

高耐候性アクリルラミネート鋼板の特性

高橋 聡*・谷上雅則*²・古賀隆博*³・和田徳昭*⁴

The Characteristics of Acrylic Film Laminated Material

Satoshi TAKAHASHI, Masanori TANIGAMI, Takahiro KOGA, Noriaki WADA

Synopsis : Polymer coated galvanized steel is used for building or housing materials. Exterior materials for buildings especially must have high weather resistance and high corrosion resistance. Pre-coated materials or PVC laminated materials have been used as the exterior materials. However, recently some new demands such as environmental issues or fine appearance with embossing, have been increasing for exterior materials in Japan.

TOYO KOHAN has developed acrylic film laminated material with high performance. The fundamental characteristics of the new material, for example formability, corrosion resistance, and weather resistance were good. In order to evaluate the long time weather resistance, we carried out the EMMAQUA test. The colors of the test sample were white, black and green, standard colors of exterior materials.

The results of the EMMAQUA test for the past three years are as follows:

The glossiness of all colors became about 1. The color changes ΔE of black sample after three years was about 2.5. The residual ratio of thickness was about 90%. The residual ratio of molecular weight was about 85%. Both of them were high residual ratios.

Judging from the results, the new material has high weather resistance for a long time. We estimate that this new material will maintain good weather resistance over 20 years without any maintenance. Of course, the new material has good formability and can meet the demand for various color and embossing. Thus, our acrylic film laminated material has good performance not only in durability, but also in appearance and has been increasing its share in the Japanese market.

Keywords : acrylic film laminated material, high weather resistance, EMMAQUA test

1. 緒言

外装用材料には高耐候性、高耐食性が求められており、有機樹脂で被覆された溶融亜鉛メッキ鋼板（以下GI材）が使用されている。従来、加工性、耐久性に優れた塩化ビニル樹脂（以下塩ビ樹脂）フィルムを基材にラミネートした塩化ビニル樹脂被覆鋼板（以下塩ビ鋼板）や、樹脂を基材上に塗装後、焼き付けして作製する塗装鋼板が使用されてきたが、近年は新たなニーズが生まれている。

・環境に配慮した非塩ビ製品の使用

- ・塗装鋼板よりも凹凸感のあるエンボス
- ・メンテナンスを行わないで長期間、外観と特性が変化しない高い耐候性

これらのニーズに対して新たな有機樹脂被覆鋼板の製品化を目的として開発を開始し、まず有機樹脂の選択を行った。ニーズの一つである塗装鋼板よりも凹凸感のあるエンボスを表現するためにはある程度の厚みを持った有機樹脂層が必要であり、またエンボス加工を行う前に樹脂を軟化させる必要があるため、熱可塑性樹脂を対象として検討を行った。また熱可塑性樹脂の中でも結合エネルギーの低いエステル結合を持つ樹脂を除外し、エステル結合を持たな

* 下松工場 生産技術部 グループリーダー

*² 下松工場 品質保証部

*³ 下松工場 生産技術部

*⁴ 下松工場 生産技術部 部長

い樹脂の中でも自然界に存在する紫外線の領域（300～400 nm）における吸収が少なく、紫外線によるダメージを受け難いため耐候性が優れていると考えられるアクリル樹脂を選択して開発を行った¹⁾。

2. 実験

2.1 供試フィルムについて

今回開発したアクリルフィルムはアクリル樹脂をベースとしたものであり、加工性を付与するためアクリルゴムを添加し、更に希望の色調を付与するため顔料を添加してカレンダー法で製膜したものである。色は外装用として一般的に使用される白、黒、緑、青の4色を選択し、いずれも厚みは120 μ mとした。

また、アクリルフィルムには着色するために無機顔料を添加しており、厚み100 μ mのフィルムにおいて400nmの光線透過率0%、500nmの光線透過率2%以下となるように添加量を調整した。このため太陽光を浴びてもフィルム下層部分には光線が届かず、良好な耐候性を示すと考えている。厚み100 μ mの白色フィルムの光線透過率の例をFig. 1に示す。

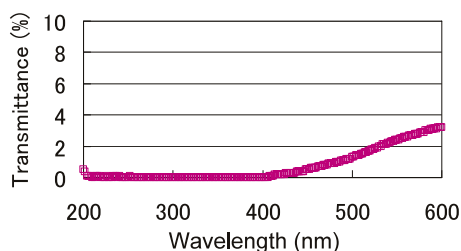


Fig. 1 Light transmittance of acrylic film

外装用材料としての特性を調査する目的で、今回開発したアクリル鋼板と外装用鋼板として10年以上メンテナンスフリーで使用されてきた塩ビ鋼板とを比較した。塩ビフィルムは塩ビ樹脂をベースとしたものであり、加工性を付与するため可塑剤を添加し、更に色調を付与するため白色顔料を添加してカレンダー法で製膜し200 μ mの厚みに仕上げたものである。この白色塩ビフィルムについてもアクリルフィルムと同様に、厚み100 μ mのフィルムにおいて400nmの光線透過率0%、500nmの光線透過率2%以下となるように顔料の添加量を設定した。

2.2 ラミネート鋼板の作製方法

上記のフィルムをFig. 2に示す装置にて鋼板上にラミネートし、サンプルを作製した。外装用鋼板には特に耐候性、耐食性が求められるため、基材金属には板厚0.8mm、目付け量はJIS表示Z18のGI材を使用した。まずGI材の脱脂を行い、次に塗布型のクロメート処理を施した。その後

GI材のフィルムラミネート面には接着剤を、その裏面には塗料をそれぞれコーターにより2～4 μ m塗布した。ここで塩ビフィルム用の接着剤には熱硬化型ポリエステル系接着剤を、アクリルフィルム用の接着剤には熱硬化型アクリル系接着剤を使用した。

続いてヒーティングゾーンでラミネート可能な温度までGI材を加熱し、一對のラミネートロールで挟んで表面側の接着剤上にフィルムを貼り付けた。更にラミネート鋼板を再加熱して各樹脂フィルムの軟化温度以上の条件でエンボスロールを押し付け、ロールの表面形状を転写させエンボス加工した。このエンボス加工後は樹脂表面のエンボス形状が熱変形するのを防止するため直ちに冷却した。

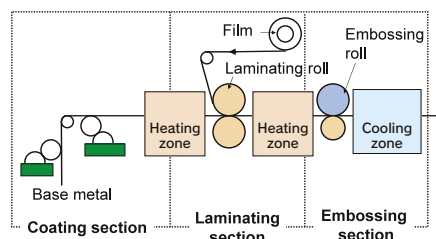


Fig. 2 Schematic view of production line

2.3 評価方法

2.3.1 一般特性評価

2.1及び2.2にて解説したサンプルについてJIS K 6744に準拠した方法で一般的な外装用材料の特性を評価した。

1) 密着性

JIS B 7729に記載のエリクセン試験機にて井桁カット後の6mm及び8mmのエリクセン張出しを行い、密着性を評価した。

2) 折り曲げ加工性及び低温加工性

0℃及び25℃の温度条件で密着曲げ（0T曲げ）を行い、ひび、割れ、剥離の有無を目視で確認した。

3) 耐食性

耐食性を評価するため塩水噴霧試験（以下SST）をJIS Z 2371に記載の方法で行った。試験時間は1000時間とした。

4) 耐沸水性

沸水への60分浸漬を行い、耐沸水性を評価した。

5) 耐薬品性

10% HCl, 10% NaOH, 灯油, エタノールについて評価を行った。

また長期耐候性を評価するため、下記の試験を行った。

2.3.2 サイクルテスト

外装用鋼板は屋外長期間使用が前提であるため、塩乾湿繰り返しに対する特性を確認しておく必要がある。今回はサイクルテストとしてスガ試験機株式会社製の塩乾湿複合

サイクル試験機HPS212を用いて①塩水噴霧2時間、②50°C乾燥条件2時間、③60°C湿潤条件2時間、を1サイクルとした試験を行った。供試サンプルは端面シール無しで、試験時間は1200時間とした。

2. 3. 3 耐候性評価方法

外装用鋼板は屋外長期間使用が前提であるため、太陽光(特に紫外線)に対する特性を評価方法を変えて確認した。

1) 促進暴露試験1 サンシャインウェザーメーター試験
スガ試験機株式会社製のデューサイクル・サンシャインスーパーロングライフウェザーメーター(WEL-SUN-DC)を用いて、ISO4892に準拠したカーボンアーク法でサンシャインウェザーメーター(以下SWOM)試験を行った。一般的な試験時間は2000時間であるが、今回は更に5200時間まで延長した試験を行った。この耐候性評価試験に供したサンプルの光沢、色調を後述する方法で測定して評価した。

2) 促進暴露試験2 EMMAQUA試験

屋外での20年以上の長期耐候性を評価するため、太陽光に近い促進試験として知られているEMMAQUA試験を選択した^{2,3)}。社外評価機関に依頼してアリゾナにてASTM-G90, Cycle 3(夜間12分毎に3分間水スプレー)に準拠したEMMAQUA経時試験を行った。なお、経時時間は3年間とし照射された紫外線総量は英弘精機株式会社製の紫外線放射計(MS210A)を用いて測定した。この耐候性評価試験に供したサンプルの光沢、色調、被膜厚み、分子量等を後述する方法で測定して評価した。

3) 屋外暴露試験

山口県下松市においてJIS K 7219に準拠した直接屋外暴露法で屋外暴露15年経時試験を行い、外観を目視で確認した。

2. 4 特性値測定方法

以下に耐候性試験サンプルの評価方法について示す。

2. 4. 1 光沢測定方法

SWOM試験及びEMMAQUA試験の評価サンプルについて60°グロスの光沢変化を日本電色工業株式会社製の光沢計VG2000を用いてISO2813に準拠して測定した。

2. 4. 2 色調測定方法

SWOM試験及びEMMAQUA試験の評価サンプルについて、色調(L*,a*,b*)を日本電色工業株式会社製色差計SQ2000を用いて測定し、色調の変化を表す色差(ΔE)については、試験前の色調をL*(0), a*(0), b*(0)、試験後の色調をL*(1), a*(1), b*(1)とした場合 $\Delta L^* = L^*(0) - L^*(1)$, $\Delta a^* = a^*(0) - a^*(1)$, $\Delta b^* = b^*(0) - b^*(1)$ とし、 $\Delta E = \sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$ の式で算出した。

2. 4. 3 厚み測定方法

EMMAQUA試験の評価サンプルについてフィルム厚みを下記の方法で調査した。フィルムラミネート前の鋼板厚み及びEMMAQUA試験経時後のサンプル(フィルム+鋼板)の厚みをマイクロメーターで測定し、その差からフィルム厚みを算出した。

2. 4. 4 分子量測定方法

EMMAQUA試験の評価サンプルについてアクリルの分子量を下記の方法で測定した。まずラミネート鋼板からフィルムを削り取り、テトラヒドロフランに浸漬して溶解させた。その後、顔料と樹脂とを分離し、樹脂が含まれる溶液のGel Permeation Chromatography(GPC)測定を行い、標準ポリスチレン換算の分子量を算出した。

3. 結果及び考察

外装用材料としての特性を調査する目的で、今回開発した青色のアクリル鋼板と塩ビ鋼板とを比較した。

まず、外装用材料として必要な基本特性について評価したが、アクリル鋼板は塩ビ鋼板と同等の特性を持つ事が確認できた(Table 1 参照)。なお、エタノールに対する耐薬品性でアクリル鋼板は若干の光沢変化を生じた。実際の使用で問題となるレベルではないが、アルコールでの清拭、手入れ等については注意する必要がある。

サイクルテストの結果、クロスカット部、端部とも塩ビ鋼板は赤錆が発生したがアクリル鋼板は白錆であった。また端部のブリストアはアクリル鋼板の方が軽微であり、アクリル鋼板は塩ビ鋼板と比較して良好な耐食性を示した(Table 2 参照)。

SWOM試験5200時間経時後の光沢変化は塩ビ鋼板と比較してアクリル鋼板の方が小さく、試験前後のΔEも塩ビ鋼板と比較してアクリル鋼板が若干小さかった(Table 3 参照)。

屋外暴露15年経時試験を行った結果では塩ビ鋼板、アクリル鋼板とも錆びはなく、良好な耐候性を示した(Fig. 3 参照)。

以上の結果から、今回開発したアクリル鋼板の試作サンプルは、外装用として10年以上使用されてきた塩ビ鋼板と同等以上の良好な耐候性を有していると考えられる。そこで、アクリル鋼板の更なる長期耐候性を評価し、最終的にアクリルが劣化する状態を確認する目的で、3年のEMMAQUA試験を行った。

この試験での供試サンプルへの総照射エネルギーは3,846,155Lyであり、単純に換算すると関東地区日射量の40年以上に相当する³⁾。

外観目視評価では各色ともチョーキング等の不具合はほとんど見られなかった(Fig. 4 参照)。

Table 1 The fundamental characteristics

	PVC	Acrylic
Adhesion test	Good	Good
Formability test	Good	Good
Corrosion resistance test	Good	Good
Boiling water dipping test	Good	Good
Chemical resistance test	10%HCl	Good
	10%NaOH	Good
	Kerosene	Good
	Ethanol	Good
		Gloss Changing

Table 2 Results of cycle test after 1200h

		PVC	Acrylic
Cross cut	Rust	Red rust	White rust
	Blister	2mm	2mm
Edge	Rust	Red rust	White rust
	Blister	0.5-2mm	0.5mm

Table 3 Glossiness and ΔE at SWOM test

Test time	0	1800	3000	4000	5200	
	h	h	h	h	h	
Acrylic	Glossiness	6.6	4.3	3.3	3.1	3.3
	ΔE	-	1.3	2.5	2.6	2.6
PVC	Glossiness	6.9	3.9	2.5	1.6	0.8
	ΔE	-	2.0	1.9	2.5	2.7

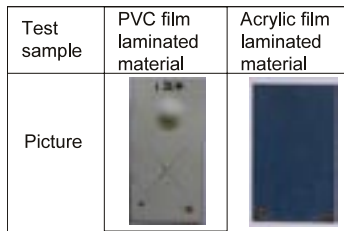


Fig. 3 The result of outdoor exposure test(15years)

光沢値は各色とも経時2年で約半分になり、3年で約1になった (Fig. 5 参照)。

ΔE は白で約4、黒と緑とは約2.5であり、いずれも良好な値であった (Fig. 6 参照)。

また、フィルム厚みについて初期は120 μm であったが3年後には108 μm (保持率90%) に変化した (Table 4 参照)。この保持率は塩ビ樹脂と比較すると非常に高く、長期耐候性維持に有利と考えられる。

また、分子量は元の分子量 (Mw) 約100,000に対して3年経時で黒は約88,000 (保持率約85%)、白は約78,000 (保

Test time (years)	0	1	2	3
Energy (Langley)	-	1.34E+06	2.59E+06	3.85E+06
Black				
White				
Green				

Fig. 4 Surface appearance of samples at EMMAQUA test

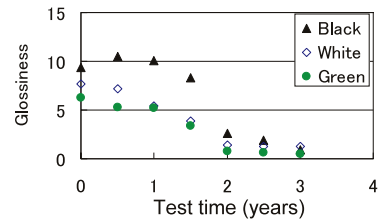


Fig. 5 Glossiness changing of samples at EMMAQUA test

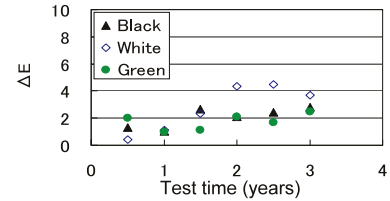


Fig. 6 ΔE of samples at EMMAQUA test

持率約78%) に変化した (Table 5 参照)。いずれも高い分子量保持率を示しており、長期耐候性維持に有利と考えられる。

以上のように我々が開発したアクリル鋼板の製品は、太陽光に近い促進試験として知られているEMMAQUA試験の3年経時で優れた特性を有する事が確認できた。また、劣化の挙動は、ある時点で急速に進む傾向は見られず、徐々に進行する傾向がある事が判った。

今回のEMMAQUA試験でサンプルに照射したエネルギーは関東地方の40年分以上であるが、促進試験と実際の屋外暴露とは温度や湿度が異なるため単純に40年の耐候性があるとは言い切れない。ただし、今回の結果から、開発したアクリル鋼板はメンテナンス無しで少なくとも20年以上の耐候性を持つと考えている。

Table 4 Thickness and residual ratio of samples at EMMAQUA test

	EMMAQUA test time (years)						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Thickness (μm)	120	118	114	117	111	108	108
Residual ratio (%)	100	98	95	98	93	90	90

Table 5 Molecular weight (Mw) and residual ratio of samples at EMMAQUA test

Color	Molecular weight	EMMAQUA test time (years)			
		0	1	2	3
Black	Mw	1.0E+05	9.2E+04	9.2E+04	8.8E+04
	Residual ratio (%)	100	89	89	85
White	Mw	1.0E+05	9.0E+04	8.0E+04	7.8E+04
	Residual ratio (%)	100	90	80	78

4. 結 言

外装用材料に対する環境適性、高耐候性、意匠性などの市場要求に対して東洋鋼板ではアクリル鋼板を開発した。開発品は塩ビ樹脂、可塑剤等を含有しておらず、アクリル樹脂と顔料だけでフィルムを作製しているため環境適性を有している。また、開発品は高い耐候性を持っており、適切な顔料をフィルムに添加する事で望む色調を表現可能であり、かつ深いエンボス表現が可能である。今回開発したアクリル鋼板は上記の特徴を有するため、外装用材料として日本国内で採用されつつあり、徐々にシェアを増やしている。実際の使用例は以下の通りである。

- ・オフィス外装材 (Fig. 7参照)。
- ・住宅屋根部材 (Fig. 8参照)。

海岸近くのオフィス外装材として20年以上メンテナンスフリーで使用されており、剥離や錆び等の問題は発生していない。また一般住宅の屋根周辺部材として使用され始めて約10年経つが問題は発生していない。

今後はアクリル鋼板の特徴を生かせる、長期耐候性や長期耐久性が必要な分野に積極的に提案する予定である。

引 用 文 献

- 1) Seiichi Honma : Plastics, 55 (2004), 5
- 2) William J. Putman, Matthew McGreer and Matthew Conrad : Soc. Plast. Eng. ANTEC, (1995), 3322
- 3) Eiki Takeshima, Toshinori Kawano, Hisao Takamura and Shigemichi Katoh : J. Jpn. Soc. Colour Mater., 56 (1983), 457

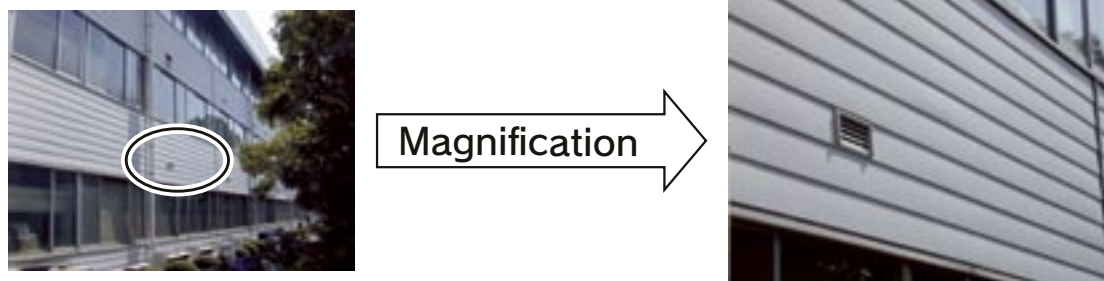


Fig. 7 Actual use for a wall of a business office without any maintenance (21years)



Fig. 8 Actual use for roofs of houses and the parts around the roofs