

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6432020号
(P6432020)

(45) 発行日 平成30年12月5日(2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日(2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 9 F 1/02 (2006. 01)	C 0 9 F 1/02
B 0 1 F 7/28 (2006. 01)	B 0 1 F 7/28
B 0 1 F 15/06 (2006. 01)	B 0 1 F 15/06 Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-761 (P2015-761)	(73) 特許権者	514168843
(22) 出願日	平成27年1月6日(2015. 1. 6)		地方独立行政法人京都市産業技術研究所
(65) 公開番号	特開2016-124997 (P2016-124997A)		京都府京都市下京区中堂寺栗田町9 1 番地
(43) 公開日	平成28年7月11日(2016. 7. 11)	(73) 特許権者	504150427
審査請求日	平成29年8月30日(2017. 8. 30)		株式会社佐藤喜代松商店
			京都府京都市北区平野宮西町 1 0 5 番地
		(74) 代理人	100121441
			弁理士 西村 電平
		(72) 発明者	安藤 信幸
			京都府京都市下京区中堂寺栗田町9 1 番地
			地方独立行政法人 京都市産業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製漆の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料漆液又は生漆から精製漆を製造する方法であって、

円筒状の攪拌槽と、当該攪拌槽の内周面に沿って回転する回転羽根とを備え、前記回転羽根は、原料漆液又は生漆が流通可能な複数の貫通孔が形成された多孔円筒板からなる攪拌装置を用いて、

前記攪拌槽の内部に原料漆液又は生漆を供給し、前記回転羽根を回転させることにより、前記攪拌槽の内周面上に原料漆液又は生漆を薄膜状に拡げながら原料漆液又は生漆を攪拌する攪拌工程を有することを特徴とする精製漆の製造方法。

【請求項 2】

前記攪拌工程における原料漆液又は生漆の攪拌速度が、前記回転羽根の周速で 2 0 m / s 未満である請求項 1 記載の精製漆の製造方法。

【請求項 3】

前記攪拌工程における原料漆液又は生漆の攪拌時間が、6 0 秒未満である請求項 1 又は 2 記載の精製漆の製造方法。

【請求項 4】

前記攪拌工程は、原料漆液又は生漆を冷却しながら行われる請求項 1、2 又は 3 記載の精製漆の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、精製漆の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

漆は、ウルシ科植物から採取された樹液を原料とする天然樹脂塗料であり、主として、油分（長鎖不飽和アルキルが置換したカテコール誘導体からなる脂質成分）と、油分中に分散した水分（水に溶解した水溶性多糖類や酵素を含む。）とからなるW/O型エマルジョン溶液である。このような漆は、全体の約30～40%（質量換算）を占める水分中に存在する酸化酵素（ラッカーゼ）が脂質成分を酸化重合することにより、硬化して塗膜を形成する。漆の脂質成分は、ウルシ科植物の種類によって異なり、例えば、日本や中国産の漆ではウルシオール(urushiol)、台湾やベトナム産の漆ではラッコール(laccol)、タイ

やミャンマー産の漆ではチチオール(thitsiol)である。
また、脂質成分（ウルシオール誘導体）、タンパク質加水分解物、ラッカーゼの3成分系が人工的に配合された塗料（人工漆）も知られている。

【0003】

本発明者らは、これまでに、3本ロールミルを用いて精製漆を製造する方法を開発している（特許文献1）。この製造方法によれば、得られた精製漆の乾燥性が向上するとともに、硬化後の塗膜の光沢性及び光沢保持性（耐候性）も向上する。これは、主に油分中における水系粒子のサイズの低減（数 μm 程度）及び水系粒子の分散性の向上に起因する。

【0004】

しかしながら、3本ロールミルを用いて精製漆を製造するには、ロール間の隙間を調整する必要があるが、調整後の隙間には個人差が生じる。また、使用に伴いロール表面が摩耗するので、こまめな調整が必要となる。更に、3本ロールミルを用いて精製漆を製造するにはかなりの時間が掛かり、例えば、3本ロールミルを用いて20kgの原料漆液から精製漆を製造するには約7～8時間を要する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平4-359077号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明は、硬化後の塗膜の透明性及び光沢性に優れた精製漆を効率的に製造する方法を提供すべく図ったものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者が鋭意検討したところ、薄膜旋回法を用いて原料漆液や生漆を攪拌すると、水系粒子のサイズが数 μm から数百nm程度にまで減少し、3本ロールミルを用いた場合より、水系粒子の分散性を向上させることができた。また、精製漆の製造に要する時間も格段に短縮するとともに、硬化後の塗膜の透明性及び光沢性も向上した。本発明は、このような新規な知見に基づき完成されたものである。

【0008】

すなわち本発明に係る精製漆の製造方法は、原料漆液又は生漆から精製漆を製造する方法であって、円筒状の攪拌槽と、当該攪拌槽の内周面に沿って回転する回転羽根とを備え、前記回転羽根は、原料漆液又は生漆が流通可能な複数の貫通孔が形成された多孔円筒板からなる攪拌装置を用いて、前記攪拌槽の内部に原料漆液又は生漆を供給し、前記回転羽根を回転させることにより、前記攪拌槽の内周面上に原料漆液又は生漆を薄膜状に拡げながら原料漆液又は生漆を攪拌する攪拌工程を有することを特徴とする。なお、本発明において、「原料漆液」、「生漆」及び「精製漆」の各用語は、JIS K 5950（1979）における定義に準拠するものである。また、本発明における漆は、ウルシ科植物の

樹液を原料とするものに限定されず、人工漆も含むものである。

【0009】

このような本発明に係る精製漆の製造方法において、前記攪拌工程における原料漆液又は生漆の攪拌速度は、前記回転羽根の周速で20m/s未満であることが好ましい。

【0010】

また、前記攪拌工程における原料漆液又は生漆の攪拌時間は、60秒未満であることが好ましい。

【0011】

更に、前記攪拌工程は、原料漆液又は生漆を冷却しながら行ってもよい。

【発明の効果】

10

【0012】

このような構成を有する本発明によれば、硬化後の塗膜の透明性及び光沢性に優れた精製漆を効率的に製造することができる。そして、20kgの原料漆液から精製漆を製造するのに要する時間を約1～2時間と、3本ロールミルを用いた場合の1/4程度にまで短縮することも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態において用いる薄膜旋回型攪拌機の斜視図。

【図2】同実施形態において用いる薄膜旋回型攪拌機の断面図。

【図3】攪拌時間と乾燥時間との関係を示すグラフ。

20

【図4】攪拌時間と酵素活性との関係を示すグラフ。

【図5】攪拌時間と60度鏡面光沢度との関係を示すグラフ。

【図6】攪拌時間とヘーズとの関係を示すグラフ。

【図7】生漆(a)、及び、周速5m/s(b)又は10m/s(c)で攪拌した精製漆の各試料の硬化塗膜断面のSEM像を示す写真。

【図8】周速15m/s(d)又は20m/s(e)で攪拌した精製漆の各試料の硬化塗膜断面のSEM像を示す写真。

【図9】冷却水温度を変えた場合の攪拌時間と乾燥時間との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0014】

30

以下に本発明を詳細に説明する。

【0015】

本発明は、原料漆液又は生漆から精製漆を製造する方法に関するものである。

【0016】

本発明における漆としては、例えば、ウルシオール、チチオール、ラッコール等を主成分とする、ウルシ科植物から採取した樹液を原料とするものが挙げられる。しかし、本発明における漆は、ウルシ科植物から採取した樹液を原料とするものに限定されるものではなく、例えば、脂質成分(ウルシオール誘導体)、タンパク質加水分解物、ラッカーゼの3成分系が人工的に配合された人工漆であってもよい。

【0017】

40

本発明に係る精製漆の製造方法は、薄膜旋回法を用いて原料漆液又は生漆を攪拌する攪拌工程を有する。

【0018】

本発明において薄膜旋回法を用いた攪拌工程を実施するためには、円筒状の攪拌槽と、当該攪拌槽の内周面に沿って回転する回転羽根とを備えた攪拌装置が用いられる。当該攪拌装置では、回転羽根として、原料漆液又は生漆が流通可能な複数の貫通孔が形成された多孔円筒板が用いられている。このような攪拌装置としては、例えば、図1及び2に示すような薄膜旋回型攪拌機10を用いることができる。

【0019】

薄膜旋回型攪拌機10は、図1及び2に示すように、攪拌槽1と、この攪拌槽1の中心

50

を垂直方向に延びる回転軸 5 を中心として高速回転する回転羽根 3 とを備えている。

【0020】

攪拌槽 1 には、略円筒状の内壁面 11 により仕切られた円筒状空間 12 が形成されており、当該円筒状空間 12 を取り囲むようにして、冷却水が循環するジャケット 2 が設けられている。また、回転軸 5 は、攪拌槽 1 の上部に搭載された高トルクモータ（図示しない）によって高速回転することができるように構成されており、その周囲を取り囲むように、カバー 13 が設けられている。

【0021】

回転羽根 3 は、攪拌槽 1 の内壁面 11 に対して 1～3 mm 程度のわずかな隙間 S を介して対向する外周面 31 を有する円筒部材 32 からなり、支持部材 52 を介して回転軸 5 に支持されている。この円筒部材 32 にはまた、内外方向に貫通する複数の貫通孔 33 が形成されている。

【0022】

本発明における攪拌工程では、攪拌槽の内部に原料漆液又は生漆を供給し、回転羽根を回転させることにより、攪拌槽の内周面上に原料漆液又は生漆を薄膜状に拡げながら原料漆液又は生漆を攪拌する。

【0023】

この攪拌工程の一例として、上述の薄膜旋回型攪拌機 10 を用いる場合を説明する。攪拌槽 1 内に原料漆液や生漆を供給して、回転羽根 3 を回転させると、供給された原料漆液や生漆は高速回転する回転羽根 3 による遠心力を受けて、攪拌槽 1 の内壁面 11 に押し付けられ、円筒部材 32 の外周面 31 と、攪拌槽 1 の内壁面 11 との間の隙間 S に薄膜円筒状に広げられ、隙間 S 内で旋回しながら攪拌される。円筒部材 32 には複数の貫通孔 33 が形成されているので、円筒部材 32 の内面に付着した原料漆液や生漆もまた、円滑に隙間 S に導入される。円筒部材 32 の外周面 31 と攪拌槽 1 の内壁面 11 との間の隙間 S に薄膜状に広げられた原料漆液や生漆には、わずかな厚み（1～3 mm 程度）に急激な速度勾配が加えられる。この攪拌工程により原料漆液や生漆は、強い剪断力を受け続け、その大きなエネルギーにより、乱流遷移に似た現象が連続的に生じ、水系粒子が微粒子にまで高分散される。

【0024】

前記攪拌工程における原料漆液又は生漆の攪拌速度は、回転羽根の周速で 20 m/s 未満であることが好ましく、より好ましくは 5～15 m/s である。攪拌速度が速すぎると、塗膜の乾燥性が低下することがある。

【0025】

また、前記攪拌工程における原料漆液又は生漆の攪拌時間は、60 秒未満であることが好ましく、より好ましくは 15～45 秒である。攪拌時間が長すぎると、塗膜の乾燥性が低下することがある。

【0026】

このように塗膜の乾燥性が低下するのは、攪拌により生じる摩擦熱及び剪断力により、原料漆液や生漆に含まれるラッカーゼが失活することがその一因であると推測される。

【0027】

攪拌により生じる摩擦熱により原料漆液や生漆に含まれるラッカーゼが失活し、塗膜の乾燥性が低下するのを抑制するためには、上述した薄膜旋回型攪拌機 10 を用いる製造例のように、原料漆液又は生漆を冷却しながら攪拌工程を行うことが好ましい。この際、ジャケット 2 に循環させる冷却水の温度は、-10℃より高く 5℃以下であることが好ましく、-5～5℃であることがより好ましい。-10℃以下であると、原料漆液や生漆の粘度が高くなり、大きな剪断力が生じた結果、ラッカーゼが損傷を受けることがあり、一方、5℃より高くなると冷却効果が不十分になることがある。

また、他の方法としては、原料漆液や生漆に耐熱性のラッカーゼを添加することが挙げられる。当該耐熱性ラッカーゼとしては、例えば、Myceliophthora 由来や Trameetes sp 由来のもの等を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0028】

本発明で用いられる原料漆液や生漆には、更に、乾性油、ポリオール類、界面活性剤や高分子物質等の分散安定剤等の他の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤は、適宜公知の物質から選択して用いることができる。前記耐熱性ラッカーゼや当該添加剤を原料漆液や生漆に添加する工程は、前記攪拌工程の前に行うことが好ましい。

【0029】

前記攪拌工程の後に、更に必要に応じて、濾過工程を行ってもよい。攪拌後の漆にゴミ等の固形物が混入している場合は、当該濾過工程において除去することができる。このようにして得られた精製漆は、漆器等の漆塗り製品に用いることができる。

【実施例】

10

【0030】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0031】

<試験1> 薄膜旋回法による漆の攪拌条件の検討

薄膜旋回型攪拌機として、プライミクス社製のフィルミックス（登録商標）40-40型（最大周速40.0m/s、最長攪拌時間300秒）を使用して、生漆を原料として用い、以下の条件に従い攪拌処理を行い、精製漆の製造を行った。

【0032】

1 バッチ当たりの生漆使用量：20mL

20

周速：5、10、15、20m/s

攪拌時間：15、30、45、60秒

冷却水温度：-5℃

なお、-5℃の冷却水を用いて攪拌槽を冷却した場合、攪拌後の試料の温度は35℃以下である。

【0033】

得られた精製漆を用いて、20℃/70%RHの条件下で塗膜を乾燥したときの乾燥時間、硬化塗膜の60度鏡面光沢度、ヘーズ及び不揮発分、並びに、得られた精製漆中のラッカーゼの酵素活性を測定した。

【0034】

30

なお、各評価値の測定方法は次のとおりである。

・乾燥時間は、RCI型乾燥時間測定器（太佑機材製）を用いて20℃/70%RHの乾燥時間を測定した。

・60度鏡面光沢度は、JIS K 5600-4-7（1999）に準拠して測定した。

・ヘーズは、JIS K 7136（2000）に準拠して測定した。

・不揮発分は、以下のようして測定した。

まず、アルミ箔の重量（W1）を測る。

次に、このアルミ箔に試料約0.5gを載せ、直ちに試料をアルミ箔で包んで、この重量（W2）を測る。

40

そして、アルミ箔越しに試料を押圧して、アルミ箔内に薄く広げる。その後、アルミ箔を開いて試料が露出した状態で、120℃で2時間、加熱する。

加熱後、再び試料をアルミ箔で包んで、デシケーター内で放冷し、重量（W3）を測定する。

最後に以下の式より不揮発分を算出する。

$$\text{不揮発分 (Wt\%)} = (W3 - W1) / (W2 - W1) \times 100$$

・ラッカーゼの酵素活性は、試料の一定量を、5mMカテコールを含む50mMリン酸緩衝溶液（pH6.8）に加え、1分間に消費されるO₂量を酸素電極（生物用酸素モニターModel 5300 スタンダードシステム（YSI ジャパン製））を用いて30℃で測定し、1μmol O₂/minを1unitとして表した。

50

以上の結果を、下記表 1 及び図 3～6 のグラフに示す。

【0035】

【表 1】

周速(m/s) 回転数(rpm)	攪拌時間 (sec)	乾燥時間 (h)	酵素活性 (U/mL)	60度 鏡面光沢度	ヘーズ (%)	不揮発分 (%)
生漆		3.7	32.4	70.45	47.81	76.2
5.0	15.0	3.2	6.4	101.70	10.77	76.7
	30.0	3.0	5.5	104.46	11.10	76.9
3400.0	45.0	3.2	4.9	104.39	10.54	76.8
	60.0	2.9	5.3	105.48	10.76	76.8
10.0	15.0	2.8	6.0	101.90	10.38	77.1
	30.0	3.1	4.8	101.04	10.15	
6800.0	45.0	3.2	5.1	103.64	8.99	
	60.0	3.5	4.2	103.03	8.45	77.5
15.0	15.0	2.9	3.6	100.68	8.39	76.9
	30.0	3.7	3.8	97.95	8.63	
10200.0	45.0	3.8	3.5	102.17	8.78	
	60.0	4.1	2.9	103.48	8.25	77.4
20.0	15.0	4.0	2.8	102.32	7.42	77.0
	30.0	4.0	2.8	102.54	6.99	
13600.0	45.0	4.5	2.5	102.26	6.60	
	60.0	6.5	1.4	98.96	6.74	77.2

【0036】

得られた結果のうち、攪拌時間と乾燥時間との関係については、表 1 及び図 3 のグラフに示す。表 1 及び図 3 のグラフに示すように、周速 5 m/s での乾燥時間は攪拌時間によらず 2.9～3.2 時間で略一定であったが、周速が 5 m/s より速い場合は、周速及び攪拌時間の増加に伴って乾燥時間が長くなる傾向にあった。これは、攪拌により生じる剪断力により生漆に含まれるラッカーゼの活性が低下し、乾燥が遅れたためであると推測される。

【0037】

攪拌時間と酵素活性との関係については、表 1 及び図 4 のグラフに示す。表 1 及び図 4 のグラフに示すように、酵素活性は、周速及び攪拌時間の増加に伴って低下する傾向にあった。これは、攪拌により生じる剪断力により生漆に含まれるラッカーゼの活性が低下したためであると推測される。しかし、生漆では乾燥時間 3.7 時間、酵素活性 32.4 U/mL であるのに対して、調製した精製漆の酵素活性は 1.4～6.4 U/mL（生漆の約 1/20～1/5）にまで低下しているものの、乾燥時間は 2.8～6.5 時間であり生漆の乾燥時間の 2 倍以内に収まっている。これは、高攪拌の結果、水系粒子の分散度合いが高まったことが酵素反応の向上に寄与したためであると推測される。

【0038】

攪拌時間と 60 度鏡面光沢度との関係については、表 1 及び図 5 のグラフに示す。塗膜の表面光沢は塗膜表面の平滑性に相関すると推測されるが、周速 5～15 m/s の範囲では、攪拌時間が長くなるほど、60 度鏡面光沢度が大きくなる傾向にあった。しかし、調製した精製漆の全てから、95 を超える高い 60 度鏡面光沢度を示すツヤのある塗膜が形成された。

【0039】

攪拌時間とヘーズとの関係については、表 1 及び図 6 のグラフに示す。ヘーズは塗膜中に分散する水系粒子の大きさや粒度に相関するものであると推測されるが、周速及び攪拌時間が増大するに伴い、小さくなる傾向にあった。しかし、調製した精製漆の全てから、ヘーズが 12 未満である透明度の高い塗膜が形成された。

【0040】

更に、調製した各精製漆及び生漆の硬化塗膜断面の水系粒子について、電界放射型走査電子顕微鏡（Field Emission-Scanning Electron Microscope（FE-SEM））による

30

40

50

観察を行った。攪拌時間 60 秒、周速 5、10、15、20 m/s で得られた 4 種の精製漆と生漆の SEM 像 ($\times 10000$ 倍) を図 7 及び 8 に示す。

【0041】

図 7 及び 8 に示すように、水系粒子の粒子径は、生漆 (a) 中では $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であるのに対して、周速 5 m/s で攪拌した精製漆 (b) 中では $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、周速 10 m/s で攪拌した精製漆 (c) 中では $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、周速 15 m/s で攪拌した精製漆 (d) 中では $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、周速 20 m/s で攪拌した精製漆 (e) 中では $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、各精製漆中の水系粒子の粒子径は、生漆中の水系粒子の粒子径の約 $1/5 \sim 1/2$ であった。

【0042】

FE-SEM 観察では、攪拌時間及び周速の増加に伴って、水系粒子の粒子径が小さくなり、粒度のバラツキが小さくなることが確認された。ヘーズとの関連性を考えると、周速及び攪拌時間の増加に伴い、水系粒子の粒子径が小さくなり、粒度が均一化するため、ヘーズが低下すると推測される。従って、ヘーズは、漆中の水系粒子の攪拌状態を知る簡易評価の指標になりうると考えられる。

【0043】

<試験 2> 摩擦熱対策試験

攪拌により生じる摩擦熱による漆の乾燥遅れの対策として、攪拌槽の冷却効果について検討した。

【0044】

1. 攪拌槽の冷却

攪拌槽の冷却については、冷却水 (-5°C) の有無を変えて、攪拌時間 60 秒、周速 10、15、20 m/s の条件で攪拌を行ったこと以外は、試験 1 と同様にして精製漆を調製し、得られた精製漆を用いて、試験 1 と同様にして乾燥時間を測定した。結果を下記表 2 に示す。

【0045】

【表 2】

周速 (m/s)	乾燥時間(h)	
	冷却水無し	冷却水有り
10	2.2	2.1
15	6.5	3.5
20	>48	<36

【0046】

表 2 に示すように、全ての周速において攪拌槽を冷却した方が乾燥時間が短かった。

【0047】

更に、周速 15 m/s において、攪拌時間 15、30、45、60 秒の 4 条件と、冷却水温度 -10 、 -5 、 0 、 5°C の 4 条件とを組み合わせる攪拌を行い、16 種類の精製漆を調製し、各精製漆の乾燥時間を試験 1 と同様にして測定した。各条件における攪拌時間と乾燥時間 (生漆の乾燥時間との比により表す。) との関係を図 9 のグラフに示す。

【0048】

図 9 のグラフに示すように、冷却水温度 $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ では、攪拌時間を変えても乾燥時間は略一定であったが、冷却水温度 -10°C では、攪拌時間が長くなるにつれて、乾燥時間も長くなる傾向にあった。これは原料漆液や生漆の粘度が高くなり、大きな剪断力が生じた結果、ラッカーゼが損傷を受けたためであると推測される。

【符号の説明】

【0049】

10・・・薄膜旋回型攪拌機 (攪拌装置)

1・・・攪拌槽

3・・・回転羽根

32・・・円筒部材 (多孔円筒板)

10

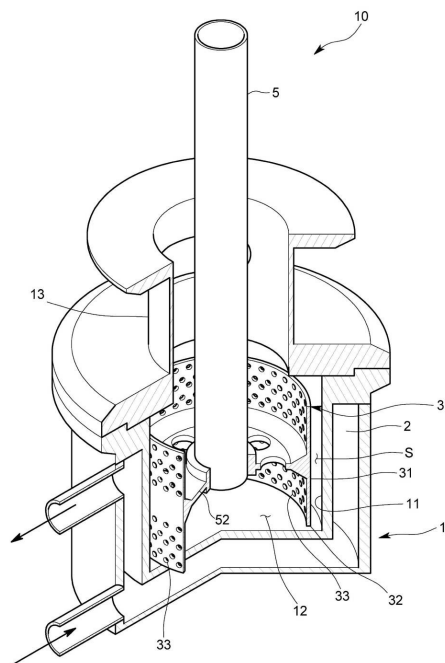
20

40

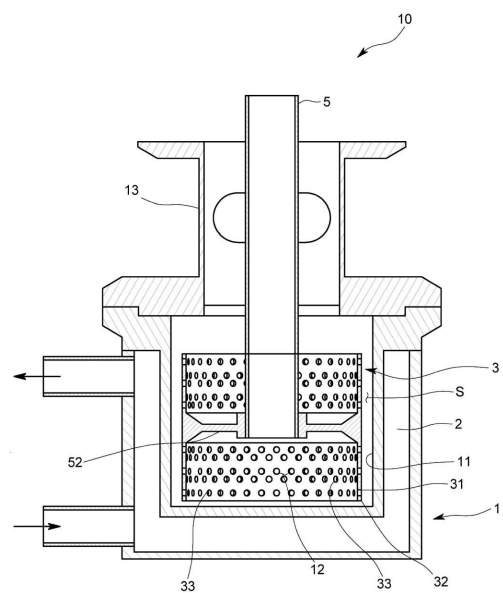
50

3 3 . . . 貫通孔

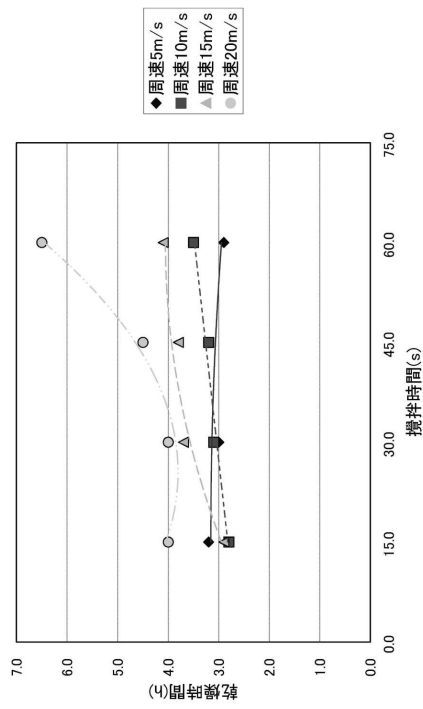
【図 1】



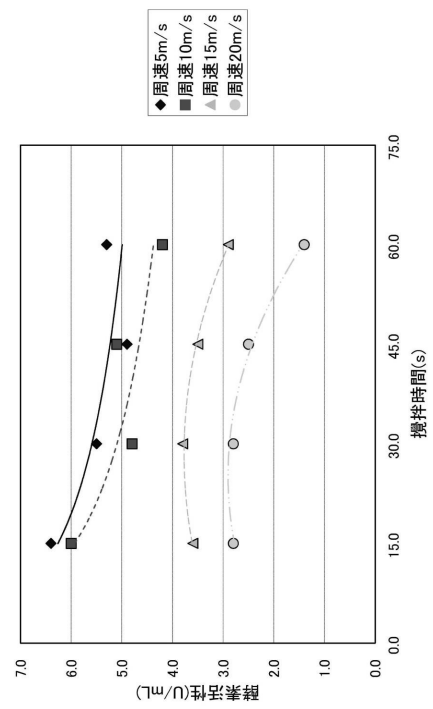
【図 2】



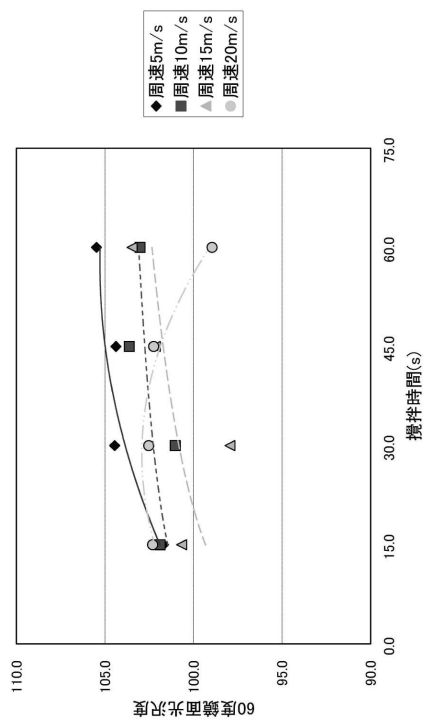
【図 3】



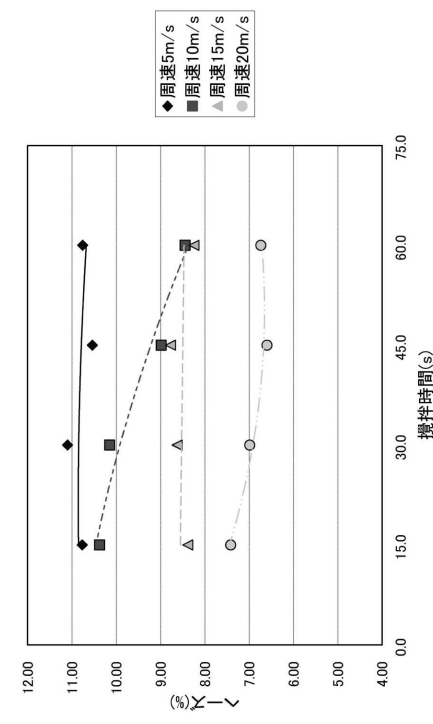
【図 4】



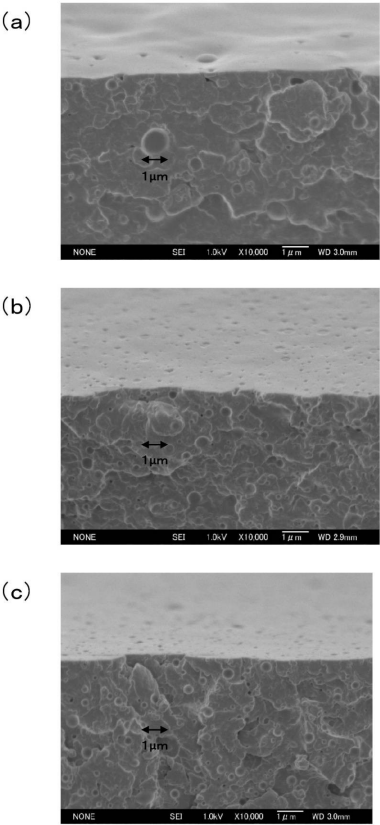
【図 5】



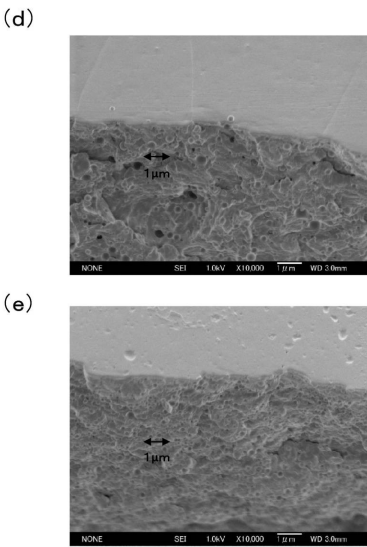
【図 6】



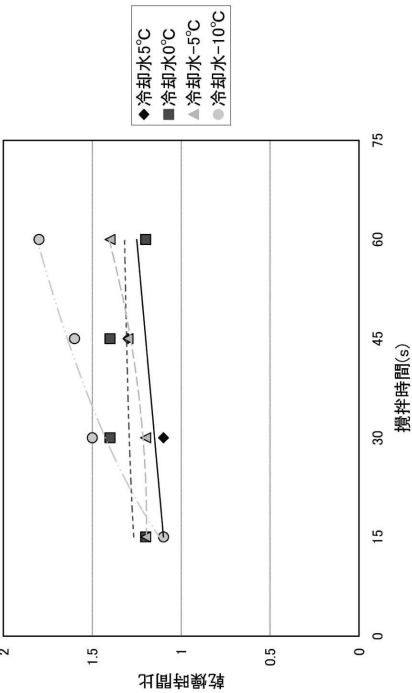
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 橘 洋一

京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地 地方独立行政法人 京都市産業技術研究所内

(72)発明者 大藪 泰

京都府京都市下京区中堂寺栗田町91番地 地方独立行政法人 京都市産業技術研究所内

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2002-177754 (JP, A)

特開2008-1785 (JP, A)

特開2007-9023 (JP, A)

特開平6-256722 (JP, A)

韓国登録特許第10-0854737 (KR, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09F 1/02

C09D

B01F 7/、15/

Japio-GPG/FX