(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年6 月15 日 (15.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/062209 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/40 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01) *H01B 3/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022702

(22) 国際出願日: 2005 年12 月11 日 (11.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-358157
2004 年12 月10 日 (10.12.2004) JP
特願 2004-358627
2004 年12 月10 日 (10.12.2004) JP
特願 2004-358732
2004 年12 月10 日 (10.12.2004) JP
特願 2004-358783
2004 年12 月10 日 (10.12.2004) JP
特願2005-046324 2005 年2 月22 日 (22.02.2005) JP
特願2005-046325 2005 年2 月22 日 (22.02.2005) JP

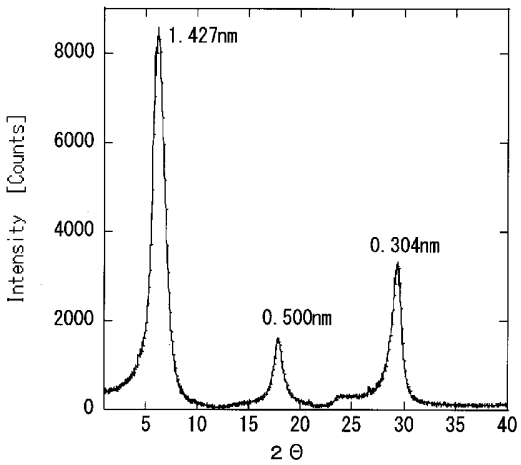
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 蛯名 武雄 (EBINA, Takeo) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目２番１号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). 水上 富士夫 (MIZUKAMI,

/続葉有/

(54) Title: CLAY FILM PRODUCT

(54) 発明の名称: 粘土膜製品



(57) Abstract: This invention provides a clay film and its member that have low moisture permeability and gas transmission, have mechanical strength high enough to be utilized as a self-supporting film, have high flexibility and heat resistance, is an electrical insulator, and has low thermal conductivity. Specifically, there are provided a clay film comprising clay alone, comprising clay and a minor amount of a reinforcing material, or comprising clay, a minor amount of an additive, and a minor amount of a reinforcing material, the clay film having been subjected to surface treatment, a clay film comprising clay and a minor amount of a reinforcing agent, or comprising clay, a minor amount of an additive, and a minor amount of a fibrous reinforcing material, the clay film having gas barrier properties, a multilayered film comprising cloth and clay and having a composite multilayer structure of a clay layer and cloth, and a pressure-sensitive adhesive clay film having a single layer or multilayer structure composed mainly of clay and comprising the above clay film further provided with an adhesive layer.

(57) 要約: 本発明は、透湿性とガス透過性が低く、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、柔軟性が高く、耐熱性が高く、電気絶縁体であり、熱伝導率が低い、粘土膜及びその部材であって、粘土のみ、粘土と少量の補強材、又は粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成され、表面処理が行われている粘土膜、粘土と少量の補強材、又は粘土と少量の添加物と少量の繊維状補強材から構成され、ガスバリア性を有する粘土膜、布と粘土から構成され、粘土層及び布の複合多層構造を有する多層膜、及び、粘土を主成分とし、上記粘土膜に、接着層が存在する単層又は多層の構造を有する粘着粘土膜に関するものである。

WO 2006/062209 A1

Fujio) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目２番１号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). **石井 亮 (ISHII, Ryo)** [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目２番１号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP). **小林 清 (KOBAYASHI, Kiyoshi)** [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目２番１号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒1030022 東京都中央区日本橋室町１丁目６番１号 真洋ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), **ユーラシア** (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), **ヨーロッパ** (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

粘土膜製品

技術分野

[0001] 本発明は、粘土膜及びその製造方法等に関するものであり、更に詳しくは、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、柔軟性が高く、耐熱性が高く、電気絶縁体であり、断熱性に優れ、耐水性に優れる、新規粘土膜、及びその製品に関するものである。本発明は、粘土薄膜の作製技術及びその製品の技術分野において、従来法では、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、柔軟性が高く、耐熱性が高く、電気絶縁体であり、熱伝導率が低く、膜内部に種々の化学物質を内包することが可能な、粘土膜を製造することは困難であり、その開発が強く要請されていたことを踏まえて開発されたものであり、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れた柔軟性、熱安定性、多孔性を併せ持つ粘土膜、及び電気絶縁性部材、断熱材等に関する新技術・新製品を提供するものである。

背景技術

[0002] 一般に、多くの化学産業分野において、高温条件下での種々の生産プロセスが用いられている。それらの生産ラインの配管連結部などでは、例えば、パッキンや溶接などによって、液体や気体のリークを防止する方策がとられている。これまで、例えば、フレキシビリティーに優れたパッキンは、有機高分子材料を用いて作られていた。しかしながら、その耐熱性は、液晶ポリエステルの350℃が最高であり、これ以上の温度では、金属製パッキンを用いなければならないが、その金属製パッキンは、有機高分子材料のものと比較して、フレキシビリティーに劣るという問題点があった。アルミホイルあるいはアルミ蒸着膜は、高いガスバリア性を有しているが、透明ではない。また、アルミホイルは、金属であるため、螺子部に巻きつけるシール材として利用することはできない。また、透明で、ガスバリア性に優れたシリカ蒸着膜もあるが、このシリカ蒸着膜は、ベースとなる材料は有機化合物フィルムであるため、やはり350℃を超える高温条件下で使用することができない。これらのガス遮蔽材は、パッキンとして用いられる場合の他、継ぎ手螺子部に巻きつけたり、チューブに巻きつけたり、平板部材に

貼り付けたりして用いられる場合がある。一方、高温条件下で用いられるグランドパッキンとしては、粘土鉱物であるマイカやバーミキュライト等を用いたシートが用いられている(特許文献1, 2, 3, 4)。しかし、これらのシートは、クラックやピンホールを完全に排除することができないため、これらのシートにより作製されたパッキン及びガスケットは、完全なガスシール性を有していないという問題点がある。

[0003] 粘土は、水やアルコールに分散し、その分散液をガラス板の上に広げ、静置乾燥することにより粒子の配向の揃った膜を形成することが知られており、例えば、この方法でX線回折用の定方位試料が調製されてきた(非特許文献1)。しかしながら、ガラス板上に膜を形成した場合、ガラス板から粘土膜を剥がすことが困難であり、剥がす際に、膜に亀裂が生じるなど、自立膜として得ることが難しいという問題があった。また、膜を剥がせたとしても、得られた膜が脆く、強度が不足であった。

[0004] 最近、ラングミュアーブロジェット法(Langmuir－Blodgett Method)を応用した粘土薄膜の作製が行われている(非特許文献2)。しかし、この方法では、粘土薄膜は、ガラス等の材料でできた基板表面上に形成されるものであり、自立膜としての強度を有する粘土薄膜を得ることができなかった。更に、従来、例えば、機能性粘土薄膜等を調製する方法が種々報告されている。例えば、ハイドロタルサイト系層間化合物の水分散液を膜状化して乾燥することからなる粘土薄膜の製造方法(特許文献1)、層状粘土鉱物と燐酸又は燐酸基との反応を促進させる熱処理を施すことによる層状粘土鉱物が持つ結合構造を配向固定した層状粘土鉱物薄膜の製造方法(特許文献2)、スメクタイト系粘土鉱物と2価以上の金属の錯化合物を含有する皮膜処理用水性組成物(特許文献3)、等をはじめ、多数の事例が存在する。しかしながら、これまで、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、柔軟性に優れた粘土膜の開発例はなかった。

[0005] 一般的に、粘土、特に可塑性に優れた粘土は水によく分散し、均一な膜を作りやすい。また、このような粘土は親水性化学物質との親和性に優れ複合体を作り安い。このような利点を有する粘土は、一方で、耐水性に劣り、浸水すると、膨潤し、脆弱になり、ついにはその形態を保てなくなる。種々の繊維から作製された布、例えば、平織布、不織布等が市販されており、これらの布は十分な機械的強度を有し、柔軟であり

、繰り返し曲げに対しても耐久性を有するなどの特徴がある。これらの布の耐熱性や耐薬品性は、布を構成する繊維原料に依存している。布を構成する繊維としては、鉱物繊維、グラスウール、セラミックス繊維、金属繊維、セラミックス繊維、植物繊維、有機高分子繊維などがある。しかしながら、これらの布は、織目を完全にシールすることができず、ガスバリア性を有しないという問題点がある。粘土膜を実用化する場合、多くの場合、粘土膜は、他種材料でできた部材に接するように用いられる。このとき、粘土膜と、他種材料でできた部材との固定、接合などが容易に、均一かつ確実に行われることが要求される。粘土膜同士を接着する場合、粘土膜との接着力が高い接着剤を用いることが考えられる。また、粘土膜と、金属、ガラス、紙、プラスチック、ゴムなどの他種材料を接着する場合、粘土膜と他種材料の両者を接着できる接着剤を用いることが考えられる。これらの接着剤は、比較的容易に入手可能であり、粘土膜同士、あるいは粘土膜と他種材料を接着剤により接着することが可能である。しかしながら、この接着剤を均一に粘土膜に塗布し、均一で、確実な接着をすることは、従来、成功していなかった。特に、極性溶媒を用いる接着剤では、粘土膜が膨潤しやすいという問題点がある。また、粘土膜自身が高いガスバリア性を有しているため、乾燥に時間がかかり、厚い膜を作ることが難しいという問題点がある。

[0006] 特許文献1:特開平6－95290号公報

特許文献2:特開平5－254824号公報

特許文献3:特開2002－30255号公報

特許文献4:特開昭50－2699号公報

特許文献5:特開昭53－39318号公報

特許文献6:特開昭55－142539号公報

特許文献7:特開平5－262514号公報

非特許文献1:白水晴雄「粘土鉱物学－粘土科学の基礎－」、朝倉書店、p. 57(1988)

非特許文献2:梅沢泰史、粘土科学、第42巻、第4号、p. 218－222(2003)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れたフレキシビリティーを有し、高温度条件下で使用でき、耐水性に優れる新しい粘土膜を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねる過程で、粘土あるいは粘土と少量の添加物、あるいは粘土と少量の添加物と少量の補強材を含む均一な分散液を調製し、この分散液を容器に流し込む、あるいは支持体の表面に塗布した後、分散媒である液体を種々の固液分離方法、例えば、遠心分離、ろ過、真空乾燥、凍結真空乾燥、又は加熱蒸発法で分離し、粘土膜を得た後、これを必要に応じて容器あるいは支持体から剥離し、粘土自立膜を得られることを見出した。更に、この製造方法において、特に表面処理を行うことにより、粘土膜の撥水性、防水性、靭性、光透過性を向上させることが可能であることに注目し、更に研究を重ねて、好ましい原料の組成及び作製法を見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れた柔軟性、熱安定性を併せ持つ粘土膜及びその製造技術、及び電気絶縁材、断熱材として使用可能な部材等の新技術・新素材を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 次に、本発明について、更に詳細に説明する。

先ず、本発明では、粘土のみ、粘土と少量の補強材、又は粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成され、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、耐熱性を有し、ガスバリア性を有し、表面処理が行われていることを特徴とする粘土膜を提供することができる。本粘土膜は、粘土膜の主要構成成分が、天然粘土又は合成粘土であること、表面処理が、撥水処理、防水処理、補強処理、及び表面平坦化処理のうちの一種以上であること、室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であること、を特徴とするものである。

[0010] 本発明では、粘土として、天然あるいは合成物、好ましくは、天然スメクタイト及び合成スメクタイトの何れかあるいはそれらの混合物を用い、これを、水あるいは水を主成分とする液体に加え、希薄で均一な分散液を調製する。粘土として、雲母、バーミキ

ュライト、モンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、及びノントロナイトからなる群のうちの一種以上を用いることができる。粘土分散液の濃度は、好適には0．5から15重量パーセント、より好ましくは、1から10重量パーセントである。このとき、粘土分散液の濃度が薄すぎる場合、乾燥に時間がかかりすぎるという問題がある。また、粘土分散液の濃度が濃すぎる場合、よく粘土が分散しないため、粘土粒子の配向が悪く、均一な膜ができないという問題がある。

[0011] 次に、必要に応じて、秤量した固体状あるいは液体状の添加物を、粘土分散液に加え、均一な分散液を調製する。添加物としては、粘土膜のフレキシビリティあるいは機械的強度を向上させる、粘土と均一に混合するものであれば、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、グリセリン、イプシロンカプロラクタム、デキストリン、澱粉、セルロース系樹脂、ゼラチン、寒天、小麦粉、グルテン、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアマイド、ポリエチレンオキサイド、タンパク質、デオキシリボヌクレイン酸、リボヌクレイン酸及びポリアミノ酸、多価フェノール、安息香酸類化合物のうちの一種以上を用いることができる。

[0012] 添加物の全固体に対する重量割合は、30パーセント以下であり、好ましくは1パーセントから10パーセントである。このとき、添加物の割合が低過ぎる場合、添加の効果が現れず、添加物の割合が高すぎる場合、調製した膜中で添加物と粘土の分布が不均一になり、結果として得られる粘土膜の均一性が低下し、やはり添加効果が薄れる。また、添加物の割合が高すぎる場合、粘土膜の耐熱性が低下する。

[0013] 次に、秤量した補強材を、粘土分散液に加え、均一な分散液を調製する。補強材として、鉱物繊維、グラスウール、炭素繊維、セラミックス繊維、植物繊維、有機高分子繊維樹脂のうちの一種以上を用いることができる。補強材の全固体に対する重量割合は、30パーセント以下であり、好ましくは1パーセントから10パーセントである。このとき、補強材の割合が低過ぎる場合、添加の効果が現れず、補強材の割合が高すぎる場合、調製した膜中で補強材と粘土の分布が不均一になり、結果として得られる粘

土膜の均一性が低下し、やはり添加効果が薄れる。なお、補強材と添加物の添加順序はどちらが先と決まっているわけではなく、どちらを先に加えてもよい。

[0014] 次に、この分散液を容器に流し込む、あるいは物体表面に塗布したのち、分散媒である液体を乾燥除去し、粘土膜を作製する。粘土膜の作製方法としては、例えば、分散液である液体をゆっくりと蒸発させ、膜状に成形する、分散液を支持体表面に塗布し、分散媒である液体を乾燥除去する、などの方法がある。分散媒である液体の乾燥除去法としては、例えば、種々の固液分離方法、例えば、遠心分離、ろ過、真空乾燥、凍結真空乾燥、加熱蒸発法の何れか、あるいはこれらの方法を組み合わせが可能である。これらの方法のうち、例えば、分散液を容器に流し込み加熱蒸発法を用いる場合、粘土の濃度を0．5～3重量パーセントに調整し、事前に脱気処理した分散液を平坦なトレイ、好ましくはプラスチック製あるいは金属製のトレイ等の支持体に注ぎ、水平を保った状態で、強制送風式オーブン中で30から70℃の温度条件下、好ましくは30から50℃の温度条件下で、3時間から半日間程度、好ましくは3時間から5時間、乾燥して粘土薄膜を得る。

[0015] また、別の例として、分散液を物体に塗布し、加熱蒸発法を用いる場合、粘土の濃度を4～7重量パーセントに調整し、事前に脱気処理した分散液を平坦な金属板の上に2mmの厚さに塗布し、強制送風式オーブン中で30℃から100℃の温度条件下、好ましくは30℃から80℃の温度条件下で、10分間から2時間程度、好ましくは20分間から1時間、乾燥して粘土膜を得る。

[0016] 分散液を事前に脱気処理しない場合、粘土薄膜に気泡に由来する孔ができ易くなるという問題がある場合がある。また、乾燥条件は、液体分を乾燥除去するのに十分であるように設定される。このとき、乾燥速度が遅すぎると、乾燥に時間がかかるという問題がある。また、乾燥速度が速すぎると、分散液の対流が起こり、粘土膜の均一性が低下するという問題がある。本粘土膜の厚さは、分散液に用いる固体量を調整することによって、任意の厚さの膜を得ることができる。

[0017] 粘土膜を自立膜として用いる場合は、粘土膜を容器あるいは物体表面から剥離し、粘土自立膜を得る。粘土薄膜が容器等の支持体から自然に剥離しない場合は、好適には、真空引きにより剥離を促進させ自立膜を得る。また剥離の別の方法として、

好適には、約110℃から200℃の温度条件下で乾燥し、剥離を容易にして自立膜を得る。このとき、温度が低すぎる場合には、剥離が起こりにくいという問題がある。温度が高すぎる場合には、添加物が劣化しやすくなるという問題がある。

[0018] 本発明において、加熱、光照射等の任意の手段により、付加反応、縮合反応、重合反応等の化学反応を行わせ、粘土、添加物、及び補強材の成分同士、あるいは成分間において、新たな化学結合を生じさせて、基材である粘土膜のガスバリア性、あるいは機械的強度を改善させることが可能である。具体的には、例えば、250℃で熱重合するモノマーであるイプシロンカプロラクタムを添加した粘土膜において、製膜後オーブン中で所定時間250℃加熱処理をすることによって、粘土膜中に分散したイプシロンカプロラクタムが重合し、高分子化することによって、より強固な分子ネットワーク構造を形成することができる。また、紫外線により重合するモノマーを添加した粘土膜において、製膜後紫外線照射処理をすることによって粘土膜中に分散したモノマーが重合し、高分子化することによって、より強固な分子ネットワーク構造を形成することができる。更に、非極性溶媒中で熱処理することによって機械的強度を改善させることが可能である。具体的には、例えば、鉱物油中で所定時間150℃加熱処理をすることによって、粘土、添加物、及び補強材の成分同士、あるいは成分間において、新たな化学結合を生じさせて、機械的強度を改善することが可能である。このような処理を行った粘土膜は、広く基材として用いられる。

[0019] 本発明の表面処理粘土膜を構成する粘土膜自体は、粘土を主原料として用い、基本構成として、好適には、例えば，層厚約1nm、粒子径約1μm、アスペクト比約300程度の天然又は合成の膨潤性粘土が90重量%以上と、分子の大きさ数nm以下の天然又は合成の低分子・高分子の添加物が10重量%以下の構成、が例示される。この粘土膜は、例えば、厚さ約1nmの層状結晶を同じ向きに配向させて重ねて緻密に積層するように作製される。得られた粘土膜は、膜厚が3～100μmであり、ガスバリア性能は、酸素及び水素に対して透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であり、面積は100×40cm以上に大面積化することが可能であり、高耐熱性を有し、600℃で24時間加熱処理後もガスバリア性の低下はみられない。

[0020] 以上のようにして得られた粘土膜あるいは粘土自立膜は、基本的には、親水性であ

り、そのため、プラスチックフィルムや金属箔に比較して耐水性に劣る。そのため、結露する条件下、あるいは水に接する条件下では、膨潤し、脆弱になるという問題点がある。また、高い遮湿性を持たせることが困難である。ここで、粘土膜の表面を処理することにより、親水性から疎水性に変え、耐水性・高遮湿性を付与することが可能である。表面処理としては、粘土膜あるいは粘土自立膜表面を疎水化するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、被覆層作製法がある。

[0021] 被覆層作製による方法としては、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、カーボン蒸着膜などを表面に形成する方法が例示される。この場合、膜作製法として、湿式法、乾式法、蒸着法、噴霧法等の方法があげられる。表面に作製された被覆層は疎水性であり、そのため、結果として粘土膜表面の撥水性が実現する。この処理は、用途に応じて、粘土膜の片面のみ、あるいは両面とも行うことができる。表面処理法としては、他に、シリル化、イオン交換などの化学処理によって表面改質を行う方法があげられる。

[0022] この表面処理により、以上述べた撥水性、防水性の付与の他に、膜強度を高める補強効果、表面における光散乱を押さえ、光沢を与え、外見を美麗にするとともに、透明度を高める表面平坦化効果が期待できる。一方、被覆層を有機高分子とする場合、粘土膜の常用温度範囲が被覆層の材料の常用温度範囲によって規定される場合がある。そのため、用途によって、表面処理に用いる材料の選定や膜厚が注意深く選択される。

[0023] 本発明の粘土自立膜は、例えば、はさみ、カッター等で容易に円、正方形、長方形などの任意の大きさ、形状に切り取ることができる。本発明の粘土自立膜は、好適には、厚さは1mmよりも薄く、面積は$1cm^2$ よりも大きい。また、本発明の粘土膜は、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、柔軟性が高く、耐熱性が高く、電気絶縁体であり、熱伝導率が低いといった特徴を有する。

[0024] 耐熱性の高い粘土膜を作製する場合に、粘土に比較して耐熱性に劣る添加物の添加量を少なくすることは重要である。この場合、添加物の総固体に対する重量比は10%以下であることが好適である。特に耐熱性を要求されない場合はこの限りでは

ない。本発明の粘土膜は、粘土が主成分であることから、絶縁性に優れ、耐熱性絶縁膜として広範に使用することができる。また、本発明の粘土膜は、断熱性に優れ、断熱膜として広範に使用することができる。

[0025] 次に、本発明の材料(基材)の特性値について説明する。

(1)密度

従来材料は、下表に示されるようにプラスチック・フィラーナノコンポジット製品において、その密度が最も高いものでも1．51である。これに対して、本発明の材料は、1．51を上回る密度を有し、2．0以上、例えば、2．10程度の密度の測定値を示す。このように、本発明の材料は、1．51を上回る密度、特に、1．60から2．50程度の高密度を有する。

[0026] [表1]

ホストプラスチック	ゲストフィラー	フィラー濃度	密度	引用文献
ポリ乳酸	粘土		1.27	1)
ナイロン	粘土		1.15	2)
ポリアミド	粘土		1.15	3)
ポリアミド	グラスファイバー	30%	1.36	3)
ポリアミド	粘土		1.51	4)

(引用文献：中條　澄編、ポリマー系ナノコンポジットの製品開発、フロンティア出版、p.１９１[1)]、p.１８６[2)]、p.１８９[3)]、p.１９２[4)]、２００４年)

[0027] (2)柔軟性

従来材料で最も柔らかいものは、粘土とパルプ繊維からできている市販のシートであり、その剛軟度は、曲げ反発性試験の値として、JIS　L1096:1999「一般織物試験方法」A法に準拠して測定された値は、8．0(mN)である。一方、粘土膜で最も硬いものは、HR50／5－80Hであり、表面が5．3(mN)、裏面が17．1(mN)である。これに対して、本発明の材料は、曲げ反発性試験の値が2．0mN程度であり、少なくとも、8．0mNを下回る値を有するものである。従来材料と本発明の材料の剛軟度の閾値は8．0mNであると言えることから、この値をもって、本発明の材料を従来材料と区別(識別)することができる。

[0028] (3)原料粘土の特性

本発明では、原料粘土として、好適には、例えば、1次粒子のアスペクト比(粒子数基準)が320程度のもので、特に、メチレンブルー吸着量、陽イオン交換容量が高いものが使用される。具体例として、例えば、メチレンブルー吸着量が130mmol／100g、陽イオン交換容量が110meq／100g、2%水分散液pHが10．2、4%水分散液粘度が350mPa・s、水分散メジアン径が1．13μmの諸物性を有するものが例示される。しかし、これらに制限されるものではなく、これらを標準値として、これらと同等もしくは均等の物性を有するものであれば同様に使用することができる。これらの原料粘土として、山形県月布産粘土及びこれを主原料とする材料が好適に用いられる。

[0029] (4)その他の特性

本発明の材料は、熱サイクルテスト(100－600℃、30サイクル)で異状がなく(高耐熱性)、電気抵抗は、体積抵抗率(500V)が2．3×10^{7}Ωm(JIS K6911:1995)であり(高絶縁性)、例えば、フレキシブル基板材料として使用される。本発明の材料は、他の特性として、例えば、以下のような特性値を有する。酸素及び水素に対して透過係数が1×$10^{-12}$$cm^{2}s^{-1}cmHg^{-1}$未満、破断延び:2．2%、引裂試験(JISK 6252:2001):33．4N／mm、酸素指数(JIS K7201:1995):＞94．0、比熱:1．19J／g・K、熱拡散率:1．12×$10^{-7}$$m^{2}$／s、熱伝導率:0．27W／m・K、熱膨張係数(－100～100℃):0．1×$10^{-4}$$K^{-1}$、熱膨張係数(100～200℃):－0．06×$10^{-4}$$K^{-1}$、耐ガス腐食試験:異状なし。これらの値は、本発明の材料の好適な特性値を示すものであり、本発明は、これらに制限されるものではなく、これらを標準値として、これらと同等もしくは均等のものであれば、本発明の範囲に含まれる。

[0030] 次に、本発明では、主要成分の粘土、粘土と少量の添加物、又は粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成され、粘土粒子の積層を高度に配向させた構造を有し、自立膜として利用可能な機械的強度とフレキシビリティーを持ち、室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数が1×$10^{-12}$$cm^{2}s^{-1}cmHg^{-1}$未満であることを特徴とする粘土膜を提供することができる。

[0031] この粘土膜では、前記添加物の、全固体に対する重量割合は、好適には、30パーセント以下であり、補強材の、全固体に対する重量割合は、好適には、30パーセント

以下である。本発明の粘土膜は、容器あるいは物体表面から剥離した自立膜として、又は容器あるいは物体表面に支持されて使用される。本粘土膜は、自立膜、柔軟、加工容易、機能化容易、厚さは、例えば、3～100μm、配向性はマイクロメートル、ナノメートルで高配向、であるという特徴を有する。本粘土膜はJIS K7127による引っ張り強度は30MPa以上という特徴を有する。本粘土膜の基本性能については、ガスバリア性は、ヘリウムで測定限界値未満（アルミホイル相当）、耐熱性は600℃、24時間処理後ガスバリア性の低減なし、引っ張り強さはポリプロピレン相当である。遮水性は透水係数が2×10^{-10}cm／sec以下である。本粘土膜では、特に、主要成分の粘土の割合を高めることで高いガスバリア性が得られる。

[0032] 本発明の粘土膜自体は、粘土を主原料として用い、基本構成として、好適には、例えば，層厚約1nm、粒子径～1μm、アスペクト比～300程度の天然又は合成の膨潤性粘土が90重量%～と、分子の大きさ～数nmの天然又は合成の低分子・高分子の添加物が～10重量%の構成、が例示される。この粘土膜は、例えば、厚さ約1nmの層状結晶を同じ向きに配向させて重ねて緻密に積層するように作製される。得られた粘土膜は、膜厚が3～100μmであり、ガスバリア性能は、酸素及び水素に対して透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であり、遮水性は透水係数が$2\times10^{-10}$cm／secであり、面積は100×40cm以上に大面積化することが可能であり、高耐熱性を有し、600℃で24時間加熱処理後もガスバリア性の低下はみられない。

[0033] 本粘土膜の製造方法では、秤量した補強材を、粘土分散液に加え、均一な分散液を調製する。補強材として、鉱物繊維、グラスウール、炭素繊維、金属繊維、セラミックス繊維、植物繊維、有機高分子繊維、のうちの1種以上を用いることができる。セラミックス繊維として、例えばアルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素がある。有機高分子繊維としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、エチレンビニルアルコール共重合体、アクリル酸共重合体ポリマー、多糖類がある。

[0034] 次に、本発明では、布と粘土から構成され、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、耐熱性を有し、ガスバリア性を有すること、室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、ヘリウムガスに対する透過係数が、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未

満であることを特徴とする多層膜を提供することができる。本多層膜は、600℃、24時間、通常空気雰囲気下で熱処理後の、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、ヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であり、また、通常空気雰囲気下の示差熱分析で、200℃から600℃までの減量が5%以下であることを特徴とするものである。

[0035] 本発明の多層膜は、粘土層が布の片面あるいは両面に存在するか、又は布が粘土層の両面に存在するか、又はこれらの構造を含む。本発明の多層膜は、粘土のみ、あるいは粘土と少量の添加物、あるいは粘土と少量の添加物、あるいは粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成される。粘土層の主要構成成分は、天然粘土あるいは合成粘土である。

[0036] 本発明では、例えば、加熱、光照射等の任意の方法及び手段により、付加反応、縮合反応、重合反応等の化学反応を行わせ、粘土、添加物、及び補強材の成分同士、あるいは成分間において、新たな化学結合を生じさせて、耐水性、ガスバリア性、あるいは機械的強度を改善させた多層膜も対象とされる。

[0037] 本発明では、例えば、撥水、防水、補強、表面平坦化を目的として表面処理が行われることがあり、表面処理がフッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、カーボン蒸着膜を表面に形成することが可能である。前記添加物の、全固体に対する重量割合は、好適には、30パーセント以下である。前記補強材の、全固体に対する重量割合は、好適には、30パーセント以下である。本発明の多層膜は、容器あるいは物体表面から剥離した自立膜として、又は容器あるいは物体表面に支持されて使用される。

[0038] 本多層膜は、自立膜、柔軟、加工容易、機能化容易、厚さは、例えば、3～100μm、配向性はマイクロメートル、ナノメートルで高配向、であるという特徴を有する。本多層膜はJIS K7127による引っ張り強度は10MPa以上という特徴を有する。本多層膜の基本性能については、ガスバリア性は、ヘリウムで測定限界値未満(アルミホイル相当)、耐熱性は600℃、24時間処理後ガスバリア性の低減なし、引っ張り強さは10MPa以上である。本多層膜では、特に、主要成分の粘土の割合を高めることで

高い耐熱性が得られる。

[0039] 本発明の多層膜自体は、粘土を主原料として用い、基本構成として、好適には、例えば，層厚約1nm、粒子径約1μm、アスペクト比約300程度の天然又は合成の膨潤性粘土が90重量%以上と、分子の大きさ数nm以下の天然又は合成の低分子・高分子の添加物が10重量%以下の構成、が例示される。この多層膜は、例えば、厚さ約1nmの層状結晶を同じ向きに配向させて重ねて緻密に積層するように作製される。得られた多層膜は、膜厚が3～100μmであり、ガスバリア性能は、酸素及び水素に対して透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であり、面積は100×40cm以上に大面積化することが可能であり、高耐熱性を有し、600℃で24時間加熱処理後もガスバリア性の低下はみられない。

[0040] 本発明は、多層膜であって、布と粘土から構成され、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、耐熱性を有し、ガスバリア性を有するものであって、粘土層が布の片面あるいは両面に存在するか、布が粘土層の両面に存在するか、あるいはこれらの構造を含み、自立膜あるいは支持膜の形態をとることを特徴とするものである。

[0041] 次に、本発明の多層膜の作製方法について説明すると、本発明では、粘土として、天然あるいは合成物、好ましくは、天然スメクタイト及び合成スメクタイトの何れか、あるいはそれらの混合物を用い、これを、水あるいは水を主成分とする液体に加え、希薄で均一な分散液を調製する。粘土として、雲母、バーミキュライト、モンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト及びノントロナイトからなる群のうちの一種以上を用いることができる。粘土分散液の濃度は、好適には0．5から15重量パーセント、より好ましくは、1から10重量パーセントである。このとき、粘土分散液の濃度が薄すぎる場合、乾燥に時間がかかりすぎるという問題がある。また、粘土分散液の濃度が濃すぎる場合、よく粘土が分散しないため、粘土粒子の配向が悪く、均一な膜ができ難いという問題がある。

[0042] 次に、必要に応じて、秤量した固体状あるいは液体状の添加物を、粘土分散液に加え、均一な分散液を調製する。添加物としては、多層膜のフレキシビリティーあるいは機械的強度を向上させる、粘土と均一に混合するものであれば、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、グリセリン、イプシロンカプロラクタム、デキストリン

、澱粉、セルロース系樹脂、ゼラチン、寒天、小麦粉、グルテン、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアマイド、ポリエチレンオキサイド、タンパク質、デオキシリボヌクレイン酸、リボヌクレイン酸及びポリアミノ酸、フェノール類、安息香酸類化合物、シリコン樹脂のうちの1種以上を用いることができる。添加物の全固体に対する重量割合は、30パーセント以下であり、好ましくは1パーセントから10パーセントである。このとき、添加物の割合が低過ぎる場合、添加の効果が現れず、添加物の割合が高すぎる場合、調製した膜中で添加物と粘土の分布が不均一になり、結果として得られる多層膜の均一性が低下し、やはり添加効果が薄れる。また、添加物の割合が高すぎる場合、多層膜の耐熱性が低下する。

[0043] 次に、秤量した補強材を、粘土分散液に加え、均一な分散液を調製する。補強材として、鉱物繊維、グラスウール、炭素繊維、セラミックス繊維、植物繊維、有機高分子繊維樹脂、のうちの1種以上を用いることができる。補強材の全固体に対する重量割合は、30パーセント以下であり、好ましくは1パーセントから10パーセントである。このとき、補強材の割合が低過ぎる場合、添加の効果が現れず、補強材の割合が高すぎる場合、調製した膜中で補強材と粘土の分布が不均一になり、結果として得られる粘土膜の均一性が低下し、やはり添加効果が薄れる。なお、補強材と添加物の添加順序はどちらが先と決まっているわけではなく、どちらを先に加えてもよい。

[0044] 次に、この分散液を、布を敷いた容器に流し込むあるいは布を接するように広げた支持体表面に塗布したのち、分散媒である液体を乾燥除去し、布と粘土層からなる多層膜を作製する。このとき、布として、有機高分子繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ガラス繊維、セラミックス繊維又はそれらの中間組成物、あるいはこれら二種以上からなる複合体が例示される。布の材料については、300℃以上の耐熱性が必要となる場合には無機系のものを用いるのが好ましい。ただし、300℃程度までの耐熱性であれば十分である場合には、使用条件に応じてアラミド繊維、フッ素系樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂などの耐熱性有機高分子を用いた布を用いることが可能である。また、有機高分子繊維を漉いたもの、いわゆる紙もここでいう布の範疇に含まれる。本発明

において、布とは、これらの繊維又はそれらと同等ないし類似の材料を含むものであることを意味する。このとき、布を支持膜として利用する場合には、布を物体に接着・溶着などして固定してから分散液を流し込むあるいは塗布することが考えられる。布と粘土膜の中に気泡が入り込まないように分散液層を形成させ、布の目の中に粘土の微結晶が入り込み、緻密な多層膜を得る。

[0045] 多層膜の作製方法としては、例えば、分散液である液体をゆっくりと蒸発させ、膜状に成形する。分散液を支持体表面に塗布し、分散媒である液体を乾燥除去する、などの方法がある。分散媒である液体の乾燥除去法としては、例えば、種々の固液分離方法、例えば、遠心分離、ろ過、真空乾燥、凍結真空乾燥、加熱蒸発法の何れか、あるいはこれらの方法の組み合わせが可能である。これらの方法のうち、例えば、分散液を容器に流し込み加熱蒸発法を用いる場合、平坦なトレイ、好ましくはプラスチック製あるいは金属製のトレイ等の支持体に布を敷き、粘土の濃度を0．5～3重量パーセントに調整し、事前に脱気処理した分散液を布の上から注ぎ、水平を保った状態で、強制送風式オーブン中で30から70℃の温度条件下、好ましくは30から50℃の温度条件下で、3時間から半日間程度、好ましくは3時間から5時間、乾燥して二層の多層膜を得る。

[0046] また、別の例として、固液比の比較的高いゲル状分散液を物体に塗布し、加熱蒸発法を用いる場合、平坦な金属板の上に布を敷き、粘土の濃度を4～7重量パーセントに調整し、事前に脱気処理した分散液を布の上に2mmの厚さに塗布し、強制送風式オーブン中で30から100℃の温度条件下、好ましくは30から80℃の温度条件下で、10分間から2時間程度、好ましくは20分間から1時間、乾燥して二層の多層膜を得る。これらの場合布の上面に粘土層が形成される。

[0047] 二層の多層膜を裏返し、粘土層を形成される上記の処理をすることによって布の両面に粘土層が形成された三層からなる多層膜を得ることができる。また、二層の多層膜を作製する過程で、粘土層が完全に乾燥する前にお互いを張り合わせるなどすることにより、粘土層を布でサンドイッチした三層からなる多層膜を得ることができる。更に、これらの手順の繰り返しによって、三層以上からなる多層膜を作製することができる。三層以上からなる多層膜を作製する場合に、接着剤を用いることが可能である。

[0048] 分散液を事前に脱気処理しない場合、粘土層に気泡に由来する孔ができ易くなるという問題がある場合がある。また、乾燥条件は、液体分を乾燥除去するのに十分であるように設定される。このとき、乾燥速度が遅すぎると、乾燥に時間がかかるという問題がある。また、乾燥速度が速すぎると、分散液の対流が起こり、多層膜の均一性が低下するという問題がある。粘土層の厚さは、分散液に用いる固体量を調整することによって、任意の厚さの膜を得ることができる。

[0049] 多層膜を自立膜として用いる場合は、多層膜を容器あるいは物体表面から剥離し、粘土自立膜を得る。粘土薄膜が容器等の支持体から自然に剥離しない場合は、好適には、真空引きにより剥離を促進させ自立膜を得る。また、剥離の別の方法として、好適には、約110から200℃の温度条件下で乾燥し、剥離を容易にして自立膜を得る。このとき、温度が低すぎる場合には、剥離が起こりにくいという問題がある。温度が高すぎる場合には、添加物が劣化しやすくなるという問題がある。添加物を含まない場合には、更に、高温の処理により剥離を促進させることができる。このときの高温の処理は、700℃までの温度条件が可能である。また、膜の剥離の方法として、アルコールなどの溶剤をかけて剥離を容易にする方法が例示される。

[0050] 以上のようにして得られた粘土膜あるいは粘土自立膜は、基本的には、親水性であり、そのため、プラスチックフィルムや金属箔に比較して耐水性に劣る。そのため、結露する条件下、あるいは水に接する条件下では、膨潤し、脆弱になるという問題点がある。また、高い遮湿性を持たせることが困難である。ここで、粘土膜の表面を処理することにより、親水性から疎水性に変え、耐水性・高遮湿性を付与することが可能である。表面処理としては、粘土膜あるいは粘土自立膜表面を疎水化するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、被覆層作製法がある。

[0051] 被覆層作製による方法としては、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、カーボン蒸着膜などを表面に形成するものがある。この場合、膜作成法として湿式法、乾式法、蒸着法、噴霧法等の方法がある。表面に作製された被覆層は疎水性であり、そのため、結果として粘土膜表面の撥水性が実現する。この処理は、用途に応じて、粘土膜の片面のみ、あるいは両面とも行

うことができる。表面処理法としては、他に、シリル化、イオン交換などの化学処理によって表面改質を行う方法がある。

[0052] この表面処理により、以上述べた撥水性、防水性の付与の他に、膜強度を高める補強効果、表面における光散乱を押さえ、光沢を与え外見を美麗にする効果が期待できる。一方、被覆層を有機高分子とする場合、粘土膜の常用温度範囲が被覆層の材料の常用温度範囲によって規定される場合がある。そのため、用途によって表面処理に用いる材料の選定や膜厚が注意深く選択されることになる。

[0053] 耐熱性の高い多層膜を作製する場合に、粘土に比較して耐熱性に劣る添加物の添加量を少なくすることは重要である。この場合、添加物の総固体に対する重量比は10%以下であることが好適である。特に耐熱性を要求されない場合はこの限りではない。本発明の多層膜は、粘土が主成分であることから、絶縁性に優れ、耐熱性絶縁膜として広範に使用することができる。また、本発明の多層膜は、断熱性に優れ、断熱膜として広範に使用することができる。

[0054] 次に、本発明では、粘土膜に接着層が存在する粘着粘土膜であり、粘土を主成分とし、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、ガスバリア性を有する粘土層に接着層が存在することを特徴とする粘着粘土膜を提供することができる。本粘着粘土膜は、室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であることを特徴とするものである。

[0055] 本発明の粘着粘土膜は、接着層が、粘土膜の片面あるいは両面に存在する。本発明の粘着粘土膜の粘土層は、粘土のみ、あるいは粘土と少量の添加物、あるいは粘土と少量の添加物、あるいは粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成される。粘土層の主要構成成分は、天然粘土、あるいは合成粘土である。前記粘土層の主要構成成分としては、例えば、雲母、バーミキュライト、モンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト及びノントロナイトが例示される。

[0056] この粘着粘土膜では、前記添加物としては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、イプシロンカプロラクタム、デキストリン、澱粉、セルロース系樹脂、ゼラチン、寒天、小麦粉、グルテン、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アク

リル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアマイド、ポリエチレンオキサイド、タンパク質、デオキシリボヌクレイン酸、リボヌクレイン酸及びポリアミノ酸、フェノール類、安息香酸類化合物、シリコン樹脂が例示される。

[0057] 前記補強材としては、鉱物繊維、グラスウール、セラミックス繊維、植物繊維、有機高分子繊維、のうちの1種以上が例示される。また、前記接着層としては、接着剤、あるいは接着剤とベース層から構成されるものが例示される。本発明では、例えば、加熱、光照射等の任意の方法、手段により、付加反応、縮合反応、重合反応等の化学反応を行わせ、粘土、添加物、及び補強材の成分同士、あるいは成分間において、新たな化学結合を生じさせて、耐水性、ガスバリア性、あるいは機械的強度を改善させた粘着粘土膜も対象とされる。

[0058] 本発明では、例えば、撥水、防水、補強、表面平坦化を目的として、表面処理を行うことが可能であり、表面処理により、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、カーボン蒸着膜を表面に形成することが可能である。前記添加物の、全固体に対する重量割合は、好適には、30パーセント以下であり、前記補強材の、全固体に対する重量割合も、好適には、30パーセント以下である。

[0059] 本粘着粘土膜は、自立膜、柔軟、加工容易、機能化容易であり、粘土層の厚さは、例えば、3～100μm、配向性はマイクロメートル、ナノメートルで高配向、であるという特徴を有する。本粘着粘土膜は、JIS K7127による引っ張り強度は、10MPa以上という特徴を有する。本粘着粘土膜の基本性能については、ガスバリア性は、ヘリウムで測定限界値未満(アルミホイル相当)、引っ張り強さは10MPa以上である。本粘着粘土膜では、特に、主要成分の粘土の割合を高め、耐熱性が高い材料を接着層として選ぶことで高い耐熱性が得られる。

[0060] 本発明の粘着粘土膜を構成する粘土層は、粘土を主原料として用い、基本構成として、好適には、例えば，層厚約1nm、粒子径約1μm、アスペクト比約300程度の天然又は合成の膨潤性粘土が90重量%以上と、分子の大きさ数nm以下の天然又

は合成の低分子・高分子の添加物が10重量%以下の構成、が例示される。この粘着粘土膜は、例えば、厚さ約1nmの層状結晶を同じ向きに配向させて重ねて緻密に積層するように作製される。得られた粘着粘土膜は、粘土層の膜厚が3～100μmであり、ガスバリア性能は、酸素及び水素に対して透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であり、面積は100×40cm以上に大面積化することが可能であり、膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗は1メガΩ以上である。

[0061] 本発明は、容易に、自身、あるいは他材料との接着・多層化ができる粘着粘土膜を提供するものであり、また、自立膜として利用可能な機械的強度と靭性を有し、しかも、優れたガスバリア性、電気絶縁性、柔軟性、を併せ持つ多層化粘土膜を提供するものである。また、本発明は、本粘着粘土膜を貼り付けることにより、ガスバリア性、水蒸気バリア性、電気絶縁性のいずれかを付与したフィルム、シート、パイプ、容器などの部材を提供するものである。また、本発明は、本粘着粘土膜を貼り付けることにより、フィルム、シート、パイプ、容器にガスバリア性、水蒸気バリア性、電気絶縁性のいずれかを付与する方法を提供するものである。

[0062] 粘土層の作製方法としては、例えば、分散液である液体をゆっくりと蒸発させ、膜状に成形する。分散液を支持体表面に塗布し、分散媒である液体を乾燥除去する、などの方法がある。分散媒である液体の乾燥除去法としては、例えば、種々の固液分離方法、例えば、遠心分離、ろ過、真空乾燥、凍結真空乾燥、加熱蒸発法の何れか、あるいはこれらの方法の組み合わせが可能である。これらの方法のうち、例えば、分散液を容器に流し込み加熱蒸発法を用いる場合、平坦なトレイ、好ましくはプラスチック製あるいは金属製のトレイを水平に置き、粘土の濃度を0．5～3重量パーセントに調整し、事前に脱気処理した分散液を注ぎ、水平を保った状態で、強制送風式オーブン中で30から70℃の温度条件下、好ましくは30から50℃の温度条件下で、3時間から半日間程度、好ましくは3時間から5時間、乾燥して粘土層を得る。また、別の例として、固液比の比較的高いゲル状分散液を支持体となる物体に塗布し、加熱蒸発法を用いる場合、粘土の濃度を4～7重量パーセントに調整し、事前に脱気処理した分散液を金属板などの物体の上に2mmの厚さに塗布し、強制送風式オーブン中で30から100℃の温度条件下、好ましくは30から80℃の温度条件下で、10

分間から2時間程度、好ましくは20分間から1時間、乾燥して粘土層を得る。

[0063] 分散液を事前に脱気処理しない場合、粘土層に気泡に由来する孔ができ易くなるという問題がある場合がある。また、乾燥条件は、液体分を乾燥除去するのに十分であるように設定される。このとき、乾燥速度が遅すぎると、乾燥に時間がかかるという問題がある。また、乾燥速度が速すぎると、分散液の対流が起こり、粘土層の均一性が低下するという問題がある。粘土層の厚さは、分散液に用いる固体量を調整することによって、任意の厚さに調製することができる。

[0064] 次に、粘土層を容器あるいは物体表面から剥離する。粘土層が容器等の支持体から自然に剥離しない場合は、好適には、真空引きにより剥離を促進させる。また、剥離の別の方法として、好適には、約110から200℃の温度条件下で乾燥し、剥離を容易にして自立膜を得る。このとき、温度が低すぎる場合には、剥離が起こりにくいという問題がある。温度が高すぎる場合には、添加物が劣化しやすくなるという問題がある。添加物を含まない場合には、更に高温の処理により剥離を促進させることができる。このときの高温の処理は700℃までの温度条件が可能である。膜の剥離の方法として、アルコールなどの溶剤をかけて剥離を容易にする方法が例示される。

[0065] 以上のようにして得られた粘土層は、基本的には、親水性であり、そのため、プラスチックフィルムや金属箔に比較して耐水性に劣る。そのため、結露する条件下、あるいは水に接する条件下では、膨潤し、脆弱になるという問題点がある。また、高い遮湿性を持たせることが困難である。ここで、粘土層の表面を処理することにより、親水性から疎水性に変え、耐水性・高遮湿性を付与することが可能である。表面処理としては、粘土層表面を疎水化するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば被覆層作製法がある。被覆層作製による方法としては、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、カーボン蒸着膜などを表面に形成するものがある。この場合、膜作成法として湿式法、乾式法、蒸着法、噴霧法等の方法がある。表面に作製された被覆層は疎水性であり、そのため、結果として粘土膜表面の撥水性が実現する。この処理は、粘着層を形成させない側の表面に行う。表面処理法としては、他に、シリル化、イオン交換などの化学処理によって表面

改質を行う方法がある。

[0066] この表面処理により、以上述べた撥水性、防水性の付与の他に、膜強度を高める補強効果、表面における光散乱を押さえ、光沢を与え外見を美麗にする効果が期待できる。一方、被覆層を有機高分子とする場合、粘土膜の常用温度範囲が被覆層の材料の常用温度範囲によって規定される場合がある。そのため、用途によって表面処理に用いる材料の選定や膜厚が注意深く選択されることになる。

[0067] 次に、粘土層の少なくとも片面に接着層を形成させる。接着層形成前に、必要に応じて粘土層の清浄化を行う。また、必要に応じて粘土層と接着層の間にプライマーを塗布する。プライマーの塗布目的としては、粘土層と接着層の親和性改良、被着体表面の補強、接着界面の保護などがあり、プライマーとしては、例えば、エチレン－酢酸ビニル樹脂系接着剤などがあげられる。粘土層は、高いガスバリア性を有し、接着剤の乾燥を遅くすることから、無用剤タイプの接着剤を用いることが推奨される。粘土層への接着層の形成法としては、塗布、噴霧、ディップコーティング、などがある。接着剤としては、天然物接着剤、無機接着剤、熱可塑性接着剤、熱硬化性接着剤、ゴム系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、耐熱性接着剤などがある。また、接着層がフィルム状になっており、熱プレスで粘土層へコートする方法もある。更に、これらの接着層を基材両面に塗布した、両面粘着シートを用いることも可能である。両面粘着シートの片側の離型シートを剥がして粘土層に接着することで、粘土層の片側に接着面を形成することができる。

[0068] また、基材を有する両面粘着シートを用いた場合、基材が粘土層を補強する役割を果たすという効果をもたらす。このとき、基材は、有機ポリマーフィルムであったり、不織布であったりする。粘着粘土膜の耐熱性を高めるためには、接着層の耐熱性を高める必要がある。そのためには、アクリル製材料をベースにするなどで耐熱性を確保することができる。また、熱硬化性接着層を熱ラミネーションで仮着後、オーブンキュアで本硬化させるタイプの接着層をコートする方法を採用することで耐熱性を確保することができる。

[0069] 粘土層は、層厚を厚くすることが困難である。それは、粘土層のガスバリア性が高いために、層が厚い場合、溶媒を乾燥除去することが難しくなるためである。本粘着粘

土膜を重ねて貼り付けることにより、厚い粘土膜を容易に、均一に、かつ確実に作製することができる。これにより、厚みを必要とするパッキン、高い電気絶縁性を必要とする電気絶縁膜、高いガスバリア性を必要とするガスバリア膜が容易に提供できる。

[0070] 次に、本発明の材料(基材)の特性値について説明する。

(1)密度

従来材料は、下表に示されるようにプラスチック・フィラーナノコンポジット製品において、その密度が最も高いものでも1．51である。これに対して、本発明の材料は、1．51を上回る密度を有し、2．0以上、例えば、2．10程度の密度の測定値を示す。このように、本発明の材料は、1．51を上回る密度、特に、1．60から2．50程度の高密度を有する。

[0071] [表2]

ホストプラスチック	ゲストフィラー	フィラー濃度	密度	引用文献
ポリ乳酸	粘土		1.27	1)
ナイロン	粘土		1.15	2)
ポリアミド	粘土		1.15	3)
ポリアミド	グラスファイバー	30%	1.36	3)
ポリアミド	粘土		1.51	4)

(引用文献：中條　澄編、ポリマー系ナノコンポジットの製品開発、フロンティア出版、p.１９１[1)]、p.１８６[2)]、p.１８９[3)]、p.１９２[4)]、２００４年)

[0072] (2)柔軟性

従来材料で最も柔らかいものは、粘土とパルプ繊維からできている市販のシートであり、その剛軟度は、曲げ反発性試験の値として、JIS　L1096:1999「一般織物試験方法」A法に準拠して測定された値は、8．0(mN)である。一方、粘土膜で最も硬いものは、HR50／5－80Hであり、表面が5．3(mN)、裏面が17．1(mN)である。これに対して、本発明の材料は、曲げ反発性試験の値が2．0mN程度であり、少なくとも、8．0mNを下回る値を有するものである。従来材料と本発明の材料の剛軟度の閾値は8．0mNであると言えることから、この値をもって、本発明の材料を従来材料と区別(識別)することができる。

[0073] (3)原料粘土の特性

本発明では、原料粘土として、好適には、例えば、1次粒子のアスペクト比(粒子数基準)が320程度のもので、特に、メチレンブルー吸着量、陽イオン交換容量が高いものが使用される。具体例として、例えば、メチレンブルー吸着量が130mmol／100g、陽イオン交換容量が110meq／100g、2%水分散液pHが10．2、4%水分散液粘度が350mPa・s、水分散メジアン径が1．13μmの諸物性を有するものが例示される。しかし、これらに制限されるものではなく、これらを標準値として、これらと同等もしくは均等の物性を有するものであれば同様に使用することができる。これらの原料粘土として、山形県月布産粘土及びこれを主原料とする材料が好適に用いられる。

[0074] (4)その他の特性

本発明の材料は、熱サイクルテスト(100－600℃、30サイクル)で異状がなく(高耐熱性)、電気抵抗は、体積抵抗率(500V)が2．3×10^{7}Ωm(JIS K6911:1995)であり(高絶縁性)、例えば、フレキシブル基板材料として使用される。本発明の材料は、他の特性として、例えば、以下のような特性値を有する。酸素及び水素に対して透過係数が1×$10^{-12}$$cm^{2}s^{-1}cmHg^{-1}$未満、破断延び:2．2%、引裂試験(JISK 6252:2001):33．4N／mm、酸素指数(JIS K7201:1995):＞94．0、比熱:1．19J／g・K、熱拡散率:1．12×$10^{-7}$$m^{2}$／s、熱伝導率:0．27W／m・K、熱膨張係数(－100～100℃):0．1×$10^{-4}$$K^{-1}$、熱膨張係数(100～200℃):－0．06×$10^{-4}$$K^{-1}$、耐ガス腐食試験:異状なし。これらの値は、本発明の材料の好適な特性値を示すものであり、本発明は、これらに制限されるものではなく、これらを標準値として、これらと同等もしくは均等のものであれば、本発明の範囲に含まれる。

発明の効果

[0075] 本発明により、(1)表面が撥水性、親水性であり、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れた柔軟性、優れたガスバリア性、優れた水蒸気バリア性、優れた熱安定性を併せ持つ粘土膜及びその製造技術を提供できる、(2)電気絶縁性、断熱性を有する新技術・新素材を提供できる、(3)耐熱性及び柔軟性を併せ持つパッキンあるいは固体電解質燃料電池隔膜、電気絶縁材、断熱材として使用可能な部材等の新技術・新素材を提供できる、(4)本発明の粘土膜製品は、アスベスト代替材

料として好適に使用することができる、という効果が奏される。

発明を実施するための最良の形態

[0076] 次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

[0077] (1)粘土膜の製造

粘土として、0．95グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、20cm^{3}の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液に、添加剤として、イプシロン－カプロラクタム(和光純薬工業株式会社製)を0．09グラム含む水溶液を加え、均一な分散液を得た。得られた分散液を、長さ約30cm、幅約20cmの真鍮製板に塗布し、板の水平を保った状態で、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で1時間乾燥して、厚さ約60マイクロメートルの均一な水溶性高分子複合粘土薄膜を得た。生成した粘土薄膜をトレイから剥離して粘土膜を得た。次に、粘土膜の撥水性及び水蒸気バリア性を高めるため、粘土膜両面にフッ素系ウレタン樹脂とシリコン樹脂のアセトン、イソプロピルアルコール溶液を噴霧し、室温で乾燥することにより、フッ素系ウレタン樹脂とシリコン樹脂の被覆層を形成した。被覆層の厚さは約1マイクロメートルであった。

[0078] (2)粘土膜の特性

粘土膜の室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数は、1×10^{-12}cm^{2}s^{-1}cmHg^{-1}未満であった。このように、両面に被覆層を作製することにより、引っ張り強度の高い粘土膜が得られた。粘土膜の40℃、相対湿度90％における透湿度をカップ法(JIS Z0208)により測定した結果、被覆前の三分の一と測定された。また、水平に静置した粘土膜に水を滴下した場合、水はじきは良好であり、撥水性の付与が確認された。このように、両面に被覆層を作製することにより、ガス透過性、透湿度共に低く、表面撥水性の粘土膜が得られた。

実施例 2

[0079] (1)粘土膜の製造

粘土として、0．95グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、20cm^{3}の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液に、添加剤として、イプシロン－カプロラクタム(和光純薬工業株式会社製)を0．09グラム含む水溶液を加え、均一な分散液を得た。得られた分散液を、長さ約30cm、幅約20cmの真鍮製板に塗布し、板の水平を保った状態で、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で1時間乾燥して、厚さ約60マイクロメートルの均一な水溶性高分子複合粘土薄膜を得た。生成した粘土薄膜をトレイから剥離して粘土膜を得た。次に、粘土膜の機械的強度を向上させるために、粘土膜両面にアクリル樹脂とメチルフェニルポリシロキサンのエタノール溶液を噴霧し、室温で乾燥することにより、アクリル樹脂とメチルフェニルポリシロキサンの被覆層を形成した。被覆層の厚さは約1マイクロメートルであった。

[0080] (2)粘土膜の特性

粘土膜の室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。粘土膜の引っ張り強度は21．6MPa(JIS K7127)であり、被覆前の値である18．9MPaよりも高い値を示した。このように、両面に被覆層を作製することにより、引っ張り強度の高い粘土膜が得られた。このように、両面に被覆層を作製することにより、ガス透過性が極めて低く、より強化された粘土膜が得られた。

実施例 3

[0081] (1)粘土膜の製造

粘土として、1．82グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、60cm^3 の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液に、補強材として、0．10グラムのグラスウールを加え、更に、添加剤として、イプシロン－カプロラクタム(和光純薬工業株式会社製)を0．18グラム含む水溶液を加え、得られた分散液を、長さ約30cm、幅20cmの真鍮製板の一部に均一な厚さで塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で30分乾燥して、厚さ約

60マイクロメートルの均一な水溶性高分子複合粘土薄膜を得た。次に、生成した粘土薄膜をトレイから剥離して粘土膜を得た。次に、この粘土膜を250℃で所定時間加熱して、イプシロンカプロラクタムが重合したナイロン6を含む粘土膜を得た。

[0082] (2)粘土膜の特性

粘土膜の室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。JIS K7127による粘土膜の引っ張り強度は38MPa以上であった。このように、補強材を加えたことにより引っ張り強度の高い粘土膜が得られた。本粘土膜を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を図1に示す。図1は、粘土膜表面である。細長いグラスウールが一本ずつ縦横に走り、ネットワークを形成し、膜を補強している様子が分かる。本粘土膜のエックス線回折チャート(図2)には、シャープな一連の底面反射ピーク(001),(003),(005)が、それぞれ1.43,0.50、0.30nmの位置に夫々の位置にそれぞれ観察され、粘土薄膜の粒子の配向がよく揃っていることが示された。また、これらの値は、天然モンモリロナイトのみで膜を作った場合の値、それぞれ1.24,0.42,0.21nmよりも大きく、粘土層間にナイロン分子が入り込んだナノ複合体になっていることが示された。本粘土膜のTG－DTAチャート(図3)から、200℃から600℃にかけての加熱による重量減少は、わずかに6.15%であった。このことから、本粘土膜は耐熱性が高いことが示された。

[0083] 比較例1

(1)粘土膜の製造

粘土として、1.82グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、$60cm^3$ の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液に、添加剤として、イプシロン－カプロラクタム(和光純薬工業株式会社製)を0.18グラム含む水溶液を加え、得られた分散液を、長さ約30cm、幅20cmの真鍮製板の一部に均一な厚さで塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で30分乾燥して、厚さ約60マイクロメートルの均一な水溶性高分子複合粘土薄膜を得た。次に、生成した粘土薄膜を、トレイから剥離して粘土膜を得た。次に、この粘

土膜を250℃で所定時間加熱して、イプシロンカプロラクタムが重合したナイロン6を含む粘土膜を得た。

[0084] (2)粘土膜の特性

粘土膜の室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。粘土膜の引っ張り強度は19MPaであった。このように、補強材なしでは、補強材ありの場合に比較して(実施例1)引っ張り強度は弱いことが示された。

実施例 4

[0085] (1)多層膜の製造

長さ約30cm、幅20cmの真鍮製板に、それよりも一回り小さなガラス製平織り布(株式会社ソーラー製ガラスクロス)を敷いた。グラス製布の厚さは約0.1mmである。次に、粘土として、2グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、$60cm^3$の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液を、ガラス平織り布の上に塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で30分乾燥して、厚さ約0.2mmの多層膜を得た。

[0086] (2)多層膜の特性

本多層膜の室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。本多層膜の熱重量測定から、200℃から600℃にかけての加熱による重量減少は、わずかに0.23%であった。走査型電子顕微鏡写真(図1、図2)より、ガラス製平織り布の片面に粘土層が密に製膜されている様子が分かる。また、本多層膜を600℃で24時間過熱処理後もガス透過係数は$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。以上のことから、本多層膜は、耐熱性が高いことが示された。膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗を交流二端子法で測定した結果，1メガΩ以上であった。

実施例 5

[0087] (1)多層膜の製造

長さ約30cm、幅20cmの真鍮製板に、それよりも一回り小さなガラス製平織り布(

株式会社ソーラー製ガラスクロス)を敷いた。グラス製布の厚さは約0．1mmである。次に粘土として、1．82グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、60cm^{3}の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液に、添加剤として、イプシロン－カプロラクタム(和光純薬工業株式会社製)を0．18グラム含む水溶液を加え、得られた分散液を、ガラス平織り布の上に塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で30分乾燥して、厚さ約0．2mmの多層膜を得た。次に、生成した多層膜をトレイから剥離して自立多層膜を得た。次に、この多層膜を250℃で所定時間加熱して、イプシロンカプロラクタムが重合したナイロン6を含む多層膜を得た。

[0088] (2)多層膜の特性

本多層膜の室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数は、1×10^{-12}cm^{2}s^{-1}cmHg^{-1}未満であった。また、本多層膜を600℃で24時間過熱処理後もガス透過係数は、1×10^{-12}cm^{2}s^{-1}cmHg^{-1}未満であった。以上のことから、本多層膜は、耐熱性が高いことが示された。膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗を交流二端子法で測定した結果，1メガΩ以上であった。

実施例 6

[0089] (1)粘着粘土膜の製造

粘土として、2グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、60cm^{3}の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液を、長さ約30cm、幅20cmの真鍮製板の上に、厚さ約2ミリメートル塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で30分乾燥して、剥離し、厚さ約0．04ミリメートルの粘土層を得た。次に、両面粘着シート(日東電工株式会社製)の片方の粘着面を上記粘土層に接着し、粘着粘土膜を作製した。上記粘着シートの厚みは0．15ミリメートル、接着剤は無溶剤型アクリル系粘土膜であり、ベース層は不織布である。

[0090] (2)多層粘土膜の製造

上記(1)で作製した粘着粘土膜の粘着面に、厚さ約0．04ミリメートルの粘土層を貼り付けることによって、多層粘土膜を作製した。本多層粘土膜の全体の厚みは、約0．23ミリメートルであった。

[0091] (3)多層粘土膜の特性

本多層粘土膜の室温における、ヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2 s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。走査型電子顕微鏡写真(図1)より、両面粘着シートと粘土層は、均一に、かつ強固に接着して、密に製膜されている様子が分かる。膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗を交流二端子法で測定した結果，1メガΩ以上であった。

実施例 7

[0092] (1)粘着粘土膜の製造

粘土として、2グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、$60cm^3$の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液を、長さ約30cm、幅20cmの真鍮製板の上に、厚さ約2ミリメートル塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で30分乾燥して、剥離し、厚さ約0．04ミリメートルの粘土層を得た。次に、両面粘着シート(日東電工株式会社製)の片方の粘着面を粘土層に接着し、粘着粘土膜を作製した。上記粘着シートの厚みは0．15ミリメートル、接着剤は無溶剤型アクリル系粘土膜であり、ベース層は不織布である。

[0093] (2)多層粘土膜の製造

上記(1)で作製した粘着粘土膜の粘着面に、厚さ約0．04ミリメートルのポリエチレンフィルムを貼り付けることによって、多層膜を作製した。本多層膜の全体の厚みは、約0．23ミリメートルであった。

[0094] (3)多層膜の特性

本多層膜の室温における、ヘリウムガスに対する透過係数は、$1\times10^{-12}cm^2\ s^{-1}cmHg^{-1}$未満であった。この値は、厚さ約0．04ミリメートルのポリエチレンフィルムのみの値$6．6\times10^{-10}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$に対して、非常に小さく、粘土層によるガスバリア性の付与が確認された。膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗を交流二端子法で

測定した結果，1メガΩ以上であった。

実施例 8

[0095] (1)粘土膜の製造

粘土として、1．82グラムの天然モンモリロナイト(クニピアP、クニミネ工業株式会社製)を、60cm^{3}の蒸留水に加え、プラスチック製密封容器に、テフロン(登録商標)製回転子とともに入れ、激しく振とうし、均一な分散液を得た。この分散液に、添加剤として、イプシロン－カプロラクタム(和光純薬工業株式会社製)を0．18グラム含む水溶液を加え、得られた分散液を、真鍮製板の一部に均一な厚さで塗布し、これを水平に静置し、強制送風式オーブン中で60℃の温度条件下で一時間乾燥して、厚さ約80マイクロメートルの均一な水溶性高分子複合粘土薄膜を得た。次に、生成した粘土薄膜を、トレイから剥離して粘土膜を得た。

[0096] (2)粘土膜の製造

上記(1)で作製した粘土膜をJISK6258：2003「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-耐液性の求め方」に準拠する方法で、鉱物油IRM903中に浸し、150℃で72時間処理し、熱処理粘土膜を得た。

[0097] (3)粘土膜の特性

本熱処理粘土膜の室温における、引張強度は59MPaであった。一方、熱処理を行っていない粘土膜の引張強度は19MPaであった。熱処理粘土膜の水はじきは良好で、熱処理を行っていない粘土膜と比較して耐水性の向上がみられた。

産業上の利用可能性

[0098] 以上詳述したように、本発明は、粘土膜及びその製造方法等に係るものであり、透湿度とガス透過性が低く、表面が撥水性、耐水性であり、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れたフレキシビリティーを有し、高温条件下で使用できる新しい粘土膜、その製造技術及びその製品を提供することができる。本発明は、耐水性、耐熱性に優れた膜を提供することを可能とする。また、本発明の粘土薄膜は、自立膜として使用可能であり、耐水性、耐熱性及びフレキシビリティーに優れ、ガスバリア性に優れることから、例えば、化学産業分野の配管の接続部分に用いられるパッキン材使用可能である。また、本発明により、上記粘土膜を、廃液を出さない簡便

な工程で製造する方法を提供することができる。また、本発明は、繊維強化粘土膜及びその製造方法に係るものであり、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れたフレキシビリティーを有し、高温条件下で使用できる新しい粘土膜及びその製造技術を提供することができる。また、本発明は、多層膜、その製造方法及びその用途に係るものであり、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、しかも、優れたフレキシビリティーを有し、高温条件下で使用できる新しい多層膜、その製造技術及びその製品を提供することができる。更に、本発明は、粘着粘土膜に係るものであり、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、高いガスバリア性を有し、優れたフレキシビリティーを有し、それ自身を重ね合わせて、厚膜化することが容易、均一、かつ確実にでき、他材料表面との接着が容易、均一、かつ確実にできる新しい粘着粘土膜を提供することができる。本発明の粘土膜は、ガスバリア性、絶縁性、耐熱性に優れていることから、パッキン・ガスケット・断熱材・防炎材などの分野において、アスベスト代替材料として用いることができる。

図面の簡単な説明

[0099] [図1]本発明の、粘土膜(用いたイプシロンカプロラクタム、グラスウールの全固体に対する重量割合は、それぞれ9%、5%)の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示す図である。

[図2]粘土膜のエックス線回折チャートを示す図である。

[図3]粘土膜のTG－DTAチャートを示す図である。

[図4]本発明の、多層膜の粘土層側の平面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示す図である。

[図5]本発明の、多層膜の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示す図である。

[図6]本発明の、粘着粘土膜をもう一枚の粘土膜に接着した多層粘土膜の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を示す図である。

請求の範囲

[1] 粘土のみ、粘土と少量の補強材、又は粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成され、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、耐熱性を有し、ガスバリア性を有し、表面処理が行われていることを特徴とする粘土膜。

[2] 粘土膜の主要構成成分が、天然粘土又は合成粘土である請求項1に記載の粘土膜。

[3] 上記天然粘土又は合成粘土が、雲母、バーミキュライト、モンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、及びノントロナイトからなる群のうちの一種以上である請求項2に記載の粘土膜。

[4] 添加物が、エチレングリコール、グリセリン、イプシロンカプロラクタム、デキストリン、澱粉、セルロース系樹脂、ゼラチン、寒天、小麦粉、グルテン、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアマイド、ポリエチレンオキサイド、タンパク質、デオキシリボヌクレイン酸、リボヌクレイン酸及びポリアミノ酸、フェノール類、及び安息香酸類化合物からなる群のうちから選択される一種以上である請求項1に記載の粘土膜。

[5] 補強材が、鉱物繊維、グラスウール、炭素繊維、セラミックス繊維、植物繊維、及び有機高分子繊維からなる群のうちの一種以上である請求項1に記載の粘土膜。

[6] 表面処理が、撥水処理、防水処理、補強処理、及び表面平坦化処理のうちの一種以上である請求項1に記載の粘土膜。

[7] 表面処理が、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、又はカーボン蒸着膜を表面に形成することである請求項1に記載の粘土膜。

[8] 加熱、光照射等の任意の手段により、付加反応、縮合反応、重合反応等の化学反応を行わせ、粘土、添加物、及び補強材の成分同士、あるいは成分間において、新たな化学結合を生じさせて、ガスバリア性、あるいは機械的強度を改善させた請求項1に記載の粘土膜。

[9] 室温における、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数が$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満である請求項1に記載の粘土膜。

[10] 円、正方形、長方形等の任意の平面形状を有し、自立膜として用いることが可能である請求項1に記載の粘土膜。

[11] 厚さが、1mmよりも薄く、面積が、$1cm^2$よりも大きい請求項1に記載の粘土膜。

[12] 添加物の、全固体に対する重量割合が、30パーセント以下である請求項1に記載の粘土膜。

[13] 補強材の、全固体に対する重量割合が、30パーセント以下である請求項1に記載の粘土膜。

[14] 600℃、24時間、通常空気雰囲気下で熱処理後の、空気、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、又はヘリウムガスに対する透過係数が、$1\times10^{-12}cm^2s^{-1}cmHg^{-1}$未満である請求項1に記載の粘土膜。

[15] 膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗が、1メガΩ以上である請求項1に記載の粘土膜。

[16] 請求項1から15のいずれかに記載の粘土膜からなることを特徴とする撥水性、親水性、ガスバリア性、水蒸気バリア性、電気絶縁性、断熱性を有する部材。

[17] 部材が、耐熱材、撥水材、シール材、絶縁材、又は断熱材である請求項16に記載の部材。

[18] 粘土と少量の補強材、又は粘土と少量の添加物と少量の繊維状補強材から構成され、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、耐熱性を有し、ガスバリア性を有することを特徴とする粘土膜。

[19] 請求項18に記載の粘土膜からなることを特徴とし、優れた機械的強度と柔軟性を有し、ガスバリア性、水蒸気バリア性、及び／又は電気絶縁性を有する部材。

[20] 部材が、シール材、絶縁材、又は断熱材である請求項19に記載の部材。

[21] 布と粘土から構成され、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、耐熱性を有し、ガスバリア性を有する、粘土層及び布の複合多層構造を有することを特徴とする多層膜。

[22] 粘土層が、布の片面あるいは両面に存在するか、又は布が粘土層の両面に存在

するか、又はそれらの構造を含む請求項21に記載の多層膜。

[23] 粘土層が、粘土のみ、粘土と少量の添加物、粘土と少量の補強材、又は粘土と少量の添加物と少量の補強材から構成される請求項21に記載の多層膜。

[24] 布が、有機高分子繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ガラス繊維、セラミックス繊維、又はそれらの中間組成物、あるいはそれら二種以上からなる複合体である請求項21に記載の多層膜。

[25] 通常空気雰囲気下の示差熱分析で、200℃から600℃までの減量が5%以下である請求項21に記載の多層膜。

[26] 粘土層の厚さが、1mmよりも薄く、多層膜の面積が、1cm^2よりも大きい請求項21に記載の多層膜。

[27] 表面処理を施して、撥水、防水、補強、及び／又は表面平坦化をした請求項21に記載の多層膜。

[28] 前記表面処理が、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、又はカーボン蒸着膜を表面に形成することである請求項27に記載の多層膜。

[29] 膜に対して、垂直方向の直流電気抵抗が、1メガΩ以上である請求項21に記載の多層膜。

[30] 請求項21から29のいずれかに記載の多層膜からなることを特徴とするガスバリア性、水蒸気バリア性、及び／又は電気絶縁性を有する部材。

[31] 部材が、シール材、絶縁材、又は断熱材である請求項30に記載の部材。

[32] 粘土を主成分とし、柔軟性を有し、自立膜として利用可能であり、ガスバリア性を有する粘土膜に、接着層が存在する単層又は多層の構造を有することを特徴とする粘着粘土膜。

[33] 接着層が、粘土膜の片面又は両面に存在する請求項32に記載の粘着粘土膜。

[34] 接着層が、接着剤、又は接着剤とベース層により構成される請求項32に記載の粘着粘土膜。

[35] 加熱、光照射等の任意の手段により、付加反応、縮合反応、重合反応等の化学反

応を行わせ、粘土、添加物、及び接着層の成分同士、又は成分間において、新たな化学結合を生じさせて、耐水性、ガスバリア性、及び／又は機械的強度を改善させた請求項32から34のいずれかに記載の粘着粘土膜。

[36] 粘土膜に表面処理を施して、撥水、防水、補強、及び／又は表面平坦化をした請求項32に記載の粘着粘土膜。

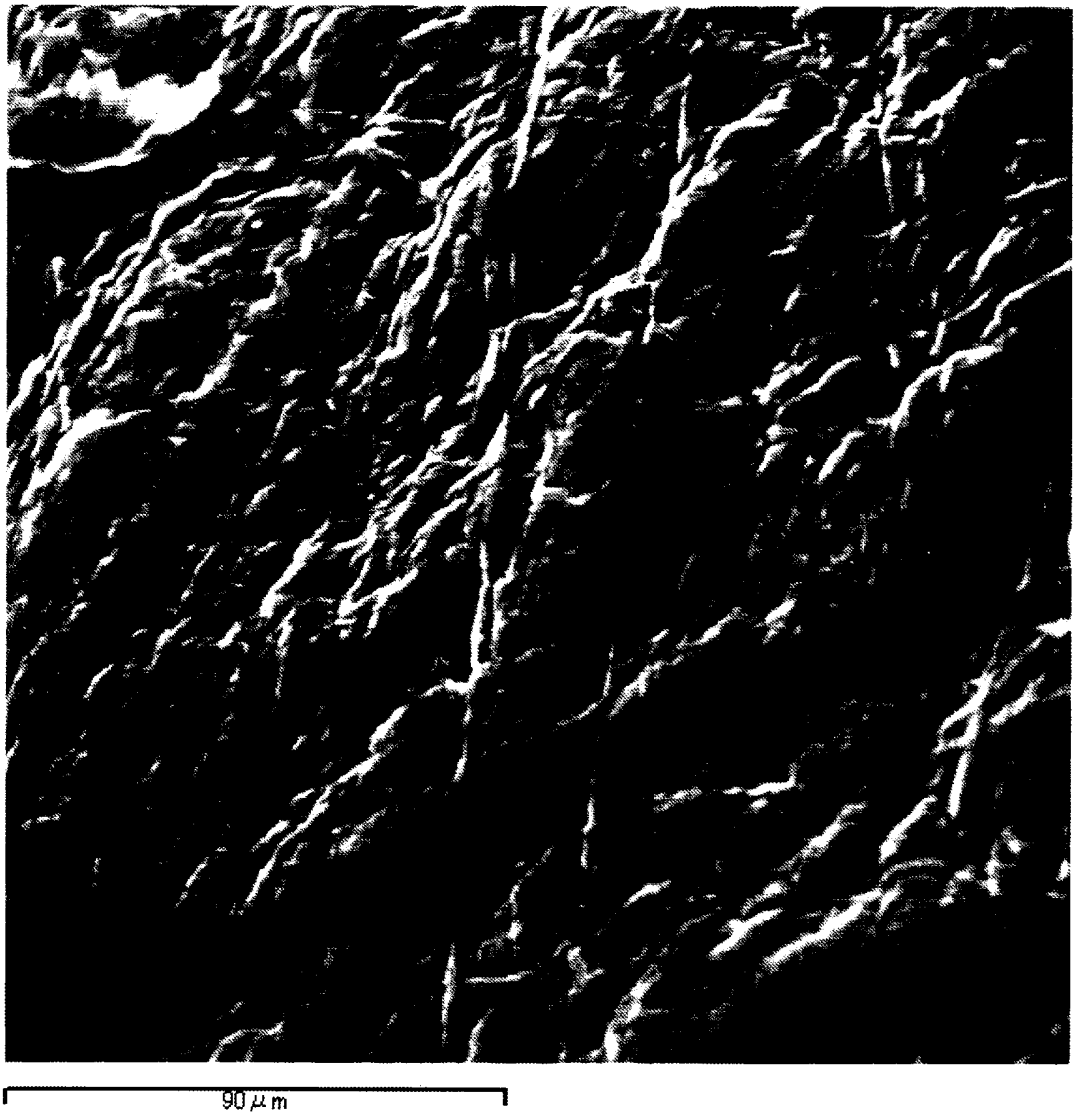
[37] 前記表面処理が、フッ素系膜、シリコン系膜、ポリシロキサン膜、フッ素含有オルガノポリシロキサン膜、アクリル樹脂膜、塩化ビニル樹脂膜、ポリウレタン樹脂膜、高撥水メッキ膜、金属蒸着膜、又はカーボン蒸着膜を表面に形成することである請求項36に記載の粘着粘土膜。

[38] 膜に対して垂直方向の直流電気抵抗が、1メガΩ以上である請求項32に記載の粘着粘土膜。

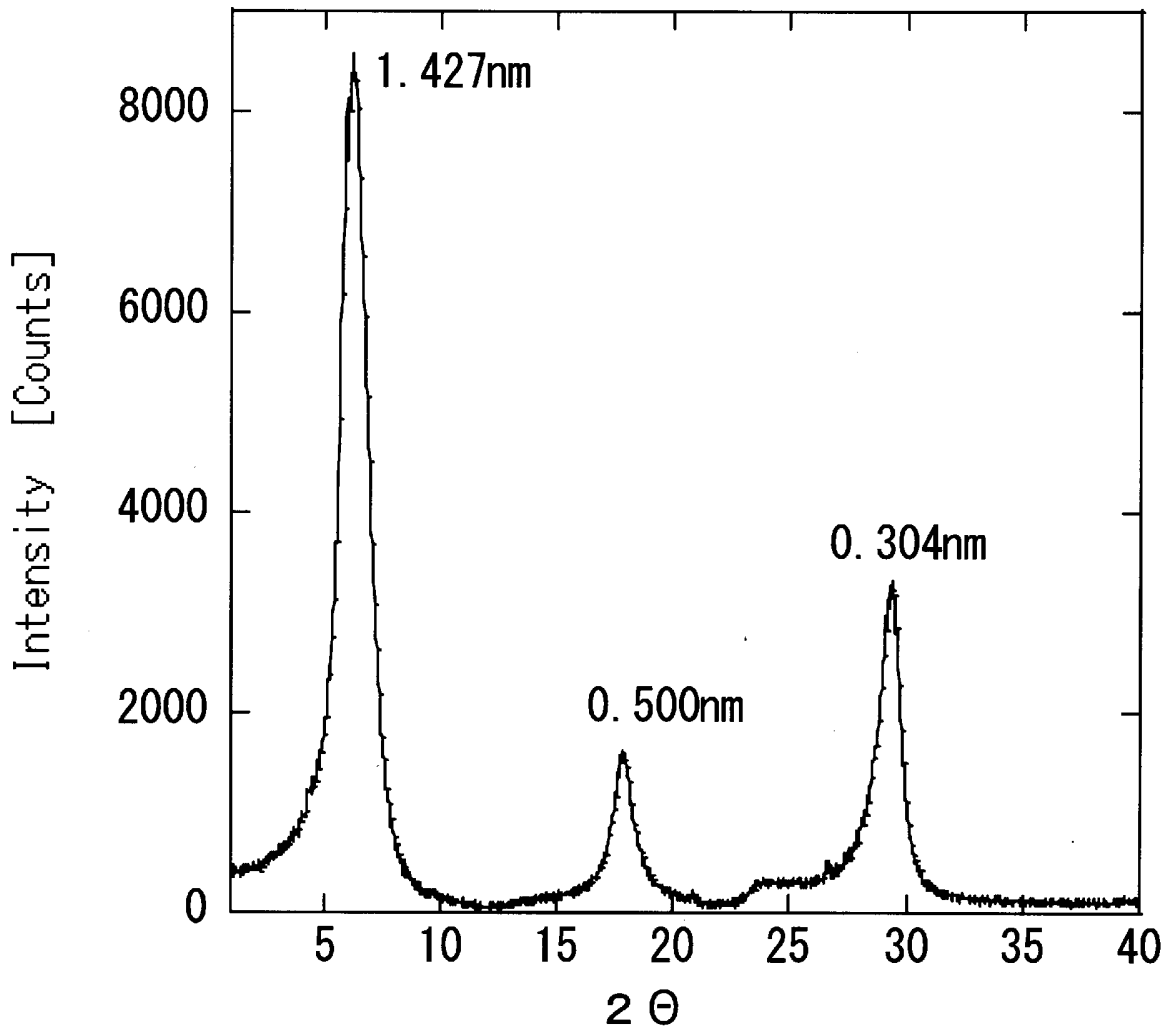
[39] 請求項32から38のいずれかに記載の粘着粘土膜からなることを特徴とするガスバリア性、水蒸気バリア性、及び／又は電気絶縁性を有する部材。

[40] 請求項32から38のいずれかに記載の粘着粘土膜を、フィルム、シート、パイプ、容器などの部材に貼り付けることにより、ガスバリア性、水蒸気バリア性、及び電気絶縁性のいずれかを付与したことを特徴とする部材。

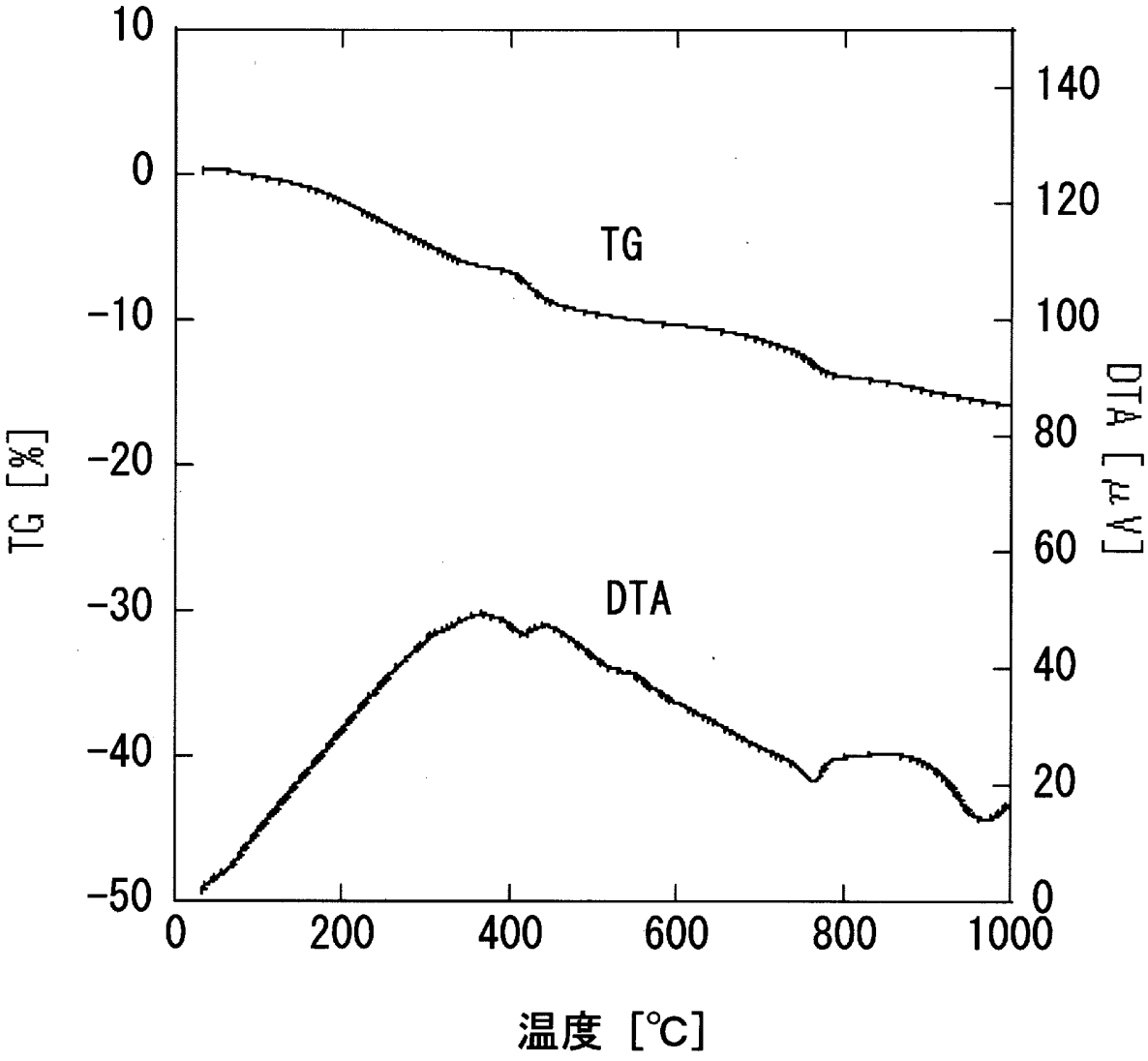
[図1]



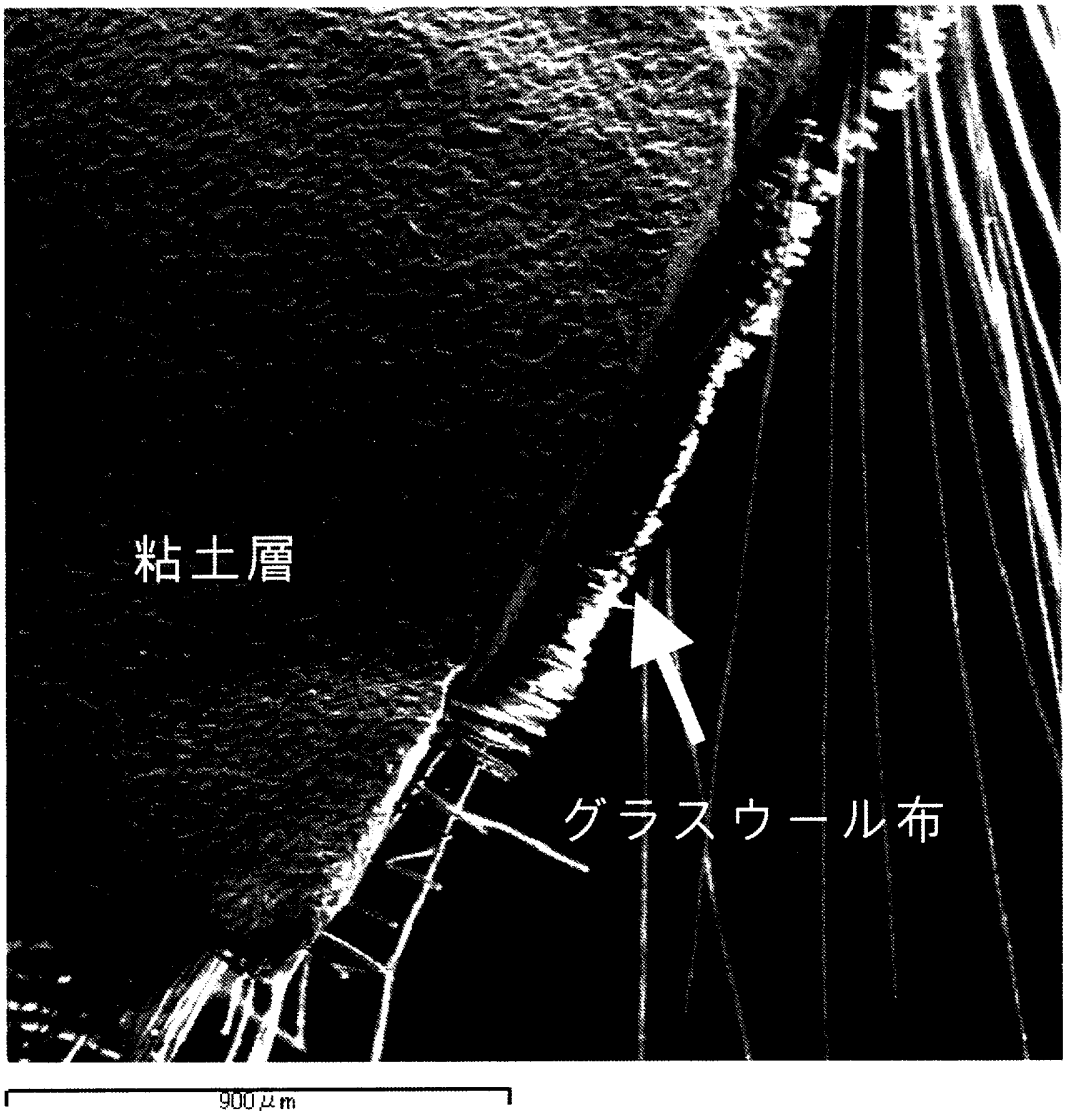
[図2]


1.427nm
0.500nm
0.304nm
Intensity [Counts]
8000
6000
4000
2000
0
5
10
15
20
25
30
35
40
2Θ

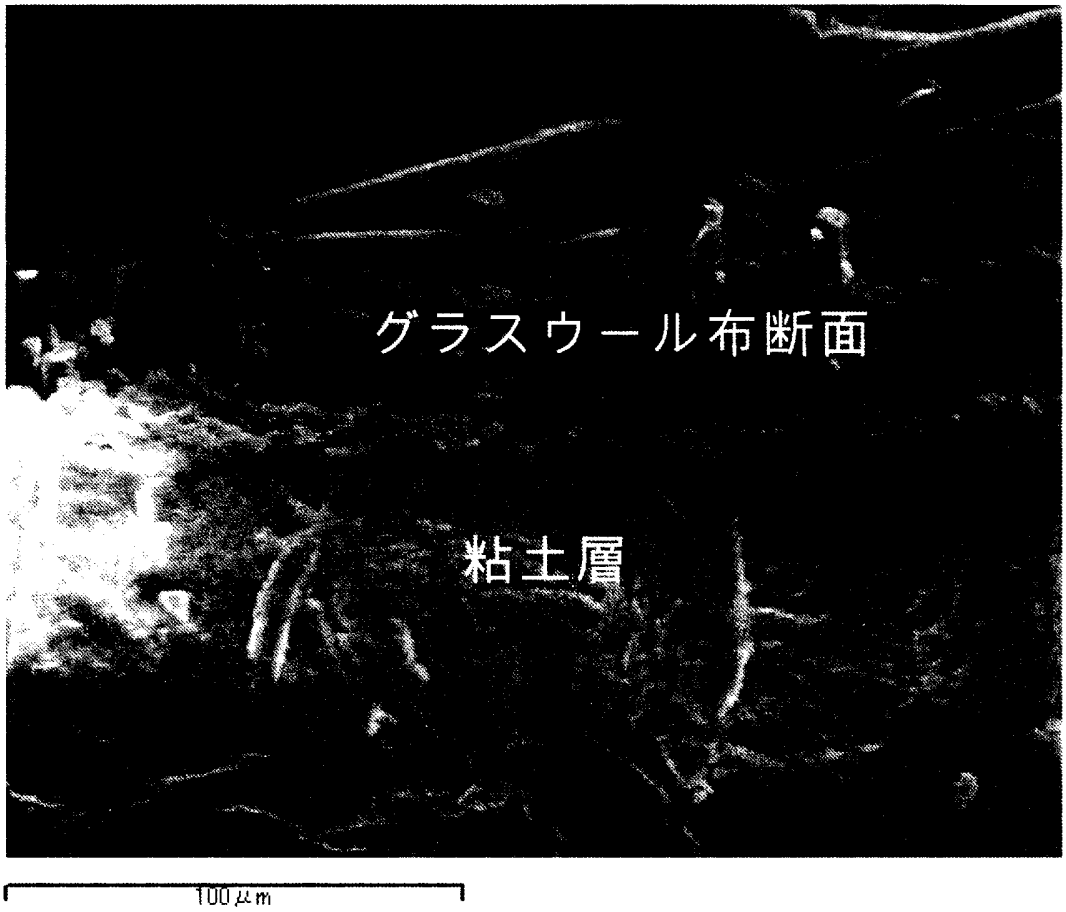
[図3]


10
0
-10
-20
-30
-40
-50
TG [%]
140
120
100
80
60
40
20
0
DTA [μV]
TG
DTA
0
200
400
600
800
1000
温度 [℃]

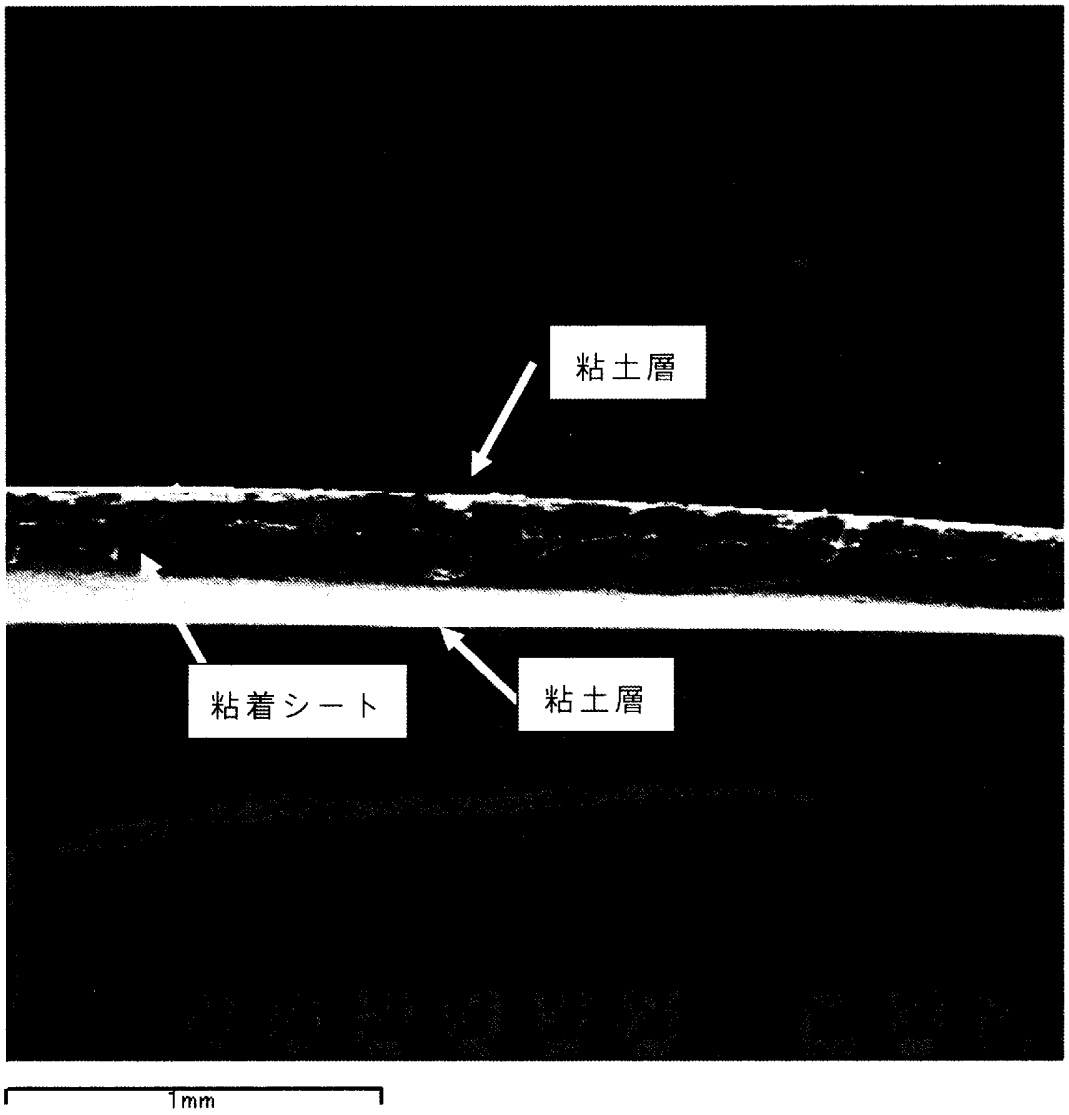
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/40(2006.01), ***B32B9/00***(2006.01), ***C09D1/00***(2006.01), ***C09K3/10***(2006.01), ***C09K3/18***(2006.01), ***H01B3/02***(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B33/20-C01B39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Takeo EBINA et al., "Ryushi ga Kohaiko shita Keisan'en Jiritsu Hakumaku to Gus Barrier Seino", CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 84 Shunki Nenkai -Koen Yokoshu I, 11 March, 2004 (11.03.04), page 394	1-17
X	Takeo EBINA et a., "Smectite Haikomaku no Tosui Keisu Sokutei", CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 83 Shunki Nenkai -Koen Yokoshu I, 03 March, 2003 (03.03.03), page 2000	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 February, 2006 (27.02.06)	07 March, 2006 (07.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022702

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1 to 17 relate to clay films having a treated surface. The inventions of claims 18 to 20 relate to clay films. The inventions of claims 21 to 31 relate to multilayered films comprising a clay layer and cloth. The inventions of claims 32 to 40 relate to a pressure-sensitive adhesive clay film.

They are not one invention only or a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

(The "clay film" per se is known (see, for example, Takeo Ebina et al., Ryushi Ga Kohaiko Shita Keisanen Jiritu Hakumaku To Gasu Baria Seino

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims 1 to 17

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Self-supporting thin film of silicate with highly oriented particles, and gas barrier properties) (The 84th National Meeting of the Chemical Society of Japan), 2004. 03. 11, I, p. 394, and the inventions of claims 1 to 40 do not have the same technical feature.)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２２７０２

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C01B33/40(2006.01), B32B9/00(2006.01), C09D1/00(2006.01), C09K3/10(2006.01), C09K3/18(2006.01), H01B3/02(2006.01)*

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/20-C01B39/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JOIS)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	蛯名武雄他, 粒子が高配向した珪酸塩自立薄膜とガスバリアー性能, 日本化学会第84春季年会－講演予稿集I, 2004.03.11, p.394	1－17
X	蛯名武雄他, スメクタイト配向膜の透水係数測定, 日本化学会第83春季年会－講演予稿集I, 2003.03.03, p.200	1－17

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０２．２００６	国際調査報告の発送日 ０７．０３．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３１２９ 西山　義之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２２７０２

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1－17は表面を処理した粘土膜に関するものであり、請求の範囲18－20は粘土膜に関するものであり、請求の範囲21－31は粘土層と布との多層膜に関するものであり、また、請求の範囲32－40は粘着粘土膜に関するものである。

これらは、一の発明であるとも、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとも認められない。

（「粘土膜」自体は公知であり（例えば「蛯名武雄他，粒子が高配向した珪酸塩自立薄膜とガスバリア一性能，日本化学会第84春季年会－講演予稿集Ⅰ，2004.03.11，p.394」参照）、請求の範囲1－40は同一の技術的な特徴を有していない。）

1．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1－17

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。