

が、可塑剤として添加されるDOP(ジオクチルフタレート)が環境ホルモン物質に指定されている。また、PVCは、1) 焼却時に塩化水素が発生する、2) 不適切な条件で焼却した際に、ダイオキシン発生懸念がある、3) ダイオキシン発生を抑制するためには高温で焼却する必要があり、焼却炉を損傷する原因になる、などの問題点が指摘されている。このような背景のもと、PVCの使用抑制、いわゆる、脱PVCの気運が高まってきている。

PVCの鋼板ベースでの使用分野は多岐に渡っているが、外装建材と並んで内装建材、とりわけ、ユニットバスへの適用が進められてきた。ユニットバスに適用されるPVC鋼板としては、印刷意匠を施したフィルムをラミネートした、印刷PVCフィルムラミネート鋼板が多く用いられている。印刷意匠型PVCフィルムラミネート鋼板には、図1に示すように、印刷を施したPVCフィルムに透明PVCフィルムをダブリング(積層)した一般型と、印刷を施したPVCフィルムに透明PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムをダブリングしたフィルムを使用し、フィルムラミネート鋼板製造時にPETフィルム表面を鏡面ロールで加工した鮮映型の二種類がある。

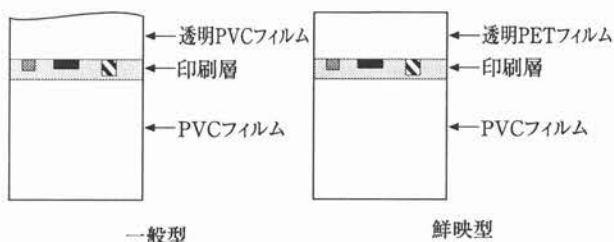


図1 印刷意匠型PVCフィルムの断面構成
Fig.1 Cross-section of printed design PVC film.

上述の印刷意匠型PVCフィルムラミネート鋼板の代替製品として印刷意匠型ポリオレフィン(ポリプロピレン)フィルムラミネート鋼板が開発されている¹⁾。ポリプロピレンフィルムはPVCフィルムと同様の風合いを持つが、1) フィルムラミネート鋼板を製造する際に、接着性とエンボス安定性の両立が難しい²⁾、2) 自消性がなく¹⁾、旧防火材料試験での準不燃材料相当の防火性を発現することも困難(以降、防火材料特性については旧法に基づいて記述する。)などの問題点が指摘されている。

一方当社では印刷意匠型PVC代替ラミネート鋼板として、これまでに、印刷PETフィルムを鋼板にラミネートした印刷PETフィルムラミネート鋼板を開発し、全自動洗濯機フロントパネルに適用してきた³⁾。印刷PETフィルムラミネート鋼板は後述するが、不燃材料としての適用が可能である。すなわち、PVC代替の印刷意匠を有する不燃材料として現状では唯一適用可能なフィルムラ

ミネート鋼板であるといえる。

しかし、ユニットバスへの適用を想定した場合、長期間湿潤環境下で使用されるなど、全自動洗濯機フロントパネルよりさらに厳しい環境で使用されるために、より優れた耐食性、耐水接着性が要求される。そこで、ユニットバスへ適用可能な印刷意匠型PETフィルムラミネート鋼板の新規開発に当たり、最もポイントになると考えられる耐食性、耐水接着性に関して検討することとした。

2. 全自動洗濯機フロントパネル用印刷PETフィルムラミネート鋼板の特徴

図2に全自動洗濯機フロントパネル用に開発した印刷PETフィルムラミネート鋼板の断面構成を示す。PETフィルムの印刷面は接着剤層との界面に存在するために、印刷PETフィルムラミネート鋼板の表面特性は用いたPETフィルムの特長そのものに依存する。以下にPETフィルムの一般的な特性を示す⁴⁾。

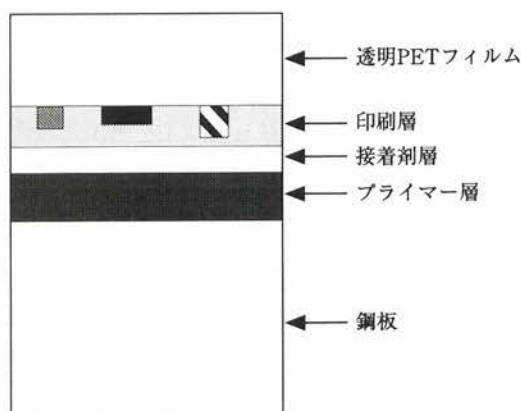


図2 印刷PETフィルムラミネート鋼板の断面構成
Fig.2 Cross-section of printed-PET-film laminated steel sheet.

- 1) 機械的性質に優れる
- 2) 耐薬品性に優れる(強アルカリを除くほとんど全ての薬品に侵されない)
- 3) 耐湿性に優れる(透湿度が低い)
- 4) 表面が平滑で透明性に優れる
- 5) 酸素ガスバリアー性に優れる

また、印刷PETフィルムラミネート鋼板の意匠は上述の透明性に優れたPETフィルム下に印刷された印刷柄とプライマー層(着色隠蔽層)の色調の組合せによって発現される。PETフィルムへの印刷はダイレクトグラビア印刷法によるものであり、鋼板に直接印刷を行うオフセットグラビア印刷法に比べて、ロールでの転写工程がないために鮮やかなパターン表現ができる特徴がある。

表1 テクスターと印刷PETフィルムラミネート鋼板の諸特性
Table 1 Properties of Tecstar and printed-PET-film laminated steel sheet.

	テクスター					印刷PET フィルム ラミネート 鋼板	評価方法
	汎用 (1種)	加工用 (2種)	高加工用 (3種)	バランス型 (4種)	高加工 耐候型 (5種)		
成形加工性 (ノークラック ¹⁾)	8t	6t	0~2t	3t	2t	0t	JIS G3312,20°C,180° 折り曲げ 試験後のクラックの状態
塗膜硬度 (傷付き)	H~2H	H	F~H	H~2H	F	H~2H	JIS G3312 鉛筆硬度試験
耐汚染性 ²⁾	3	3	2~3	3~4	3	5	赤マジック塗布後 アルコール拭き取り, 汚染の程度

注1) 密着曲げ: 0t(直接), 1t(同じ板を1枚挟む), 2t(同じ板を2枚挟む), 以下同様
注2) 評価点の表示: 5点法で表示 優5←→1劣

印刷PETフィルムラミネート鋼板はPVCフィルムラミネート鋼板と同様の製造工程で製造する。すなわち、塗装前処理を施した鋼板に、プライマー層を焼き付け乾燥した後、接着剤をロールコーターで塗布、焼き付け乾燥し、印刷PETフィルムをラミネートロールで圧着、水冷する方法で製造する。

得られたラミネート鋼板の性能をプレコート鋼板であるテクスター1種から5種と比較した結果を表1に示す。表から何れの性能に関しても従来用いられてきたプレコート鋼板と比較して遜色ないレベルにあることがわかる。すなわち、洗濯機フロントパネルに限らず、プレコート鋼板が適用されてきた部材で高い意匠性が要求される部分に適用可能であることがわかる。

先に述べたように、印刷PETフィルムラミネート鋼板は、不燃材料として使用することが可能である。表2に旧法に基づく防火試験(不燃材料)における表面試験および基材試験結果を示す。表面試験の温度時間面積(tdθ)=0、発煙量(CA)=8、基材試験の試験体温度=723°Cであり、不燃材料に合格する水準にあることがわかる。

表2 防火試験(不燃材料)における表面試験及び基材試験結果
Table 2 Results of surface test and noncombustibility test at fire protecting test (non-combustible materials).

	表面試験		基材試験
	温度時間面積 tdθ	発煙量 CA	
規格	≤0	≤30	≤810°C
試験結果	0	8	723°C

3. ユニットバス用印刷PETフィルムラミネート鋼板の製品構成の検討

3.1 全自動洗濯機フロントパネル用構成での長期耐久性検討

全自動洗濯機の一般的な設置場所は、家庭の風呂場の脱衣所が大部分と考えられる。脱衣所は一般家庭において、比較的湿度及び湿度が高い場所であるため、既に開発済みの全自動洗濯機フロントパネル用の印刷PETフィルムラミネート鋼板にはその特性の一つとして、通常のプレコート鋼板に比べても優れた耐食性、耐水性(耐水接着性)を付与している。

一方、ユニットバス内の環境は、常に高湿度であり、更に、バス使用時には内部の温度が上昇し、高温、高湿度環境になり、脱衣所などで使用する用途に比べて、極めて厳しい環境下に曝される。そこで表3に、ユニットバス用途として必要と想定される耐水接着性^{†1)}、耐湿性試験^{†2)}結果を示した。いずれも試験条件が厳しいことから、目標に到達できず、製品構成の各要素について検討する必要があることが分かる。

表3 印刷PETラミネート鋼板(全自動洗濯機フロントパネル用)の耐水接着性および耐湿性試験結果
Table 3 Results of waterproof adhesion and corrosion resistance properties (For front panel of washing machine).

	試験結果	目標値
沸騰水交番浸漬試験 ¹⁾	7サイクルでフィルム剥離	20サイクルで異常なし
エリクセン加工後 ²⁾ BBT49°C試験	500hでエリクセン裾部でフィルム剥離	4,000hで異常なし

注1) 1サイクル:沸騰水浸漬6h→18h静置
注2) 8mm押し出し加工

†¹⁾ 沸騰水交番試験(沸騰水浸漬6h→18h静置×20サイクル)

†²⁾ エリクセン8mm押し出し加工後、JIS K 2246に規定する湿潤試験装置を用いて試験片つり下げ位置の温度を49°C±1°C、相対湿度を98%に保持し(BBT49°C)、湿潤試験を4,000時間実施

3.2 フィルムラミネート用下地鋼板に関する検討

前述したように印刷PETフィルムラミネート鋼板の印刷意匠は、PETフィルム下に印刷された印刷柄とプライマー層（着色隠蔽層）の色調の組合せによって発現するものである。そのため、プライマー層へのCr系防錆顔料配合に基ずく耐食処方を施すことは、色調の自由度を損なうことから用いることができない。すなわち、フィルムラミネート用下地鋼板に耐食機能を持たせる必要がある。そこで、表4に厚目付のめっき鋼板及びステンレス鋼板をフィルムラミネート用の鋼板として、全自動洗濯機フロントパネル用と同一構成で作成したサンプルに関して耐食性確認試験を行った結果を示す。ステンレス鋼板はその優れた耐食性により、クロスカット部および

表4 塩水噴霧試験結果(SST 1,000h)
Table 4 Results of salt splay test (SST 1,000h)

	クロスカット部 フクレ幅	切断端面部 フクレ幅
溶接亜鉛めっき鋼板(Z25)	3mm	6mm
溶融亜鉛-5%アルミニウム めっき鋼板(Y25)	2mm	3mm
SUS430	0mm	0mm

切断端面部にフクレが生じない。また、5%Al-Zn溶融めっき鋼板との組合せでも比較的優れた耐食性を示すことがわかる。この原因については、5%Al-Zn溶融めっき鋼板自体、溶融Znめっき鋼板に比べて耐食性に優れる、PETフィルムの透湿性が低い、酸素ガスバリアー性が高いなどの特性が相まって寄与しているものと推定される。

3.3 印刷インキ層に関する検討

表3に示したように、従来の全自動洗濯機フロントパネル用構成で用いている印刷インキ層に関しては、高温、多湿といった極めて厳しい環境下では加工部の接着性が低下する可能性がある。そこで加工部の接着性を改善す

表5 接着性に及ぼす印刷インキ層の影響
Table 5 Influence of printing ink layer on adhesion properties.

	印刷 インキ 組成	1次接着性		2次接着性 (沸騰水24時間浸漬後)	
		接着強度, N/10mm	剥離形態	接着強度, N/10mm	剥離形態
従来 インキ	Tg:5°C	6.8	PET/印刷 インキ層 での 界面剥離	1.5	PET/印刷 インキ層 での 界面剥離
改良 インキ1	Tg:-7°C	フィルム 破断	-	2.4	印刷インキ 層の 凝集破壊
改良 インキ2	Tg:-7°C 高橋かけ 密度	フィルム 破断	-	7.8	印刷インキ 層及び 接着剤層の 凝集破壊

るため、すなわち、加工部での残留応力を緩和するために、印刷インキ樹脂のガラス転移温度(Tg)を下げ、さらには耐水性を改良するために硬化剤を高橋かけ密度型のものに変更し、接着強度について検討した結果を表5に示す。また、剥離形態の模式図を図3に示す。従来の印刷インキでは剥離形態が界面剥離であるが、Tgを下げ、さらに橋かけ密度を上げた改良インキでは沸騰水浸漬後においても、印刷インキ層もしくは接着剤層の凝集破壊に変化し、接着力の向上が認められる。

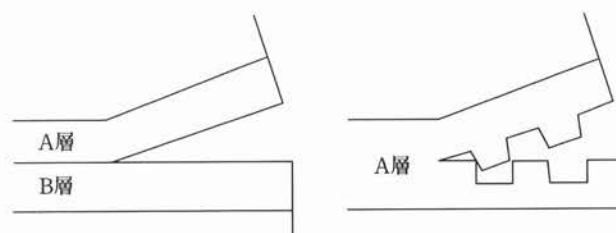


図3 剥離形態の模式図
Fig. 3 Typical figure of exfoliation form.

3.4 プライマー層（着色隠蔽層）及び接着剤層に関する検討

(1) 着色隠蔽層の接着性に関する検討

着色隠蔽層と接着剤層の接着性には、着色隠蔽層の表面組成が大きく寄与する。そこで、接着性に及ぼす着色隠蔽層の硬化剤の影響を検討した。その結果を表6に示す。硬化剤に用いるブチル化メラミンは、ポリエステル樹脂との相容性に乏しく、表面に濃化することが知られているが、硬化剤としては表面に濃化するブチル化メラミンを含まないイソシアネートもしくはメチル化メラミンが適していることがわかる。

表6 接着性に及ぼす着色隠蔽層の硬化剤の影響
Table 6 Influence of hardener in coloring concealed layer on adhesion properties.

樹脂系	ポリエステル樹脂	高分子 ポリエステル樹脂	高分子 ポリエステル樹脂
硬化剤	ブチル化メラミン	ブチル化メラミン	イソシアネート, メチル化メラミン
表面張力, mN/m	38	36	44
接着強度, N/10mm	6.8	5.5	フィルム破断

(2) フィルムラミネート外観に関する検討

印刷PET/PVCフィルムラミネート鋼板のように凹凸緩衝層を持たない印刷PETフィルムラミネート鋼板の表面外観は着色隠蔽層と接着剤との塗れ性、すなわち、

界面張力に依存する。そこで、表7に示すような表面張力各成分を有する接着剤および着色隠蔽層を用いて、フィルムラミネート外観に及ぼす接着剤と着色隠蔽層の表面張力の影響を検討した。図4にその結果を示すが、接着剤および着色隠蔽層に関する各々の表面張力の極性力

表7 接着剤及び着色隠蔽層の表面張力各成分
Table 7 Ingredients of surface tension of adhesion and coloring concealed layer.

		分散力成分 γ^d , mN/m	極性力成分 γ^p , mN/m	γ^p/γ^d
接着剤	A	33.3	1.7	0.051
	B	35.6	2.4	0.067
	C	35.7	3.9	0.109
	D	35.8	5.3	0.148
	E	35.6	8.7	0.244
	F	35.6	8.7	0.244
着色隠蔽層	G	42.6	1.4	0.032
	H	41.9	4.8	0.115
	I	31.0	12.3	0.397

- 接着剤：A：ポリウレタン樹脂
 B：ポリウレタン樹脂
 C：ポリエステル樹脂
 D：ポリエステル樹脂
 E：ポリエステルポリウレタン樹脂
 F：ポリエステル樹脂
 着色隠蔽層：G：高分子ポリエステル樹脂
 H：ポリエステル樹脂
 I：エポキシ樹脂

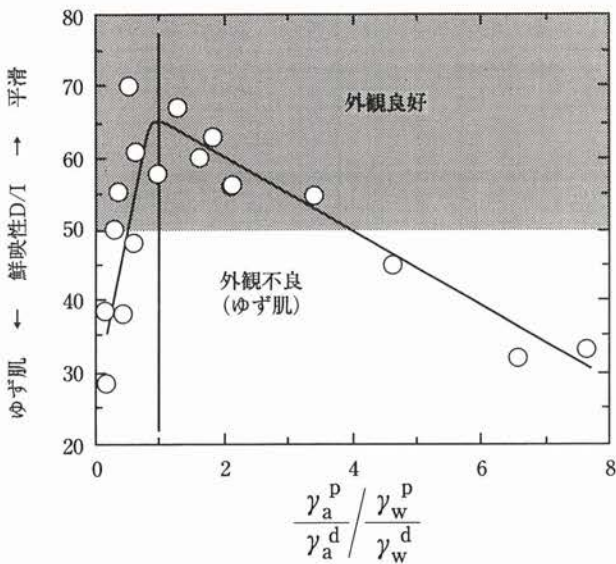


図4 ラミネート外観に及ぼす接着剤層と着色隠蔽層の影響
Fig.4 Influence of surface tension of adhesion layer and coloring concealed layer on laminate appearance.

成分と分散力成分との比が小さいほど、すなわち、接着剤と着色隠蔽層との界面張力が小さくなるほどフィルムラミネート外観が優れることがわかった。なお、フィルムラミネート外観の判断基準としては鮮映性 (D/I (Distinctness of Image (ASTM E430))) を使い、D/I > 50を外観良好とした。

(3) 接着剤層、着色隠蔽層の耐水性、耐湿性に関する検討

(2) でフィルムラミネート外観が良好であった表8に示す接着剤と着色隠蔽層の組み合わせについて、耐湿

表8 フィルムラミネート外観が良好な接着剤と着色隠蔽層の組合せ
Table 8 Combinations of adhesion and coloring concealed layer with good film laminate appearance.

		接着剤 (小 ← γ^p / γ^d → 大)					
		A	B	C	D	E	F
着色 隠蔽層	小 ↑ γ^p ↓ 大 γ^d	G	良好	良好	良好		
	H			良好	良好	良好	良好
	I			良好	良好	良好	良好

- 接着剤：A:ポリウレタン樹脂
 B:ポリウレタン樹脂
 C:ポリエステル樹脂
 D:ポリエステル樹脂
 E:ポリエステルポリウレタン樹脂
 F:ポリエステル樹脂
 着色隠蔽層：G:高分子ポリエステル樹脂
 H:ポリエステル樹脂
 I:エポキシ樹脂

性試験としては厳しいと考えられるエリクセン8mm押し出し加工後、湿潤試験 (BBT49°C) を500時間行った。その結果、表9に示すように着色隠蔽層がエポキシ樹脂である組み合わせのみが異常なく、それ以外のポリエステル樹脂および高分子ポリエステル樹脂ではいずれもエリ

表9 耐湿性試験結果 (接着剤E (ポリエステルポリウレタン樹脂) との組合せ)

Table 9 Results of humidity test (Combination with adhesion E (polyester-polyurethane resin)).

着色隠蔽層	試験結果	剝離部位	γ^d , mN/m
G	エリクセン裾部でフィルム剝離	着色隠蔽層/接着剤界面での界面剝離	1.4
H	エリクセン裾部でフィルム剝離	着色隠蔽層/接着剤界面での界面剝離	4.8
I	異常なし	—	12.3

- 着色隠蔽層：G:高分子ポリエステル樹脂
 H:ポリエステル樹脂
 I:エポキシ樹脂

クセンの裾部で接着剤層/着色隠蔽層での界面剥離が生じる。これは接着剤の硬化剤であるイソシアネート樹脂の-NCO基と着色隠蔽層であるエポキシ樹脂の-OH基との層間反応に依るものと推察できる。さらに、エリクセン加工後BBT49℃試験を促進する意味で、試験温度を70℃に設定し試験を行ったところ、表10に示すように高分子量ポリエステルポリアウレタン樹脂を用いた組み合わせでのみ異常が認められなかった。これは、一般的なポリエステル樹脂系の接着剤に対して、高分子量ポリエステルポリアウレタン樹脂系の接着剤が、優れた耐加水分解性を示すためと考えられる。

表10 耐湿性試験*結果(BBT70℃×1,000h, 着色隠蔽層:エポキシ樹脂)

Table10 Results of humidity test (BBT70℃×1,000h, coloring concealed layer:epoxy resin).

接着剤	C	D	E	F
試験結果	エリクセン裾部でのフィルム剥離	エリクセン裾部でのフィルム剥離	異常なし	エリクセン裾部でのフィルム剥離

*エリクセン8mm押し出し加工後試験

接着剤: C:ポリエステル樹脂

D:ポリエステル樹脂

E:ポリエステルポリアウレタン樹脂

F:ポリエステル樹脂

3.5 PETフィルムの検討

従来、ユニットバスに用いられていた印刷意匠鋼板は鮮映型の印刷PET/PVCフィルムラミネート鋼板もしくは印刷PVC/PVCフィルムラミネート鋼板であった。ここで鮮映型の印刷PET/PVCフィルムラミネート鋼板はPVC層を凹凸緩衝層としてPET表面を鏡面化することにより得られる。一方、印刷PETフィルムラミネート鋼板はPETフィルムが平滑で光沢は高いものの、凹凸緩衝層を持たないために高鮮映化することが困難である。そこで、最近の消費者動向および製品の差別化を考慮し、PETフィルムの表面仕上げを艶消し調とすることとした。PETフィルム表面を艶消し仕上げとするためには表面を物理的に粗らすサンドブラスト処理とPETフィルム中にフィラーを配合する方法が挙げられる。それぞれのフィルムの各種特性比較を表11に示す。これらの比較結果よりPETフィルムにはフィラー配合タイプを用いることとした。

3.6 ユニットバス用途の製品構成

以上の検討結果から、図5に示す耐食性、耐水接着性に優れたユニットバス用途に使用可能な製品構成を得ることができた。

表11 艶消し型印刷PETフィルムラミネート鋼板の一般特性

Table11 General properties of frosting type printed-PET-film laminated steel sheet.

	艶消しPET		一般PET
	フィラー配合	サンドブラスト	
60° 光沢	40	22	115
曲げ加工限界	0~1t	1~2t	0t
0℃,1.5mmR 90° 曲げ	異常なし	異常なし	異常なし
フィルム破断伸び, %	82	85	105
耐油性マジック汚染性	僅かに痕跡有り	ある程度痕跡有り	痕跡無し
温水浸漬試験(80℃×7days)	異常なし	異常なし	異常なし

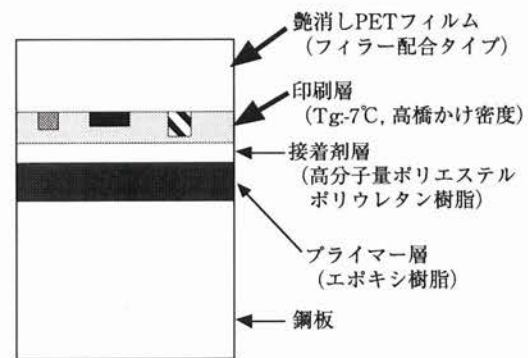


図5 製品の断面構成

Fig.5 Cross-section of product.

3.7 印刷PETフィルムラミネート鋼板の製品特性

表12に印刷PETフィルムラミネート鋼板と印刷PVCフィルムラミネート鋼板の性能比較を示す。印刷PET

表12 印刷PETフィルムラミネート鋼板と印刷PVCフィルムラミネート鋼板の比較

Table12 Comparison of printed-PET-film laminated steel sheet and printed-PVC-film laminated steel sheet.

	試験方法	印刷PETフィルムラミネート鋼板	印刷PVCラミネート鋼板
硬度	剥がれ/傷付き	>8H/2H	>8H/3B
曲げ加工性	20℃, 180°折り曲げクラック限界	0~1t	0t
耐沸騰水性	沸騰水6h浸漬→18h静置×20サイクル	異常なし	異常なし
耐酸化物性	0.1%バスクリン, 75℃, 120h浸漬	異常なし	一部変色
耐溶剤性	ベンジン24h浸漬	異常なし	剥離
耐候性	SWOM63℃, 200h	ΔE:0.7	ΔE:0.5
耐食性	SST, 1000h	異常なし	異常なし
耐湿性	BBT49℃, 1000h	異常なし	異常なし
耐汚染性	口紅	僅かに残る	ある程度残る
防かび性	JIS Z2911	合格	合格

フィルムラミネート鋼板はPVCフィルムラミネート鋼板と比較してほぼ同等の性能を有している。とりわけ、硬度、耐汚染性についてはPVCフィルムラミネート鋼板より優れた性能を示す。

この印刷PETフィルムラミネート鋼板の実使用例を図6に示す。このように印刷PETフィルムラミネート鋼板は既に、ユニットバス壁材用途にご使用いただいている。



図6 印刷PETフィルムラミネート鋼板の使用例
Fig. 6 Application of printed-PET-film laminated steel sheet.

4. 結 言

印刷PETフィルムラミネート鋼板を家電などの器物用途から、さらに展開が期待できるユニットバス用途に適用できるように製品構成を検討した結果、表面外観、耐食性、耐水接着性に優れた印刷意匠PETフィルムラミネート鋼板を開発した。

この印刷PETフィルムラミネート鋼板の特徴は以下の通りである。

- 1) 着色隠蔽層に接着性に優れた表面を有するものを、接着剤層に着色隠蔽層との濡れ性が良く、耐加水分

解性の高いものをそれぞれ用いた。

- 2) 加工部での残留応力の緩和および耐水性改良のために、印刷インキ層にガラス転移温度を下げたものを、硬化剤に高橋かけ密度のものをそれぞれ用いた。
- 3) 一般のプレコート鋼板と同等の性能を有しており、意匠性が求められる部材に適用可能である。
- 4) PVC代替の印刷意匠フィルムラミネート鋼板としては、唯一不燃材料相当の材料として使用可能である。

参考文献

- 1) 斉藤勝士, 川合 慎: 新日鉄技報, (1999), 371, p.115
- 2) 木村皓一: TECHNO-COSMOS, (1997), 12, p.42
- 3) K.D. Forth: Modern Metals, (1996), 52, p.46
- 4) 技術情報社編: PETフィルム-延伸技術・特性・高機能化・用途展開一, (1990), p.3 [株式会社技術情報協会]