

(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2012-176398

(P2012-176398A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.

B01J 39/04 (2006.01)

F I

B01J 39/04

テーマコード (参考)

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-13842 (P2012-13842)  
 (22) 出願日 平成24年1月26日 (2012.1.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-17661 (P2011-17661)  
 (32) 優先日 平成23年1月31日 (2011.1.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (74) 代理人 100151909  
 弁理士 坂元 徹  
 (72) 発明者 大崎 伸浩  
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株  
 式会社内

(54) 【発明の名称】 分散液の製造方法および無機層状化合物のイオン交換方法

(57) 【要約】

【課題】無機層状化合物中のナトリウムイオンを低減する分散液の製造方法および無機層状化合物のイオン交換方法を提供する。

【解決手段】オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含む予備分散液を、ナトリウム以外の陽イオンAを有するイオン交換樹脂と接触させる分散液の製造方法。好ましくは、イオン交換樹脂が有する前記陽イオンAが、水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる1種以上の陽イオンである分散液の製造方法。

。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含む予備分散液を、ナトリウム以外の陽イオン A を有するイオン交換樹脂と接触させる分散液の製造方法。

## 【請求項 2】

イオン交換樹脂が有する陽イオン A が、水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる 1 種以上の陽イオンである請求項 1 に記載の分散液の製造方法。

## 【請求項 3】

オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物が、オキソ酸とオキソ酸のナトリウム塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 1 または 2 に記載の分散液の製造方法。

## 【請求項 4】

予備分散液に含まれるオキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物との合計重量を 100 重量% とするとき、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物の割合が 0.01 ~ 10 重量% である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の分散液の製造方法。

## 【請求項 5】

無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、ナトリウム以外の陽イオン A に交換する無機層状化合物のイオン交換方法であって、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含む予備分散液を、上記陽イオン A を有するイオン交換樹脂と接触させ、上記無機層状化合物に含まれるナトリウムイオンの少なくとも一部を上記陽イオン A に交換する無機層状化合物のイオン交換方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は分散液の製造方法および無機層状化合物のイオン交換方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ディスプレイや太陽電池の基板などには、ガスバリア性を有する材料が用いられる。ガスバリア性を有する材料として、無機層状化合物を含む材料が用いられることがある。無機層状化合物は、一般に層間にナトリウムイオンを有するものであり、このような層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物を含む材料をディスプレイや太陽電池の基板などに用いると、素子特性が劣化したり、配線が破壊されたりすることがある。

## 【0003】

無機層状化合物に含まれるナトリウムイオンを低減する方法として、例えば特許文献 1 には、ナトリウムイオンを有する無機層状化合物、高分子および溶媒からなる分散液を、水素イオンを有するイオン交換樹脂と接触させた後、該イオン交換樹脂の残渣を取り除く方法が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 210376 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、この方法では、無機層状化合物に含まれるナトリウムイオンが、十分に低減さ

10

20

30

40

50

れていないことがあった。

【0006】

本発明の課題は、無機層状化合物中のナトリウムイオンを低減する分散液の製造方法および無機層状化合物のイオン交換方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち本発明は、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含む予備分散液を、ナトリウム以外の陽イオンAを有するイオン交換樹脂と接触させる分散液の製造方法である。

また本発明は、他の面において、無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、ナトリウム以外の陽イオンAに交換する無機層状化合物のイオン交換方法であって、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含む予備分散液を、上記陽イオンAを有するイオン交換樹脂と接触させ、上記無機層状化合物に含まれるナトリウムイオンの少なくとも一部を上記陽イオンAに交換する無機層状化合物のイオン交換方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法によれば、無機層状化合物に含まれるナトリウムイオンが低減された分散液を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を形成している物をいう。層状構造とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファン・デル・ワールス等の弱い結合力によってほぼ平行に積み重なった構造をいう。

無機層状化合物は一般に層間にナトリウムイオンを有するものである。

本発明の層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物としては、粘土鉱物が挙げられ、イオン交換のしやすさから、液体媒体への膨潤性、劈開性を有する粘土鉱物が好ましく用いられる。

本発明の予備分散液には、カリウムイオン、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオン等の陽イオンを層間に有する無機層状化合物が含まれていてもよい。

【0010】

粘土鉱物は、一般に(i)シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属とした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、(ii)シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属とした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。(i)の2層構造タイプの粘土鉱物としては、カオリナイト-蛇紋石族の粘土鉱物が挙げられる。(ii)の3層構造タイプの粘土鉱物としては、タルク-パイロフィライト族、スメクタイト族、パーミキュライト族、マイカ族、脆雲母族および緑泥石族等の粘土鉱物が挙げられる。

【0011】

カオリナイト-蛇紋石族の具体例としては、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト、パーチェリン、クロンステダイト、ネポーアイト、ケリアイト、フレイボナイト、ブリンドリアイト等が挙げられる。

タルク-パイロフィライト族の具体例としては、タルク、ウィレムサイト、ケロライト、ピメライト、パイロフィライト、フェリパイロフィライト等が挙げられる。

スメクタイト族の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、ボルコンスコアイト、スインホルダイト等が挙げられる。

10

20

30

40

50

パーミキュライト族の具体例としては、3八面体型パーミキュライト、2八面体型パーミキュライト等が挙げられる。

マイカ族の具体例としては、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、金雲母、黒雲母、鉄雲母、イーストナイト、シデロフィライトテトラフェリ鉄雲母、鱗雲母、ポリリシオナイト、セラドン石、鉄セラドン石、鉄アルミノセラドン石、アルミノセラドン石、砥部雲母、パラゴナイト、レピドライト等が挙げられる。

脆雲母族の具体例としては、ザンソフィライト、クリントナイト、ピテ雲母、アナンダ石、真珠雲母、マーガイラト等が挙げられる。

緑泥石族の具体例としては、クリノクロア、シャモサイト、ペナンタイト、ニマイト、ベイリクロア、ドンバサイト、クッケアイト、スドーアイト等が挙げられる。

また、これら粘土鉱物を有機物でイオン交換等の処理し、分散性等を改良したもの（朝倉書店、「粘土の事典」参照；以下、有機修飾粘土鉱物と称する場合もある）も無機層状化合物として用いることができる。粘土鉱物を処理する上記有機物としては、公知のジメチルジステアリルアンモニウム塩やトリメチルステアリルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩やフォスフォニウム塩、イミダゾリウム塩等を用いることができる。

#### 【0012】

上記粘土鉱物の中でも、(ii)の3層構造タイプの粘土鉱物であるスメクタイト族、パーミキュライト族およびマイカ族の粘土鉱物が好ましく、スメクタイト族がより好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトが好ましく、とりわけ液体媒体への膨潤性、劈開性の点からモンモリロナイトが好ましく用いられる。

予備分散液に含まれる層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物は、2種類以上であってよい。

#### 【0013】

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物のアスペクト比は、20～10000のものが好ましく用いられる。無機層状化合物のアスペクト比が20以上であると、後述の本発明の製造方法にて得られる層間にナトリウム以外の陽イオンAを有する無機層状化合物を含む分散液、特に前記陽イオンAが水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる1種以上の陽イオンである無機層状化合物を含む分散液を樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成して用いる場合、製膜性に優れ、好ましい。なお、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物のアスペクト比とは、予備分散液中での値である。本発明の製造方法により得られる分散液に含まれる層間にナトリウム以外の陽イオンAを有する無機層状化合物のアスペクト比は、予備分散液に含まれる層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物のアスペクト比とほぼ同じ値となる。

#### 【0014】

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物は、平均粒径が10μm以下であることが好ましい。平均粒径が10μm以下であると、後述の本発明の製造方法にて得られる層間にナトリウム以外の陽イオンAを有する無機層状化合物を含む分散液、特に前記陽イオンAが水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる1種以上の陽イオンである無機層状化合物を含む分散液を樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成し、該塗布膜から液体媒体を除去してなる膜を作製して用いる場合、該膜は透明性、製膜性に優れるため好ましく、特に透明性が求められる用途では1μm以下であることがより好ましい。本発明の製造方法により得られる分散液に含まれる層間にナトリウム以外の陽イオンAを有する無機層状化合物の平均粒径は、予備分散液に含まれる層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の平均粒径とほぼ同じ値となる。

#### 【0015】

本発明において、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物のアスペクト比(Z)は、式： $Z = L / a$ で定義される。式中、Lは層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の平均粒径であり、aは、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の単位厚さ、即ち、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の単位結晶層の厚みを示

10

20

30

40

50

し、粉末 X 線回折法（「機器分析の手引き（a）」（1985年、化学同人社発行、塩川二郎監修）69頁参照）により求められる。

【0016】

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の平均粒径とは、液体媒体中の回折/散乱法により求めた粒径（体積基準のメジアン径）である。すなわち、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の分散液に光を通過させたときに得られる回折/散乱パターンから、ミー散乱理論等により、上記回折/散乱パターンに最も矛盾のない粒度分布を計算することにより求めることができる。具体的には、例えば粒度分布の測定範囲を適当な区間に分け、それぞれの区間について、代表粒子径を決定し、本来連続的な量である粒度分布を離散的な量に変換させて計算する方法が挙げられる。

10

【0017】

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物としては、具体的には、下記の膨潤性試験による膨潤値が5以上のものが好ましく、膨潤値が20以上のものがより好ましい。また、下記の劈開性試験による劈開値が5以上のものが好ましく、劈開値が20以上のものがより好ましい。

【0018】

〔膨潤性試験〕

100mlメスシリンダーに液体媒体100mlを入れ、これに層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物2gを徐々に加える。23にて24時間静置後、上記メスシリンダー内における層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛から無機層状化合物分散層の体積（ml）を読む。この数値（膨潤値）が大きい程、膨潤性が高いことを示す。

20

【0019】

〔劈開性試験〕

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物30gを液体媒体1,500ml中に徐々に加え、分散機（浅田鉄工株式会社製、デスパMH-L、羽根径52mm、回転数3,100rpm、容器容量3L、底面-羽根間の距離28mm）にて、周速8.5m/分、23で90分間分散させた後、この分散液100mlをメスシリンダーに採取する。60分静置後、上記メスシリンダー内における層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物分散層と上澄みとの界面の目盛から無機層状化合物分散層の体積（ml）を読む。この数値（劈開値）が大きい程、劈開性が高いことを示す。

30

【0020】

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物を膨潤し劈開させる液体媒体としては、無機層状化合物が親水性の膨潤性粘土鉱物の場合には、水、アルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられるが、とりわけ、取り扱いが容易であることから、水、アルコール、水-アルコール混合物が好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。

【0021】

また、無機層状化合物が有機修飾粘土鉱物の場合には、芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、メタクリル酸メチル、フタル酸ジオクチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、シリコンオイルなどを液体媒体として用いることができる。

40

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

エーテルとしては、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン等が挙げられる。

。

ハロゲン化炭化水素としては、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロ

50

メタン、1,2-ジクロロエタン、パークロロエチレン等が挙げられる。

【0022】

本発明のオキソ酸としては、ある原子にヒドロキシル基とオキソ基が結合しており、かつ該ヒドロキシル基が酸性プロトンを与える化合物である。また本発明のオキソ酸としては、無機オキソ酸と有機オキソ酸に分類できる。

【0023】

本発明の無機オキソ酸としては、無機酸であり、中心原子は非金属であっても金属であっても構わない。中心原子が非金属の無機オキソ酸としては、具体的には、ホウ酸、リン酸、硫酸、硝酸、ケイ酸、炭酸などが挙げられる。中心原子が金属の無機オキソ酸としては、具体的には、タングステン酸、モリブデン酸、クロム酸、バナジン酸、過レニウム酸および過マンガン酸などが挙げられる。中でも、取り扱いの容易さから、ホウ酸、リン酸、硫酸、タングステン酸、モリブデン酸、クロム酸およびバナジン酸であることが好ましく、リン酸であることがより好ましい。

10

【0024】

本発明の有機オキソ酸としては、有機酸であり、通常、カルボン酸である。該カルボン酸としては、例えばモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸などが挙げられる。

モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等が挙げられる。

ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等が挙げられる。

トリカルボン酸としては、クエン酸等が挙げられる。

また鎖式カルボン酸であっても芳香族カルボン酸であってもよく、また酸無水物であってもよい。

20

中でも、取り扱いの容易さから、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、クエン酸であることが好ましく、酢酸であることがより好ましい。

【0025】

本発明で使用するオキソ酸はポリ酸であってもよく、そのポリ酸はイソポリ酸であってもヘテロポリ酸であってもよい。

【0026】

本発明のオキソ酸の金属塩において、金属塩を形成するための陽イオンとしては、例えば、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、1,2,3または4級アルキルアンモニウムイオン、ホスホニウムイオンおよびスルホニウムイオンなどが挙げられる。中でも、イオン交換のしやすさから、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであることが好ましく、ナトリウムイオン、リチウムイオンまたはアンモニウムイオンであることがより好ましく、ナトリウムイオンであることがさらに好ましい。

30

【0027】

該オキソ酸は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。同様にオキソ酸の金属塩についても、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。またオキソ酸とオキソ酸の金属塩とを組み合わせ使用してもよい。

【0028】

本発明の液体媒体としては、前述の無機層状化合物を膨潤かつ劈開させる液体媒体を用いることが好ましい。中でも、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物の溶解性の点から、水、アルコール、水-アルコール混合物が好ましい。

40

【0029】

本発明の予備分散液は、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含むものである。

予備分散液に含まれるオキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物との合計重量を100重量%とするときに、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物の割合が0.01~10重量%であることが好ましく、0.01~5重量%であることがより好ましく、0.01~2重量%であることがより好ましい。オキソ酸とオキソ酸の金属

50

塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物の割合を上記範囲とすることで、ナトリウムイオンを効率よく低減させることができ、また後述の本発明の製造方法にて得られる層間にナトリウム以外の陽イオン A を有する無機層状化合物を含む分散液、特に前記陽イオン A が水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる 1 種以上の陽イオンである無機層状化合物を含む分散液を樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成し、該塗布膜から液体媒体を除去してなる膜を作製して用いる場合、該膜はガスバリア性に優れるため好ましい。

該予備分散液の重量を 100 重量%とするときに、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物との合計重量の割合は、0.1 ~ 20 重量%であることが好ましく、1 ~ 15 重量%であることがより好ましく、3 ~ 10 重量%であることがさらに好ましい。層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物との合計重量の割合を上記範囲とすることで、後述の本発明の製造方法にて得られる層間にナトリウム以外の陽イオン A を有する無機層状化合物を含む分散液、特に前記陽イオン A が水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる 1 種以上の陽イオンである無機層状化合物を含む分散液を樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成し、該塗布膜から液体媒体を除去してなる膜を作製して用いる場合、該膜は透明性、製膜性に優れるため好ましい。

該予備分散液の重量を 100 重量%とするときに、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の割合は、0.1 ~ 20 重量%であることが好ましく、1 ~ 15 重量%であることがより好ましく、3 ~ 10 重量%であることがさらに好ましい。

#### 【0030】

該予備分散液の製造方法としては、例えば、以下のような順に混合する方法が挙げられる。

(i) 液体媒体と層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物とを予め混合した後、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物を加えて混合する方法。

(ii) オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物とを予め混合した後、液体媒体を加えて混合する方法。

(iii) オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、液体媒体とを予め混合した後、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物を加えて混合する方法。

(iv) 液体媒体と層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物とを混合した混合液 (iv-1) と、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と液体媒体とを混合した混合液 (iv-2) とを混合する方法。

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の液体媒体への膨潤性、劈開性の点から、好ましくは、上記 (iii) の方法である。

#### 【0031】

層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物を含む上記予備分散液や層間にナトリウム以外の陽イオン A を有する無機層状化合物を含む分散液などの無機層状化合物を含む液を調製する場合には、無機層状化合物の分散性の観点から、高压分散装置を用いて高压分散処理することが好ましい。高压分散装置としては、例えば Microfluidics Corporation 社製超高压ホモジナイザー (商品名: マイクロフルイダイザー)、ナノマイザー社製ナノマイザー、マントンゴーリン型高压分散装置、イズミフードマシナリ製ホモゲナイザーが挙げられる。高压分散処理とは、無機層状化合物を含む液を複数本の細管中に高速通過させた後に合流させて、無機層状化合物を含む液同士あるいは無機層状化合物を含む液と細管内壁とを衝突させることにより、無機層状化合物を含む液に高剪断および/または高压を付加する処理方法である。高压分散処理では、無機層状化合物を含む液を管径 1  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$  程度の細管中に通過させ、このとき 100  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  以上の最大圧力

10

20

30

40

50

が印加されるように処理することが好ましい。最大圧力は $500\text{ kgf/cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $1000\text{ kgf/cm}^2$ 以上であることが特に好ましい。また無機層状化合物を含む液が細管内を通過する際、該無機層状化合物を含む液の最高到達速度は $100\text{ m/秒}$ 以上であることが好ましく、圧力損失による伝熱速度は $100\text{ kcal/時間}$ 以上であることが好ましい。

#### 【0032】

本発明の層間にナトリウム以外の陽イオンAを有する無機層状化合物を含む分散液は、上記予備分散液をナトリウム以外の陽イオンAを有するイオン交換樹脂と接触させ、無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、イオン交換樹脂が有する上記陽イオンAに交換することにより得られる。

イオン交換樹脂とは通常、微細な三次元網目構造の高分子基体にイオン交換基を結合させたものであり、高分子基体に固定された固定イオンと、該固定イオンと反対符号の電荷を有し、液体媒体中に溶出可能なイオンとから成っている。イオン交換樹脂は、イオン交換基の種類により、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とに分類されるが、本発明で用いるイオン交換樹脂は、ナトリウム以外の陽イオンAを有するイオン交換樹脂である。陽イオンAとしては、水素イオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン等の一価の陽イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等の二価の陽イオンが挙げられる。イオン交換樹脂が有する陽イオンAは、水素イオン、リチウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる1種以上の陽イオンであることが好ましい。このように層間に水素イオンを有する無機層状化合物と層間にリチウムイオンを有する無機層状化合物と層間にアンモニウムイオンを有する無機層状化合物とから選ばれる1種以上の無機層状化合物を含む分散液を樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成し、該塗布膜から液体媒体を除去してなる膜を作製して用いる場合、該膜はガスバリア性に優れる。

上記予備分散液を、水素イオンを有するイオン交換樹脂と接触させ、無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、イオン交換樹脂が有する水素イオンに交換することにより、層間に水素イオンを有する無機層状化合物を含む分散液を製造することができる。

上記予備分散液を、リチウムイオンを有するイオン交換樹脂と接触させ、無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、イオン交換樹脂が有するリチウムイオンに交換することにより、層間にリチウムイオンを有する無機層状化合物を含む分散液を製造することができる。

上記予備分散液を、アンモニウムイオンを有するイオン交換樹脂と接触させ、無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、イオン交換樹脂が有するアンモニウムイオンに交換することにより、層間にアンモニウムイオンを有する無機層状化合物を含む分散液を製造することができる。

#### 【0033】

イオン交換樹脂が陽イオンAとして、2種類の陽イオンA-1およびA-2を有する場合、得られる分散液には、層間に陽イオンA-1を有する無機層状化合物と層間に陽イオンA-2を有する無機層状化合物の両方が含まれる。またイオン交換樹脂が陽イオンAとして、3種類の陽イオンA-1、A-2およびA-3を有する場合、得られる分散液には、層間に陽イオンA-1を有する無機層状化合物と層間に陽イオンA-2を有する無機層状化合物と層間に陽イオンA-3を有する無機層状化合物の全てが含まれる。

また、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基体とし、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、アミノ基、4級アンモニウム基などのイオン交換基が固定されたものが好ましく用いられる。イオン交換樹脂の形態としては、ビーズが好ましい。イオン交換樹脂としては、具体的には文献：「12695の化学商品」化学工業日報社発行1995年909～914頁を参照することができる。イオン交換容量については特に限定されるものではないが、通常 $1.2\text{ eq/l-R}$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ eq/l-R}$ 以上である。

## 【0034】

該予備分散液と該イオン交換樹脂とを接触させる方法としては、例えば、該予備分散液とイオン交換樹脂とを混合および攪拌し、該イオン交換樹脂の残渣をろ過あるいは遠心分離するなどして除去する方法、あるいは該イオン交換樹脂を充填したカラム中に、該予備分散液を通液する方法などが挙げられる。

## 【0035】

本発明の予備分散液は、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物、および液体媒体以外の成分として樹脂を含有してもかまわない。

また、本発明の製造方法により得られる層間に上記陽イオンAを有する無機層状化合物を含む分散液は、下記樹脂を含有してもよい。

樹脂を含有することにより、本発明で得られる層間に水素イオンを有する無機層状化合物と層間にリチウムイオンを有する無機層状化合物と層間にアンモニウムイオンを有する無機層状化合物とから選ばれる1種以上の無機層状化合物と樹脂とを含む分散液を、樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成し、該塗布膜から液体媒体を除去してなる膜を作製して用いる場合、該膜は柔軟性を有する。

## 【0036】

該樹脂としては、例えばポリビニルアルコール(PVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類、ポリメタアクリル酸およびそのエステル類、アミド樹脂、イミド樹脂、エステル樹脂、一分子中に2種類以上の官能基を有する樹脂、ウレタン樹脂が挙げられるが、水、アルコールまたは水-アルコール混合物に溶解または分散する樹脂が好ましい。

## 【0037】

ポリビニルアルコールとは、ビニルアルコールに基づく単量体単位を主成分として有するポリマーである。このようなポリビニルアルコールとしては、例えば、ビニルエステル化合物の重合体のエステル部分を加水分解して得られるポリマーやビニルエーテル化合物の重合体のエーテル部分を加水分解して得られるポリマーが挙げられる。ビニルエステル化合物としては、例えば、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、ギ酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられる。またビニルエーテル化合物としては、例えば $t$ -ブチルビニルエーテル、トリメチルシリルビニルエーテル等が挙げられる(「ポリビニルアルコール」の詳細については、例えば、ポパール会編、「PVAの世界」、1992年、(株)高分子刊行会;長野ら、「ポパール」、1981年、(株)高分子刊行会を参照することができる)。上記ビニルエステル化合物の重合体およびビニルエーテル化合物の重合体の加水分解(けん化)の程度は、70モル%以上が好ましく、85モル%以上のものがより好ましく、98%モル以上のいわゆる完全けん化品がさらに好ましい。例えば、酢酸ビニル重合体の加水分解(けん化)の程度が100モル%未満の場合、加水分解されたポリマーは、酢酸ビニルに基づく単量体単位とビニルアルコールに基づく単量体単位とを有するポリマーである。

また、重合度は、100以上5000以下、200以上3000以下であることがより好ましい。

## 【0038】

また、ポリビニルアルコールとして、水酸基以外の官能基を有するいわゆるポリビニルアルコール誘導体も使用でき、水酸基以外の官能基として例えば、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、燐酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基、シリル基、シロキサン基、アルキル基、アリル基、フルオロアルキル基、アルコシキ基、カルボニル基、ハロゲン基等が例示できる。PVA中の水酸基の一部がこれら官能基の1種または2種以上と置き換わっていてもよい。

## 【0039】

10

20

30

40

50

多糖類とは、種々の単糖類の縮重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、ゼントラン、キチン、キトサン、などが挙げられる。

【0040】

イミド樹脂とは、分子内の繰り返し単位にイミド結合を有する樹脂であり、芳香族化合物が直接イミド結合で連結された芳香族ポリイミドを指し、具体的にはポリアミック酸を脱水、環化反応して得られる樹脂である。

【0041】

アミド樹脂とは、分子内の繰り返し単位にアミド結合を有する樹脂であり、脂肪族骨格を有する脂肪族ポリアミドあるいは芳香族骨格を有する芳香族ポリアミドが挙げられる。脂肪族ポリアミドとしては、例えば  $\epsilon$ -カプロラクタムの重縮合反応物、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との共縮重合物が挙げられる。また芳香族ポリアミドとしては *p*-フェニレンジアミンとテレフタル酸クロリドとの共縮重合物、*m*-フェニレンジアミンとイソフタル酸クロリドとの共縮重合物などが挙げられる。

【0042】

一分子中に2種類以上の官能基を含む樹脂としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、カルボキシレート基、およびアンモニウム基からなる群より選ばれる2種類以上の官能基を一分子中に含む樹脂であることが好ましい。また、前記2種類以上の官能基が共有結合性、あるいはイオン結合性の結合をし得る官能基であることが好ましい。具体的には、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体、ビニルアルコール-メタアクリル酸共重合体、ビニルアルコール-ビニルアミン共重合体、アクリル酸-ビニルアミン共重合体、メタアクリル酸-ビニルアミン共重合体等の共重合体、また上記ポリビニルアルコール誘導体あるいは多糖類のうち、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、カルボキシレート基、およびアンモニウム基からなる群より選ばれる官能基を有する樹脂が挙げられる。

水系の液体媒体に容易に溶解させることができ、取り扱いが容易であることや、本発明の製造方法により得られる分散液を用いて得られる膜のガスバリア性の観点から、一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂であることが好ましく、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体、ビニルアルコール-メタアクリル酸共重合体であることが好ましい。

【0043】

また、上述の樹脂を2種類以上併用してもよい。2種類以上の樹脂を併用する場合は、各樹脂が互いに異なる官能基を含む樹脂であることが好ましく、各樹脂が含む官能基が、共有結合性、あるいはイオン結合性の結合をし得る官能基であることが好ましい。水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、カルボキシレート基、アンモニウム基からなる群より選ばれる官能基を含む樹脂を併用することが好ましい。具体的には、ポリビニルアルコール、多糖類、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリアクリル酸部分中和物、ポリメタアクリル酸部分中和物、ポリビニルアミン等のうち、2種類以上の組み合わせが挙げられる。

水系の液体媒体に容易に溶解させることができ、取り扱いが容易であることや、本発明の製造方法により得られる分散液を用いて得られる膜のガスバリア性の観点から、水酸基を含む樹脂と、カルボキシル基を含む樹脂を併用することが好ましい。この場合、水酸基を含む樹脂としてポリビニルアルコール、カルボキシル基を含む樹脂としてポリアクリル酸またはポリメタアクリル酸またはポリアクリル酸部分中和物またはポリメタアクリル酸部分中和物であることが好ましい。

【0044】

前記カルボキシル基を含む樹脂は、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリアクリル酸部分中和物、ポリメタアクリル酸部分中和物から選択される1種類以上の樹脂であることが好ましい。またアクリル酸とメタアクリル酸との共重合体も使用できる。上記カルボ

10

20

30

40

50

キシル基を含む樹脂の平均分子量は、2000～1000000の範囲が好ましく、より好ましくは100000～1000000が好ましい。

【0045】

ポリアクリル酸部分中和物またはポリメタクリル酸部分中和物は、通常、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の水溶液にアルカリを添加することにより得ることができる。ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和度とすることができる。ポリアクリル酸部分中和物およびポリメタクリル酸部分中和物は、ガスバリア性や透明性の点から、以下の式により算出される中和度が0.1%～20%であることが好ましい。

$$\text{中和度} = (A / B) \times 100$$

A：ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸1g中に含まれる中和されたカルボキシル基の全モル数

B：ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸1g中に含まれる中和前のカルボキシル基の全モル数

【0046】

一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂を用いる場合、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂を併用する場合、一分子中、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂の混合物中の水酸基とカルボキシル基のモル比は、水酸基：カルボキシル基＝30：70～95：5であることが好ましく、より好ましくは70：30～95：5である。また本発明の製造方法により得られる分散液を用いて得られる膜を、特に高湿度条件下でのガスバリア性に優れるものとするためには、一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂の混合物に含まれる水酸基およびカルボキシル基の合計重量が30～60重量%であることが好ましく、より好ましくは35～55重量%である。前記水酸基およびカルボキシル基の合計重量は、一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂の重量、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂の混合物の重量を100重量%としたときの値である。

【0047】

一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂を用いる場合、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂を併用する場合、水酸基とカルボキシル基とのモル比は、公知のNMR法、IR法等により求めることができる。例えばIR法であれば、水酸基とカルボキシル基のモル比が既知のサンプルを用い、検量線を求め、算出することができる。また完全けん化品であるポリビニルアルコールと、アクリル酸単独重合体および/またはメタアクリル酸単独重合体を用いる場合は、予めその重量から水酸基およびカルボキシル基のモル数を求め、モル比を算出することができる。水酸基およびカルボキシル基の合計重量測定については、モル比と同様、公知のNMR法、IR法等にて求めることができる。例えばIR法であれば、ポリオールユニット数が既知であるポリオール重合体および、ポリカルボン酸ユニット数が既知であるポリカルボン酸重合体について検量線を求め、算出することができる。また完全けん化品であるポリビニルアルコールと、アクリル酸単独重合体および/またはメタアクリル酸単独重合体を用いる場合は、予めその重量から水酸基およびカルボキシル基の重量を求め、この合計量を用いることができる。

【0048】

一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂を用いる場合、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂を併用する場合、本発明の製造方法により得られる分散液を用いて得られる膜の耐水性の点から、アルカリ金属イオンを含むことが好ましい。アルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。用いる樹脂の重量を100%とするとき、2000～5000ppmであることが好ましく、より好ましくは2000～20000ppmである。

【0049】

前記アルカリ金属イオンは、アルカリ金属イオン供与化合物に由来する。すなわち一分

10

20

30

40

50

子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂を用いる場合、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂を併用する場合、アルカリ金属イオン供与化合物を含むことが好ましい。アルカリ金属イオン供与化合物としては、水酸化ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、上記オキソ酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。また、無機層状化合物としてモンモリロナイトを用いる場合には、該モンモリロナイトの層間にナトリウムイオンが含まれるため、モンモリロナイトがアルカリ金属イオン供与化合物として作用する。したがって、無機層状化合物として、モンモリロナイトを用いることがとりわけ好ましい。またアルカリ金属イオン供与化合物として、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0050】

一分子中に水酸基とカルボキシル基とを含む樹脂、または、水酸基を含む樹脂とカルボキシル基を含む樹脂と、無機層状化合物とを含む分散液を、樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成し、該塗布膜から液体媒体を除去してなる膜を作製して用いる場合、該膜に加熱処理および湿熱処理を施すことが好ましい。該加熱処理の条件としては、100～400 であることが好ましく、120～350 であることがより好ましく、130～350 であることがさらに好ましい。また該加熱処理は、水蒸気濃度が50 g/m<sup>3</sup>未満の雰囲気下で実施することが好ましい。加熱処理する時間は通常1秒間～24時間である。該加熱処理に用いる熱源は、熱源は熱ロール接触、熱媒接触（空気等）、赤外線加熱、マイクロ波加熱等が挙げられる。また該湿熱処理とは100 以上の温度で水蒸気濃度が290 g/m<sup>3</sup>超の雰囲気下または80 以上の水中で保持する処理である。湿熱処理する時間は、通常1秒間～1時間である。100 以上の温度で水蒸気濃度が290 g/m<sup>3</sup>超の雰囲気下での処理の場合、温度は120～200 の範囲内が好ましく、水蒸気濃度は500～2000 g/m<sup>3</sup>の範囲内が好ましい。また80 以上の水中で保持する処理の場合、水の温度は100 以上であることが好ましく、120～200 の範囲内がより好ましい。

#### 【0051】

予備分散液が上記樹脂を含む場合、本発明の製造方法により得られる分散液を用いて得られる膜のガスバリア性の点から、予備分散液に含まれる層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と上記樹脂との合計体積を100体積%とするときに、樹脂の割合は、1～20体積%であることが好ましく、1～10体積%であることがより好ましく、1～5体積%であることがさらに好ましい。また該膜の柔軟性の点からは、予備分散液に含まれる層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と上記樹脂との合計体積を100体積%とするときに、樹脂の割合は、50～90体積%であることが好ましく、60～80体積%であることがより好ましく、70～80体積%であることがさらに好ましい。

#### 【0052】

本発明の製造方法により得られる層間に上記陽イオンAを有する無機層状化合物を含む分散液を、樹脂等からなる基材層上に塗布し、塗布膜を形成して用いる場合、該分散液には必要に応じて界面活性剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤等の各種添加剤を含有してもよい。また塗布膜を形成する方法については、例えばダイレクトグラビア法、リバースグラビア法等のグラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、ドクターナイフ法、ダイコート法、バーコーティング法、ディッピング法、スプレーコート法、スピンコート法が挙げられる。

#### 【0053】

本発明の製造方法により得られる層間に水素イオンを有する無機層状化合物と層間にリチウムイオンを有する無機層状化合物と層間にアンモニウムイオンを有する無機層状化合物とから選ばれる1種以上の無機層状化合物を含む分散液は、ナトリウムイオンが低減されているため、液晶ディスプレイ用基板、有機EL用基板などフレキシブルディスプレイ用基板あるいは封止材といった光学部品部材、シリコン型太陽電池あるいは色素増感型などの基板用途、プリント配線基板のような電子部品部材用途、真空断熱材パネル用途、また該電子部品部材等の包装材料用途として用いることが可能である。

10

20

30

40

50

例えば本発明で得られる分散液を樹脂からなる基材層に塗布して得られる積層体は、ガスバリア性に優れることから、ディスプレイ用基板として用いた場合、重くて割れやすく大面積化が困難なガラス基板に比べ、軽量化、大型化という要求にこたえることができ、形状の自由度が高く、曲面表示が可能である。さらにはロールツーロール方式が可能であることからガラスよりも生産性が良くコストダウンの点でも有利である。また従来のプラスチック等を用いた基板と比較して、水蒸気や空気のガスバリア性が高く、例えば液晶セル内の液晶を劣化させ、表示欠陥となって表示品位を劣化させてしまうといった問題を解決できる。またシリコン型あるいは色素増感型太陽電池の基板用途として該積層体を用いた場合、バックシートあるいは前面板として用いれば、水蒸気や酸素等のガスが電極や半導体、色素、電解質に作用することで起こる光電変換特性の劣化を抑制することができる。また耐熱性にも優れることから、薄膜でシリコン層等を形成する場合にも好適に用いることができる。また電子部品部材として用いる場合、耐熱性に優れ、またエッチングの際の耐アルカリ性、耐酸性に優れることからプリント配線基板用途として用いることが可能である。該積層体を真空断熱材パネル用途として外装に用いた場合、ガスバリア性に優れるため、長期間にわたって内部の真空度を保持できるとともに、アルミ箔等と比較して熱橋が起こりにくいいため、断熱性に優れる。

また該積層体を包装材料として用いることにより、該包装材料で包装された内容物の酸素および水蒸気劣化を防ぐことができる。該多層構造体を包装材料として用いる場合、その形状としては、フィルム、袋、ボトル、ボトルキャップ、箱型、カップ、皿、トレイ、タンク、チューブ等が挙げられる。本発明の製造方法で得られる多層構造体により包装される内容物としては、ケーキ、カステラ等の洋菓子、大福、もち等の和菓子、ポテトチップス等のスナック菓子等の菓子類、竹輪や蒲鉾等の水産加工品、味噌、漬物、蒟蒻、ミートボール、ハンバーグ、ハム、ソーセージ等の食品、コーヒー、茶、ジュース等の飲料品、牛乳、ヨーグルト等の乳製品、米飯、カレー等が例示される。また食料品以外に、洗剤、入浴剤、化粧品といったトイレタリー製品、ガソリン、水素ガス等の燃料、粉末剤、錠剤、点眼薬、輸液バック等の医薬品および医療機器、ハードディスク、シリコンウエハ等の電子部品および電子機器等の包装材料としても用いることができる。

ガスバリア性に優れるという観点から、層間に水素イオンを有する無機層状化合物と層間にリチウムイオンを有する無機層状化合物と層間にアンモニウムイオンを有する無機層状化合物とからなる群より選ばれる1種以上の無機層状化合物を含む分散液を用いることが好ましい。

#### 【0054】

また、本発明の無機層状化合物のイオン交換方法は、無機層状化合物の層間に含まれるナトリウムイオンを、ナトリウム以外の陽イオンAに交換する無機層状化合物のイオン交換方法であって、オキソ酸とオキソ酸の金属塩からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物と、液体媒体とを含む予備分散液を、上記陽イオンAを有するイオン交換樹脂と接触させ、上記無機層状化合物に含まれるナトリウムイオンの少なくとも一部を上記陽イオンAに交換する無機層状化合物のイオン交換方法である。

#### 【0055】

本発明の無機層状化合物のイオン交換方法における材料は、上述の層間に上記陽イオンAを有する無機層状化合物を含む分散液の製造方法と同様の材料を適用することができる。上記分散液の製造方法と同様に、陽イオンAはリチウムイオンや水素イオンやアンモニウムイオンが挙げられる。またオキソ酸の金属塩は、ナトリウムイオンを有することが好ましい。

#### 【0056】

本発明のイオン交換方法を用いることで、予備分散液に含まれる層間にナトリウムイオンを有する無機層状化合物の濃度が高い場合でも、イオン交換効率は良好である。

#### 【実施例】

#### 【0057】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各種物性の測定方法を以下に記す。

【0058】

[分散液の陽イオン濃度測定]

後述の分散液(1)~(8)について、キャピラリー電気泳動装置(キャピラリー電気泳動システム、Agilent Technologies社製)を用いて、ナトリウムイオン濃度、リチウムイオン濃度およびアンモニウムイオン濃度を測定した。試料の調製方法は以下のとおりである。試料1mLをキャピラリー電気泳動用泳動液(20mM イミダゾール/5mM 乳酸/0.5mM 18-クラウン-6-エーテル(pH4.5))1mLで希釈した後、限外ろ過フィルター(Ultrafree-MC30000 NML Filter Unit、MILLIPORE社製)を使用して希釈試料をろ過した。該溶液をキャピラリー電気泳動装置に供試し、分散液(1)~(8)中のナトリウムイオン濃度、リチウムイオン濃度およびアンモニウムイオン濃度を測定した。また分散液(1)、(2)、(3)、(4)、(8)中の水素イオン濃度については、分散液(8)中のナトリウムイオン濃度から、各分散液中のナトリウムイオン濃度、リチウムイオン濃度およびアンモニウムイオン濃度の合計量を差し引いた値とした。

10

【0059】

[実施例1]

攪拌機にて、室温下、イオン交換水1000gを高速攪拌(3,000rpm、周速度=8.2m/分)のもと、該攪拌系にピロリン酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製)0.75gを徐々に加え、さらに高純度モンモリロナイト(商品名:クニピアG;クニミネ工業(株)製)60gを徐々に加え、添加終了後、室温下にて60分間攪拌を続け、予備分散液(1)を得た。

20

該予備分散液(1)にH<sup>+</sup>型イオン交換樹脂(デュオライトC255LFH;ローム&ハース社製)を60g添加し、その後30分間攪拌し、混合液(1)を得た。その後、フィルター(フルイ目の開きが297μm)を用いて、該混合液(1)をろ過してイオン交換樹脂の残渣を除去し、分散液(1)を得た。該分散液(1)中のナトリウムイオン濃度は3μmol/g、リチウムイオン濃度は測定下限値以下、アンモニウムイオン濃度は測定下限値以下、水素イオン濃度は35μmol/gであった。

30

【0060】

[実施例2]

実施例1の予備分散液(1)において、ピロリン酸ナトリウムのかわりにピロリン酸(和光純薬工業(株)製)を添加したこと以外は同様にして、予備分散液(2)を得た。該予備分散液(2)にH<sup>+</sup>型イオン交換樹脂を60g添加し、その後30分間攪拌し、混合液(2)を得た。その後、フィルター(フルイ目の開きが297μm)を用いて、該混合液(2)をろ過してイオン交換樹脂の残渣を除去し、分散液(2)を得た。該分散液(2)中のナトリウムイオン濃度は4μmol/g、リチウムイオン濃度は測定下限値以下、アンモニウムイオン濃度は測定下限値以下、水素イオン濃度は34μmol/gであった。

40

【0061】

[実施例3]

実施例1の予備分散液(1)において、ピロリン酸ナトリウムのかわりに硫酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製)を添加したこと以外は同様にして、予備分散液(3)を得た。該予備分散液(3)にH<sup>+</sup>型イオン交換樹脂を60g添加し、その後30分間攪拌し、混合液(3)を得た。その後、フィルター(フルイ目の開きが297μm)を用いて、該混合液(3)をろ過してイオン交換樹脂の残渣を除去し、分散液(3)を得た。該分散液(3)中のナトリウムイオン濃度は8μmol/g、リチウムイオン濃度は測定下限値以下、アンモニウムイオン濃度は測定下限値以下、水素イオン濃度は30μmol/gであった。

50

【0062】

## [ 実施例 4 ]

実施例 1 の予備分散液 ( 1 ) において、ピロリン酸ナトリウムのかわりに酢酸ナトリウム ( 和光純薬工業 ( 株 ) 製 ) を添加したこと以外は同様にして、予備分散液 ( 4 ) を得た。該予備分散液 ( 4 ) に  $H^+$  型イオン交換樹脂を 60 g 添加し、その後 30 分間攪拌し、混合液 ( 4 ) を得た。その後、フィルター ( フルイ目の開きが  $297 \mu m$  ) を用いて、該混合液 ( 4 ) をろ過してイオン交換樹脂の残渣を除去し、分散液 ( 4 ) を得た。該分散液 ( 4 ) 中のナトリウムイオン濃度は  $2 \mu mol / g$ 、測定下限値以下、アンモニウムイオン濃度は測定下限値以下、水素イオン濃度は  $36 \mu mol / g$  であった。

## 【 0063 】

## [ 実施例 5 ]

イオン交換樹脂 ( デュオライト C - 20LF ; ローム & ハース社製 ) 50 cc と 10 % 塩化リチウム水溶液 500 g とを混合し、次いで 30 分間高速攪拌 (  $3,000 rpm$ 、周速度 =  $8.2 m / 分$  ) し、その後、該イオン交換樹脂を回収し、 $Li^+$  型イオン交換樹脂を作製した。

$H^+$  型イオン交換樹脂のかわりに、該  $Li^+$  型イオン交換樹脂を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、分散液 ( 5 ) を得た。該分散液 ( 5 ) 中のナトリウムイオン濃度は  $3 \mu mol / g$ 、リチウムイオン濃度は  $34 \mu mol / g$ 、アンモニウムイオン濃度は測定下限値以下であった。

## 【 0064 】

## [ 実施例 6 ]

イオン交換樹脂 ( デュオライト C - 20LF ; ローム & ハース社製 ) 50 cc と 10 % 塩化アンモニウム水溶液 500 g とを混合し、次いで 30 分間高速攪拌 (  $3,000 rpm$ 、周速度 =  $8.2 m / 分$  ) し、その後、該イオン交換樹脂を回収し、 $NH_4^+$  型イオン交換樹脂を作製した。

$H^+$  型イオン交換樹脂のかわりに、該  $NH_4^+$  型イオン交換樹脂を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、分散液 ( 6 ) を得た。該分散液 ( 6 ) 中のナトリウムイオン濃度は  $6 \mu mol / g$ 、リチウムイオン濃度は測定下限値以下、アンモニウムイオン濃度は  $30 \mu mol / g$  であった。

## 【 0065 】

## [ 比較例 1 ]

実施例 1 の予備分散液 ( 1 ) において、ピロリン酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は同様にして、予備分散液 ( 7 ) を得た。該予備分散液 ( 7 ) に  $H^+$  型イオン交換樹脂を 60 g 添加し、その後 30 分間攪拌し、混合液 ( 7 ) を得た。その後、フィルター ( フルイ目の開きが  $297 \mu m$  ) を用いて、該混合液 ( 7 ) をろ過してイオン交換樹脂の残渣を除去し、分散液 ( 7 ) を得た。該分散液 ( 7 ) 中のナトリウムイオン濃度は  $10 \mu mol / g$ 、リチウムイオン濃度は測定下限値以下、アンモニウムイオン濃度は測定下限値以下、水素イオン濃度は  $28 \mu mol / g$  であった。

## 【 0066 】

## [ 比較例 2 ]

実施例 1 の予備分散液 ( 1 ) を分散液 ( 8 ) とした。該分散液 ( 8 ) 中のナトリウムイオン濃度は  $38 \mu mol / g$ 、リチウムイオン濃度は測定下限であった。

10

20

30

40