



平成21年度 特許ビジネス市（東京国際フォーラム）

# 亜鉛めっき製品などに施す 天然化合物のタンニンを使った ノンクロム表面処理法

福島県ハイテクプラザ

渡部 修 植松 崇 宇津木隆宏

（：現 同会津若松技術支援センター）



# 技術内容





## 従来技術（研究の背景）

### 有害物質規制

✿ELV指令（自動車）2003.7.1～  
Pb, Hg, Cr<sup>6+</sup>, Cd

✿RoHS指令（電子・電気機器）2006.7.1～  
Pb, Hg, Cr<sup>6+</sup>, Cd, PBB, PBDE

Cr<sup>6+</sup>の主用途は亜鉛めっきの化成処理



代替の必要性！



## 従来のCr<sup>6+</sup>を含む化成処理

1台辺り約2000点

✳️用途：電気・電子機器部品，自動車部品

✳️種類

外観				
名称	光沢	有色	黒色	緑色
白錆発生時間*	12 ~ 24h	96 ~ 240h	48 ~ 140h	150 ~ 500h

\*中性塩水噴霧試験(JIS Z 2371)

✳️特徴：低コスト・高耐食性・良好な外観

# 代替技術の現状

✿三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)系：現在の主流

(ただし Cr<sup>3+</sup> Cr<sup>6+</sup> の可能性)



✿クロムフリー系

マンガン

ジルコニウム

有機酸塩



開発品

(有色代替)

モリブデン酸塩

セリウム塩

バナジン酸塩

シランカップリング



# タンニンを使った新しい化成処理方法

- ✿ タンニンとして**タンニン酸**を使用

タンニン酸の単層皮膜では耐食性が劣る

- ✿ 改質剤として**ジアミン、トリアミン**などを使用

タンニン酸皮膜を架橋改質することで耐食性を高めた！

- ♥ **クロムを全く使わない、天然有機化合物を使った環境に優しい化成処理**



タンニン酸



改質剤

## タンニンとは・・・

✿植物の中に含まれるポリフェノール

✿収斂<sup>(しゅうれん)</sup>性がある

植物の防御機能

✿タンパク質と反応

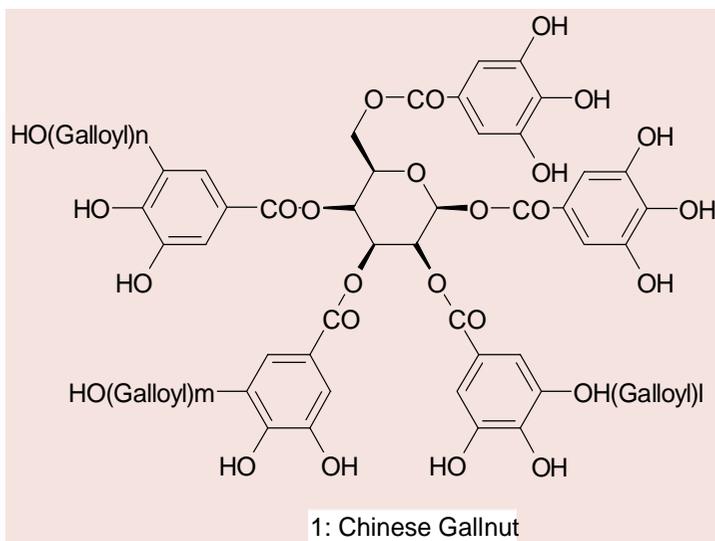
✿多くの金属や金属塩と反応

亜鉛と反応

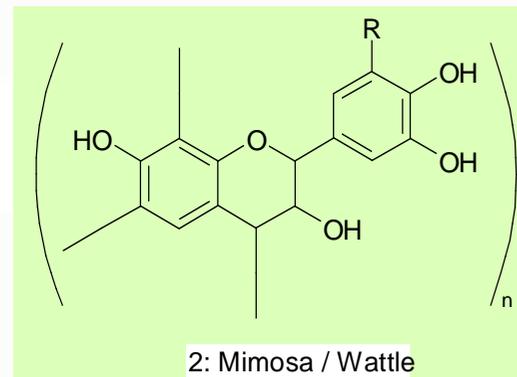


ヌルデの花と虫こぶ タンニン酸が採取される

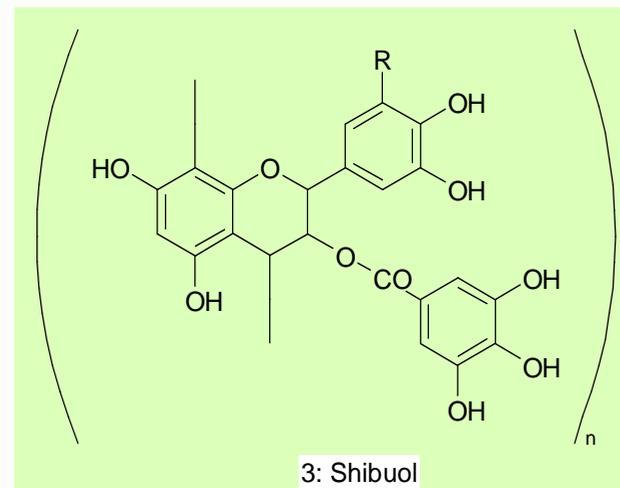
# タンニンの種類



加水分解型 / ピロガロール型  
\*低分子量

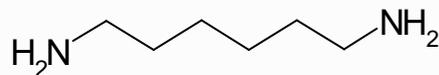


縮合型 / カテコール型  
\*高分子量

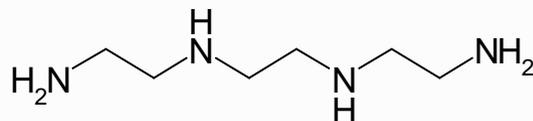


## 改質剤とは

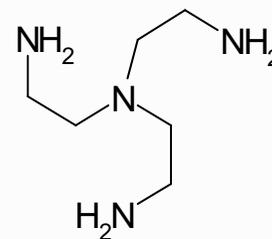
改質剤は、**タンニン**を架橋し高分子化する化合物であり、ここではジアミン、トリアミン、テトラミンなどが利用できる。



ジアミン



テトラミン



トリアミン

改質剤

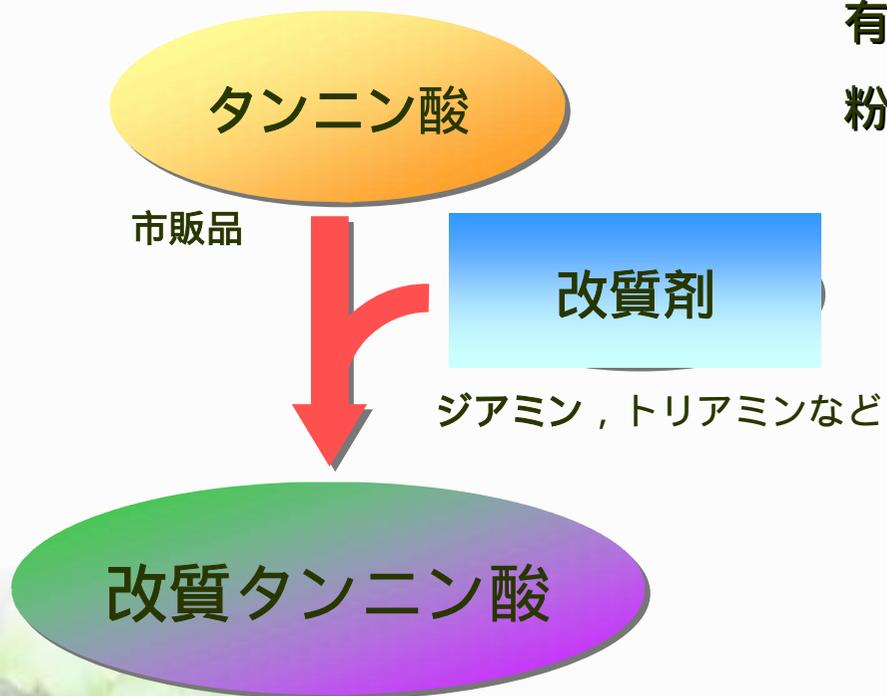
# 改質技術

## 改質タンニン酸の合成

合成が簡単（精製も兼ねる）

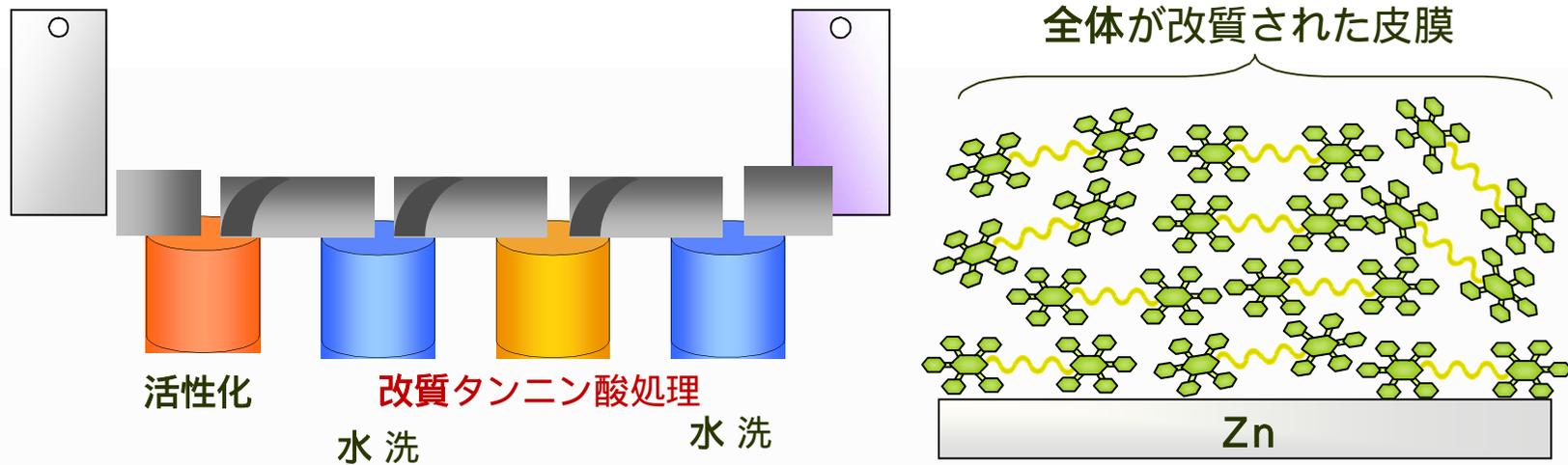
有機化合物のみ

粉末での保管が可能



改質タンニン酸粉末

# 処理工程

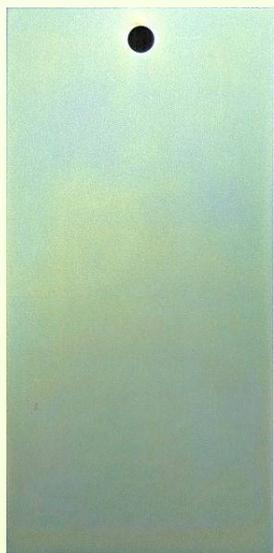


Cr<sup>6+</sup> の従来技術と同工程

移行が容易

## 処理製品外観

膜厚により干渉色が変化する

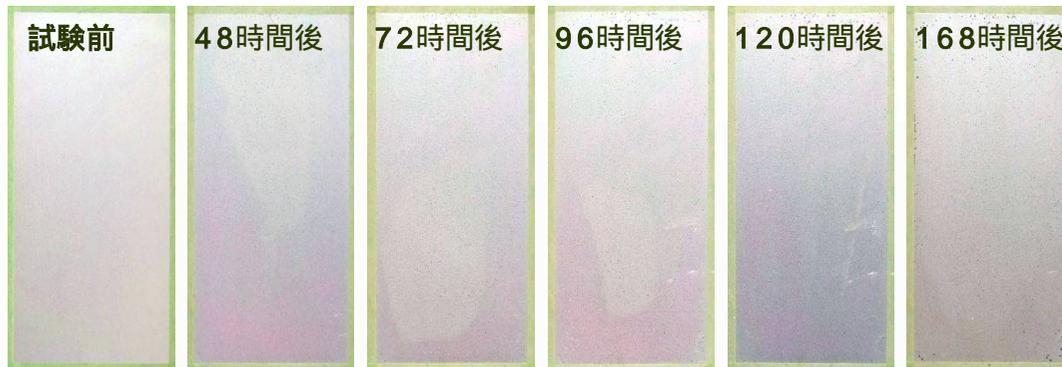


浸漬時間 1 分間の処理品



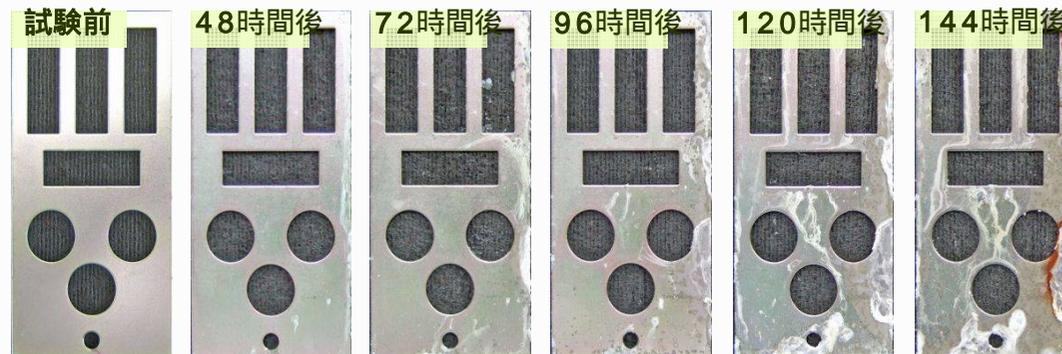
浸漬時間 2 分間の処理品

# 耐食性（塩水噴霧試験結果）



平板（平面部、シアン浴めっき品）の塩水噴霧試験結果

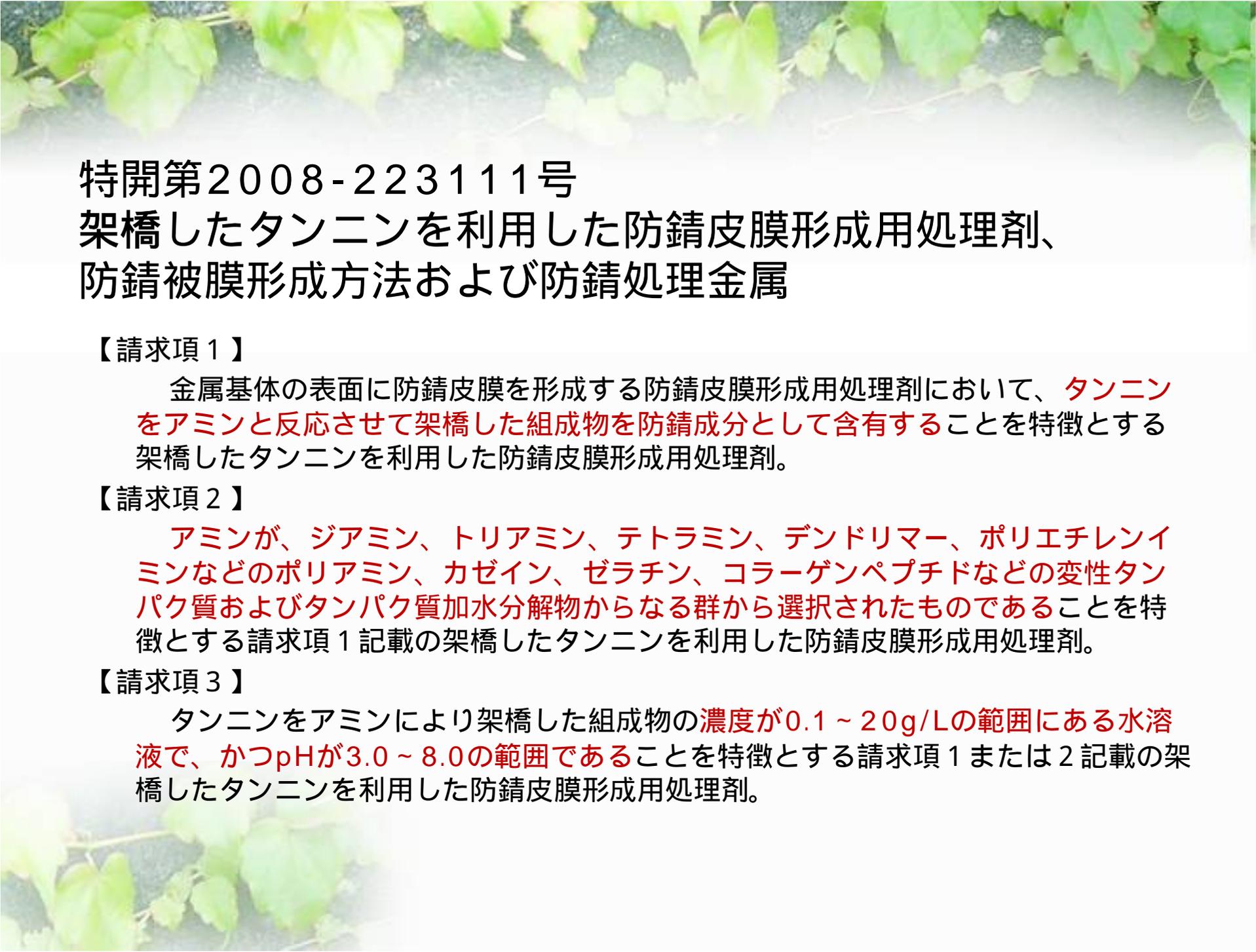
Cr<sup>3+</sup>の従来技術に匹敵！



平板（穴あき、シアン浴めっき品）の塩水噴霧試験結果

# 特許の説明





特開第2008-223111号

## 架橋したタンニンを利用した防錆皮膜形成用処理剤、 防錆被膜形成方法および防錆処理金属

### 【請求項1】

金属基体の表面に防錆皮膜を形成する防錆皮膜形成用処理剤において、**タンニンをアミンと反応させて架橋した組成物を防錆成分として含有することを特徴とする架橋したタンニンを利用した防錆皮膜形成用処理剤。**

### 【請求項2】

**アミンが、ジアミン、トリアミン、テトラミン、 dendリマー、ポリエチレンジアミンなどのポリアミン、カゼイン、ゼラチン、コラーゲンペプチドなどの変性タンパク質およびタンパク質加水分解物からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項1記載の架橋したタンニンを利用した防錆皮膜形成用処理剤。**

### 【請求項3】

**タンニンをアミンにより架橋した組成物の濃度が0.1～20g/Lの範囲にある水溶液で、かつpHが3.0～8.0の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載の架橋したタンニンを利用した防錆皮膜形成用処理剤。**



# 先行特許

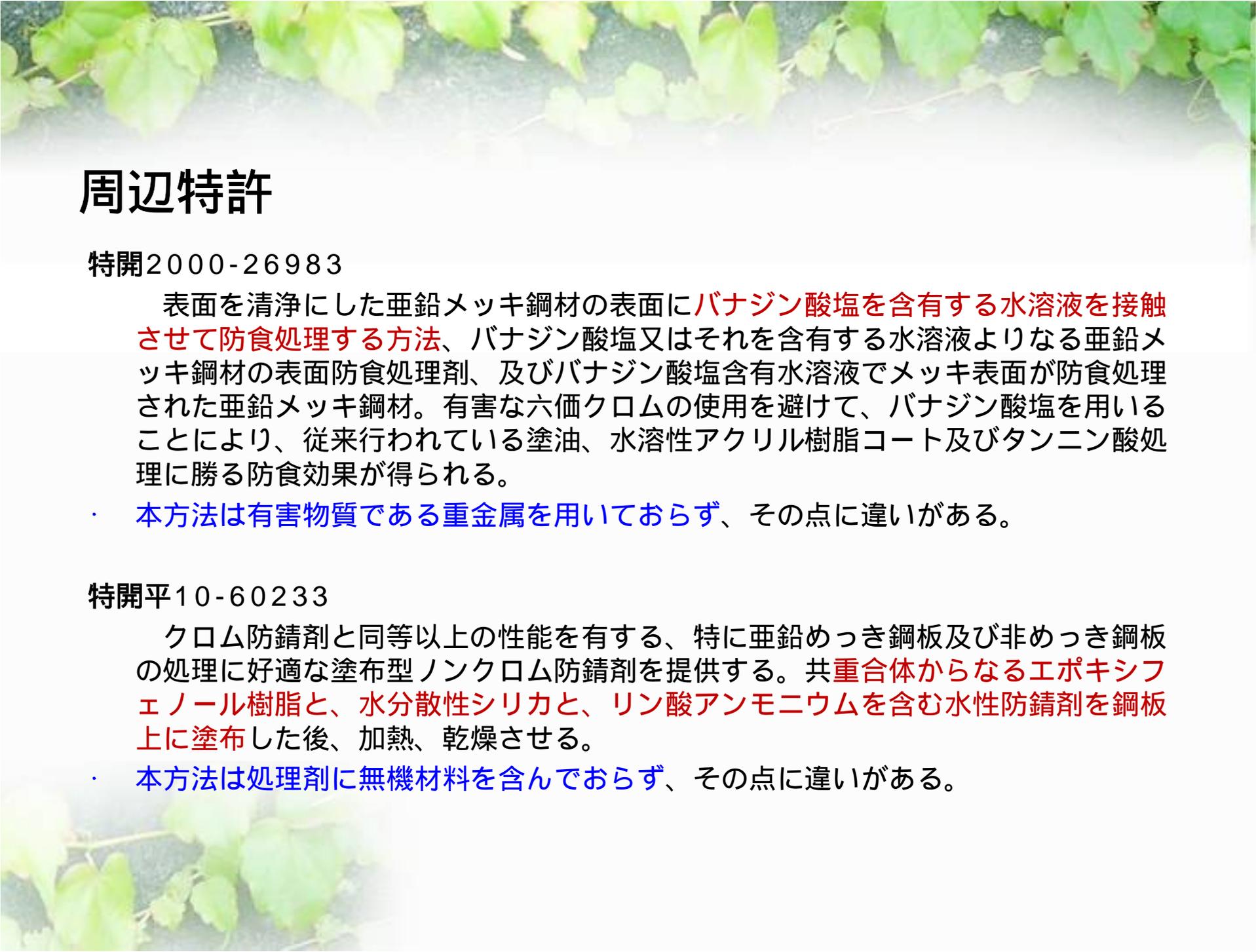
特許4308184：タンニンを利用した防食皮膜金属および防食皮膜形成方法

金属基体1の表面に密着して形成されたタンニンを主体とする**第1防食皮膜2**と、さらにその上に変性タンパク質またはタンパク質加水分解物を水溶化した化合物、あるいはポリアミンにより反応、改質した**第2防食皮膜3**を備えたタンニンを利用した防食皮膜金属。

- ・ 本方法との違いは、タンニンを改質しないでそのまま皮膜形成させる。その後ポリアミンなどでその上に皮膜形成をさせる。さらにその上にタンニンを皮膜形成させて繰り返し処理ができる。

同特許のドイツ出願  
(同じ内容)





## 周辺特許

特開2000-26983

表面を清浄にした亜鉛メッキ鋼材の表面にバナジン酸塩を含有する水溶液を接触させて防食処理する方法、バナジン酸塩又はそれを含有する水溶液よりなる亜鉛メッキ鋼材の表面防食処理剤、及びバナジン酸塩含有水溶液でメッキ表面が防食処理された亜鉛メッキ鋼材。有害な六価クロムの使用を避けて、バナジン酸塩を用いることにより、従来行われている塗油、水溶性アクリル樹脂コート及びタンニン酸処理に勝る防食効果が得られる。

- ・ 本方法は有害物質である重金属を用いておらず、その点に違いがある。

特開平10-60233

クロム防錆剤と同等以上の性能を有する、特に亜鉛めっき鋼板及び非めっき鋼板の処理に好適な塗布型ノンクロム防錆剤を提供する。共重合体からなるエポキシフェノール樹脂と、水分散性シリカと、リン酸アンモニウムを含む水性防錆剤を鋼板上に塗布した後、加熱、乾燥させる。

- ・ 本方法は処理剤に無機材料を含んでおらず、その点に違いがある。



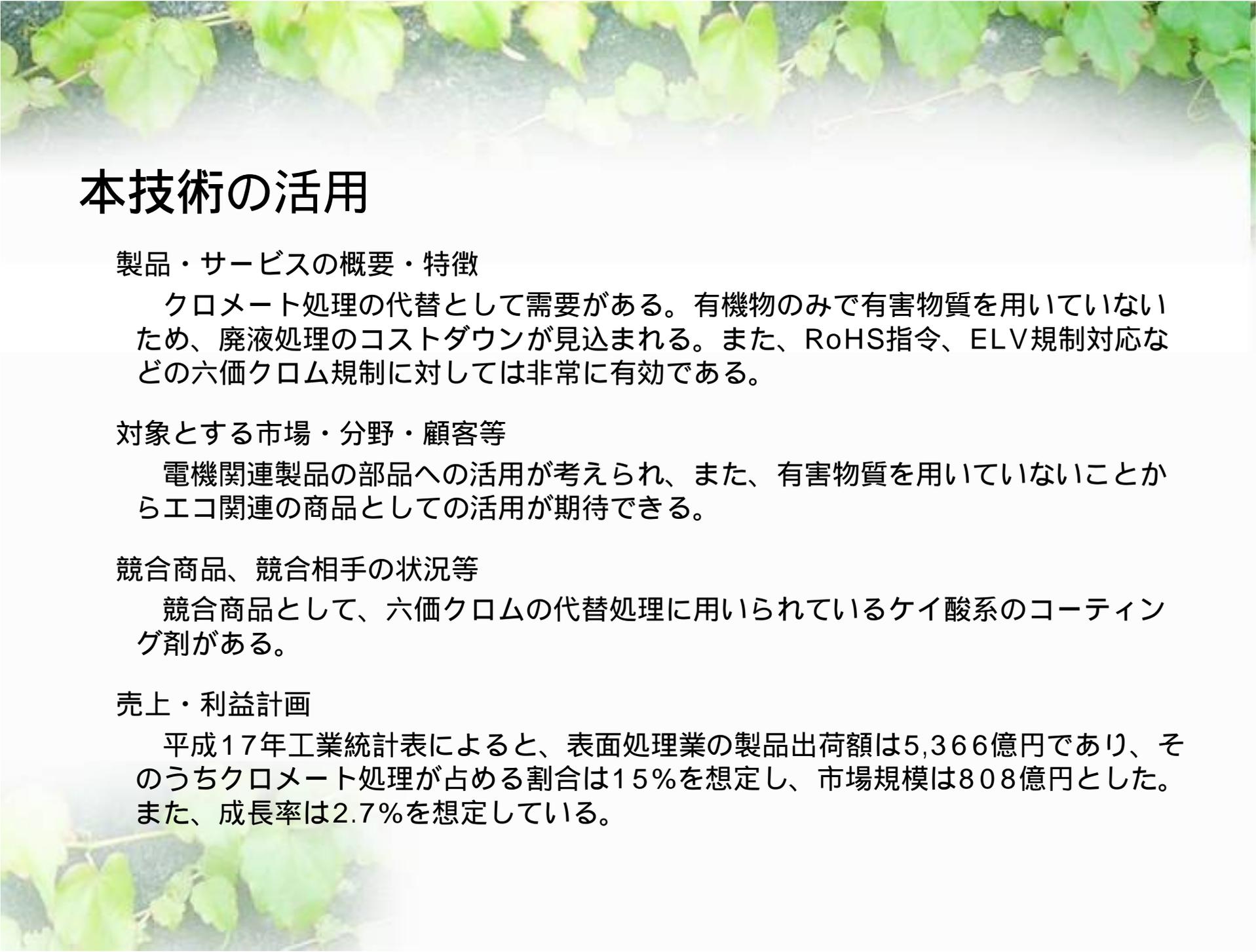
## 表彰・受賞の履歴

スガ ウェザリング技術振興財団  
科学技術奨励賞（2008）



# ビジネスプラン





# 本技術の活用

## 製品・サービスの概要・特徴

クロメート処理の代替として需要がある。有機物のみで有害物質を用いていないため、廃液処理のコストダウンが見込まれる。また、RoHS指令、ELV規制対応などの六価クロム規制に対しては非常に有効である。

## 対象とする市場・分野・顧客等

電機関連製品の部品への活用が考えられ、また、有害物質を用いていないことからエコ関連の商品としての活用が期待できる。

## 競合商品、競合相手の状況等

競合商品として、六価クロムの代替処理に用いられているケイ酸系のコーティング剤がある。

## 売上・利益計画

平成17年工業統計表によると、表面処理業の製品出荷額は5,366億円であり、そのうちクロメート処理が占める割合は15%を想定し、市場規模は808億円とした。また、成長率は2.7%を想定している。



## ライセンス条件など

ライセンスの形態は、基本的に**実施許諾**  
(福島県と契約)

技術的完成度は、**事業化段階**  
(これまでに秘密保持契約を結び実用化試験を実施)

技術指導、ノウハウの提供は**可能**  
(福島県と秘密保持契約を結ぶことが条件)

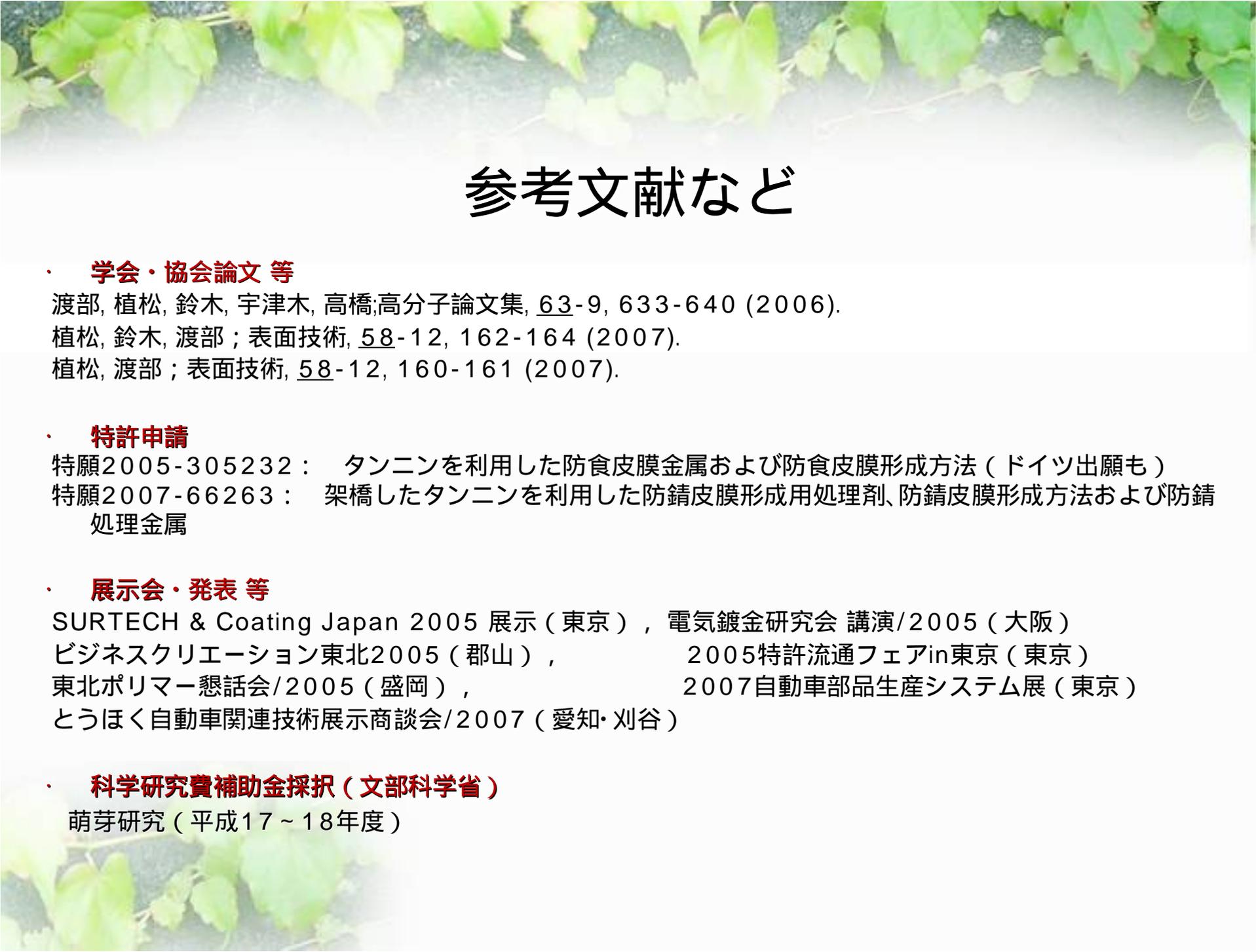
希望する支援は、**実用化試験に取り組んでくれる企業および販路の紹介**





ご清聴ありがとうございました





# 参考文献など

- **学会・協会論文等**

渡部, 植松, 鈴木, 宇津木, 高橋; 高分子論文集, 63-9, 633-640 (2006).

植松, 鈴木, 渡部; 表面技術, 58-12, 162-164 (2007).

植松, 渡部; 表面技術, 58-12, 160-161 (2007).

- **特許申請**

特願2005-305232: タンニンを利用した防食皮膜金属および防食皮膜形成方法(ドイツ出願も)

特願2007-66263: 架橋したタンニンを利用した防錆皮膜形成用処理剤、防錆皮膜形成方法および防錆処理金属

- **展示会・発表等**

SURTECH & Coating Japan 2005 展示(東京), 電気鍍金研究会 講演/2005(大阪)

ビジネスクリエーション東北2005(郡山), 2005特許流通フェアin東京(東京)

東北ポリマー懇話会/2005(盛岡), 2007自動車部品生産システム展(東京)

とうほく自動車関連技術展示商談会/2007(愛知・刈谷)

- **科学研究費補助金採択(文部科学省)**

萌芽研究(平成17~18年度)



# タンニン酸による化成処理

## (文献等)

- 渡辺 孝；塗装技術，11，126-130（1980）：亜鉛による防食とその周辺技術
- 渡辺 孝，川崎博信，垂水英一，門 智；金属表面技術，29-1，38-42（1978）：タンニン酸処理による亜鉛の腐食制御について
- 出良楯夫；（出典不明），59-64（198X）：有機系黒化表面処理剤の処理方法及び防食性能について

.....



# タンニンの分類

タンニン(ポリフェノール)

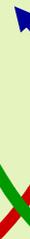
加水分解型

タンニン酸(五倍子),  
チェストナット,  
ミラボラム, タラ,  
オーク

縮合型

ミモザ, ワットル,  
ガンビア, クラウン,  
ケブラチヨ

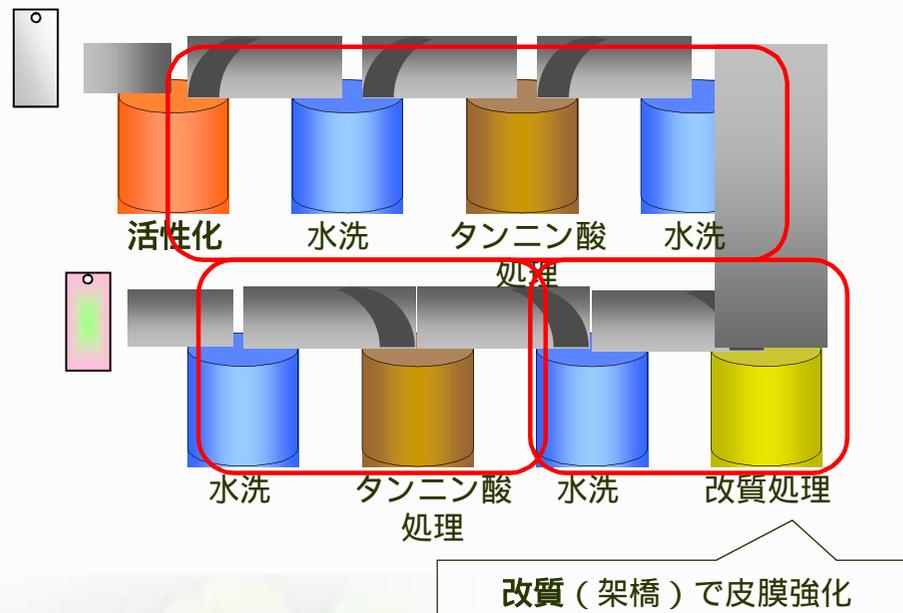
カキ



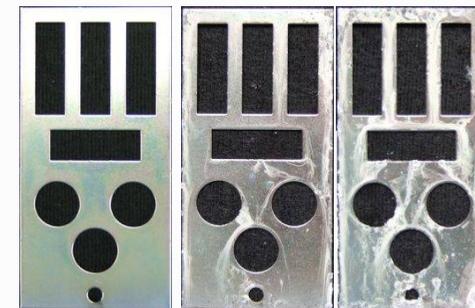
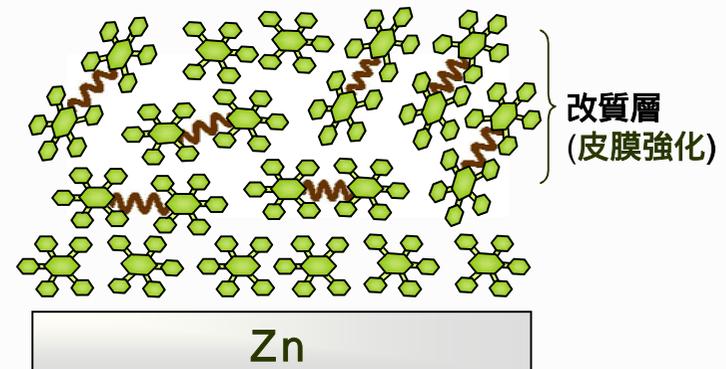
# 先行技術

## タンニンを利用した防食皮膜金属および防食皮膜形成方法 (特開2007-111973)

### 工程



### 耐食性



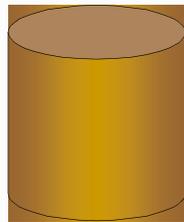
塩水噴霧試験

0時間 72時間 120時間

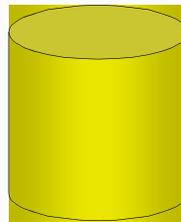
問題点：コスト減(工程短縮)、耐食性向上

# 改良技術

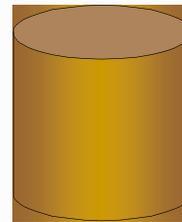
新たに開発した改質（架橋）されたタンニン酸を利用することで、  
タンニン酸処理と改質処理とをひとまとめにした



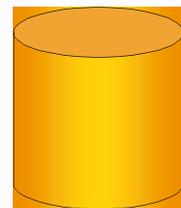
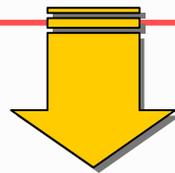
タンニン酸処理



改質処理



タンニン酸処理



改質タンニン酸処理



処理風景

# 耐食性試験（塩水噴霧）

- ・ JIS Z 2371-2000
- ・ 中性塩水噴霧試験  
NaCl-水溶液濃度：  
50 ± 5 g/L  
温度： 35 ± 2  
保持： 鉛直線に20 ± 5 °

表面の変化を比較観察



塩水噴霧試験機  
(塩乾複合サイクル試験機)

# 塩水噴霧試験（ネジ）



試験前



24時間後



48時間後



72時間後



96時間後



120時間後

ネジ（シアン浴めっき品）の塩水噴霧試験結果

# 塩水噴霧試験（部品）



試験前



24時間後



48時間後



72時間後



96時間後



140時間後

部品（ジンケート浴めっき品）の塩水噴霧試験結果

# 今後の課題

◆実際のラインでの検証（実験室：1 L   ライン：数百 L）

◆液の管理（pH、寿命、廃水処理等）

◆実試料での評価

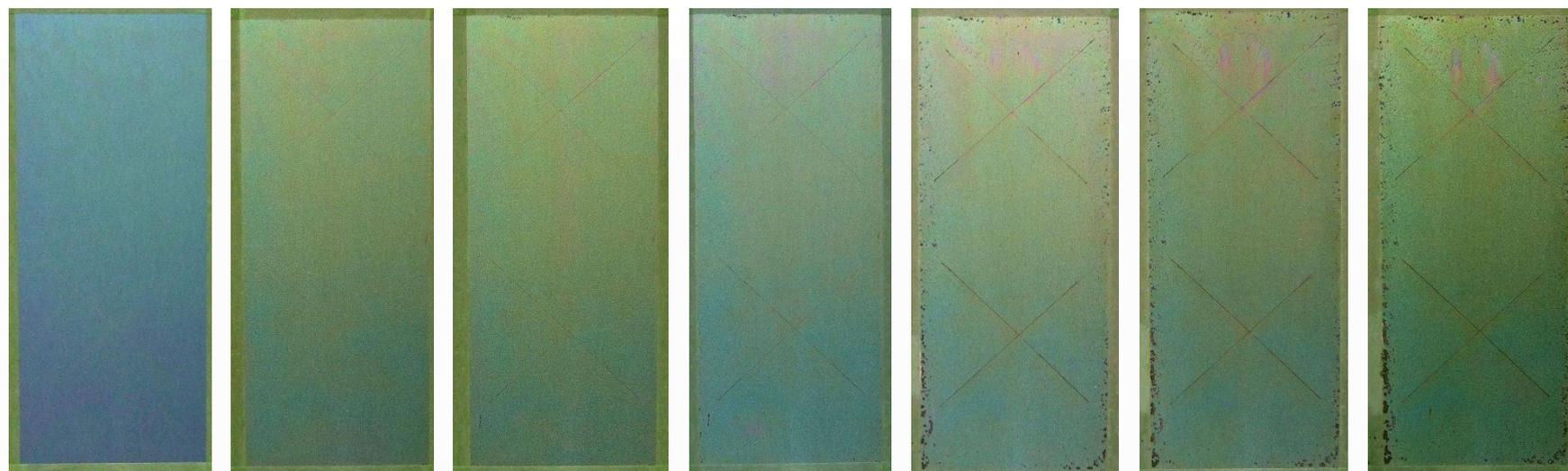


◆自己補修作用の付与（キズ対策、耐食性向上）



キズを付けた改質タンニン酸処理品の塩水噴霧試験結果

## 自己修復性の検討（現時点）



試験前

24時間後

48時間後

72時間後

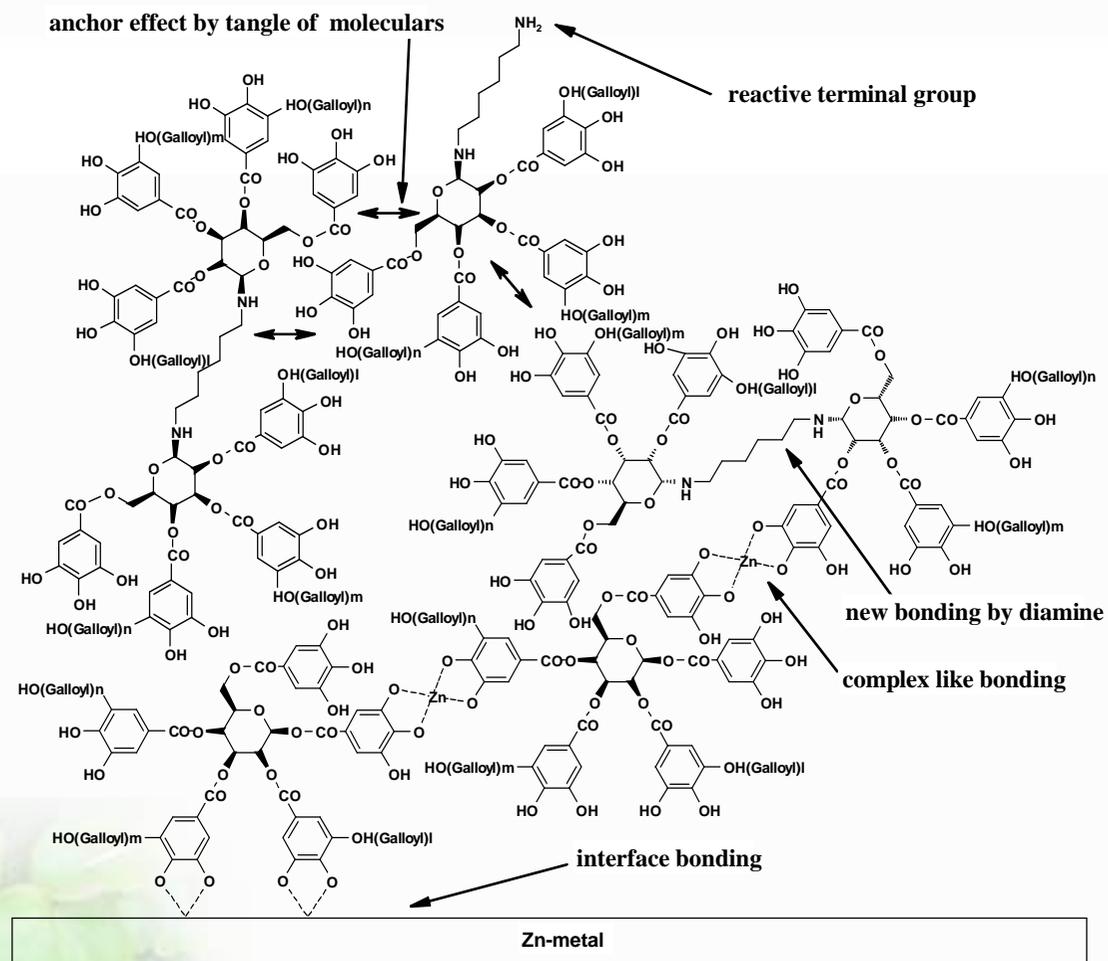
142時間後

166時間後

192時間後

**現時点の研究結果：** 改質タンニン酸処理品にさらに1層の追加処理を施すことで  
自己修復性を付与することができた！

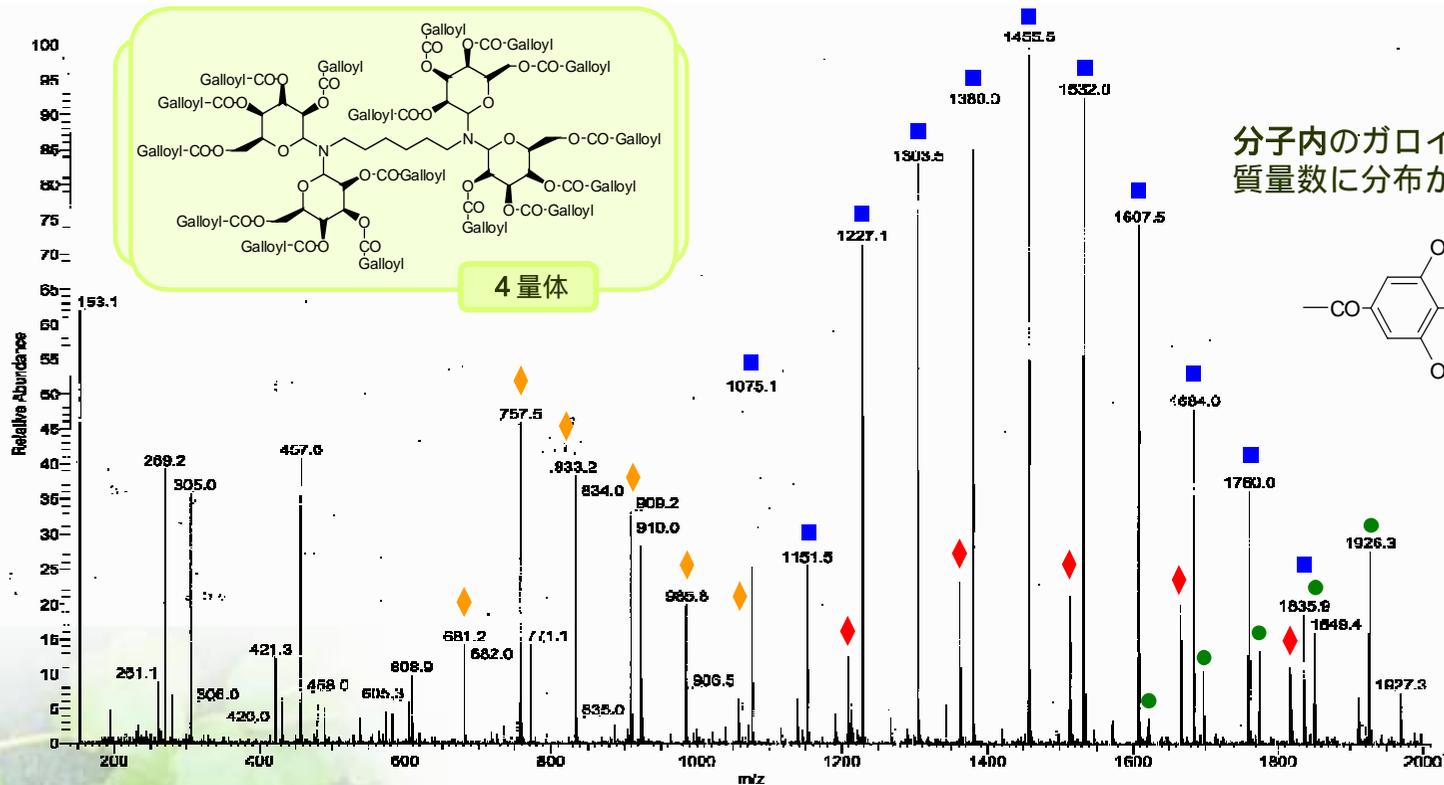
# 亜鉛と架橋タンニン酸の内部構造モデル





# LC-MS

LC-MS (高速液体クロマトグラフ質量分析計)では、主に有機化合物の分子量と構造に関する情報が得られる。



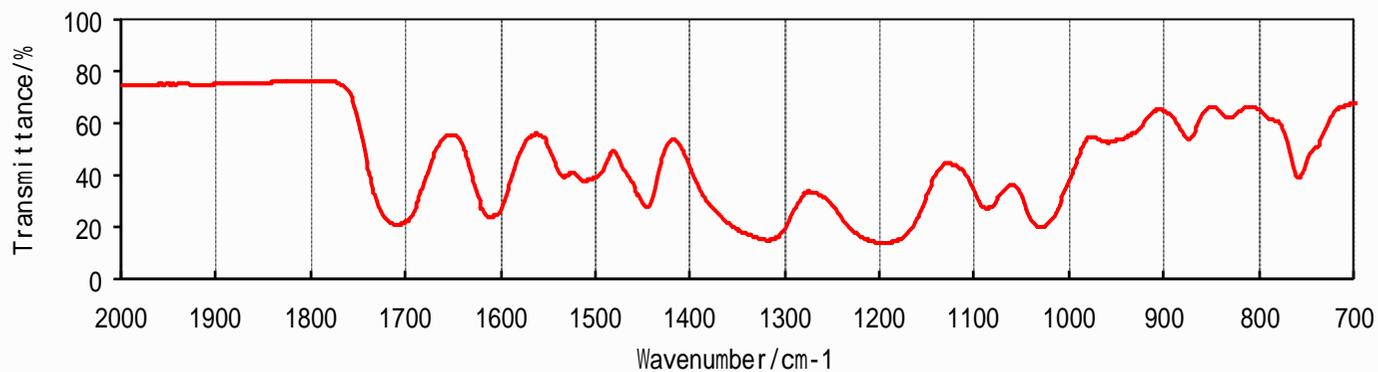
分子内のガロイル基数により質量数に分布が生じる

改質タンニン酸のマススペクトル

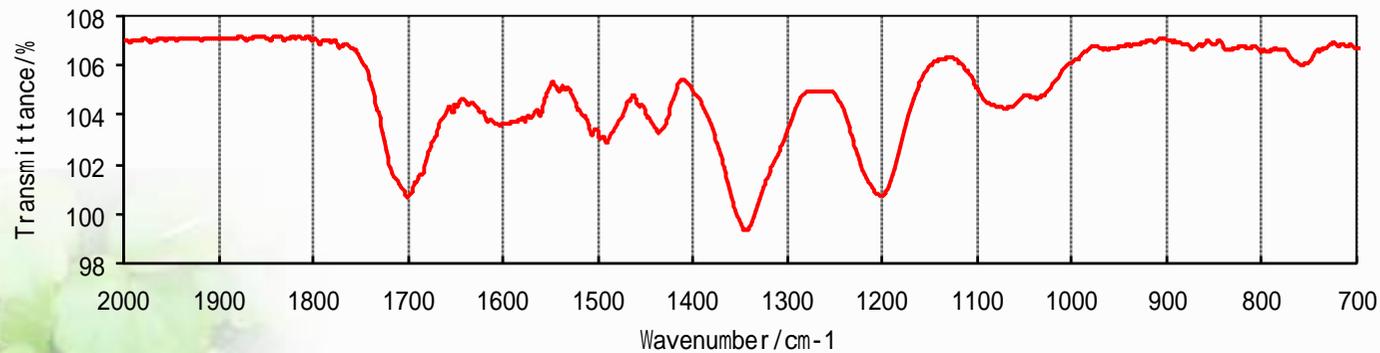
# 赤外分光分析

赤外分光分析 (FT-IR) では、主に有機化合物の分子構造に関する情報が得られる。

改質タンニン酸 (粉末)

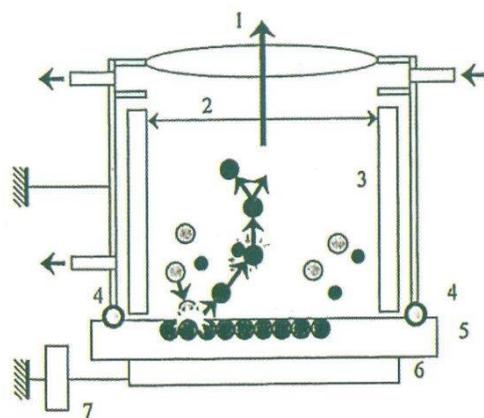


改質タンニン酸 (皮膜)



# GD-OES

GD-OES（グロー放電発光表面分析装置）では、表面から深さ方向の元素組成に関する情報が得られる。



発光部の詳細図

- 1: レンズ、2: アノード径、3: アノード
- 4: O-リング、5: カソード（試料）
- 6: 電極、7: 高周波電源

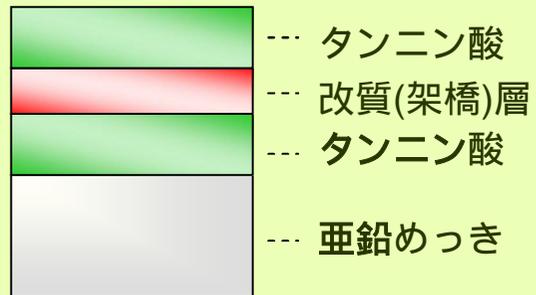
グロー放電による発光（マーカス型光源）



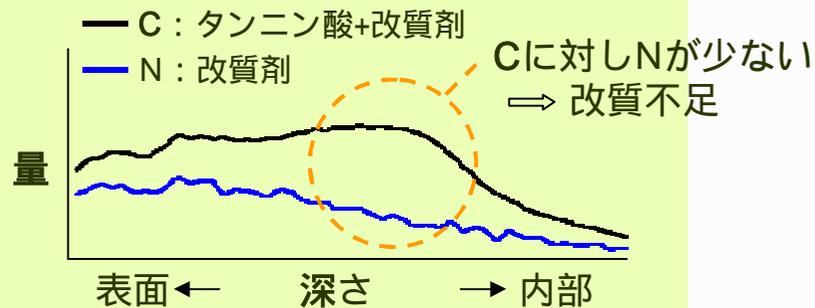
グロー放電領域でカソードスパッタリングした時の低真空 ( $10^2 \sim 10^5$  Pa) アルゴンプラズマ発光の分光分析

# 皮膜構造

旧

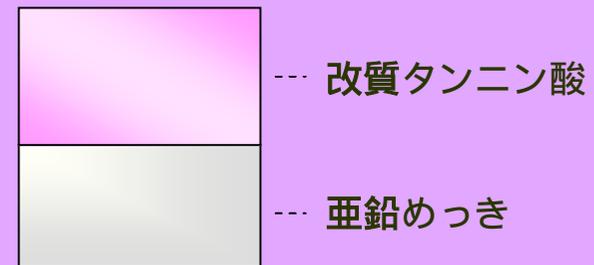


皮膜断面モデル

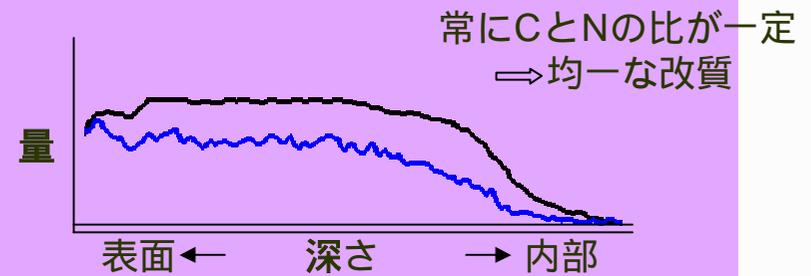


GD-OES

新



皮膜断面モデル



GD-OES