

## 自動車用コーティング剤

### はじめに

スリーボンドにおけるオートアフターマーケット市場向け商品として、従来からブレーキ整備時の洗浄剤としてのブレーキクリーナー、自動車の下回り防錆塗料としてシャーシー塗装剤、修理・点検・メンテナンス時に使用する防錆潤滑剤などの整備用ケミカルを開発、販売して参りました。また近年地球環境問題が議論され、より低燃費で環境に優しく、安全性の高い車が求められています。さらに購入した車は長期間きれいに乗りたい、快適に乗りたいという市場要求があります。スリーボンドではこれらの環境変化や要求に対応するため、創業以来培ってきた各種樹脂技術、塗布技術などを応用し、自動車の内装・外装を美化させるコーティング剤を開発してきました。

本稿では、2005年に市場投入したボディー・ホイールコーティング剤、今年市場投入したフロントガラス撥水剤、タイヤコーティング剤の商品紹介、周辺技術を紹介いたします。

### 目次

はじめに	1	2-3 高耐久性ガラス撥水剤-TB6550E	5
1. ボディー・ホイール用防汚コーティング	2	2-4 TB6550Eの着氷防止効果	5
1-1 ポリシラザン	2	3. TB6641B ウルトラタイヤコーティング	5
1-2 ガラス系被膜の低撥水性	2	3-1 タイヤの劣化	5
1-3 TB6644による汚れ防止効果	3	3-2 TB6641Bの劣化防止メカニズム	6
1-4 TB6644Gによる鉄粉からの保護	3	3-3 TB6641Bの皮膜耐久性	6
1-5 TB6644の耐候性	3	3-3-1 耐久性検証(促進耐候性試験)	6
2. フロントガラス撥水性	4	3-3-2 耐久性検証(屈曲性試験)	6
2-1 固体表面の撥水性	4	3-4 今後の開発状況	7
2-2 自動車用ガラス撥水剤への応用	4	4. おわりに	8

## 1. ボディー・ホイール用防汚コーティング

自動車ボディーのつや出し用ワックスとして、古くからロウ分と石油系溶剤の混合物が用いられてきました。その後シリコン化合物やフッ素化合物が使用されるようになり、つやに加えて水はじき性（撥水性）が商品の重要な特性として認識されるようになりました。ところが、撥水性が認識されるにつれ、撥水性によるマイナスの効果である、ウォータースポット（水跡、雨ジミ）がクローズアップされています。

ThreeBond 6644シリーズ（ウルトラガラスコーティング）は、ポリシラザンという素材を用い、従来の撥水性コーティング剤と比較して、水をはじかないこと（低撥水性）によってウォータースポットや汚れを防ぐタイプの自動車用コーティング剤です。

### 1-1 ポリシラザン

ケイ素(Si)と窒素(N)の繰り返し単位を分子鎖に有する高分子化合物をポリシラザンと呼びます。ポリシラザンは酸化反応によってシリカ(SiO<sub>2</sub>)に転化し、この反応を利用して電気デバイス用高性能絶縁被膜<sup>1)</sup>や機能性透過被膜<sup>2)</sup>等への応用が研究されている先端材料です。

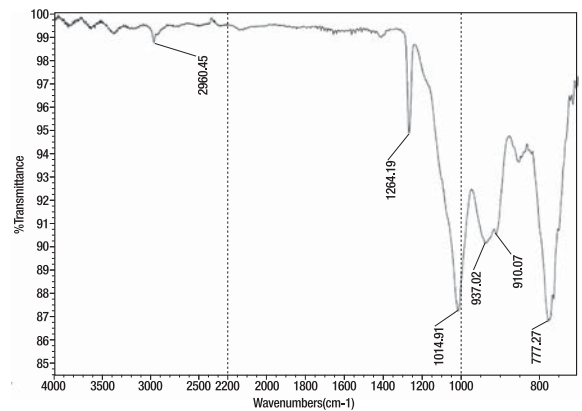


ThreeBond 6644（以下、ThreeBondをTBと略す）シリーズは、ポリシラザンを自動車用コーティング剤に利用し、ガラス(SiO<sub>2</sub>)系の被膜をボディー上に形成する新しいタイプのコーティング剤です。

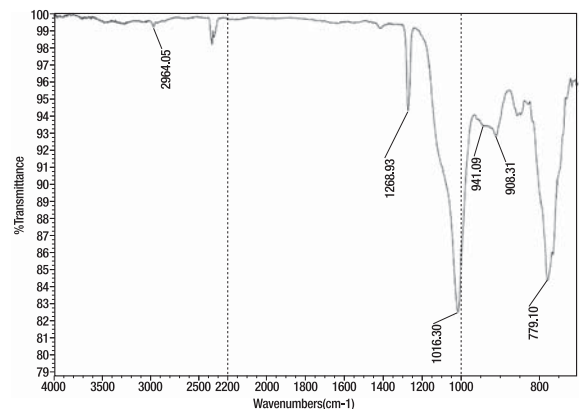
図-1は、ポリシラザンを主成分とする自動車ボディー用コーティング剤TB6644と硬化促進剤TB6644Bがガラス系被膜に転化する様子を示した赤外分光スペクトルです。1265cm<sup>-1</sup>近傍(Si-CH<sub>3</sub>)と780cm<sup>-1</sup>近傍(Si-CH<sub>3</sub>)のピークを基準として、900~950cm<sup>-1</sup>(Si-N)のピークが減少すると同時に、1015cm<sup>-1</sup>近傍(Si-O)のピークが増大し、Si-NがSi-Oに転化する様子が示されています。

### 1-2 ガラス系被膜の低撥水性

従来自動車用コーティング剤の主流は水滴を玉のようにはじく撥水性でした。ところが近年、撥水性



塗布直後



養生後

図-1 TB6644/6644B被膜のIRスペクトル

であるために、玉になった水滴がボディー上に残ることに起因するウォータースポット（水跡・雨ジミ）問題がクローズアップされています。大気中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)や硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)を取り込んだ、いわゆる酸性雨の水滴がボディーに残存すると、水が揮発することにより、更に酸性の強い液滴がボディー上に残存することになります。これにより、塗装は侵され、状況によっては再塗装が必要なレベルまで塗装を傷つけることになります。

このような撥水性の不利な点をTB6644シリーズは、低撥水性と言う概念で改善しました。親水、撥水に関する言葉の定義は非常に曖昧ではありますが、一般に接触角が90度以上の時、その固体表面は撥水性であると表現し、接触角が30度以下の時、その固体表面は親水性であると表現されているようです。TB6644シリーズの接触角は75~80度で、これにより通常の撥水性コーティング剤と比較して水滴がボディーに残りにくい表面状態を提供します。

### 1-3 TB6644による汚れ防止効果

写真-1は、TB6644の汚れ防止に関する試験結果で、硫酸でpH調整をしたイオン交換水に試験用粉体(JIS Z 8901)を懸濁させて擬似汚れ液を作製し、汚れの付着状態を観察したものです。TB6644をコーティングしたブロック(右)は、コーティングしていないブロック(左)と比較して汚れの付着が少ないことがわかります。

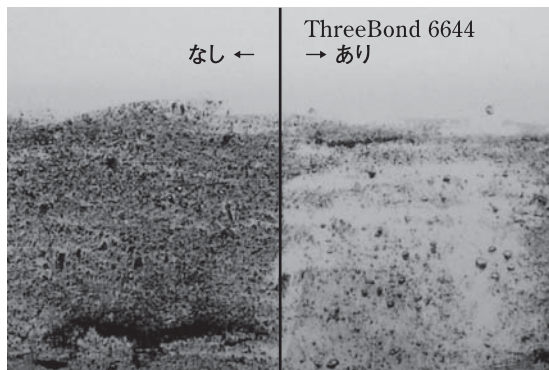


写真-1 TB6644の汚れ防止試験結果

### 1-4 TB6644の耐候性

図-2はTB6644の促進耐候性試験結果です。

塗装試験鉄板にTB6644によるコーティング処理を施し、耐候性試験器による促進耐候性試験を実施しました。試験中全ての段階において、TB6644処理品の光沢度が未処理品と比較して高く維持されています。グラフの傾きから、TB6644によって塗装の光沢度の落ち込みをおよそ25%遅延することができますと読み取れます。

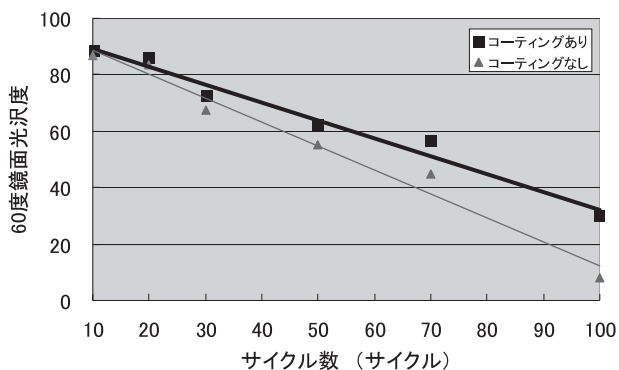


図-2 TB6644の耐候性試験結果

### 1-5 TB6644Gによる鉄粉からの保護

TB6644GはTB6644をアルミホイール向けにエアゾール化し、アルミホイールに塗布することで汚れ付着を防止する商品です。



TB6644G無塗布 TB6644G塗布  
写真-2 TB6644Gによる鉄粉保護効果

写真-2はTB6644Gの鉄粉付着の状況を試験した結果です。TB6644Gを塗布した後に試験を行ったアルミ試験片(右)に比べて、塗布しない試験片(左)は変色が著しいことがわかります。この変色は洗剤と布とによる物理的な洗浄によっても除去することができず、アルミが化学的に変質(電蝕)したことによるもので、TB6644Gがアルミホイールの鉄粉付着による腐蝕を防止できることを示しています。

[試験方法]

- ①アルミ試験片にTB6644Gをコートした。
- ②試験片1枚につき0.5gの鉄粉をふりかけた。
- ③試験片1枚につき約1.8gのイオン交換水を霧吹した。
- ④試験片を80℃の恒温槽内で30分保持した。
- ⑤試験片を取り出し、③④を繰り返し、水吹きつくと、80℃乾燥を合計10回実施した。
- ⑥試験片を室温まで放冷し、エアブロー(約0.2MPa)により表面の鉄粉を除去した。

いつでもきれいな車に乗りたい。洗車の回数を減らしたい。動機は様々でも愛車を汚れや劣化から守りたいというカーオーナーの気持ちは変わりません。TB6644シリーズ(ウルトラガラスコーティング)はそんなカーオーナーたちの要望をかなえるコーティング剤です。

## 2.フロントガラス撥水剤

降雨時の視界を確保する目的で自動車のフロントガラスに撥水性を付与する商品は、平成4年頃より急激な出荷量を記録しはじめました。当初は液体をガラスに塗りこむことでガラス表面に疎水性皮膜を形成するものでしたが、その後ウインドウォッシャ液としてあらかじめタンクに入れ、ウォッシャ液の使用と同時に撥水性をもたらす商材が加わりました。

平成17年度の自動車用ケミカル商材の工場出荷額においてガラス用撥水剤は、不凍液2種、ブレーキ液3種、ウインドウォッシャ液に次いで、第4位となっています。<sup>3)</sup> また、第3位のウインドウォッシャ液に関しては、これを規定するJIS K 2398が平成13年に改正される際、撥水性を付与するタイプのウインドウォッシャ液が2種(WC)として新たに追加されるなど、フロントガラスに撥水性を付与する商材は、一時の流行ではなく、もはや標準品として認識されてきています。

### 2-1 固体表面の撥水性

液体は固体の表面上である角度（接触角）を持った状態で保持されます。このとき、固体の表面張力を $\gamma_s$ 、液体の表面張力を $\gamma_L$ 、固体・液体の界面張力を $\gamma_{SL}$ とすると、接触角 $\theta$ との間に以下の関係が成り立ちます（Youngの式）。

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta$$

Youngの式は、液体の表面張力が一定の場合は固体の表面張力 $\gamma_s$ が小さくなるにつれて $\cos \theta$ が小さくなる、すなわち接触角が大きくなることを示します。

固体の表面張力 $\gamma_s$ を計測することは実際には困難ですが、Zismanはいくつかの固体表面の接触角を表面張力既知の液体を用いて測定し、接触角がゼロ（ $\cos \theta = 1$ ）の点を外挿して、その点における固体の表面張力 $\gamma_s$ を臨界表面張力（ $\gamma_c$ ）として提唱しました。

表-1にいくつかの材料の臨界表面張力を示します。<sup>4)</sup>

表-1 表面構造と臨界表面張力

表面構造	$\gamma_c$ (mN/m)
-CF <sub>3</sub>	6
-CF <sub>2</sub> H	15
-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -	18
-CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	25
-CH <sub>3</sub> (monolayer)	23~24
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	31
-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	40
-C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (monolayer)	42

表面のぬれを考えるのに「表面自由エネルギー」という考え方がたびたび用いられますが、表面自由エネルギーは単位面積当たりのエネルギー量でJ/m<sup>2</sup>で表されます。一方、上記の表面張力は単位長さあたりに作用する力でN/mで表され、エネルギー=力×距離（J=N・m）であることから、J/m<sup>2</sup>=Nm/m<sup>2</sup>=N/mとなり、表面自由エネルギーと表面張力は数値としては全く同じになります。

### 2-2 自動車用ガラス撥水剤への応用

表-1においてフッ素化合物を表面に導入することで低い臨界表面張力を得ることができ、その結果、表面の撥水性が向上（接触角が増大）することがわかります。

弊社ではこれを応用し、パーフルオロアルキル基を有するシラン化合物とオルガノポリシロキサンを含有する液剤を撥水性の自動車ガラス用表面処理剤として考案しました。<sup>5)</sup>

パーフルオロアルキル基を有するシラン化合物は、加水分解により生じる反応性の高い官能基によってガラス表面と反応することで、ガラス表面にフッ素化合物が導入され、その結果高い撥水性を有するガラス表面を提供することが可能となります（図-3）。

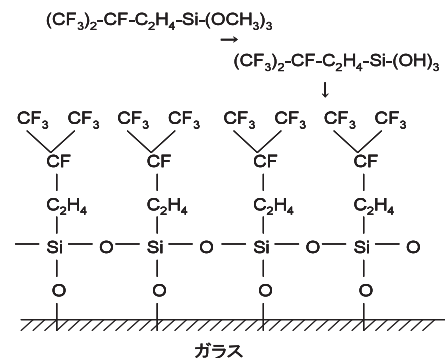


図-3 パーフルオロアルキルシラン化合物のガラス表面への導入イメージ

このたび、撥水性に優れ、かつこれに耐久性を付与した自動車用ガラス撥水剤 TB6550E を上市しましたので、以下に TB6550E について紹介させていただきます。

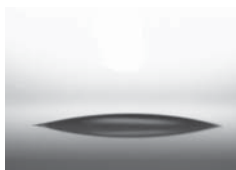
### 2-3 高耐久性ガラス撥水剤 - TB6550E

自動車用撥水剤において、撥水性の効果を長期間持続させるために、使用前にいくつかの液剤を混合する作業を必要とする商品があります。他社品Aはこれに該当し、4種類の液剤（下地処理剤・撥水剤①・撥水剤②・後処理剤）が1セットになった製品形態となっています。下地処理の後の撥水加工の際に、撥水剤①と撥水剤②を混合してから塗布し、仕上げに専用の後処理剤の塗布が必要で、撥水処理のためには4種類の液剤を全て使用する必要があります。

一方 TB6550E の施工に必要な液剤は、下地処理剤と撥水コーティング剤の2種類で、計量や混合の必要はなく、撥水処理後の仕上げとして付属するタオルで乾拭きすることで全ての作業が終了します。

TB6550E 処理ガラスの表面は水に対して100度以上の高い接触角を呈しますが、そればかりでなく、他社類似品と比較して優れた耐久性を有します。

写真-3は、一般のガラス<sup>(※)</sup>とTB6550Eにより撥水処理をしたガラスの接触角を測定した際の写真です。



未処理ガラス  
接触角=15度



処理ガラス  
接触角=114度

写真-3 TB6550E未処理/処理ガラスの撥水性

(※)ガラス表面の撥水性（接触角）は汚れの付着状況等によって変化します。

図-4はTB6550E、及び他社類似品により撥水処理を施したガラス表面を研磨剤で研磨した際の研磨回数と接触角の関係を示すグラフです。TB6550Eは他社品と比較して接触角の落ち込みが小さく、接触角の傾きを他社品と比較すると他社品よりも2.5倍以上の耐久性があります。

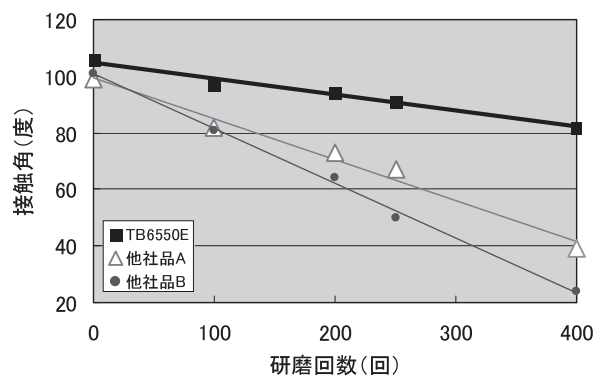


図-4 TB6550Eの耐久性

### 2-4 TB6550Eの着氷防止効果

シリコン樹脂やフッ素樹脂等の撥水性材料はまた、寒冷時の着雪や着氷の防止剤としての応用が鉄道、通信、エネルギー等の分野で多く研究され、実用化されています。<sup>6)</sup>

TB6550Eにおいても、降雨時の視界確保による、より安全な運転環境の提供はもちろん、寒冷時においてもフロントガラスの着雪、着氷、降霜を防止、もしくは低減することで、これらを除去するための暖機運転時間を低減し、ひいては地球環境保全とエネルギーの節約にも貢献できるものと期待しています。

## 3. TB6641B ウルトラタイヤコーティング

TB6641B は、タイヤ表面に反応性樹脂皮膜を形成するタイヤの保護コーティング剤です。従来からあるタイヤ表面にオイル成分を付着させる、シリコンオイルタイプのタイヤワックスと異なり、タイヤを紫外線などの劣化要因から守り、長期にわたりタイヤの黒さを維持します。

### 3-1 タイヤの劣化

タイヤには常に過酷なストレスがかかるため、懸念すべきことはタイヤ（ゴム）自体の劣化防止と言うこととなります。劣化の要因は、

- ①大気中の酸素,オゾン
- ②紫外線,直射日光など
- ③その他（雨水,油,熱など）

と、日常的に影響を及ぼすものばかりです。そのためタイヤには必ず老化防止剤が配合されます。老化防止剤は、タイヤが前述した要因にさらされたときに起こる劣化（主鎖切断反応）を抑制したり、老化防止剤自体がタイヤ表面ににじみだして膜をつくり、劣化要因からタイヤを保護します。老化防止剤自体が茶色なため、タイヤ表面が茶色く変色したように見えます（以下 茶変）。

タイヤが茶変した状態は、

- ① 外観上、見栄えが悪い
- ② 手や衣服が汚れる

といった弊害を生みます。表面を洗浄することで茶変は解消しますが、タイヤ表面は再び劣化要因にさらされるため、結局は茶変してしまいます。

### 3-2 TB6641B の劣化防止メカニズム

TB6641B の劣化防止メカニズムを図-5に示します。

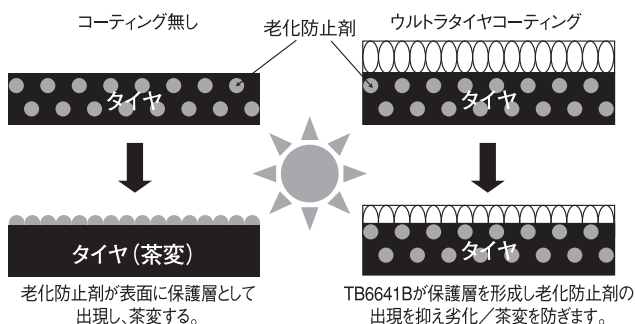


図-5 TB6641Bによる劣化防止のメカニズム

TB6641B が老化防止剤の代わりにタイヤの保護皮膜を形成するため、茶変をおこすことなくタイヤの黒さを保ったまま劣化を防止します。

### 3-3 TB6641B の皮膜耐久性

TB6641Bおよび他社品の耐久性データを表-2に示します。

表-2 皮膜耐久性比較データ

	TB6641B	他社品A	他社品B	他社品C
	水性	水性	油性	油性
	タイヤコート	タイヤコート	タイヤコート	タイヤワックス
耐久性PR (メーカー発信)	タイヤの黒さを 長期間維持	超耐久性	40日以上	90日
促進耐候性 試験10日	◎ 皮膜残存	◎ 皮膜残存	× 消失	× 消失
実車での 経過観察	◎ 6ヶ月残存	× 3ヶ月消失	× 2ヶ月消失	× 2ヶ月消失
屈曲性試験 240万回	◎ 皮膜残存	—	—	—

#### 3-3-1 耐久性検証（促進耐候性試験）

TB6641Bの皮膜耐久性加速試験として、促進耐候性試験機（以下、キセノンアークランプ式耐候性試験機；JIS B 7754）を使用した試験を行いました。試験片にTB6641B塗布部分と未塗布部分を設け、一定期間キセノンアークランプ式耐候性試験機に放置し、その差異を確認しました。

実際の耐久性期間との相関として、屋外暴露試験結果（目視）との比較にて、キセノン10日暴露≒屋外暴露6ヶ月相当との判断としました。試験結果を写真-4に示します。

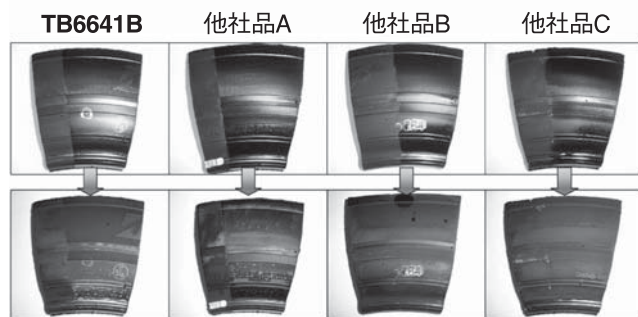


写真-4 キセノンアークランプ式耐候性試験機  
10日暴露後のタイヤ表面  
(上：試験前，下：試験後)

結果、TB6641Bと他社品Aに皮膜の残存が確認されました。

#### 3-3-2 耐久性検証（屈曲性試験）

自動車の実走行状態における皮膜耐久性評価として、屈曲性試験機（以下、デマチャ試験機；JIS K 6260）を使用して評価いたしました。試験装置の様子

を写真-5に示します。



デマチャ試験機 上下動して試験片を屈曲させている

写真-5 デマチャ試験機

屈曲回数は240万回実施しました。これは1ヶ月の実走行距離=4,000kmと想定しております。試験片形状はキセノンアークランプ式耐候性試験と同様、塗り方は下記の通り3つのケースを想定して実施しました。

- ① 新品タイヤを想定  
→一部マスキングし、コーティング
- ② 新品タイヤに施工後走行した状況を想定  
→一部マスキングし、コーティング後、キセノンアークランプ式耐候性試験機 10日暴露
- ③ 中古タイヤを想定  
→試験片のみキセノンアークランプ式耐候性試験機10日暴露後、一部マスキングし、コーティング

試験結果を写真-6で示します。

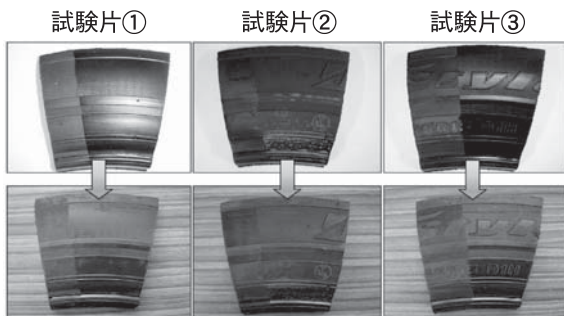


写真-6 デマチャ試験後のタイヤ表面  
(上:試験前,下:試験後)

結果は ①～③ 全ての表面において皮膜の残存が確認されました。

### 3-4 今後の開発状況

TB6641Bは、皮膜を形成することでタイヤの自然な黒さを維持するものですが、ユーザーニーズの多様化で、「自然な黒さ」に加え、タイヤコーティングを「施した感」も求められております。

「施した感」については、光沢がよく出るシリコンオイルを含有しているTB6640,6641や、既に市場で認知されている所謂「タイヤワックス」がそのニーズに応えていますが、前述の通り耐久性が低いため「施した感」がすぐに消えてしまいます。

図-6に既存TB商品とのメカニズムの違いを示しました。

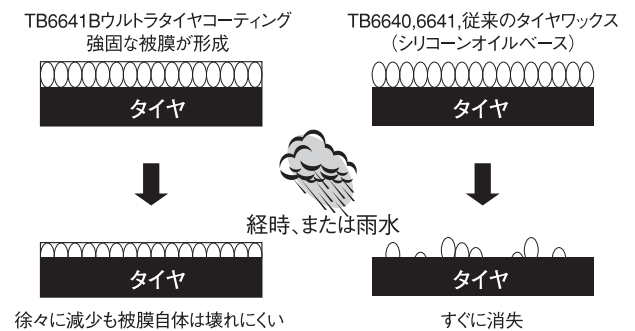


図-6 既存TB品とのメカニズム比較

TB6641Bは主成分に造膜性を有する特殊樹脂を用いているため、耐久性に優れる皮膜が形成されます。TB6640,6641は耐久性には乏しいものの光沢が出るシリコンオイルを用いております。

図-7に既存TB商品との相関を示します。

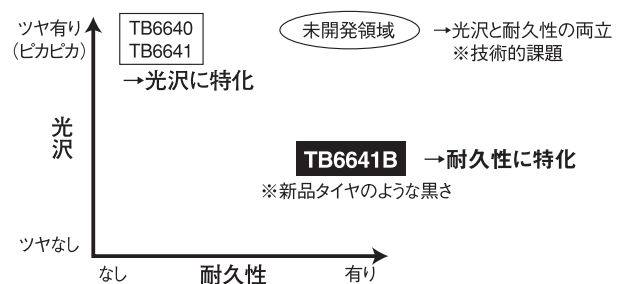


図-7 TB商品相関図

現在 TB6641B をベースに、光沢が出て、かつ高耐久である「未開発領域」にまで高めるべく、開発検討中であります。

## おわりに

ご紹介しました3商品は、カーライフを快適に過ごすためのアメニティー商品です。近年新車の販売台数が、交通網の発達、車の維持費の増大、若年層のライフスタイル、価値観の変化などにより減少傾向になってきたとの報道があります。カーディーラー（自動車販売会社）においては、新車販売促進のため、種々の付帯サービスを考案し購入促進を展開しております。スリーボンドでは、このような市場動向の中、新車付帯サービスになる、車検、定期点検の入庫促進に繋がるアメニティーケミカル商品を提案しております。今後も地球環境保護を重視し、更なる樹脂開発を行い、市場要求により近づける商品開発を行って参ります。

## 参考文献

- 1) 小笹健仁ら：応用物理学関係連合講演会講演予稿集，54 (2), 868, 2007.
- 2) Iwamoto Y. et al.: J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2/3), 257, 2005.
- 3) 日本オートケミカル工業会編：平成17年度オートケミカル製造業実態調査報告書，2006
- 4) W. A. Zisman: Ind. Eng. Chem., 55 (10), 19, 1963
- 5) 特許第2814259号
- 6) 例えば、斎藤博之, 高沢寿佳：表面技術，47 (7), 558, 1996

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発部 用品開発課 河野 清繁  
高山 盛隆  
高山 真樹



企画編集 株式会社 URC 編集室  
東京都渋谷区恵比寿1-18-15  
スリーボンドビル2F  
電話 03(5447)5333

発行 株式会社 スリーボンド  
東京都八王子市狭間町1456  
電話 042(661)1333(代)