

鋼板へのラミネートにおける二軸配向ポリエステルフィルム の無配向層形成におよぼすラミネート ロール接触冷却長の影響

岩下 寛之*・森田 俊一*²・田中 厚夫*³・清水 信義*³・毎田 知正*

Effect of Contact Cooling Length after the Laminating Rolls on Formation of Amorphous Layer of Biaxially Oriented Polyester Film in the Laminating Process

Hiroyuki IWASHITA, Shun-ichi MORITA, Atsuo TANAKA, Nobuyoshi SHIMIZU and Norimasa MAIDA

Synopsis : Various characteristics of biaxially oriented polyester film that is laminated on to steel for can use are controlled by the degree of biaxial orientation and the thickness of amorphous layer of the laminated film. The adhesive property and the corrosion resistance of the steel deteriorate with increasing laminating speed because of decreasing thickness of amorphous layer even at the same degree of orientation. We found that it is effective to maintain the enough contact cooling time of laminated film in order to prevent the amorphous thickness reduction. Because high speed laminating is indispensable for the better productivity, it is important to find the method of keeping the contact cooling time constant.

Therefore, this report deals with the result of numerical analysis applied to characterize heat transfer in new laminating process, which was considered and accepted to maintain the contact cooling time by winding the steel along the laminating roll for prevention of decreasing thickness of amorphous layer with increasing laminating speed. Based on the result of numerical analysis, we obtained the transient cross-sectional temperature distribution of polyester film in the laminating process compared with the ordinary laminating process.

The thickness of amorphous layer with the numerical analysis obtained by the cross-sectional variation of maximum temperature of film in the roll nip agrees well with the one observed by polarizing microscope. The estimation of the thickness of amorphous layer was found possible by this method with a good accuracy.

The variations of biaxial orientation of the laminated film on non-contact side after leaving roll nip in this laminating process is also discussed.

Key words : polyester film; PET; ECCS; lamination; biaxial orientation; amorphous layer; numerical analysis; temperature; laminating process.

1. はじめに

缶用材料として適用される二軸配向ポリエステルフィルムラミネート鋼板（以下、BO-PET ラミネート ECCS）のフィルム密着性や耐食性などの特性はフィルムの二軸配向度と無配向層厚みにより評価できるが、ラミネート速度を速くした場合には無配向層厚みの減少により特性の低下が生じることがわかっている¹⁾。しかしながら、生産性向上のためにはラミネート速度の高速度化が不可欠であり、そのためにはラミネートロール接触冷却時間を確保することが必要となる。

そこで、本報では、ラミネート後の鋼板をラミネートロールへ巻き付けてラミネートロール接触冷却長を長くするラミネート方式（以下、ロール巻付方式）を提案し、ラミネートロール接触冷却時間を簡便に確保できることを示した上で、そのロール巻付方式におけるポリエステルフィ

ルムの温度変化について数値解析を行い、従来のラミネート方式における温度変化と比較した。

さらに、そのフィルム厚み方向の温度分布の解析結果と偏光顕微鏡を用いた断面観察による無配向層厚みの測定値から、無配向層形成温度に関して検討し、無配向層厚みの予測を試みた。また、缶用材料としてBO-PET ラミネート ECCSを用いる場合、缶内面側となる無色透明BO-PETには缶成形に耐えるフィルム密着性と缶成形後の耐食性などを兼ね備える必要があるが、缶外面側となる白色BO-PETは缶成形性を満足すれば適用可能である。したがって、非巻付接触側である白色BO-PETは無配向層厚みの最適化の必要がなく、配向度をできるだけ低くすればよい。このような理由で白色BO-PETの昇温が危惧されるロール巻付方式の適用が可能となる。しかしながら、BO-PETは熱可塑性樹脂であるので過度の熱を受けすぎると樹脂の劣化や表面性状の低下などが懸念される。そこで、このラミネート

平成13年1月15日受付 平成13年3月27日受理 (Received on Jan. 15, 2001; Accepted on Mar. 27, 2001)

* 東洋鋼鋳（株）技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744-8611)

*2 東洋鋼鋳（株）本社技術部 (Technical Dept., Toyo Kohan Co., Ltd.)

*3 東洋鋼鋳（株）下松工場 (Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd.)

方式におけるラミネートロールニップ通過後巻き付け部の非接触側フィルムの配向変化についても検討した。

2. 実験および数値解析

2.1 ラミネートおよび評価方法

Fig. 1 にラミネート実験装置の概略を示す。ラミネート工程においては、加熱された温度 T_{s0} のクロメート鋼板 (以下, ECCS) に BO-PET を一対のゴム被覆ラミネートロールにより熱圧着し、その後直ちに水冷する。ここで、ラミネートロールニップを通過した後も片面のみラミネートロールに接触し続けるように、中心位置をずらしたデフレクターロールでラミネート後の ECCS を押さえてラミネートロールに巻き付けさせるようにした。このラミネート方法により少なくとも片面側のフィルムはラミネートロールニップを通過した後もラミネートロールによる接触冷却を受け続ける。ラミネートロールは $\phi 130$ mm の中空金属ロールに厚み 10 mm のシリコンゴムを被覆した外径 $\phi 150$ mm, ロール面長 300 mm のゴム被覆ロールを用いた。本実験では、静止、常温時におけるラミネートロールニップ (以下, ニップ) の長さ L_{nip} は 10 mm であった。また、デフレクターロールは $\phi 100$ mm の中空クロムめっき金属ロールを用い、内部に冷却水を通し表面温度が 50°C 以下になるようにした。なお、実験はデフレクターロールの押し込み量を変化させて、ニップを通過した後の接触長 L_{con} が 0, 15, 30, 45 mm となるようにして行った。

また、本実験ではフィルムには厚み $25\ \mu\text{m}$ の無色透明 BO-PET および $15\ \mu\text{m}$ の白色 BO-PET、鋼板には厚み $175\ \mu\text{m}$ 、クロムめっき量 $100\sim 120\ \text{mg}/\text{m}^2$ の ECCS を用いて、ECCS の両面にラミネートした。ラミネートは前述の L_{con} とラミネート速度 $V=20, 40\ \text{m}/\text{min}$ 、ラミネートロール温度 $T_r=100, 150^\circ\text{C}$ を組み合わせ、 $T_{s0}=200\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で行った。供試 BO-PET にはポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸を 11 mol% 共重合させたポリエチレンテレフタレート/イソフタレートフィルムを縦横ともに 3.1 倍に二軸延伸したフィルム (融点は 224°C) を用いた。白色 BO-PET は酸化チタン系白色顔料を 16 mass% 混練して着色したフィルムである。

このようにして得られた BO-PET ラミネート ECCS の二軸配向度の指標には X 線回折測定による (100) 結晶面のピーク強度を BO 値 [counts per second; cps] として用いている²⁾。なお、本報で用いた BO-PET のラミネート前の BO 値は、無色透明 BO-PET が $BO_0=1592\ \text{cps}$ 、白色 BO-PET が $BO_{w0}=650\ \text{cps}$ であり、ラミネート後の BO 値を BO_0, BO_{w0} で規格化した値 $BO/BO_0, BO_w/BO_{w0}$ を二軸配向度とした。また、ラミネートフィルムの無配向層厚みは、BO-PET ラミネート ECCS の ECCS を塩酸で溶かし、フィルムのみを ECCS より剥離して樹脂に埋め込んだ後、厚み方向に平行

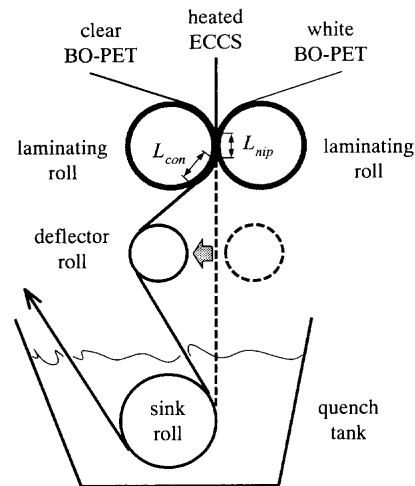


Fig. 1. Laminating method of polyester film on steel.

断面となるようにスライスした厚み $3\ \mu\text{m}$ の薄片を偏光顕微鏡を用いて観察し、その断面写真から実測した。

2.2 数値解析

BO-PET ラミネート ECCS の特性はラミネートフィルムの二軸配向層と無配向層のバランスによって大きく変化することがわかっている。その特性を予測するために、ラミネート中における BO-PET の温度変化について検討した。ラミネート工程における BO-PET の温度変化は、フィルム厚みが極く薄いことや数十ミリ秒という極めて短時間で生じていることなどから、その実測は不可能である。したがって、ラミネート時における温度変化に関する数値解析を行い、BO-PET の温度変化について検討した。

前報¹⁾と同様、下記の仮定において非定常次元熱伝導問題として Fig. 2 に示したように解析系を単純化し、陽解法を用いて下記の基礎式を差分法で数値解析を行い、BO-PET の厚み方向の温度分布の変化を求めた。ここで、ラミネート進行方向の位置 L は時間 τ の経過に従って進むものとして $L=V\tau/60$ から決定し、BO-PET と ECCS が接触開始する時点を時間 $\tau=0$ とした。なお、本報においては、無色透明 BO-PET についてだけでなく、白色 BO-PET についても解析結果を検討した。Table 1 に主な計算条件を示す。

[仮定]

- 1) BO-PET の相変化についてはみかけの比熱の温度依存性として考慮するが、その他の物性値の温度依存性は考慮しない。
- 2) ECCS, ラミネートロール, BO-PET のいずれも変形はないものとする。
- 3) ラミネートロール表面のゴムは初期状態において厚み方向に様な温度とし、ラミネートロール表面ゴム下の鉄芯ロール表面は常に様かつ一定な温度とする。
- 4) 各材料間の接触熱抵抗は無視する。

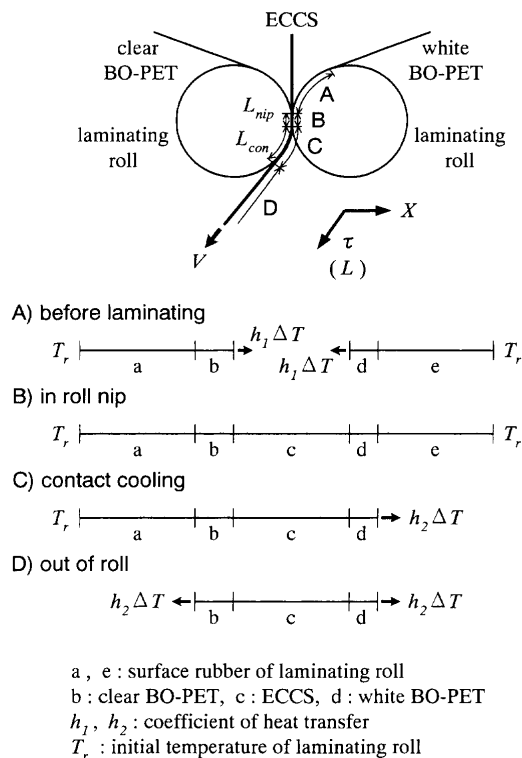


Fig. 2. Analytical system and coordinates.

Table 1. Conditions of numerical analysis.

temperature of ECCS before lamination, T_{s0}	200~250	°C
temperature of laminating roll, T_r	100 and 150	°C
initial temperature of BO-PET, T_{f0}	35	°C
laminating speed, V	20 and 40	m/min
thickness of ECCS	175	μm
thickness of clear BO-PET, δ_{cf}	25	μm
thickness of white BO-PET	15	μm
diameter of laminating roll	150	mm
nip length of laminating roll, L_{nip}	10	mm (at 25°C)
BO-PET contact length of laminating roll after leaving roll nip, L_{con}	0, 15, 30 and 45	mm
BO-PET contact length of laminating roll before lamination	50	mm
coefficient of heat transfer on laminating roll, h_1	7.5	W/(m ² K)
coefficient of heat transfer on laminated ECCS after lamination, h_2	4.8	W/(m ² K)

[基礎式]

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial X^2}$$

3. 結果および考察

3.1 フィルムの配向変化と無配向層厚み変化

$T_r=100, 150^\circ\text{C}$ において、 $V=40\text{ m/min}$, $L_{con}=0, 15, 30, 45\text{ mm}$ とした場合ならびに $V=20\text{ m/min}$, $L_{con}=0\text{ mm}$ とした場合のラミネート後ECCS温度 T_{sa} に対する BO/BO_0 の変化を Fig. 3 に示した。 BO 値は T_r やニップ後接触冷却の有無および L_{con} にかかわらず T_{sa} で整理できるが、ロール巻付方式は従来のラミネート方式と比べて同じ BO 値となる T_{sa}

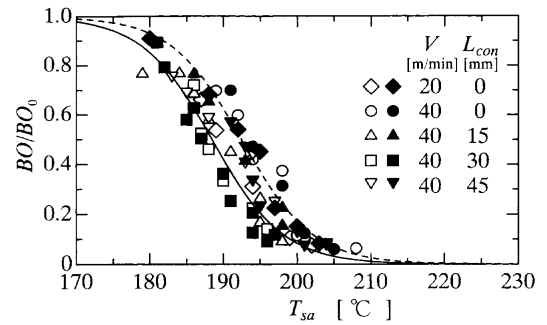


Fig. 3. Variation of normalized BO value with temperature of film-laminated ECCS after lamination (open points: $T_r=100^\circ\text{C}$, closed points: $T_r=150^\circ\text{C}$, solid line: $L_{con}=15, 30, 45\text{ mm}$, broken line: $L_{con}=0\text{ mm}$).

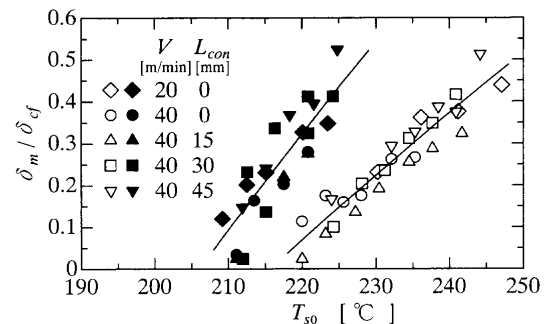


Fig. 4. Relation between normalized thickness of amorphous layer and steel temperature before lamination (open points: $T_r=100^\circ\text{C}$, closed points: $T_r=150^\circ\text{C}$).

が 4°C 程度低いことがわかる。これは、ロール巻付方式の場合、巻き付け部の接触冷却が片面からだけであり、ECCSの冷却度は従来方式よりも小さくなるので同じ配向度を保つためにはより低い温度でラミネートしなければならないからである。しかし、本実験の $L_{con}=15\sim 45\text{ mm}$ の範囲においては、 T_{sa} と BO 値の関係への L_{con} の影響は明確には現れていない。

また、Fig. 3 と同じ条件の場合の無配向層厚み δ_m を BO-PETの厚み δ_{cf} で規格化した値 δ_m/δ_{cf} と T_{s0} の関係を Fig. 4 に示した。この図から、 BO 値を問わずに δ_m だけに注目すると、 δ_m は L_{con} にかかわらず T_r ごとに T_{s0} で整理できることがわかる。

3.2 フィルムラミネートにおける温度分布解析結果

2.2 で述べたように、陽解法を用いた数値解析を行い、所定のラミネート条件における BO-PETの厚み方向の温度分布の時間に対する変化を求めた。

なお、本数値解析による温度計算結果の妥当性を検証するために、放射温度計により実測したラミネート後ECCS温度 $T_{sa, exp}$ とラミネート後ECCS温度の計算結果 $T_{sa, cal}$ との比較を Fig. 5 に示したが、両者は良く一致している。

解析結果例として、 $T_r=100, 150^\circ\text{C}$, $V=20, 40\text{ m/min}$ のそれぞれの条件において、 $L_{con}=30\text{ mm}$ については $T_{sa}=195^\circ\text{C}$, $L_{con}=0\text{ mm}$ については $T_{sa}=199^\circ\text{C}$ の場合 (Fig. 3 から $BO/$

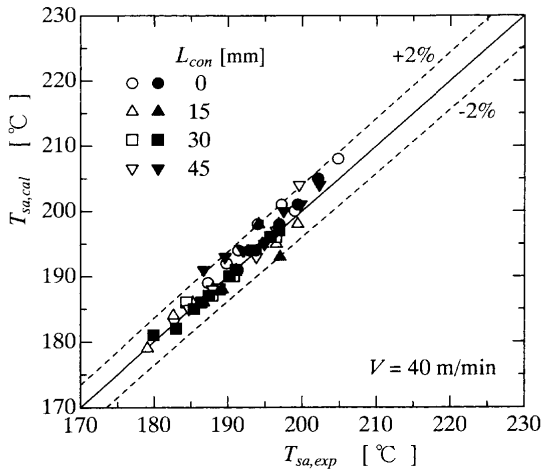


Fig. 5. Comparison of numerical temperature of film-laminated ECCS after lamination with experimental one (open points: $T_r=100^\circ\text{C}$, closed points: $T_r=150^\circ\text{C}$).

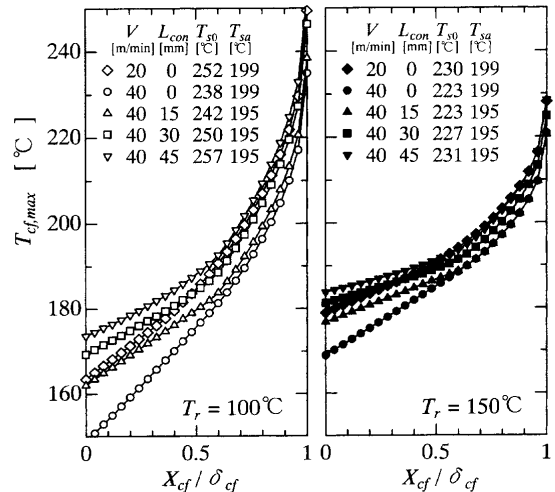


Fig. 7. Cross-sectional variation of maximum temperature of BO-PET contacted laminating roll in laminating process.

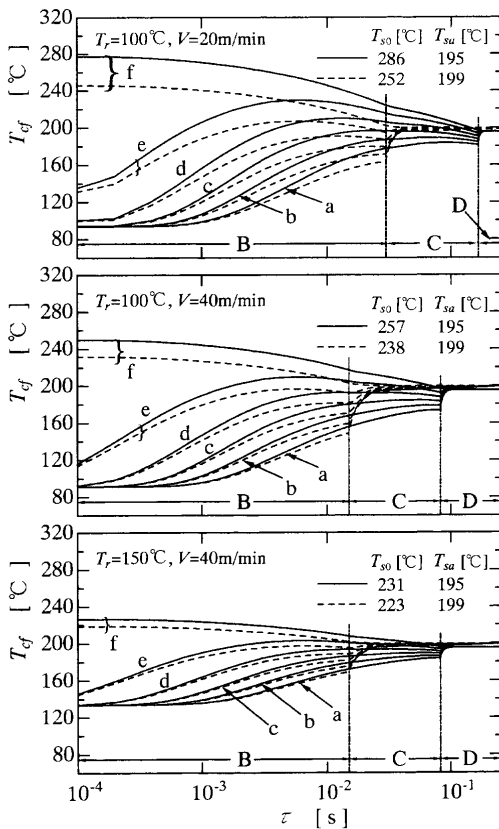


Fig. 6. Variation of transient temperature at various positions of clear BO-PET in laminating process (a: $X_{cf}=0$, b: $X_{cf}=5$, c: $X_{cf}=10$, d: $X_{cf}=15$, e: $X_{cf}=20$, f: $X_{cf}=25 \mu\text{m}$; B: in roll nip, C: contact cooling, D: out of roll) (solid lines: $L_{con}=30 \text{ mm}$, broken lines: $L_{con}=0 \text{ mm}$).

$BO_0=0.188$ に相当)の温度計算結果を Fig. 6 に示した。なお、Fig. 6 にはラミネートにおける BO-PET のフィルム厚み方向にフィルム表面から $5 \mu\text{m}$ ごとの位置でのラミネート進行方向の温度変化を $L_{con}=30 \text{ mm}$ については実線で、 $L_{con}=0 \text{ mm}$ については破線で示した。この図から、同一 BO 値で両ラミネート方式について比較したとき、 T_r を変

化させずに V を速くしても、 V を変化させずに T_r を高くしても T_{s0} を下げることになり、その結果として Fig. 4 に示した関係からわかるように δ_m が減少するが、ロール巻付方式によりその減少抑制に効果があり、その効果は T_r が低いほど、また V が遅いほど大きいことがわかる。

Fig. 7 には、 $T_r=100, 150^\circ\text{C}$ において、 $V=40 \text{ m/min}$ 、 $L_{con}=0, 15, 30, 45 \text{ mm}$ とした場合ならびに $V=20 \text{ m/min}$ 、 $L_{con}=0 \text{ mm}$ とした場合に、 $L_{con}=15, 30, 45 \text{ mm}$ については $T_{sa}=195^\circ\text{C}$ 、 $L_{con}=0 \text{ mm}$ については $T_{sa}=199^\circ\text{C}$ (Fig. 3 から $BO/BO_0=0.188$ に相当) となるときのラミネートロール接触冷却部におけるラミネートフィルムの最高到達温度 $T_{cf,max}$ の厚み方向の分布を示した。この図から同一 BO 値で比較したとき、いずれの T_r についても L_{con} が長くなるほどラミネートロール接触冷却部においてフィルムはより高温であることが必要になり、無配向層が厚くなっていくことが予測される。

3.3 温度分布解析結果に基づく δ_m の予測

従来のラミネート方式による BO-PET ラミネート ECCS のフィルム密着性等の缶用材料としての必要特性はラミネートフィルムの無配向層厚みで整理でき、その無配向層厚みはフィルムの温度変化に関する数値解析結果から予測できることがわかっている¹⁾。そこで同様に、ロール巻付方式においても無配向層厚みの予測を試みた。

Fig. 8 に $T_r=100^\circ\text{C}$ 、 $V=40 \text{ m/min}$ とし、 $BO/BO_0=0.314$ となる場合について、従来方式とロール巻付方式 ($L_{con}=45 \text{ mm}$) のラミネートロール接触冷却部における $T_{cf,max}$ 分布の数値解析結果とそれぞれの条件でラミネートした BO-PET ラミネート ECCS の BO-PET 断面の偏光顕微鏡写真を示している。Fig. 8 の写真から無配向層厚みを実測し、図中破線で示したように、その厚みに対応する最高到達温度を T_{pc} とした。このようにしてラミネート条件ごとに T_{pc} を求め、得られた T_{pc} を数値解析より求めたラミネート後

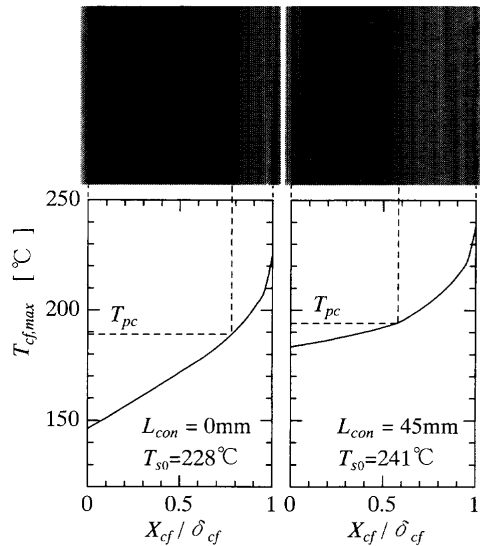


Fig. 8. Cross-sectional variation of maximum temperature of BO-PET contacted laminating roll in laminating process and cross-section of the BO-PET laminated ECCS ($V=40$ m/min, $T_r=100^\circ\text{C}$, $BO/BO_0=0.314$).

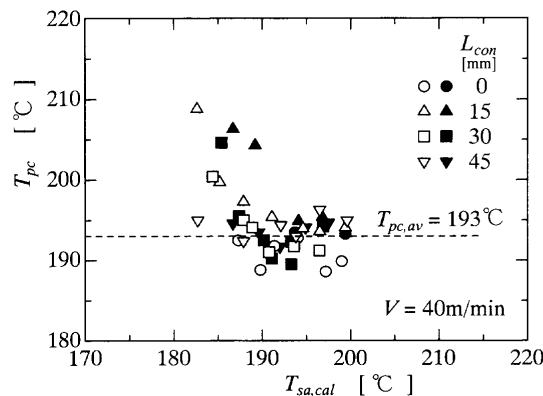


Fig. 9. Relation between transition temperature to amorphous state determined by numerical analysis and numerical temperature of film-laminated ECCS after lamination (open points: $T_r=100^\circ\text{C}$, closed points: $T_r=150^\circ\text{C}$).

ECCS温度 $T_{sa,cal}$ に対して点綴し、Fig. 9 に示した。この図から、 T_r による違いは明確ではなく、 $T_{sa,cal}$ が高いものほど T_{pc} は低い傾向が多少みられる。前報¹⁾ に示したように、この T_{pc} はフィルム製膜時の熱固定温度 T_{hs} (供試BO-PETは 175°C) 以上であり、フィルムの融解開始温度 T_{ms} (供試BO-PETは 201°C) 以下であると推測されるが、前報と同様に解析結果から δ_m をできるだけ簡便に予測するために、Fig. 9 に示したように T_{pc} の平均値を無配向層形成温度 $T_{pc,av}$ とした。本実験条件の範囲においては $T_{pc,av}=193^\circ\text{C}$ であり、この $T_{pc,av}$ を Fig. 8 に例示した $T_{cf,max}$ 分布の数値解析結果に適用して無配向層厚みの予測値を求めた。Fig.10 には、この δ_m の予測値 $\delta_{m,cal}/\delta_{cf}$ を実測値 δ_m/δ_{cf} に対して点綴しているが、両者の間には妥当な一致がみられ、本予測方法により $0.1 \leq \delta_m/\delta_{cf} \leq 0.3$ (缶用材料として適用されうる範囲) においては ± 0.04 ($\delta_{cf}=25 \mu\text{m}$ のとき、 $\pm 1 \mu\text{m}$) 以内

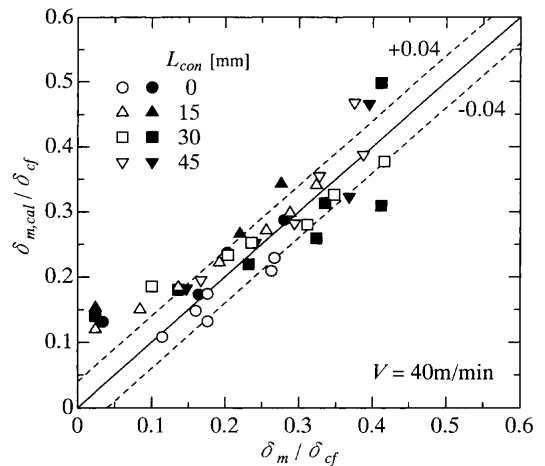


Fig. 10. Comparison of numerical thickness of amorphous layer with experimental one (open points: $T_r=100^\circ\text{C}$, closed points: $T_r=150^\circ\text{C}$).

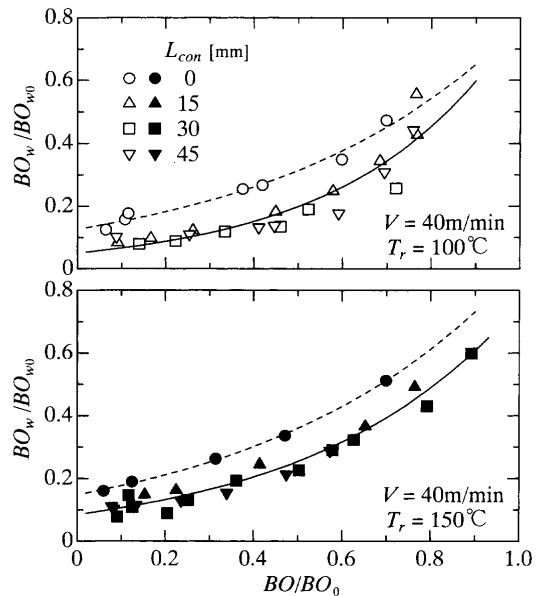


Fig. 11. Relation between normalized BO value of white BO-PET and clear BO-PET (solid lines: $L_{con}=15, 30, 45$ mm, broken lines: $L_{con}=0$ mm).

で δ_m を予測可能であることがわかる。

3.4 ロール巻付方式における非巻付接触側フィルムへの影響

前節までにロール巻付方式によるBO-PETラミネートECCSの無配向層形成への影響を述べたが、ラミネートロールに巻き付けられる無色透明BO-PETについてのみ取り扱ってきた。ここでは、非巻付接触側である白色BO-PETへの影響について検討した。

Fig.11 に $T_r=100, 150^\circ\text{C}$ において、 $V=40$ m/min、 $L_{con}=0, 15, 30, 45$ mmとした場合のBO-PETラミネートECCSにおける巻付接触側無色透明BO-PETの BO 値 BO/BO_0 と非巻付接触側白色BO-PETの BO 値 BO_w/BO_{w0} の関係を示した。この図から、従来方式に比べロール巻付方式の場合、いずれの T_r, L_{con} においても、同一 BO/BO_0 で BO_w/BO_{w0} は0.1程度低い値となることわかる。なお、この程度の配向度の

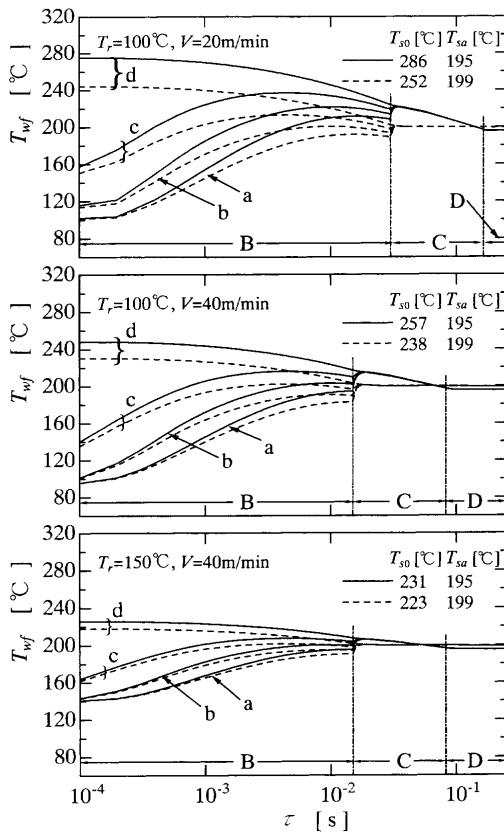


Fig. 12. Variation of transient temperature at various positions of white BO-PET in laminating process (a: $X_{cf}=0$, b: $X_{cf}=5$, c: $X_{cf}=10$, d: $X_{cf}=15$ μm ; B: in roll nip, C: contact cooling, D: out of roll) (solid lines: $L_{con}=30$ mm, broken lines: $L_{con}=0$ mm).

低下であれば著しい表面性状の低下などはみられない。ここで、Fig. 6 に示したラミネート条件における解析結果からラミネートにおける白色 BO-PET のフィルム厚み方向にフィルム表面から $5\mu\text{m}$ ごとの位置でのラミネート方向の温度変化を $L_{con}=30$ mm については実線で、 $L_{con}=0$ mm については破線で Fig.12 に示した。この図から、Fig. 6 に示した巻付接触側無色透明 BO-PET は巻付接触部においてニップ内におけるフィルム厚み方向の温度分布形を維持しながら緩やかに冷却されているのに対し、非巻付接触側白色 BO-PET はニップを通過した直後に厚み方向に一樣に、しかも従来方式の場合よりも高温となり、白色 BO-PET の配向度を低下させることがわかる。ニップ内と異なり白色 BO-PET 表面は接触冷却を受けないので当然の結果ではあるが、巻付長をさらに長くするなど、この熱履歴の影響がさらに大きくなる条件をとる場合には、白色 BO-PET の共重合比を下げ、融点を高くするなどの方法による対応が必要な場合もあり得る。

4. 結論

缶用材料として適用される二軸配向ポリエステルフィルムラミネート鋼板の特性に大きく影響する無配向層厚みの

ラミネート速度の高速度化に伴う減少を抑制するために、ラミネートロールニップ後の ECCS をラミネートロールへ巻き付ける構造を有するラミネート方式を提案し、その方式における BO-PET の厚み方向の温度変化について数値解析を行った。その解析結果からラミネート後の BO-PET の二軸配向度と相関があるラミネート後の ECCS 温度およびフィルムの厚み方向の温度分布の変化について従来方式と比較し、提案したラミネート方式の適用により無配向層を厚くできることを説明した。

また、そのフィルムの厚み方向の温度分布の数値解析結果と偏光顕微鏡を用いた断面観察による無配向層厚みの測定値から無配向層形成温度に関して検討し、ラミネートロールニップ内のフィルムの最高到達温度分布から無配向層厚みの予測を試み、従来方式と同様にラミネートロール温度やラミネート速度を変化させた場合においても厚み $25\mu\text{m}$ の BO-PET について $\pm 1\mu\text{m}$ 程度の精度で予測可能であることを示した。

さらに、このロール巻付方式における非巻付接触側白色 BO-PET の配向度変化についても評価し、本実験条件の範囲においては、無色透明 BO-PET が同一配向度の場合、従来方式と比べて BO_w/BO_{w0} が 0.1 程度低い値となるが、缶用材料として十分適用できることがわかった。

記号

BO	: peak intensity of (100) crystal plane of clear BO-PET by means of X-ray diffractometer	[cps]
BO_0	: BO value of clear BO-PET before lamination	[cps]
BO_w	: BO value of white BO-PET	[cps]
BO_{w0}	: BO value of white BO-PET before lamination	[cps]
h_1, h_2	: coefficient of heat transfer	[W/(m ² K)]
L	: coordinate in laminating direction	[m]
L_{con}	: contact length of laminating roll after leaving roll nip	[mm]
L_{nip}	: length of laminating roll nip	[mm]
T	: temperature	[°C]
T_{cf}	: temperature of clear BO-PET	[°C]
$T_{cf,max}$: maximum temperature of clear BO-PET	[°C]
T_{pc}	: transition temperature to amorphous state	[°C]
T_r	: temperature of laminating roll	[°C]
T_{e0}	: temperature of ECCS before lamination	[°C]
T_{sa}	: temperature of film-laminated ECCS after lamination	[°C]
T_{wf}	: temperature of white BO-PET	[°C]
V	: laminating speed	[m/min]
X	: coordinate in thickness direction	[m]
X_{cf}	: distance from surface of clear BO-PET	[μm]
α	: thermal diffusivity	[m ² /s]
δ_{cf}	: thickness of clear BO-PET	[μm]
δ_m	: thickness of amorphous layer	[μm]
τ	: time	[s]
添字		
0	: initial value	
av	: average value	
cal	: numerical value	
exp	: experimental value	

文献

- 1) H.Iwashita, S.Morita and A.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 175.
- 2) Y.Itoh, K.Yasunaka, K.Takesue and S.Morita: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1540.