



和歌山県工業技術センター

漆器研究開発室の新設について	1~2
酵母のストレス耐性とトレハロース	3
生分解性ブロックポリエステルエーテルの合成	4
カリックスアレーン有機超薄膜の 性質と気体の選択的透過	5~6
台形型電気信号発生器の試作について	7
工業技術センター関連工業所有権	8

漆器研究開発室の新設について

漆器研究開発室長 前田 龍一

平成9年度より工業センター内に、海南市を中心とする紀州漆器産業の指導育成の目的で漆器研究開発室が設置されました。

昭和4年に海南市に設置された「県漆器試験場」は、現在では全国的に見て、単独の試験場として機能していたのは、本県だけとなっております。

今回漆器試験場が初期の目的を達成し、70年の歴史の幕を閉じることとなった背景として漆器産業に対する時代の変化が最も大きなファクターとなっていた感があります。特に若年層を中心とした生活様式の洋風化等により、日用家庭用品でありながら、伝統的産業品としてのイメージが強い漆器製品の需要が減少していく傾向は、他産地も全く同様であります。

このような状況の中で最大限の可能性を求めて漆器業界を活性化させるためには、工業技術センターの豊富な技術を活用する事が必要となってきました。

従来の普及品主体の産地から、近年の市場のニーズである本物志向に合った高級伝統工芸品の復活を目指すと共に、総合研究機関として全国的に見ても、トップレベルの機器の充実と、研究員の資質を兼ね備えた本県の工業技術センターの一部門として漆器研究開発室を設置することにより、従来の単独の試験場では成し得なかった技術の融合と、新分野への進出のための取り組みが可能となります。そのため以下の行政目標を定め、その達成に向けて体制を整備していきます。

- ① 漆器製造業界に対する新分野進出のための技術支援——家具、内装材等への新規参入のための指導
- ② 漆器製造業界に対する新商品開発支援——従来製品から抜け出たデザイン及び材質の開発

③ 漆器製造業界に対する後継者育成のための技術指導——若年後継者定着の条件である作業環境の改善及び省力化技術の開発

④ 漆器製造業界に対する伝統的手法の指導——伝統技術の指導及び講習会の開催

⑤ 漆器製造業界に対する品質管理のための技術支援——PL法及び毒性試験等安全性向上のための分析指導

今後とも、工業技術センター内での漆器研究開発に対して、一層のご協力をお願いします。

【漆器研究開発室関連機器の紹介】

○自動彫刻システム

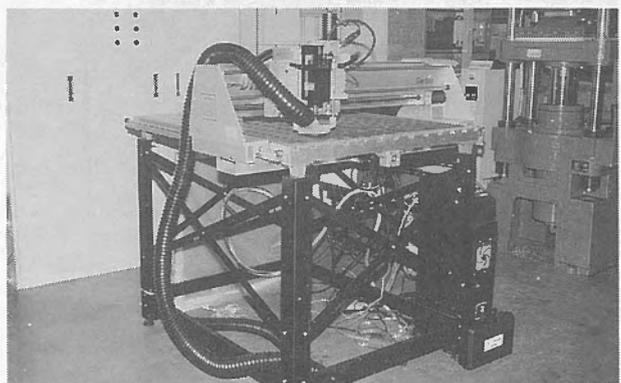
文字及び図柄の作成・加工・編集を行い、彫刻・切り抜き・象眼等の切削加工を行うシステムです。

木質素材、アクリル等の樹脂、真鍮等の軽金属の加工が行えます。

有効作業範囲……787～889mm

最大加工材料厚……57mm

加工スピード……23mm/sec (MAX)



自動彫刻システム



○NC加工システム

CAD/CAMにより作成された3次元データにより、立体物の3軸NC加工を行うシステムです。

標準GコードによるNCデータが、使用できます。

最大加工範囲……300×200×250mm

テーブル寸法……400×200mm

スピンドル回転数…100～6000RPM

切削速度……50～6000mm/min



NC加工システム

○圧縮成形機

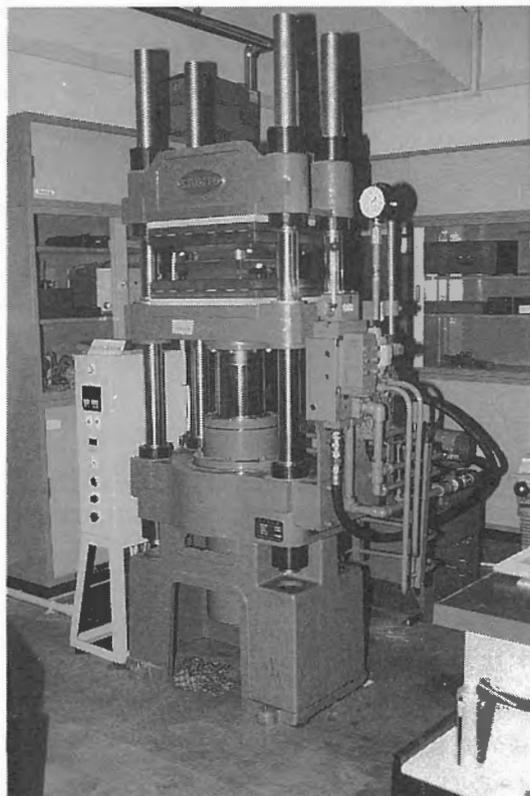
プラスチック製漆器素地（ユリア・フェノール樹脂等）の成型、また、木材等の接着にも利用できます。

最大使用圧力……210kg/cm²

盤面寸法……480×410mm

有効ストローク…400mm

出力……70ton



圧縮成形機

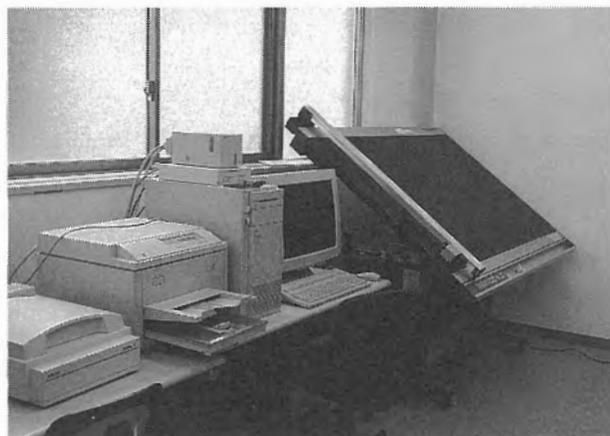
○表面処理システム

作成した図柄によりフィルムをカッティングするシステムです。スキャナーを使用することで写真原稿等から図柄を作成することも出来ます。

有効カッティング範囲……920×1200mm

最大カッティング範囲……300mm/sec

最小文字角……10mm角程度



表面処理システム



酵母のストレス耐性とトレハロース

生活産業部 食品工学担当 主査研究員 池本重明

1. はじめに

我々生物を取り巻く環境は常に一定ではなく、時々刻々と変化としている。その変化(刺激)はストレスとして細胞に作用し、ストレスを受けた細胞はその情報を瞬時に整理、伝達し、何らかの対抗手段を整えなければならない。酵母においても各種ストレスにおける応答、耐性機構に関する報告が数多くある。そして多くの報告が、ストレス耐性と相関性が高い物質としてトレハロースをあげている。

トレハロースはグルコース2分子が $\alpha 1,1$ 結合した非還元性の二糖類である。表1に示すように自然界には酵母、かび、キノコ、シダ類、昆虫の主要血糖などとして幅広く分布している。またその働きとしては養分の貯蔵の他に、凍結、高温、乾燥、高浸透圧といったストレス下における生体膜等の保護作用を担っていると考えられている^{1), 2), 3)}。

表1 トレハロースの存在とストレス耐性に関する報告⁴⁾

【存在する細胞】

- ・酵母の定常期細胞、孢子
- ・大腸菌などの定常期細胞
- ・カビの孢子
- ・食用キノコ
- ・砂漠のシダ類
- ・昆虫類の主要血糖

【ストレス耐性との関与】

- ・酵母の対乾燥性、冷凍耐性、耐塩性、浸透圧耐性
- ・細菌類の浸透圧耐性、冷凍耐性
- ・ショウジョウバエの冬眠中の生存率

特に冷凍耐性と酵母に関しては、パン製造における冷凍生地を用いた製パン法の確立という観点からの報告も多く見られる^{5), 6)}。また分裂酵母の孢子発芽時の糖代謝を調べてみるとトレハロースが急速に分解されることがわかっている⁷⁾。

このように各種ストレス耐性に主役を演じているトレハロースの合成と細胞機能に注目し、分子レベルでの検討を始めた。現在基本技術研究で取り組んでいる、高温発酵性酵母の育種や、梅干製品に発生する高浸透圧耐性酵母について、またさらに新しい

知見が加わるものと思われる。

2. トレハロースの代謝

トレハロースは普通グルコース6リン酸とUDPグルコースからトレハロース6リン酸を合成するトレハロース6リン酸合成酵素とトレハロース6リン酸からリン酸基を除いて、トレハロースにするトレハロースフォスファターゼの2つの酵素によって合成される。分解はトレハロースを直接2分子のグルコースに分解するトレハララーゼによって行われる。この合成と分解系の制御機構は、複雑で完全にはわかっていないが、最近になって出芽酵母における、これらの酵素をコードする遺伝子がクローニングされ^{8), 9)}、全貌があきらかになりつつある。

分裂酵母においても、トレハロース6リン酸合成酵素をコードとしている遺伝子がクローニングされ、糖代謝における機能について検討されている¹⁰⁾。我々もトレハロース合成の主要酵素であるトレハロース6リン酸合成酵素の遺伝子をクローニングし、その発現制御をみるためのプラスミドを構築中である。またこの遺伝子を過剰発現させた場合や、破壊株を使っての観察も今後検討していきたい。

3. 文献

- 1) Hottigrr, T. et al., FEBS Let., 220, 113 (1987)
- 2) Hino, A. et al., Appl. Environ. Microbiol., 56, 1386, (1990)
- 3) Crowe, J. H., et al., Biochem. Biophys. Acta, 947, 367 (1988)
- 4) 福井作蔵ら監修; 酵母とバイオ, p.288, 医学出版センター, (1994)
- 5) Hino, A. et al., Cereal Chem., 64, 269, (1987)
- 6) 田中篤治ら, 日食工誌, 23, 661, (1984)
- 7) Inoue, H. et al., Arch. Microbiol., 129, 19 (1981)
- 8) Bell, W. et al., Eur. J. Biochem. 209, 951 (1992)
- 9) de Virgilio, C. et al., Eur. J. Biochem., 212, 315 (1993)
- 10) Blazquez, M. A., et al., J. bacteriol., 176, 3895 (1994)

生分解性ブロックポリエステルエーテルの合成

材料技術部 高分子材料担当 主査研究員 前田 育 克

テクノリッジ第221号で大阪工業技術研究所の研究生活を振り返りながら、生分解性ポリマーの合成について紹介しました。また機会があれば生分解性ブロックポリマーの合成についても紹介したいと書きましたので今回、開環共重合で合成したコポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）とポリエーテルとの重縮合による生分解性ブロックポリエステルエーテルの合成とその特性に関して紹介します。

前報で、種々のポリマー組成及び分子量からなるコポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）が開環共重合で比較的容易に合成されることを示した。一方ポリエーテルは、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)またはその両者のブロックポリエーテル（プルロニック™、PN）などが市販されている。生分解性を付与する目的で合成するためには、ポリエーテルも生分解性である方が有利である。河合はポリエーテルの生分解性について研究し、PEG20000まで微生物分解されることを報告している¹⁾。このことから、コポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）とポリエーテルをプレポリマーとし、スキームに示す重縮合経路で得られたブロックポリエステルエーテルは生分解性であることが期待される。

合成したマルチタイプブロックポリエステルエーテルの熱特性、酵素加水分解性さらには活性汚泥による微生物分解（土中埋設及び海水浸せき試験の結果は来年4月頃）の結果について以下に示す。

熱特性 分子量が比較的大きい両プレポリマー間

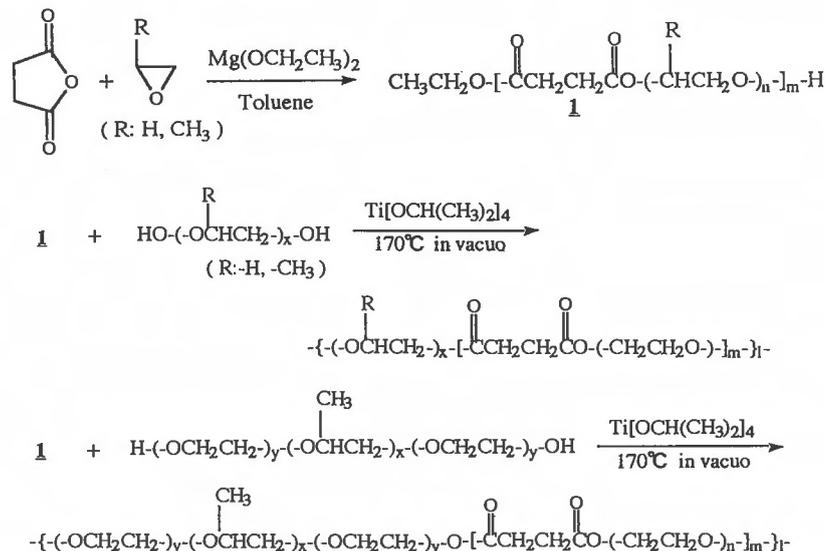
での重縮合体では、プレポリマーの熱特性（融点、融解熱）が保持された。プレポリマーの分子量が小さくなると、融点が低温側にシフトし、結晶融解ピークがブロードになった。PEGまたはPNとの重縮合体の一部にマイクロ相分離構造をとるものがみられた²⁾。

酵素加水分解性 ブロックポリマーはリパーゼ（抽出源；Rhizopus arrhizus）により、酵素加水分解されるが、その分解速度は、コポリ（無水コハク酸/エチレンオキシド）の分解性に左右された。しかしながら、重縮合で両ポリマーが一部相溶したポリマー（PEG1000を用いた場合）では、ブロックポリマーの方がプレポリマーに比べ分解速度が大きくなった。

活性汚泥による分解 活性汚泥を用いた分解試験では、どれだけのポリマーが二酸化炭素と水まで微生物分解されるかが推測される。酵素加水分解性がみられたブロックポリマーでは、30日間で約60%のものが活性汚泥で微生物分解されるものが認められた。その分解速度は、概ね酵素加水分解速度と同様な傾向を示した。ただし、水溶化されても分解されないものが確認された。筆者らは、この分解されないものがブロックポリマー中のポリエーテルであるのではないかと推定している。

文献

- 1) F.Kawai, CRC Crit. Rev. Biotech., 6, 273 (1987).
- 2) Y. Maeda, et. al., J. Appl. Polym. Sci., in submitted.



カリックスアレーン有機超薄膜の性質と 気体の選択的透過

化学技術部 精密化学担当 主査研究員 野村 英作

1. はじめに

昨年4月から今年の3月までの1年間米国ペンシルベニア州にあるリーハイ大学のS.L.Regen教授の下で研究する機会を与えて頂きました。この間の研究生活につきましては本情報誌でもご紹介させていただいています¹⁾。今回は私が携わりました研究内容について述べたいと思います。

水面上に形成される両親媒性分子（界面活性剤など）の単分子膜を固体基板上に累積したラングミュアプロジェクト（LB）膜は高度に組織化された機能性超薄膜として物理、化学、エレクトロニクス、バイオテクノロジーなどの広い分野で研究が行われています^{2), 3)}。Regen教授の研究室では高分子基板にカリックスアレーンの単分子膜を累積した複合膜による気体の分離に関する研究を行っています⁴⁾。カリックスアレーンは環状の化合物で分子内に貫通した孔を持つことから、当研究室ではこの孔を利用した高選択的な気体の分離膜の開発を行っています。本研究においてはLB膜を形成させるカリックスアレーン誘導体の合成とその膜特性について評価し、さらに、複合膜による気体の高選択的分離を目的として実験を行いました。

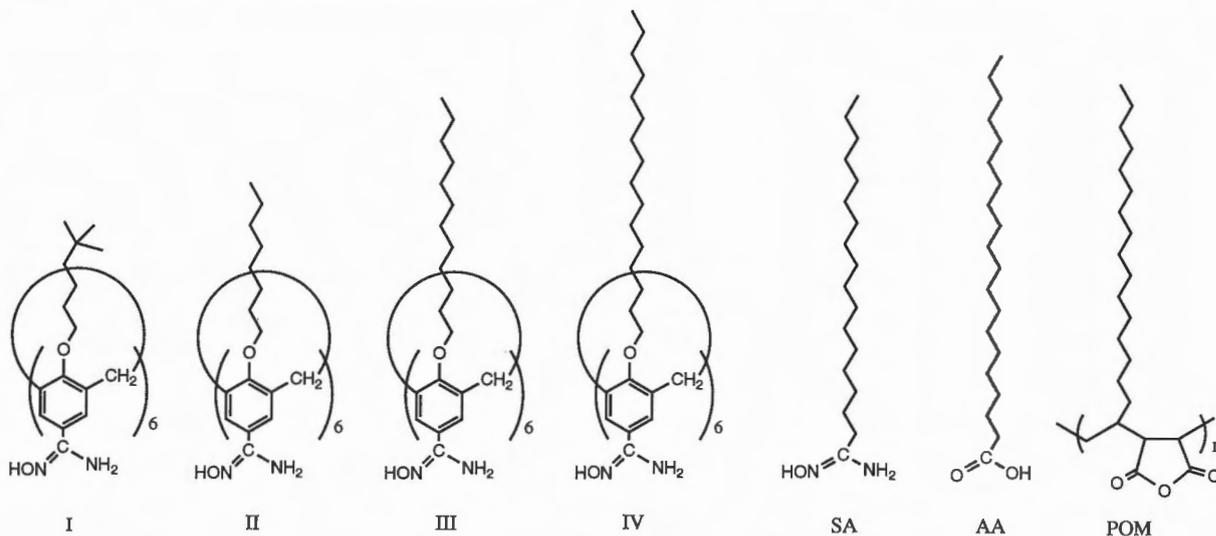
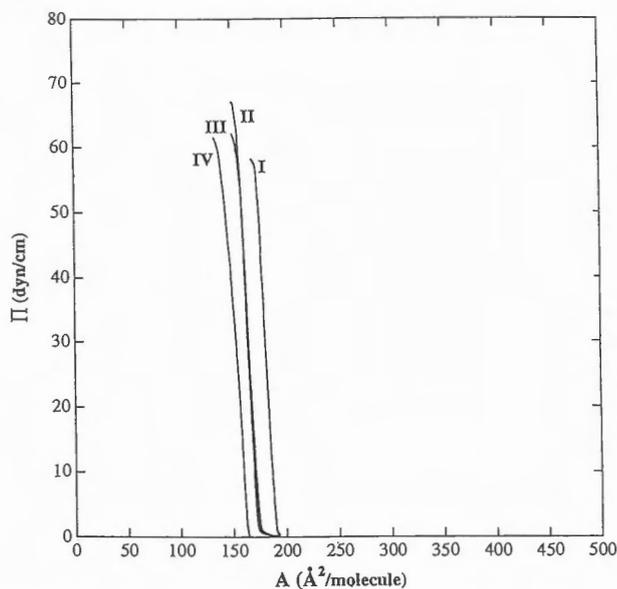
2. カリックスアレーン誘導体の合成

気体透過特性が分子構造の変化で制御することができるかどうかを明らかにするためにカリックスアレーン I ~ IV の合成を行いました。SA, AA 及び POM は従来型の両親媒性物質であります。カリックス〔6〕アレーン I、II、III および IV は 37、38、39、40、41、

42-hexahydroxycalix〔6〕arane と適当なアルキル化剤でアルキル化を行い、次に N-プロモスクシンイミドでプロム化、シアン化、そして、ヒドロキシルアミンの付加によって得ました。I の合成に必要な分岐したメシル化物は 3-butene-1-ol のトシル化、t-butyl cuprate とのカップリング、ヒドロキシル化そしてメシル化によって合成した。

3. LB膜特性の評価

基本的なLB膜の特性を知る手段としては一つには表面圧-面積等温線を得ることです。界面活性剤溶液を水面に広げ、その面積と圧力の関係を示した結果を図1に示しました。I、II、III および IV に対して得た表面圧-面積等温線から零表面圧への外挿に





よって得られた限界表面積はそれぞれ190、175、175、162Å²/moleculeであり、CPKモデルから計算できる表面積はI以外では160Å²/moleculeであるので、IVについては非常に良好な一致を示します。

また、単分子膜状態でのこれらのカリックスアレーンの凝集性を判断するために、空気-水界面での比表面粘度を調べました。I、SAおよびPOMから得られた単分子膜は比較的低い粘度を示しました。対照的に、II、IIIから得られた単分子膜はかなり高い粘度であり、IVの場合には非常に高い表面粘度が見いだされ、2時間後においてもわずか0.5dyn/cmの低下を記録しただけでした。図1の結果と併せて、このことはIVの単分子膜は非常に強い分子間力により凝集した集合体を形成していることを示しています。これは長鎖のアルキル基が非常に強い分子間相互作用を生み出していると結論づけられます。

4. 複合膜の調製と気体透過実験

LB膜は分子レベルでの膜ですからそのものだけでは物理的に弱く、膜としての実用性がありません。そこで、強固でしかも気体の透過性が優れている基材として、細孔を有するpoly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP) を用いました。複合膜は約15μmの厚さを持つPTMSP成形フィルムを水面上に展開された単分子膜に対して垂直方向に移動させることによって膜を転移し調製しました。複合膜のHeとN₂に関する透過特性を調べた結果、従来型の両親媒性物質では高選択的な気体の透過は得られませんでした。カリックスアレーンI~IVを累積した複合膜についての結果を表1に示しました。PTMSPフィルムだけではHeもN₂もほぼ同等の速度で透過することがわかります。カリックスアレーンの複合膜では単分子膜を2層だけ累積した場合においてさえ高い選択性を示しました。さらに多層からなる複合膜はさらなる選択性の向上を示しました。中でも注目すべき膜はIVの4層の単分子膜を用いたもので選択係数(α)は170を越えました。このことは強い分子間力により強く凝集したLB膜は支持体の表面に欠陥の少ない分子膜を形成するためであると考えられました。このように、カリックスアレーンから得られる超薄膜によって気体分子の大きさによる高選択的な気体の分離が可能であることがわかりました。

Table 1. Flux of He and N₂ through conventional surfactant/PTMSP Composites

Surfactants	Monolayers	He		N ₂		He/N ₂ (α)
		10 ⁶ PI (cm ³ /cm ² · s · cmHg)				
none	0	530	579	0.91		
I	2	469	113	4.1		
	4	317	12.4	26		
	6	264	5.8	46		
II	2	350	20.0	18		
	4	158	3.04	51.9		
III	2	289	22.0	13		
	4	154	3.0	51		
	6	65.3	0.77	85		
IV	2	235	11.3	20.7		
	4	78.3	0.46	170		

5. おわりに

以上、簡単にこれまでの研究内容について説明しましたが、本研究の詳細につきましてはアメリカ化学会発行のJournal of American Chemical Society誌No.29に掲載されました⁵⁾。また、LB膜に関する研究は以前の爆発的なブームの後かなり落ち着いた感じがしますが、ここに示したようにまだまだ幅広い分野での応用の可能性を秘めていると考えられます。

文献

- 1) 野村、テクノリッジ、No.221、p 2 (1997)
- 2) 繊維学会誌、特集「LB膜」、No. 8 (1990)
- 3) 油化学、特集「LB膜」、No. 3 (1990)
- 4) M.D.Conner, V Janout, S.L.Regen, J. Am. Chem. Soc., 115, 1178 (1993)
- 5) R.A.Hendel, E.Nomura, V Janout, S.L.Regen, J. Am. Chem. Soc., 119, 6909 (1997).

台形型電気信号発生器の試作について

システム技術部 電子システム担当 研究員 上野 吉史 主任研究員 前田 裕司

1. まえがき

回転トルク試験機にかかわる台形型電気信号の発生器を試作したので紹介する。列車の駅間速度制御の様に、モータの回転数をスローアップ、定速動作、スローダウンさせるためのアナログ電気信号発生回路である。従来は作業者が試験機のポテンシオメータを手操作で行っていたが、適切な傾きの台形信号が得られない、試行ごとに違った波形となる、多回数の試験は疲労を伴うため困難である等の問題点があった。

2. 設計・試作

設計仕様としては、Fig. 1 に示す様な波形で下記の項目とした。

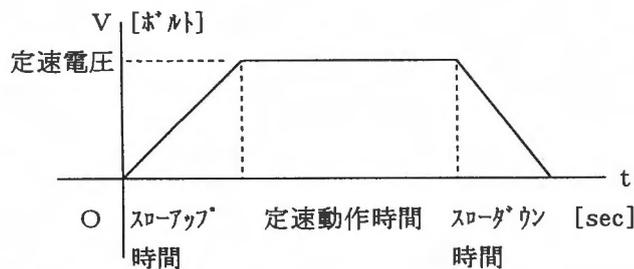


Fig. 1 台形型電気信号波形

- スローアップ時間、スローダウン時間が2秒から7秒の間で独立に設定できる。
- 定速動作時間が4秒から10秒の間で自由に設定できる。
- 外部からのスタート信号(5V、0.5secの矩形波)によって、台形型電気信号を発生する。
- 信号の出力インピーダンスは600Ω以下とする。
- 信号発生が完了すると完了信号として、0.5秒時間幅のリレーメーク接点・ブレーク接点を渡す。

今回はオーバースペックを避け、ローコストを主眼としてFig. 2の回路を試作した。スローアップにはローパスフィルタを用いた1次遅れ信号で、時定数を可変とした。定速動作時間の調整はスタート時点からの積分回路とコンパレータによるアナログタイマーで実現した。スローダウンには定電流回路によるキャパシタ電荷の強制放電によって波形改善を図っている。

3. あとがき

試作した台形型電気信号発生器を回転トルク試験機に装着し、良好な動作を行わせることができた。

〔参考文献〕“Handbook of Operational Amplifier Circuit Design” ,David F.Stout,Mcgraw-Hill.

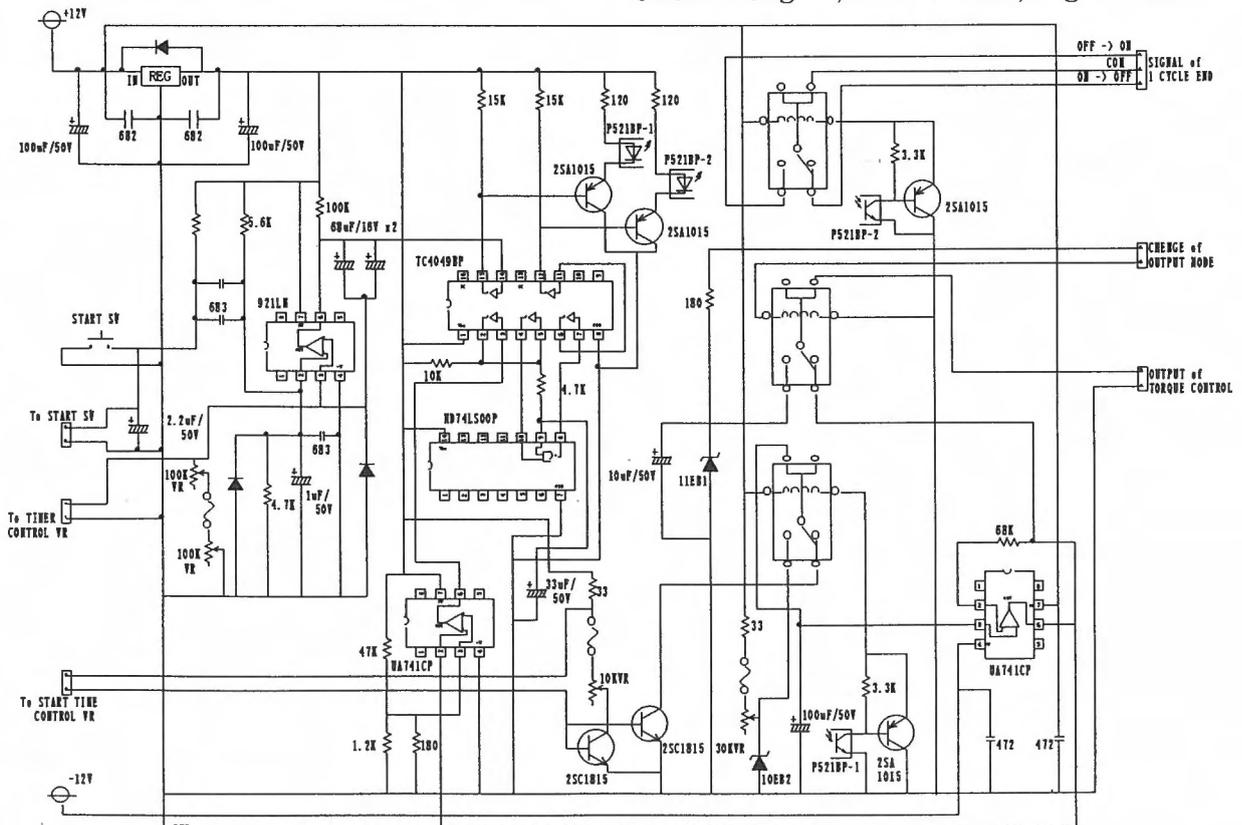


Fig. 2 台形型電気信号発生回路

工業技術センター関連工業所有権 (平成7年度、8年度登録分)

工業技術センターが所有する工業所有権で平成7年度、8年度に特許登録になったのは次のとおりです。内容の詳細及び特許権の実施については、企画調整部までお問い合わせ下さい。なお、企業との共有になっているものについては、実施については共有者の許諾が必要になります。

(平成7年度)

特許番号	発明の名称	簡単な説明	備考
1941091	繊維の難燃加工法	ビニルホスホナートオリゴマとアクリルアミドを繊維に付与し、低温プラズマ処理により、繊維に難燃性を付与する方法に関するもの。	単独
1954438	ハロゲン置換フェニルベンジルエーテル類の製造方法	抗菌防臭加工剤として有用なハロゲン置換フェニルベンジルエーテル類の製造法に関するもの。	共有
1973338	エステル類の製造方法	カリックスアレーン-ポリエチレングリコール縮合体を触媒として、医・農薬、染・顔料、樹脂に用いられるエステルの製造法に関するもの。	共有
1976523	新規エポキシ樹脂硬化剤	難燃性及び耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂硬化剤を得ることが出来る新規エポキシ樹脂硬化剤に関するもの。	共有
1988308	アミノホスファゼン系難燃加工剤	精製されたアミノホスファゼンオリゴマー塩酸塩とアミノ化合物(特に尿素)とからなる水溶液を繊維に含浸し、乾燥後、キュアして繊維を難燃化する耐久性難燃加工方法に関するもの。	共有
1980336	フェルラ酸誘導体、その製造方法と紫外線吸収剤	新規フェルラ酸誘導体、その製造法及びその化合物からなる紫外線吸収剤に関するもの。	共有
2004840	バニリンの製造方法	多種の食品や化粧品に使用されている香料であるバニリンの製造方法に関するもの。	共有
2009762	吸着剤及びその製造方法	吸着剤、特にポリアクリルニトリル糸屑を含んだものからなる繊維屑を利用した吸着剤及びその製造方法に関するもの。	共有

(平成8年度)

2558222	排水処理用吸着剤及びその製造方法	排水処理のための実用的な吸着能を有し、吸着後の凝集性に優れ、最終処分の容易なカチオン化剤を付加した排水処理用吸着剤及びその製造方法に関するもの。	共有
2095088	フェルラ酸の製造方法	米糠から米サラダ油、米脂肪酸を製造する過程で生じた廃棄物の中から、医薬品、農薬、化粧品、色素、食品添加物などの原料となるフェルラ酸の製造方法に関するもの。	共有
2579737	浮き緯糸の抜き上げ装置	パイル織物を得るために、地組織に絡まない浮き糸を抜き上げて、これに絡めたパイル糸を起毛させるための浮き緯糸の抜き上げ装置に関するもの。	共有

編集後記

今回は、本年4月開設の漆器研究開発室の紹介と、各部の研究内容のうち最近のトピックスを紹介しました。

平成7年度、8年度に登録された特許の内容についてまとめてみました。

平成9年9月1日印刷 平成9年9月3日発行

TECHNORIDGE 第225号

編集・発行／和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉60番地

TEL(0734)77-1271 FAX(0734)77-2880

皮革分場

和歌山市雄松町3丁目45番地

TEL(0734)23-8520 FAX(0734)26-2074

印刷所／松田印刷株式会社

TEL(0734)55-1797 FAX(0734)55-1750