には，アクリロイル基を持つ2官能性のレゾール型フェノール系オリゴマーを接着基材層である上塗り塗料へ添加することが以下の理由で効果的であることがわかった。

(1) フェノール系オリゴマーを含有する上塗り塗膜にEBを照射しても，塗膜の破断伸びが殆ど低下せずEB照射による塗膜の加工性の低下が少ない。

(2) (1)と同様の塗膜表層のXPSを測定した結果，EB反応性のアクリロイル基に帰属する−CO基の表面濃度が最も高く，EBC接着剤との接触頻度が高い。

(3) (1)と同様の上塗り塗膜表面にMMAを接触させて，EB照射した場合の後重合性について調べた結果，ESRの測定よりラジカルの発生頻度が高い。このことから，上塗り塗膜にEBC接着剤を塗布してEB照射した場合にもグラフト重合が起こりやすいことが推察される。

文　献

1) 神田勝美，南木　孝，藤本準一，野田信嗣：金属表面技術，**37** (1986)，p.56
2) T.Tomosue, K.Mori, H.Yamabe, K.Koshiishi and K.Masuhara : 29th Mechanical Working and Steel Processing Conference, (1987), p.393
3) K.Masuhara, K.Koshiishi, T.Tomosue, K.Mori and N. Honma : Proceeding of Conference on Radiation Curing Asia, (1988), p.231
4) K.Mori, K.Masuhara, T.Sasaki and I.Ishigaki : Radiation Phys. Chem., **33** (1989), p.451
5) 森　浩治，輿石謙二，増原憲一：高分子論文集，**46** (1989), p.515
6) K.Koshiishi, T.Tomosue, K.Mori, N.Honma, E.Sukeda and K.Masuhara : Rad. Tech. 90, North America, (1990), p.478
7) 森　浩治，輿石謙二，増原憲一：鉄と鋼，**77** (1991), p.237
8) 第2版化学大辞典9（化学大辞典編集委員会編），(1966), p.367
9) 壱岐島健司，薄木智亮，須藤妙子，八内昭博，塩田敏明：色材協会誌，**64** (1991), p.780
10) 重国智文，大岸英夫，成瀬義弘，大和康二：材料とプロセス，**6** (1993), p.1490
11) 金井　洋，岡　襄二，浜田　健，布田雅裕：材料とプロセス，**6** (1993), p.1494
12) 辰巳正和，松永隆延，揖斐秀実，山本清香：日本化学会誌，(1992) p.83