

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-345882

(P2004-345882A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C04B 33/34</b>	C04B 33/34	4J038
<b>C04B 41/86</b>	C04B 41/86	B
<b>C09D 5/06</b>	C04B 41/86	R
<b>C09D 167/00</b>	C09D 5/06	
<b>C09D 175/08</b>	C09D 167/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-142903 (P2003-142903)	(71) 出願人	597033030 丸二陶料株式会社 滋賀県甲賀郡信楽町大字勅旨2188番地の13
(22) 出願日	平成15年5月21日 (2003.5.21)	(74) 代理人	100094248 弁理士 楠本 高義
		(74) 代理人	100124718 弁理士 増田 建
		(72) 発明者	今井 茂夫 滋賀県甲賀郡信楽町大字勅旨2188番地の13 丸二陶料株式会社内
		Fターム(参考)	4J038 DD041 DG131 DG261 KA08 PB04 PC03

(54) 【発明の名称】 陶磁器用絵具

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、新規な陶磁器用絵具および陶磁器絵具の使用方法に関し、取扱いが簡便であり、新しい彩色表現を実施可能とした陶磁器用絵具、およびそれを用いた陶磁器絵具の使用方法に関する。

【解決手段】本発明の陶磁器用絵具は、少なくとも、着色基材、水溶性バインダーを含み、このバインダーが、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂である。素焼き成形品の表面に、または、これに施釉乾燥の後釉薬上に、さらには、釉薬焼成後その上に、筆塗り、スタンプ印刷を行う場合、糊材添加等の釉薬表面の前処理の必要なく、自在に彩色できる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも、着色基材、水溶性バインダーを含み、該水溶性バインダーがポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂である、陶磁器用絵具。

**【請求項 2】**

着色基材 100 重量部に対し、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂 20 ~ 80 重量部である、請求項 1 記載の陶磁器用絵具。

**【請求項 3】**

前記着色基材が、粒径 1 μm ~ 10 μm である、請求項 1 または請求項 2 記載の陶磁器用絵具。

10

**【請求項 4】**

前記ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂が、ヒドロキシ基含有化合物と多官能イソシアネートまたは多官能カルボン酸またはその誘導体とを反応させて得られる重量平均分子量 1 万以上の親水性高分子量化合物である、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の陶磁器用絵具。

**【請求項 5】**

着色基材、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂、乾燥調整剤を含み、固形状である、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の陶磁器用絵具。

**【請求項 6】**

前記乾燥調整剤が、ポリエチレングリコールである、請求項 5 記載の陶磁器用絵具。

20

**【請求項 7】**

前記着色基材が、無機顔料および釉薬を含む、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の陶磁器用絵具。

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の陶磁器用絵具を用いて彩色される、陶磁器。

**【請求項 9】**

素焼成形品を準備する工程、

該素焼成形品表面に、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の陶磁器用絵具を用いて絵付けを行う工程、

焼成する工程で構成される、陶磁器の製造方法。

30

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、新規な陶磁器用絵具および陶磁器絵具の使用方法に関し、取扱いが簡便であり、新しい彩色表現を実施可能とした陶磁器用絵具、およびそれを用いた陶磁器絵具の使用方法に関する。

**【0002】****【従来技術および発明が解決しようとする課題】**

従来、和洋食器、装飾品等の製造工程は、基本的には、原材料処理工程、成形工程、乾燥、焼成工程からなる。一般に、未焼成の成形品は素焼される。素焼後、施釉され、さらに本焼される。絵付けを陶磁器表面に施す場合、従来、施釉後乾燥した生地に下絵付けを行い、透明釉薬をかけてから本焼きを行う。その上に上絵付けを行う場合は、絵付けを行ってからさらに焼成し製品とする。乾燥させた釉薬の表面に絵付けを行う場合、釉薬の表面は釉薬の粉を一面にふいた状態であり、絵付けの筆に粉状の釉薬がからんで筆の円滑な運びを阻害し、細筆を用いて行う繊細な表現をすることができなかつた。また、絵付けの際の絵具の水分で釉薬が緩み、絵具と混ざったり、釉薬の表面性が損なわれる問題があった。

40

**【0003】**

また、乾燥釉薬上に絵付けする場合、釉薬表面の粉末が絵付け工程に影響させないために、釉薬の表面を固定化させる改良が加えられていた。具体的には、釉薬中に樹脂等のバイ

50

ンダーを付加し樹脂膜を表面に形成させる方法が提案された（例えば、特許文献1）。特許文献1は、合成樹脂エマルジョンまたは水溶性高分子、またはそれらの混合物を主体とするプライマーを生釉層表面に施した後、ついで転写用絵柄を密着させ、釉薬の熟成と絵柄層の焼成とを同時に行う方法が開示されている。

【0004】

しかしながら、上記の方法で熱処理工程は1回と簡略化されたが、生釉上に水を多く含む高分子水溶液、つまりプライマーを塗布するために、釉薬層を傷つけるおそれがあった。

【0005】

また、釉薬に、絵柄層と密着性が良好で耐水性に富む樹脂水性エマルジョンを配合し、さらに界面活性剤を含む組成物を用いて、施釉とプライマー処理を1つの工程とする方法が提案されている（例えば、特許文献2）。

10

【0006】

しかし、釉薬に含まれる樹脂が、加熱分解されて有害なガスが発生したり、焼成の際に炭化してその痕跡が絵付けに影響するおそれがあった。

【0007】

あるいは、素焼生地に施釉し乾燥後焼成して、その後絵付けを行うチャイナペイントを用いて絵付けを行い、さらに焼成する方法がある。従来用いられていた絵具は、顔料を透して下地の色が最終的な発色に影響していた。透明釉薬の場合は、陶磁器の生地の色、釉薬に着色している場合は、その着色釉薬の色に、絵付けの絵具の色が左右される。このため、これを計算して彩色を施さねばならず、下地の色と混色した結果、発現した色は、鮮やかさに欠ける。従って、彩色を映えさせるためには、陶磁器の材料は、より白色に近い乳白色を有すること、さらに釉薬の色は、白色に近い色が要求されてきた。

20

【0008】

チャイナペイントを用いた絵付け方法では、通常、パレット上で顔料と油性メジウムを混練しつつ絵付けを行うが、顔料とメジウムの配合割合が使用の都度変化せざるを得ない。また、使用した筆はその都度テレピン油で洗浄しなければならず、油性の溶剤の臭いが作業場の周辺に充満したり、また筆の傷みが激しい等の問題があった。さらに、絵具は固化しやすく扱いが繁雑であり、また、チューブ入りの絵具は、チューブの中で成分の分離が発生し、経時変化に伴ない顔料がチューブ中で固化してしまう等の問題があった。

【0009】

さらに、素焼の素地に絵付けを施し、透明釉薬をかけて焼成する絵付け方法もある。この場合、素焼の素地そのものの有する吸水性により、絵具の水分が吸収されるため、筆の運びやが制限され、熟練しなければ伸びやかなタッチや繊細な細線を描くことは望めない。

30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上述したような従来行なわれてきた陶磁器の製法における種々の問題を解決し、簡便に扱え、陶磁器の製造工程を簡略化できコストダウンが図れ、さらに繊細な表現を可能とした新たな陶磁器用絵具の開発を目指し、鋭意研究の結果本発明を完成した。

【0011】

【特許文献1】

特開昭54-81316号公報

【特許文献2】

特公平7-45351号公報

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の陶磁器用絵具は、少なくとも、着色基材、水溶性バインダーを含み、水溶性バインダーが、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂である。

【0013】

本発明の陶磁器用絵具は、着色基材100重量部に対し、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂20~80重量部を含み得る。特に、着色基材100重量部に対し、ポリアルキ

40

50

レンオキシド系水溶性樹脂 30 ~ 60 重量部含み得る。

【0014】

ここで、前記着色基材は、無機顔料を含み、無機顔料は、シリカ、アルミナ、またはシリカとアルミナの複合体からなる群から選択される1つと、金属酸化物の組合せを固溶したものである。

【0015】

上記無機顔料は、粒径  $1\ \mu\text{m}$  ~  $10\ \mu\text{m}$  であり得る。

【0016】

ここで、上記ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂が、ヒドロキシ基含有化合物と、多官能イソシアネートまたは多官能カルボン酸またはその誘導体とを反応させて得られる、重量平均分子量1万以上の親水性高分子量化合物であり得る。 10

【0017】

本発明の陶磁器用絵具の他の態様としては、顔料、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂、乾燥調整剤を含み、固形状であり得る。

【0018】

ここで、乾燥調整剤が、ポリエチレングリコールであり得る。

【0019】

また、上記着色基材は、無機顔料、および釉薬を含みうる。

【0020】

本発明の陶磁器は、上記いずれかに記載の陶磁器用絵具を用いて彩色され得る。 20

【0021】

また、本発明の陶磁器の製造方法は、素焼成形品を準備する工程、素焼成形品表面に、上記いずれかに記載の陶磁器用絵具を用いて絵付けを行う工程、焼成する工程とで構成されうる。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる陶磁器用絵具は、顔料、バインダーを含み、ここで、バインダーは、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂である。本発明の陶磁器用絵具は、水により随意に顔料の濃度を変化させることができ、乾燥した釉薬の表面であっても、焼成した釉薬の表面、あるいは素焼した成形品の表面であっても、それぞれの下地の色に左右されず、鮮やかな一定の色調を発現することができる。 30

【0023】

本発明に用いられる着色基材は、無機顔料を含み得る。無機顔料は、シリカ、アルミナ、あるいはシリカとアルミナの複合体に、酸化コバルト、酸化鉄、酸化銅、酸化マンガン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化スズ等の金属酸化物またはこれらの複合化合物を固溶させたものである。本発明による絵具は、薄膜形成を可能とするため、無機顔料の平均粒径は、小さい方がより薄層形成が可能である。好ましくは、 $1\ \mu\text{m}$  ~  $10\ \mu\text{m}$  が好ましい。特に、 $2\ \mu\text{m}$  ~  $9\ \mu\text{m}$  である。

【0024】

上記粒径の無機顔料を含む本発明の陶磁器用絵具を用いて、釉薬を塗布し乾燥した表面に彩色し焼成すると、無機顔料の粒子が釉薬表面上に均質な粒度で配列されることが可能である。従って、例えば、乾燥した釉薬の表面に本発明の陶磁器用絵具で、彩色し焼成すると、熔けたガラス層上の無機顔料が比重差によりガラス層に含浸され、表面成分の入れ替えが生じる結果釉薬層と絵具層が一体となって、光沢のある質感を有するガラス層が形成され得る。 40

【0025】

従来、釉薬上に無機顔料を施した場合、顔料の薄膜の形成方法が難しく、厚みのコントロールが困難であった。一般に陶磁器顔料は、加熱処理がされることが前提であり、高温まで釉薬と反応せずかつ焼成による呈色変化を生じない条件に適合する特別に調整された酸化物や珪酸塩等を用いることから、着色剤のうち、顔料と比較して水や油に溶けない着色 50

合成鉱物で構成されている。このため、顔料が厚くかかった場合、焼成後の釉薬表面がかさかさになったり、ブク、泡煮え等の現象が発生していた。本発明の陶磁器用絵具は、上記バインダーを用いることにより、上記の問題が発生せず、顔料の30 μm程度の薄膜形成が可能であり、この均一な薄層は、顔料層を透して下地の色が映り、微妙な色彩のぼかし表現を可能とする。

**【0026】**

本発明に用いられるバインダーは、陶磁器に絵付けした後、焼成することにより分解するが、その際、バインダーはフラックス、あるいは釉薬の熔融中にカーボンとしての痕跡として残留して無機顔料の発色に影響を及ぼしたり、分解する際に発生するガスが有毒である等の問題がない範囲内で種々選択することができる。例えば、ポリウレタン樹脂、または、水溶性ポリエステル樹脂またはアクリル樹脂のエマルジョンが挙げられるが、好ましくは、ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂である。ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂は、焼成の際にほとんどが炭酸ガスと水になるため、カーボン残量が非常に少なくなり、色合いが良好である。ポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂としては、特に水溶性ポリウレタン樹脂または水溶性ポリエステル樹脂である。

10

**【0027】**

具体的には、本発明に用いられるポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂は、ヒドロキシ基含有化合物と、多官能カルボン酸またはまたはその誘導体や多官能イソシアネートを反応して得られる、重量平均分子量1万以上の親水性高分子量化合物が好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のアルコール類とエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を反応させたヒドロキシ基含有化合物、およびフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、フマル酸、マロン酸、マレイン酸、テレフタル酸、セバシン酸等のカルボン酸、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等イソシアネートが例示される多官能カルボン酸または多官能イソシアネートまたはそれらの誘導体とを反応させて得られる水溶性ポリエステル樹脂や水溶性ポリウレタン樹脂の親水性高分子量化合物である。

20

**【0028】**

例えば、ポリエチレングリコールに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反応させたポリウレタン樹脂、ポリエチレングリコールにイソホロンジイソシアネートを反応して得られたポリウレタン樹脂が挙げられる。

30

**【0029】**

また、水溶性ポリエステル樹脂も用い得る。例えば、ポリオキシプロピレングリコールとテレフタル酸を縮合させたポリエステルが挙げられる。

**【0030】**

バインダーとして、水とエマルジョンを形成するアクリル樹脂、あるいはポリ酢酸ビニルを用いることも考えられるが、エマルジョンは、その性質上粘性が低く、比重差の大きい無機顔料との混合物では、均質な分散状態を長時間保持することは困難である。また、アラビアゴムやデキストリン等の天然糊は、水による糊材溶解後、バクテリアの活性による腐敗が生じ、顔料の接着効果が減退する。また、カルボキシメチルセルロース等の高分子化学糊を用いると、経時的な粘性変化が激しいので、無機顔料精製工程で未反応酸化金属の洗浄処理に用いられた無機顔料中の残留酸との反応により、用いる顔料の選択によっては、再度の洗浄、pH調製を必要とする場合がある。また、乾燥後における保管時期の経過とともに空気中の湿度によるカビの発生がみられ、接着効果の減退が生じる等の問題がある。水溶性樹脂や水溶性ポリエステル系樹脂の場合、上記のような、バクテリアやカビの発生、接着効果の減少等の問題が非常に少ない。また、これらのバインダーを顔料と混合して得られた本発明の陶磁器用絵具は、素焼成形品や乾燥した釉薬塗布面、焼成した釉薬表面のいずれにも、筆運びが良好で、色の発色、艶に変化なく、彩色を自在に行うことができる。また、焼成後の顔料の定着が良好である。

40

**【0031】**

50

本発明の陶磁器用絵具は、着色基材 100 重量部に対し、水溶性バインダーを、特にポリアルキレンオキシド系水溶性樹脂を、20～80 重量部を含むことが好ましい。特に、30～60 重量部含むことが好ましい。基本的には、水溶性バインダーの含有量が多い方が乾燥強度があがるが、含有比率が上がりすぎると着色基材の比率が低くなり発色の低下を招く。

#### 【0032】

本発明の陶磁器用絵具は、着色基材、水溶性バインダー、および水を混練し、用途に応じた粘度を有するエマルジョンの状態、絵付けに用いることができる。スタンプ印刷、筆による絵付け等の用い方により、水分の配合割合を変化させて、用いるとよい。例えば、スタンプ印刷に用いる場合は、着色基材 100 重量部に対し、水溶性バインダーを 50 重量部とした場合、50 重量部～100 重量部程度の水分量であってもよい。また、筆による絵付けの場合、彩色の技法により着色基材の濃さの適用があるが、例えば、着色基材 100 重量部に対し、水溶性バインダーを 50 重量部とした場合、80 重量部～160 重量部程度の水分量であってもよい。いずれの場合においても、着色が良好であり、自在で、繊細な彩色表現を可能とする。

10

#### 【0033】

しかし、時間経過とともに無機顔料の沈降分離が生じる。さらに、放置すると、上層ポリウレタン樹脂部に硬化現象が始まり膜層が形成される。攪拌すると均質化するが時間を要し、成分が不安定となるため固形状の形態が望ましい。また、絵付けを行う場合の絵具の濃淡を固形状の絵具を筆に含ませた水分で調整しうるため、繊細な絵付けを行う場合に固形状の絵具は適している。

20

#### 【0034】

固形状とするには、顔料、水溶性バインダー、および水を混練した後、型に入れて乾燥させる。固形状とすると、長時間の保存、保管が可能であるため好ましい。また、移動、運搬が容易であり、用いる場合は好みの濃さに水で溶解し調整すればよく、いずれの場所においても、陶磁器の絵付けが可能となる簡便性がある。

#### 【0035】

固形状の本発明の陶磁器用絵具は、小型容器に色彩別に分割収納すると、絵付けに際し、取り扱いが簡便である。適量の水分を含ませた筆を容器中の絵具に接触させることにより、必要な分量、必要な濃度の絵具を採取することができ、また、混色、重ね塗り等も容易にすることができる。型に入れ、固形化後容器に収納してもよいし、絵具が容器に流動性を有する時期に流し入れ、その後容器とともに、乾燥させて、固形状とする。使用後は、乾燥させれば、容器に残留している絵具は製造時の各成分の配合比が維持されることとなる。

30

#### 【0036】

固形状とする場合、溶解のために含有される水は放出させる必要があるが、乾燥時に亀裂が生じる等の商品性を損なわないよう、乾燥調整剤を添加することが好ましい。乾燥調整剤を水の代替として、または水と併用して添加することにより、容器に注入した練上絵具の乾燥速度を遅らせ、絵具の表面や容器周辺の偏った乾燥を避けることにより製品に亀裂の発生を防止することができる。加工性の観点から、水分量および、乾燥調整剤の粘度により好適な材料が選択される。乾燥調整剤としては、ポリエチレングリコールが好ましい。加工性に好ましい粘度の観点から、ポリエチレングリコールは、重量平均分子量 200 程度が好ましい。ポリエチレングリコールの含量は、例えば、無機顔料 100 重量部、水溶性樹脂 50 重量部、ポリエチレングリコール 50 重量部が好ましい。

40

#### 【0037】

本発明の他の態様としては、着色基材が、無機顔料と釉薬を混合したものである。釉薬を添加することにより、融点の低い釉薬層と本発明の絵具との焼成後の一体性が良好となり、焼成後の陶磁器の表面性が良好となる。顔料に添加する釉薬としては、光沢性を維持するために、フラックス、透明釉薬等が挙げられる。また、絵具の質感や色彩のバリエーションのため、失透釉、マット釉、結晶釉、乳濁釉も用い得る。釉薬は、種々の無機化合物

50

を組み合わせ調整するが、

$\text{SiO}_2$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ,  $\text{CaO}$  ,  $\text{MgO}$  ,  $\text{BaO}$  ,  $\text{ZnO}$  ,  $\text{PbO}$  ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ,  $\text{K}_2\text{O}$  ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  等その他の酸化金属、炭酸塩金属との組み合わせである。環境や、人体への影響の観点から、鉛成分を含有しないことが好ましい。

【0038】

これらの釉薬の選択、混合割合により、800 ~ 1300 程度の幅広い焼成温度設定に対応することができる。酸化焼成・還元焼成の選択、焼成温度の選択により、最終製品としての陶磁器の釉薬や陶磁器本来の色調の発現、風合いや表面性等が異なるため、焼成温度の設定は、陶磁器の製作者の重要な選択事項である。本発明の陶磁器用絵具は、このような製作者の要求に幅広く適応することができる。顔料の焼きつき等の問題がなく、種々の温度設定に適応することができ、下地の色や焼成温度が異なっても、焼成後の色調は一定であり、かつ、美しい色彩表現を可能とする陶磁器用絵具を提供し得る。

10

【0039】

ここで、釉薬は、陶磁器顔料そのものの構成基材の耐火度と焼成温度との関連により、その種類および配合割合が選択され得る。たとえば、比較的低温の融点を有する釉薬を混合した場合、一旦高温焼成された釉薬表面に絵付け後、800 ~ 850 の低温焼成が可能である。この場合は、本発明の絵具中に含まれる釉薬の含有量を多くすると、低温焼成にかかわらず顔料が均質に分散し良好に溶解する。例えば、含有量を80重量% ~ 90重量%とすることが好ましい。

【0040】

また、比較的高温に融点を有する釉薬を混合した場合、絵付け後1100 ~ 1300 の高温焼成が可能である。この場合は、本発明の絵具に対する釉薬の含有量を比較的少なくすると、無機顔料の焼付きがなく良好である。例えば、含有量を10重量% ~ 20重量%とすることが好ましい。

20

【0041】

本発明の絵具は、陶磁器の釉薬を施し焼成した後の表面に絵付けする上絵用絵具としても適用することができる。上絵用絵具は、1 素地に絵具の濃淡をつけて描画表現をすることができる、2 乾燥後塗り重ねができる、3 部分消しを行うことで濃淡の表現をすることができるという、3つの要素を兼ね備えることが必要である。本願発明の絵具は上記の要件を満たし、美しい描画表現をすることが可能である。

30

【0042】

さらに、本発明の陶磁器用絵具は、従来の絵付け方法を画期的に変えるものである。例えば、素焼された成形品の表面に、本発明の陶磁器用絵具を用いた絵付けを施した後、焼成する(本焼)工程からなる方法を提案する。本来素焼された成形品の表面は水分を吸収しやすい性質を有し、この表面に絵付けした場合、従来の絵具であれば、絵具に含まれる水分が素焼成形品の表面に吸収されて、顔料のみが表面に残留し、細線、ぼかし、色の重ね塗り等の繊細な技法が充分生かせなかった。本発明の陶磁器用絵具を用いた絵付けを素焼成形品に行うと、水分の素焼表面への吸着がなく、円滑に筆を運ぶことができ、繊細な色彩表現を可能とする。また、素焼成形品の有する色にも影響を受けることなく、一定の色調を保持することができる。さらに、本発明の陶磁器用絵具は、釉薬を含む場合、絵付け後に釉薬を施さなくても、焼成後、剥離しにくい艶のある表面層を形成する。

40

【0043】

また、素焼成形品に、釉薬を塗布する工程、塗布乾燥した釉薬の表面に本発明の陶磁器用絵具を用いて絵付けを行う工程、その後焼成する(本焼)工程からなる方法により、陶磁器を製造することができる。この場合、釉薬は塗布後乾燥してから焼成し、その上に絵付けを行いさらに焼成を行ってもよい。また、素焼成形品に絵具の絵付けを行い、彩色を施した部分を除いた残部に釉薬を施し、焼成を行ってもよい。さらに、素焼成形品に本発明の陶磁器用絵具で絵付けを行った後、その上に釉薬を塗布し乾燥後、本焼することも可能である。

【0044】

50

本発明の上記いずれによる方法においても、加熱工程を本焼1度ですますことができる。さらに、絵付け工程において、微妙な色彩の変化、ぼかし、濃淡、マット感、色の塗り重ね等の多彩な表現調整が自在にできる。

【0045】

以上、本発明について説明したが、本発明は、これらの実施の態様のみに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0046】

【実施例】

次に、本発明にかかる本焼絵具の実施の形態を以下の実施例により詳しく説明する。

10

【0047】

なお、実施例中、「%」とあるのは、重量%を示す。「部」とあるのは、重量部を示す。

【0048】

(水溶性バインダーの製造例1)

ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール(EO含量85%、平均分子量10000)にテレフタル酸で縮合して得た重量平均分子量110000の水溶性ポリエステル樹脂を水に溶解して30重量%水溶液を得た。

【0049】

(水溶性バインダーの製造例2)

エチレングリコール(重量平均分子量4100)100部にトルエン溶媒中でイソホロンジイソシアネート5.4部を反応して得た重量平均分子量150000の水溶性ポリウレタン樹脂で、その後トルエンを水40重量%で置換したものを得た。

20

【0050】

(水溶性バインダーの製造例3)

ポリエチレングリコール(重量平均分子量8500)100部に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート2.8部(OH/NCO=1.04)を反応させて得られた重量平均分子量80000の水溶性ポリウレタン樹脂を得た。これを水に溶解し、30重量%水溶液とした。

【0051】

(着色基材)

Zr-Si-V系で平均粒径2 $\mu$ mの青顔料90重量部に対し、上記製造例で製造した水溶性ポリウレタン樹脂またはポリエチレングリコールにて混合し固形状にした無機顔料を用いた。

30

【0052】

(素焼成形品)

3重量%程度のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む唐津土の含鉄粘土を用い、予め800で素焼を行った。この素焼成型品は、非常にポーラスな素地表面を有しているため吸水性が高い。また、3重量%程度のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む唐津土の含鉄粘土を用いているため、素地が茶色を呈している。通常、0.3重量%以下のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む陶土を用いれば、酸化焼成、還元焼成において素地そのものが比較的白く焼き上がるため、顔料の発色は鮮やかであると想定されるが、本実施例においては、上記の鉄含有量の多い陶土をあえて選択し、表面性が彩色に与える影響および、素描顔料下の素地色が顔料の発色に与える影響について、観察した。

40

【0053】

(釉薬)

素焼製品の上に施す釉薬は、石灰亜鉛系の象牙色釉薬とした。

石灰亜鉛系の象牙色釉薬は、信楽長石60重量%、石灰石18重量%、カオリン10重量%、烏屋根珪石12重量%、酸化亜鉛6重量%、珪酸ジルコニウム8重量%の基礎釉薬に対して、V-Zr系黄顔料を2重量%添加し湿式粉碎をしたものを用いた。

【0054】

50

## (実施例 1)

製造例 1 で製造した水溶性ポリエステル樹脂を、着色基材 100 重量部に対し 5 重量部～80 重量部の範囲で混合して本発明の陶磁器用絵具を調製し、水を毛筆による絵具の伸びの状態を観察した。

結果を表 1 に示す。

【0055】

【表 1】

着色基材		100	100	100	100	100	100
製造例1の ポリエステル樹脂		10	20	30	40	50	80
水	50	筆伸び出ない					
	100	筆伸び出る	筆伸び良好	筆伸び良好	筆伸び良好	筆伸び良好	
	200						筆伸び良好

単位:重量部

10

【0056】

## (実施例 2)

製造例 2 で製造した水溶性ポリウレタン樹脂を、着色基材 100 重量部に対し、50 重量部とし、水の配合割合を変化させて、本発明の陶磁器用絵具を調製し、素焼成形品に釉薬を塗布し乾燥した表面に、シリコンゴム製、合成樹脂製、スポンジ製の 3 種のスタンプ型に絵具を含ませてスタンプ印刷を行った。結果を表 2 に示す。これらを、1230 で焼成した。着色が鮮やかで、美しい仕上がりであった。

20

【0057】

【表 2】

着色基材	100	100	100	100
製造例2の ポリウレタン樹脂	50	50	50	50
水	60	70	80	90
結果	印刷良好	印刷良好	印刷良好	印刷良好

単位:重量部

30

【0058】

## (実施例 3)

上記製造例 3 で製造した水溶性ポリウレタン樹脂を、着色基材 100 重量部に対し、50 重量部とし、水の配合割合を変化させて、本発明の陶磁器用絵具を調製し、素焼成形品に釉薬を塗布し乾燥した表面に用い筆塗り絵付けに適した水分量を観察した。結果を表 3 に示す。これらを、1230 で焼成した。着色が鮮やかで、美しい仕上がりであった。

【0059】

【表 3】

着色基材	100	100	100	100	100	100
製造例3の ポリウレタン樹脂	50	50	50	50	50	50
水	100	110	120	130	140	150
結果	絵付け良好	絵付け良好	絵付け良好	絵付け良好	絵付け良好	絵付け良好

単位:重量部

40

【0060】

## (実施例 4)

本発明の固形状の陶磁器用絵具を製造した。

着色基材 : 100 重量部

製造例 1 で製造したポリエステル樹脂 : 50 重量部

50

ポリエチレングリコール ( 200 ) : 50 重量部

上記の割合で材料を準備し、陶器製の乳鉢容器と乳棒から構成される石川式ライカイ機で混合し ( 回転数 ; 30 回 / 分、15 分間 )、内径 33 mm x 高さ 15 mm の円筒状小型陶器に 20 g 充填し、遠赤外線乾燥炉の中で 60 の温度にて 20 時間乾燥を行い固化化した。

これを、( 実施例 4 - 1 ) 素焼成形品の表面、( 実施例 4 - 2 ) 素焼成形品の表面に釉薬を塗布し乾燥した表面、( 実施例 4 - 3 ) 素焼成形品の表面に釉薬を塗布し 1300 で焼成した表面に絵付けを施した。

絵付け後、それぞれ ( 実施例 4 - 1 ) 1230、( 実施例 4 - 2 ) 1230、( 実施例 4 - 3 ) 830 で焼成した。着色が鮮やかで、美しい仕上がりであった。

10

【 0061 】

( 実施例 5 )

上絵用絵具 ( ホウ酸 - 鉛 - アルミナ - シリカ系のフラックス 90 部、無機顔料 10 部を添加し混合粉碎し調整した ) : 100 部

製造例 2 で製造した水溶性ポリウレタン樹脂 : 50 部

水 : 上記の上絵用絵具と水溶性ポリウレタン樹脂に、100 部、110 部、120 部、130 部をそれぞれ添加した。

上記 4 種の配合のサンプルを用意し、筆塗りにて多重絵付けした。絵付け品は、24 時間乾燥後、820 で焼成した。

その結果、絵具飛びや絵具剥離が見られず、表面性よく焼きあがった。

20

【 0062 】

本発明にかかる絵具は、上絵用絵具にも、好適に用いることができることがわかる。

【 0063 】

( 実施例 6 )

無機顔料 : 10 重量 %

釉薬 A ( ノリタケカンパニ - 製の耐酸性上絵具用 37800 シリーズのフラックス ) : 90 重量 %

の配合の着色基材 100 重量部に対し、製造例 3 で製造した水溶性ポリウレタン樹脂 ( 固形分として ) 30 重量部を混合して本発明の陶磁器用絵具を調整した。上記調製した、本発明にかかる絵具で素焼製品に釉薬を塗布、乾燥後の表面に、絵付けを行った。820 ~ 850 で焼成した。顔料は均質に溶解し所望の発色を得ることができた。

30

【 0064 】

( 実施例 7 )

無機顔料 70 重量 %

釉薬 B : 30 重量 %

の配合の着色基材 100 重量部に対し、製造例 1 で製造した水溶性ポリエステル樹脂 ( 固形分として ) 30 重量部を混合して本発明の陶磁器用絵具を調整した。釉薬 B は、以下の割合で混合して調整した。

平津長石 50 重量 % 石灰石 10 重量 %

カオリン 10 重量 % 珪石 30 重量 %

40

素焼製品に釉薬を塗布し乾燥後の表面に、上記調製した本発明にかかる絵具で絵付けを行った。1250 ~ 1300 で焼成した。

顔料は均質に溶解し所望の発色を得ることができた。

【 0065 】

( 実施例 8 )

( 呈色試験 )

白系 Zr - Si 系の 1 色を含めた、ピンク系 1 色 ( Al - Mn 系 )、赤系 2 色 ( Se - Cd - Zr 系 )、黄系 1 色 ( V - Sn 系 )、ヒワ系 2 色 ( Sn - Zr - Si - V 系 )、グリーン系 1 色 ( Co - Cr - Al - Zn 系 )、ブルー系 4 色 ( Co - Zn - Al 系、Zr - Si - V 系 )、茶系 2 色 ( Zn - Al - Fe - Cr 系 )、黒系 1 色 ( Fe - Co - Cr 系

50

)、紫系3色(Al-Mn-Co系)、グレー系1色(Zr-Si-Co-Ni系)の計20色を用い、着色基材とし、実施例6,7と同様の方法で、本発明の陶磁器用絵具を製造し、石灰垂鉛系象牙色釉薬を塗布乾燥した表面に、これらによる彩色を施し、焼成して呈色試験を行った。

焼成は、1230 で、酸化焼成および還元焼成を行った。いずれの焼成法によっても、安定した発色が得られた。

【0066】

(実施例9)

(発生ガス、残渣の試験)

本発明の陶磁器用絵具で、絵付けを行った後、850 で4時間焼成し、分解ガスの有無を調べた。青酸系ガスは全く検知されず、一酸化炭素の発生は認められなかった。

【0067】

【実施例10】

(素地彩色)

上記素焼成形品の表面に、顔料1(V-Sn系の黄)、顔料2(Fe-Co-Cr系の黒)、および顔料3(Al-Mn系のピンク)で素地彩色を行った。電気炉1230 で還元焼成を行った。

その結果、ポーラスな表面であるにも関わらず、顔料が表面に吸収されず、筆をとられず円滑に彩色し、濃淡自在に絵付けを行うことができた。また、素地色が彩色に影響することなく、絵の具の発色は良好であった。その結果、彩色に多彩な表現方法が可能となり、制作者の作風が活かされ、美的価値を高める効果を得ることができた。

【0068】

【発明の効果】

本発明にかかる陶磁器用絵具は、以下のような効果を有する。

(1)素焼成形品の表面に、または、これに施釉乾燥の後釉薬上に、さらには、釉薬焼成後その上に、筆塗り、スタンプ印刷を行う場合、糊材添加等の釉薬表面の前処理の必要なく、自在に彩色できる。

(2)絵付けに際し、釉薬上に描くため、下地の釉薬色にとらわれることなく、下地釉薬との色調合により、自由な着彩作業が可能である。

(3)下地釉薬の透明、有色に影響されず、美しく、同一の色の再現ができる。

(4)釉薬上に30 $\mu$ mという薄膜にて描写が可能であるため、色の濃淡や、ぼかしが可能である。

(5)素焼の材料に、本発明の絵具を施すという、新たな絵付け方法を提示する。

(6)加工工程の省略、特に加熱工程を本焼1回のみで上絵付け効果を奏することができ、コスト上、製造工程の所要時間を大幅に短縮することができる。

(7)小ロットの絵具の製造にも対応することができ、使用の用途に応じて、種々の配合割合を選択することができることから、プリントによる絵付けを行うような大量生産品にはない、筆のタッチを含めた色彩表現を主とする陶磁器の製作現場において、有用に用い得る。

(8)固形状陶磁器用絵具、また、絵付けの層厚との関連で、種々の粘度を有する液状絵具の製造も可能であり、水溶性であり、油性のメディウムを絵付けの際その都度配合して使用する繁雑さがなく、水に好みの濃淡に溶かすだけという簡便な取扱いで、工芸的付加価値を高めることができ、新たな表現方法を開拓することが可能である。

(9)固形状とした場合、バインダーと顔料の均一な配合割合を最後まで、保持することが可能であり、長期間にわたり、品質を維持することができる。

(10) 備前焼等の、釉薬を用いず、材料の土の焼色や風合い、炎色や薪による模様の発現を持ち味としていた、陶器の製造工程において、本発明による陶磁器用絵具による多彩かつ繊細な表現を付加することにより、新たな創作の表現を期待できる。

(11) 酸化焼成、還元焼成いずれにおいても、また焼成温度によらず、安定した発色が得られる。

( 1 2 ) 使用、焼成に際し、臭いもなく、環境ホルモンに影響する可能性は非常に少ない。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 175/08