

(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
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024782 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/44 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064235
- (22) 国際出願日: 2010年8月24日(24.08.2010)
- (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 2009-195070 2009年8月26日(26.08.2009) JP
特願 2009-195167 2009年8月26日(26.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社巴川製紙所(Tomoe-gawa Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1048335 東京都中央区京橋一丁目7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): 津田 統(TSUDA Hajime) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 茂木 克己(MOTEGI Katsumi) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 竹地 佑介(TAKECHI Yusuke) [JP/JP]; 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 川▲崎▼ 加瑞範(KAWASAKI Kazunori) [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). 蛸名 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 Fujio) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: CLAY DISPERSION LIQUID, METHOD FOR PRODUCING THE CLAY DISPERSION LIQUID, CLAY FILM, METHOD FOR PRODUCING THE CLAY FILM, AND TRANSPARENT MATERIAL

(54) 発明の名称: 粘土分散液、及びその製造方法、粘土膜、及びその製造方法、並びに透明材

(57) Abstract: Disclosed are: a clay dispersion liquid which is capable of providing a clay film that has heat resistance and water resistance at the same time; a method for producing the clay dispersion liquid; a clay film formed from the clay dispersion liquid; and a transparent material. The clay dispersion liquid contains a liquid that is mainly composed of water, and tetraphenylphosphonium-modified clay. The clay film or the transparent material is obtained by applying the clay dispersion liquid to a supporting body, thereby forming a film thereon.

(57) 要約: 本発明は、耐熱性と耐水性を両立させた粘土膜を得ることが可能である粘土分散液、及びその製法、その粘土分散液により調製した粘土膜、及び透明材を提供することを目的とする。本発明の粘土分散液は、水を主成分とする液体、及びテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を含む。本発明の粘土膜及び透明材は、この粘土分散液を支持体表面に塗布し、膜を形成させることにより得られる。



WO 2011/024782 A1

明 細 書

発明の名称：

粘土分散液、及びその製造方法、粘土膜、及びその製造方法、並びに透明材

技術分野

[0001] 本発明は、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土分散液、及びその製造方法、並びに粘土膜、及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、耐熱性、耐水性に優れた粘土膜および当該膜を得る為の粘土分散液を提供するものである。また、自立膜として利用可能な機械的強度を有し、フレキシブルであり、耐水性を有し、無機層状化合物粒子の積層を高度に配向させた透明材を提供するものである。

背景技術

[0002] スメクタイトに代表される粘土は、水中に分散後、静置乾燥させることで、りん片状粒子が層状に配列した粘土膜を形成する。フレキシビリティを有したこの粘土膜は、無機物で形成される為、高い耐熱特性を有する。また層状の配列の為、迷路効果を発揮し、高いガスバリア性を持ち、更に基材から剥離してもそれ自身のみで膜として存在できる自立膜として形成されることも可能である。

そこで近年、粘土膜は、その耐熱特性やガスバリア性をいかし、ディスプレイや太陽電池のフレキシブルな基板としての利用が注目されている（特許文献1参照）。

[0003] しかしながら、粘土の表面には、ナトリウムのような親水性の強いイオンが存在する。この為、該粘土により作製された粘土膜は水の浸透が容易であり、耐水性を有していなかった。従って、水に浸漬した場合に溶解し形状を保てない等の理由により、工業材料として用いるのが困難であった。

そこで、粘土膜における水の浸透を防ぐために、粘土の表面に存在する親水性イオンを有機イオンと交換した有機修飾粘土を用いることが有用である

と知られている（特許文献2参照）。

[0004] 有機修飾粘土は一般的に、粘土の表面にある親水性イオンと有機イオンのイオン交換を行った後、洗浄、乾燥、及び粉砕の工程を経て粉末状粘土を得る方法で製造されている。更に、この有機修飾粘土を用いて粘土膜を形成するには、有機修飾粘土を有機溶剤に分散させる必要がある。得られた有機修飾粘土の有機溶剤への分散度合いは、親水性イオンとイオン交換する有機イオンに含まれる、炭素数、芳香環の量に従って異なり、芳香環が多く、炭素量が少ないと有機溶剤中での分散が困難となる。しかしながら、有機イオンが芳香環を持たず、炭素量が多いと、有機修飾粘土が持つ耐熱性という特徴を犠牲にせざる得ないという問題がある。最近、イオン液体によるイオン交換を行うことにより作製された有機修飾粘土を用いた粘土膜が作製されているが、その耐熱性と熱分解温度は300℃程度に留まっている（特許文献3および4参照）。

[0005] ディスプレイは、モバイル性や省スペースの面より、従来のブラウン管方式から液晶方式（LCD）に急激に変わりつつある。更に次世代ディスプレイとして、自発光デバイスであり、明るさ、鮮やかさ、消費電力の点でも優れた有機EL方式のものが生産され始めている。これらは従来のブラウン管方式のものと比べればモバイル性や省スペースの面で格段に優れているが、基板としてガラスが使用されているために、比較的重量があり、また、割れるという問題も有している。

これらの問題点を解決するため、一部の液晶方式のものではフィルム基板（プラセルと呼ばれている）が使用されている。しかしながら、次世代ディスプレイとして脚光を浴びている有機ELディスプレイの場合、低抵抗な透明導電膜が必要とされているが、透明導電膜を低抵抗にする為には250℃を超える熱処理による焼結が不可欠である。また、太陽電池パネルにもガラス基板から軽くて、割れにくいフィルム基板の利用が注目されている。この場合、透明性、耐候性はもちろんのこと、耐熱性の要求も高まってきている。しかし、従来のプラスチック基板ではこのような特性を満足するものが無

い。これらの要求を満たし得る材料としては透明な粘土薄膜が注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3855003号公報

特許文献2：特開2007-84386号公報

特許文献3：特開2008-266124号公報

特許文献4：特開2009-137833号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたもので、更なる耐熱性と耐水性を両立させた粘土膜を得ることが可能である粘土分散液、その製法、当該粘土分散液により作製する粘土膜、及び当該粘土膜を利用した透明材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題のもと鋭意研究を行い、下記の技術的構成により本発明を完成させたものである。

[0009] (1) 水を含む極性溶媒を主成分とする液体；及び
テトラフェニルホスホニウム修飾粘土；
を含む粘土分散液。

(2) 粘土を分散させた水を主成分とする液体にテトラフェニルホスホニウムイオンを投入し、当該粘土に存在する親水性陽イオンと前記テトラフェニルホスホニウムイオンをイオン交換させたテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得、

当該テトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第1の極性溶媒を添加し、副生電解質を除去し、

当該第1の極性溶媒を含んだ状態のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土

に第2の極性溶媒を添加し、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散させる、

ことにより得られる、上記(1)に記載の粘土分散液。

(3) 前記粘土が、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト、パイロフィライト、タルク、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、スチーブンサイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、2八面体型バーミキュライト、3八面体型バーミキュライト、白雲母、パラゴナイト、イライト、セリサイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マガディアイト、アイラライト、カネマイト及び層状チタン酸からなる群より選択される1種以上である、上記(2)に記載の粘土分散液。

(4) 前記第1の極性溶媒が、水、アセトニトリル、エタノール、メタノール、プロパノール、及びイソプロパノールの少なくとも1つを含む、上記(2)に記載の粘土分散液。

(5) 前記第2の極性溶媒が、水、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、及び1-メチル-2-ピロリドンの少なくとも1つを含む、上記(2)に記載の粘土分散液。

(6) 水を主成分とする液体に粘土を分散させる分散液を得る第1工程；

当該分散液にテトラフェニルホスホニウムイオンを投入し、当該粘土に存在する親水性陽イオンと当該テトラフェニルホスホニウムイオンをイオン交換させてテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得、当該テトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第1の極性溶媒を添加し、副生電解質を除去し、当該第1の極性溶媒を含む分散液を得る第2工程；及び

当該第1の極性溶媒を含む分散液中のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第2の極性溶媒を添加し、第1及び第2の極性溶媒の混合溶媒中にテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散させ、粘土分散液を得る第3の工程；

を有する粘土分散液の製造方法。

(7) 上記(1)乃至(5)の何れか一つに記載の粘土分散液を、基材へ塗工し、又は容器へ流しこみ、

当該粘土分散液中の水を含む極性溶媒を主成分とする液体を除去して膜を形成させ、

当該膜を当該基材又は当該容器より剥離する、
ことにより得られる粘土膜。

(8) 40℃、相対湿度90%における吸湿率が5%未満である、上記(7)に記載の粘土膜。

(9) 上記(1)乃至(5)の何れか一つに記載の粘土分散液を、表面が平坦な支持体の表面に塗布する工程；

当該分散液中の分散媒を除去し、当該支持体上に膜を形成する工程；及び
当該膜を、当該支持体より剥離する工程；
を含む、粘土膜の製造方法。

(10) 上記(7)又は(8)に記載の粘土膜からなり、その全光線透過率(JIS K7105:1981)が80%を超える透明材。

(11) 500nmの光透過率が80%以上である、上記(10)に記載の透明材。

(12) 大気下で、400℃加熱後、500nmの光透過率が70%以上であることを特徴とする、上記(10)に記載の透明材。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、更なる耐熱性と耐水性を両立させた粘土膜を得ることが可能である粘土分散液、その製法、当該粘土分散液により作製する粘土膜、及び当該粘土膜を利用した透明材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の透明材(TPP-SA)の200℃、300℃、350℃、400℃加熱後の可視紫外吸収スペクトルを示す図である。

[図2]本発明の透明材(TPP-SA)のX線回折チャートを示す図である。

[図3]本発明の透明材（TPP-SA）の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図4]本発明の透明材（TPP-HE-SA）の200℃、300℃、350℃、400℃加熱後の可視紫外吸収スペクトルを示す図である。

[図5]本発明の透明材（TPP-HE-SA）のX線回折チャートを示す図である。

[図6]本発明の透明材（TPP-HE-SA）の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の好ましい例を詳細に説明する。

粘土分散液

本発明の粘土分散液は以下のようにして得られる。粘土を分散させた、水を主成分とする液体に、テトラフェニルホスホニウムイオンを投入して該粘土に存在する親水性陽イオンとイオン交換させたテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得る。この後、交換された親水性陽イオン（副生電解質）を、第1の極性溶媒を用いて除去し、その第1の極性溶媒を含んだ状態のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を、第2の極性溶媒に添加することで、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土が分散した分散液を得る事ができる。

本発明において、粘土に存在する親水性陽イオンとは、粘土の表面または層間の少なくとも一方に存在するものを意味する。

[0013] （粘土）

本発明の粘土分散液で用いる粘土は特に限定されず必要に応じて選択できる。例えば天然または合成物からなる粘土を挙げることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト、パイロフィライト、タルク、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、スチーブンサイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、2八面体型バーミキュライト、3八面体型バーミキュライト、白雲母、パラゴナイト、イライト、セリサイト、金雲母、黒雲母、レピド

ライト、マガディアイト、アイラライト、カネマイト及び層状チタン酸からなる群より選択される1種以上であると好ましい。中でも、膨潤性が高く粒子径がナノオーダーで扁平状の形態を示すため自己組織化（self organization）による配向が起こりやすく、また比較的入手が安易である為、ヘクトライト、スチーブンサイト、サポナイト及びモンモリロナイトを使用するのが特に好ましい。単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。

[0014] また、粘土膜に透明性が必要な場合は、合成粘土を用いることが好ましい。合成粘土は天然粘土に比べて着色の原因である不純物が少なく、また粘土の粒子径が小さいことから、合成粘土を用いた膜は透明性が付与される。

[0015] また、粘土の種類によって、製膜後の膜の特性が異なる。例えば、膜の柔軟性が良好な膜になったり、透明性に優れた膜になったりする。所望の膜特性を得る為に、種々の粘土を組み合わせることで製膜後の膜の特性を種々調整することができる。例えば、合成サポナイトは柔軟性に優れるが、透明性が若干悪い膜となり、合成ヘクトライトは透明性に優れるも、柔軟性が若干悪い膜となる。これらの粘土を所定の比率で混合することで、製膜後の膜は柔軟で透明性に優れた膜とすることが可能である。製膜後の粘土膜に柔軟性と透明性を付与させたい場合は、合成サポナイトと合成ヘクトライトの質量比を80/20～20/80の範囲にすることが好ましく、60/40～40/60にするとより好ましい。

[0016] （テトラフェニルホスホニウムイオン）

本発明の粘土分散液で粘土に存在する親水性イオンとイオン交換するイオンとしては、テトラフェニルホスホニウムイオンを用いる。なお、本発明におけるテトラフェニルホスホニウムイオンに代えて、有機オニウムイオンとしてアンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンを用いた場合、あるいは、プラス電荷を有する原子に、隣接して存在する置換基にフェニル基以外の炭素を含有する置換基を含む場合、全ての置換基にフェニル基を用いない場合には、いずれの場合にも、得られる粘土膜の熱分解開始温度は300℃以下となり、本発明でテトラフェニルホスホニウムイオンを用いた場合の効果に

はおよばない。

[0017] なお、本発明の粘土分散液は、当該粘土分散液を使用して得られた粘土膜の熱分解開始温度が300℃超となるものであればよい。粘土分散液を構成する粘土に存在し得るイオンがテトラフェニルホスホニウムイオンのみからなる必要はない。したがって、例えば、テトラフェニルホスホニウムイオンの他に有機オニウムイオンとしてアンモニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ホスホニウムイオン等が粘土に存在していてもよい。また、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土に、親水性イオンが存在（残存）していてもよい。

[0018] （第1極性溶媒）

本発明で使用する第1の極性溶媒は、粘土に存在する陽イオンをイオン交換後除去することができるものであればよく、特に制限されるものではない。第1の極性溶媒として使用することができるものは、使用する粘土の種類によって異なるが、例えば、水、アセトニトリル、あるいはアルコール類が好ましい。アルコール類としては、エタノール、メタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。これら第1極性溶媒は単独で使用しても混合して使用してもよい。

[0019] 第1の極性溶媒として、水と水以外の上記溶媒を混合したものを使用した場合、水と水以外の上記溶媒の質量比の好適範囲は90/10～10/90であり、さらに好ましくは60/40～40/60である。このとき、水以外の上記溶媒の割合が低すぎる場合、十分な親水性イオンを除去する洗浄効果が得られず結果的に膨大な時間をかけて洗浄を繰り返さなければならない。また、後記する第2工程で得られた第1の極性溶媒を含んだ状態のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を、第2の極性溶媒に均一に分散させて粘土分散液を得る際に粘土の凝集がおこる可能性があり、均一な分散液を得ることが困難となる。

[0020] （第2極性溶媒）

本発明で使用する第2の極性溶媒は、テトラフェニルホスホニウム修飾粘

土の分散性に優れるものであればよく、特に制限されない。第2の極性溶媒としては、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土を構成する粘土の種類によって異なるが、高沸点であることが好ましく、水、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド及び1-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。これら第2極性溶媒は単独で使用しても混合して使用してもよい。

なお、第2の極性溶媒は第1の極性溶媒よりも粘土の分散性に優れる（凝集性の少ない）ものであればよい。

[0021] （粘土分散液の製法）

本発明の粘土分散液は、水を主成分とする液体に粘土を分散させる第1工程、当該粘土を分散させた液体にテトラフェニルホスホニウムイオンを投入し、当該粘土に存在する親水性陽イオンと当該テトラフェニルホスホニウムイオンをイオン交換させてテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得、当該テトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第1の極性溶媒を添加し、副生電解質を除去し、当該第1の極性溶媒を含む分散液を得る第2工程、及び当該第1の極性溶媒を含む分散液中のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第2の極性溶媒を添加し、第1及び第2の極性溶媒の混合溶媒中にテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散させ、粘土分散液を得る第3の工程、を有する。

[0022] （第1工程）

第1工程においては、水を主成分とする液体に粘土を分散させる。ここで水を主成分とする液体とは、イオン交換水、蒸留水等の水を、50質量%以上含有する液体である。当該液体は全て水のみであっても良い。また前記液体は、水に加えて、任意の割合で水と混合することができる有機溶剤を含有しても良い。具体的には、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、及び／又はアルコール等を必要に応じて含有して良い。当該水を主成分とする液体の量は、膨潤性粘土100質量部に対して200～200000質量部であることが好ましく、

1000～100000質量部であることがより好ましい。また、これらの液体に粘土を分散させるには、回転式攪拌機、及び振とう式攪拌機等の一般的な攪拌機を用いることができる。

また、分散させる際に加熱するとさらに良い。温度としては50～80℃に加熱しながら攪拌することにより、粘土の分散を効率よく進めることが可能となる。

[0023] (第2工程)

第2工程においては、第1工程において得た分散液に、テトラフェニルホスホニウムイオンを投入し、当該粘土に存在する親水性陽イオンと当該テトラホスホニウムイオンをイオン交換させてテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得、当該テトラホスホニウム粘土に第1の極性溶媒を添加し、副生電解質を除去し、当該第1の極性溶媒を含む分散液を得る。

本発明で用いる粘土は、リン片状の無機化合物粒子が層状に配向する事ができる粘土である。その粘土にはナトリウムに代表される親水性陽イオンが存在する。この陽イオンは、他の陽イオンとイオン交換が可能である。そこで、テトラフェニルホスホニウムイオンを用いてイオン交換を行うことで当該粘土より親水性を失わせ、溶媒（例えば、第1極性溶媒、第2極性溶媒等）への分散が可能なテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得る。

イオン交換の方法は、第1工程で粘土を、水を主成分とする液体に十分に分散させた後、この分散液にテトラフェニルホスホニウムイオンを添加し、回転式攪拌機等の一般的な攪拌機で分散液が均一となるまで攪拌してテトラフェニルホスホニウム修飾粘土とする。この時、添加するテトラフェニルホスホニウムイオンは、粘土イオン交換量の1～10倍相当量程度で添加することが好ましく、1～5倍程度であるとより好ましい。用いるテトラフェニルホスホニウムイオンが粘土イオン交換量の10倍相当量を越えた場合は、有機物が過剰に粘土膜に取り込まれ、形成した粘土膜の熱分解特性が悪化しやすい。一方、粘土イオン交換量が1倍相当量未満の場合では十分なイオン交換ができずナトリウムイオン等の親水性イオンが粘土表面または層間の少

なくとも一方に残留し粘土膜として加工した際十分な疎水性を得ることができにくい。ここで言うイオン交換量とは乾燥粘土 100 g 中に保持されているすべての交換性陽イオンのミリグラム当量 (meq) で表すことができ、硝酸アンモニウム溶液浸出法やメチレンブルー吸着法を用いて測定することができる。なお meq / 100 g を、cmol (+) / kg で表すこともできる。

[0024] 攪拌により生成したテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を自然沈降させ、その後、親水性イオンを含有する上澄み液を除去する。上澄み液を取り除く方法の例としては、遠心分離や吸引濾過等の方法が挙げられる。

上澄み液除去後のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土 100 質量部に対して、第 1 の極性溶媒を 1000 ~ 10000 質量部添加し、攪拌し、再びテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を沈降させて上澄み液を取り除く。この操作を必要に応じて更に 1 回又は複数回繰り返し、上澄み液中の親水性イオン濃度が 100 ppm 以下、好ましくは 10 ppm 以下、更に好ましくは 1 ppm 以下になるまでテトラフェニルホスホニウム修飾粘土の洗浄を行う。親水性イオン濃度を係る濃度に収めることができる限り、その他の方法を用いてもよい。例えば、上記のようなデカンテーションの繰り返しという方法のほかにも、吸引濾過もしくは遠心分離を行いながら連続的に洗浄水を注入する連続式洗浄なども可能である。

なお、親水性イオン濃度を 100 ppm 以下としない場合には、粘土分散液を粘土膜として加工した際に、疎水性を得ることが難しいので好ましくない。

[0025] (第 3 工程)

第 3 工程においては、第 1 の極性溶媒を含む分散液中のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第 2 の極性溶媒を添加し、第 1 及び第 2 の極性溶媒の混合溶媒中にテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散させ、本発明の粘土分散液を得る。すなわち下記に示す従来技術で必要とされる乾燥工程を経ずに、粘土分散液を得ることを特徴としている。

一般的には粘土分散液は以下のような方法で得られている。すなわち、得られた有機修飾粘土の水分を乾燥により完全に除去して固形分とし、該固形分を粉碎して粘土粉末を得る。そして、得られた粘土粉末を有機溶剤に添加し、膨張、すなわち膨潤させ、粘土分散液を得ていた。

このような従来の方法の場合、粘土粉末を有機溶剤中で膨張可能であるものとする為にイオン交換の際の有機オニウムイオンとして、炭素量の多いイオン、例えばジメリ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などの第4級アンモニウム塩を用いていた。これは、有機オニウムイオンの炭素量を減少させると、溶剤への膨潤が劣り、十分な分散液を得ることができない為である。しかし、前記炭素量の多いイオン、例えばジメリ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などの第4級アンモニウム塩は耐熱性が低い為、従来の粘土分散液では耐熱性の低い粘土膜しか得られていなかった。

[0026] 本発明では、上記に示した従来技術で必要とされる乾燥工程を経ずに、粘土分散液を得ることを特徴としている。具体的には本発明では、第2工程で得られた第1の極性溶媒を含んだテトラフェニルホスホニウム修飾粘土はそのまま第2の極性溶媒に添加される。そして、第1および第2の極性溶媒の混合液中で、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土を膨潤させ、分散して、本発明の粘土分散液を得る。第2の極性溶媒は、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土が分散するものであれば特に限定されないが、好ましくは、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド及び1-メチル-2-ピロリドンを用いる。また、分散液の分散状態および所望の粘性を得る為に、第2の極性溶媒として水を加えることもできる。このとき、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土100質量部に対し、第2の極性溶媒が50～10000質量部であると好ましく、500～1000質量部であると更に好ましい。第2の極性溶媒が10000質量部を越えた場合は固形分が少なくなり分散液が本発明に最適な粘性が得られず製膜が困難となりやすい。一方、50質量部未満の場合ではテトラフェニルホスホニウム

修飾粘土が十分に分散されず、非常に高粘度となり均一な粘土膜の形成が困難となりやすい。

[0027] (製膜)

本発明の粘土膜は、前記方法で得られた粘土分散液を、基材へ塗工した後、もしくは容器へ流しこんだ後に、該粘土分散液中の水を含む極性溶媒を主成分とする液体を除去して膜を形成させて得ることを特徴とする。本発明の粘土膜は任意の表面形状を有することができる。

表面が平坦である粘土膜形成に用いる基材は、表面が平坦で粘土乾燥温度での変形が無く、乾燥後の粘土膜の剥離が容易であれば、特に限定はなく必要に応じて選択できる。中でも、比較的安価で利用しやすい、ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材として使用すると好ましい。一方、容器としては、フッ素樹脂をコーティングしたものを好ましい。また、粘土膜と他の部材との複合した部材を得ることもできる。具体的には、複合したい部材上に本発明の粘土分散液を塗布あるいはディップ等の工程を施して、その後、乾燥により溶媒を除去することにより任意の部材上に粘土膜が形成された複合部材を得ることができる。複合したい部材の形状は特に限定されず、曲面を有する複雑なものでも粘土分散液が入り込めばそこに粘土膜を作製することができ、複合化が可能となる。

表面が平坦でない粘土膜形成に用いる基材は、表面が平坦であること、粘土乾燥温度での変形がないことは必ずしも必要ではない。表面が平坦でない基材を用いて粘土膜の形成時に使用する場合、当該粘土膜表面に基材の表面形状（例えば、凹凸形状）が転写されることとなり、防眩性を有する粘土膜を形成させることができる。

[0028] 粘土膜の具体的な形成方法の例を以下に述べる。まず、本発明の方法により得られた粘土分散液を、アプリケーション等によって基材に塗工するか、又は、容器に流し込む。次に、この分散液を、熱風循環電気温乾燥機等を用いて乾燥させて、当該分散液中の分散媒（水を含む極性溶媒を主成分とする液体）を除去し、当該基材、容器、支持体上に粘土膜を得るのが好ましい。な

お、塗布する又は流し込む粘土分散液の厚さは $100 \sim 5000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。塗料の固形分濃度により好ましい範囲は異なるが、乾燥後の膜厚が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ となる厚さが好適である。乾燥後の厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上のものでは、乾燥後自立膜として使用することが可能であり、 $10 \mu\text{m}$ 未満の場合では機械的強度が低くなり、膜の破損がおこりやすくなる。厚さ上限は求められる特性に応じて選択すればよい。本発明における粘土膜の概念には、「膜」よりも厚さのある「板」も包含されるものである。

また、得られた粘土膜におけるテトラフェニルホスホニウム修飾粘土成分は、 70 質量%以上であることが好ましく、 80 質量%以上であると更に好ましい。 100 質量%であってもよい。粘土成分が 70 質量%未満の場合では耐熱性や低線膨張性、ガスバリア性など粘土本来の持つ特性を損なう可能性がある。

本発明の粘土膜は、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土を用いているので吸水性、吸湿性が低く、 40°C 、相対湿度 90% における吸湿率が 5% 未満である。

[0029] 得られた粘土膜は、基材から剥離して自立膜として利用可能な機械的強度を有する。更に本発明の粘土膜は、二種類以上の合成粘土を混合して調製することで特に透明性が高く、柔軟性にも優れる透明材とすることができる。合成粘土としては、例えば合成サポナイトと合成ヘクトライトがあげられる。その際テトラフェニルホスホニウム変性粘土におけるテトラフェニルホスホニウムイオンが 30 重量パーセント未満であることが望ましい。

[0030] 本発明の透明材の製造方法については、前記粘土膜の製造方法と同様である。

本発明の透明材は、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。

本発明の透明材は、好適には、厚さは 1mm よりも薄く、面積は 1cm^2 よりも大きい。

[0031] 本発明の透明材の光透過性は、可視光（波長 500nm ）の光透過率が 8

0%以上であり、400℃加熱処理後の可視光の光透過率が70%以上であり、面積は100cm×40cm以上に大面積化することが可能であり、曲げ半径4mmでクラックが発生しない柔軟性と、40℃、相対湿度90%における吸湿率が5%未満である耐水性を有する。

[0032] 従って本発明の透明材は、液晶や有機ELディスプレイ用のフィルム基板、電子ペーパー用基板、電子デバイス用封止フィルム、レンズフィルム、導光板用フィルム、プリズムフィルム、位相差板・偏光板用フィルム、視野角補正フィルム、PDP用フィルム、LED用フィルム、光通信用部材、タッチパネル用フィルム、各種機能性フィルムの基板、内部が透けて見える構造の電子機器用フィルム、ビデオディスク・CD/CD-R/CD-RW/DVD/MO/MD・相変化ディスク・光カードを含む光記録メディア用フィルム、燃料電池用封止フィルム、太陽電池用フィルム等に使用することができる。また透明性を有さない粘土膜は、シール材、パッキン材、ガスケット材、ガスバリア材、電子回路用基板、難燃シート、放熱部材等の産業用機器部材に利用することができる。また、自立膜としてではなく、任意の部材との複合化による複合材として利用することもできる。

[0033] 本発明の粘土膜、及び透明材は、自立膜として単独でも利用可能である。しかしながら、より高いガスバリア性、耐薬品性、及び表面平滑性などを得るために、粘土膜の片面または両面に、無機薄膜または有機薄膜のうち少なくとも一方を、単層または複数層で形成することもできる。

本発明の粘土膜、及び透明材に積層する膜種は特に限定されず、用途により最適なものを選択できる。例えば無機薄膜として酸化珪素(SiO_x)もしくは酸化窒化珪素をスパッタ法もしくはプラズマCVD法により粘土膜に製膜させることにより高いガスバリア性及び耐薬品性を付与することができる。

更には有機薄膜として有機ポリマーを粘土膜に塗布することにより表面に平坦性を持たせることができる。またハードコート層を積層して、ハードコート性を付与することもできる。これらの無機及び有機の薄膜を粘土膜の表

面に積層することにより、粘土膜単独では持ち得ない特性を付与することができる。

[0034] 本発明の粘土膜及び透明材は、フレキシビリティ、加工性に優れていることから、ロールトゥロールプロセスの適用も可能と考えられる。

[0035] 本発明の粘土分散液には、樹脂、硬化助剤、酸化防止剤、界面活性剤、顔料、レベリング剤等の一般的な添加剤を種々含有させることができる。これらの添加剤を加えることで、粘土分散液の特性、例えば粘性や固形分等を調整することが可能となる。また、添加剤を加えた粘土分散液を用いて得た粘土膜及び透明材には、添加剤成分が含まれ、粘土膜及び透明材の特性向上に影響を与える場合がある。例えば、樹脂を添加することで、粘土膜及び透明材の強度向上や柔軟性の付与が可能になる場合がある。

[0036] 本発明では、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土を膨潤し有機溶媒に分散させるにあたり、一般的な製法における乾燥工程を省き、更に有機溶媒として極性溶媒を使用したことで、一般的な製法では膨潤及び分散させることが不可能であるテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散することが可能となり、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土分散液を得ることが可能となった。また、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土分散液を用いることにより、耐熱性、耐水性に優れた粘土膜を得ることが可能となった。

[0037] (実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。

各実施例及び比較例の各物性の測定は以下の方法で行った。

[0038] [示差熱重量同時分析 (TG-DTA 分析)]

装置名: EXSTAR 6000 ステーション (セイコーインスツメント社製、型番: TG/DTA 6200) を用い空气中で、室温から 600℃ の温度範囲を 1 分あたり 5℃ の昇温で、重量変化を測定した。重量変化の変化率 (DTG) を温度毎にプロットしその変曲点を分解温度とした。

実施例 1

[0039] 粘土として天然の精製モンモリロナイト（クニミネ工業社製、商品名：クニピアG）10gを蒸留水1000g中に加え、温度70℃に加熱しながらマグネチックスターラーで分散および膨潤させて分散液を得た。

次に、分散液に市販のテトラフェニルホスホニウムブロミド（和光純薬工業社製）10gを添加して、更に2時間攪拌した。その後、6000回転で10分間遠心分離機にかけて固液分離をおこなった。分離した上澄み液を除去した後、全体の重量が500cm³になるように蒸留水／エタノール＝50／50の混合溶液を加えて攪拌した。攪拌後に再び遠心分離機により上記条件で固液分離を行い、分離された上澄み液を再び除去した。以上の攪拌と遠心分離を上澄み液のナトリウムイオン濃度が1ppm以下になるまで繰り返し行った。以上の操作で得られた固形物は、固形分10%の水とエタノールを含んだゲル状のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土であった。

次に上記得られた固形分10%の水とエタノールを含んだゲル状のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土40gにN,N-ジメチルホルムアミド60gを加えてエースホモジナイザー「AM-001」（株式会社日本精機製作所製）を用い5,000rpmの回転数で60分間攪拌し、均一な粘土分散液を得た。

次にこの粘土分散液を、真空乾燥機内で真空に引くことで泡を除去し、PET「エンブレットS50」（ユニチカ社製）上にアプリケーションャーを用いて膜状に塗工し、強制送風式オーブン中で100℃の温度条件下で1時間乾燥し、PETより剥離して厚さ約40マイクロメートルの粘土膜を得た。

実施例 2

[0040] 実施例1で使用した粘土を合成サポナイト（クニミネ工業社製、商品名：スメクトンSA）を用いた以外は同様にして、均一な粘土分散液を得た。

次に実施例1と同様の方法で厚さ約40マイクロメートルの粘土膜を得た。

実施例 3

[0041] 実施例 1 で使用した粘土を合成ヘクトライト（ロックウッドアディティブス社製、商品名：ラポナイト S 4 8 2）を用いた以外は同様にして、均一な粘土分散液を得た。

次に実施例 1 と同様の方法で厚さ約 4 0 マイクロメートルの粘土膜を得た。

実施例 4

[0042] 実施例 1 で使用した粘土を合成サポナイト（クニミネ工業社製、商品名：スメクトン S A）4 g と合成ヘクトライト（ロックウッドアディティブス社製、商品名：ラポナイト S 4 8 2）6 g の混合粘土を用いた以外は同様にして、均一な粘土分散液を得た。

次に実施例 1 と同様の方法で厚さ約 4 0 マイクロメートルの粘土膜を得た。

[0043] （比較例 1）

実施例 1 で使用したテトラフェニルホスホニウムブロミドをメチルエチルイミダゾリウムブロミド（日本合成化学工業社製）にした以外は同様にして、均一な粘土分散液を得た。

次に実施例 1 と同様の方法で厚さ約 4 0 マイクロメートルの粘土膜を得た。

[0044] （比較例 2）

実施例 1 で使用したテトラフェニルホスホニウムブロミドをテトラメチルアンモニウムブロミド（和光純薬工業社製）にした以外は同様にして、均一な粘土分散液を得た。

次に実施例 1 と同様の方法で厚さ約 4 0 マイクロメートルの粘土膜を得た。

[0045] （比較例 3）

実施例 1 において、蒸留水／エタノール＝5 0／5 0 の混合溶液を加えて攪拌と遠心分離を繰り返して得られた固形分 1 0 % の水とエタノールを含んだゲル状のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を 1 1 0 °C で、含水率 0 .

1%になるまで乾燥させた後、カッターミルで乾燥物を50マイクロメートル程度まで粉碎して粘土固形物を得た。得られた粘土固形物4gに蒸留水18g、エタノール18g、N,N-ジメチルホルムアミド60gを加えて、エースホモジナイザー「AM-001」（株式会社日本精機製作所製）を用い5,000rpmの回転数で60分間攪拌したが、塊が存在し均一な粘土分散液を得ることが出来なかった。

次に実施例1と同様の方法で製膜したが、粘土塊が多数存在し均一な粘土膜を得ることができなかった。

[0046]（比較例4）

天然の精製モンモリロナイト（クニミネ工業社製、商品名：クニピアG）5gをイオン交換水100g中に加え7,000rpmで30分間、ホモジナイザーで分散を行ったところ、褐色の均一溶液を得た。得られた粘土分散液を用い、実施例1と同様の方法で厚さ約40マイクロメートルの粘土膜を得た。この粘土膜を5cm角に切り出し200ccのイオン交換水に1時間浸した後、ピンセットでイオン交換水から取り出したところ、粘土膜はバラバラとなり浸漬前の形状を維持することができなかった。

[0047] 表1に実施例および比較例で得られた粘土膜の各評価を行った結果を示す。

[0048]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
粘土	クニピア G (天然モンモリロナイト)	○				○	○
	スメクトン SA (合成サポナイト)		○		○		
	ラポナイト S482 (合成ヘクトライト)			○	○		
有機 化剤	テトラフェニルホスホニウムブロミド	○	○	○	○		
	メチルエチルイミダゾリウムブロミド					○	
	テトラメチルアンモニウムブロミド						○
耐熱 性	TG-DTA の 分解開始温度	350℃	350℃	350℃	350℃	300℃	220℃

[0049] 上記表より明らかなとおり、本発明の粘土分散液を使用して作製した各実施例の粘土膜は、従来の粘土膜における耐熱性の限界であった300℃を超える耐熱性（350℃以上）を有するものであった。また、各実施例の粘土膜は300℃を超える耐熱性を有していると共に、耐水性をも具備するものであった。

実施例 5

[0050] 実施例 1 において調製したゲル状のテトラフェニルホスホニウム変性粘土 40 g に N, N-ジメチルホルムアミド 60 g を加えプラスチック製密封容器にテフロン（登録商標）回転子とともにいれ、25℃で2時間激しく振とうし、均一な分散液を得た。次に、真空脱泡装置により、この分散液の脱気を行った。次いで、この分散液を、厚さ2mmのポリプロピレンフィルムを貼り付けた金属板に塗布した。塗布には、ステンレス製スクレーパーを用いた。スペーサーをガイドとして利用し、均一厚の粘土ペースト膜を成形した。このトレイを室温で自然乾燥することにより、厚さ約40マイクロメートルの均一な透明材を得た。生成した変性粘土膜をトレイから剥離して、自立

した、フレキシビリティに優れた透明材（TPP-SA）を得た。

[0051] 透明材の特性

TPP-SAの柔軟性をマンドレル試験JIS K5600-5-1に基づき評価を行ったところ、半径4mmに曲げてもクラックなどが発生せず、なんらの欠陥も生じなかった。可視紫外分光光度計により測定された、この膜の波長500nmにおける光透過率は82%であった。また、400℃加熱後の光透過率は78%であった（図1）。この膜のJIS K7105:1981「プラスチックの光学的特性試験方法」に基づく全光線透過率は90%でありヘーズ（曇値）は50%であった。

[0052] 透明材の耐水性

TPP-SAを24時間蒸留水に浸透した。この処理の後、肉眼でピンホール・クラックの発生などの異常は観察されなかった。また、110℃で一晩乾燥後の透明材を2cm角に切り出し40℃、相対湿度90%のオーブンに24時間投入後の透明材の重量変化は5%以下であった。

[0053] 透明材の構造

TPP-SAのX線回折チャートを図2に示す。このX線回折チャートにおいて極めてシャープな底面反射ピーク001が観測され、その角度から算出された層間隔は $d = 1.88 \text{ nm}$ であった。加えて、他のシャープな高次ピークが $d = 9.40$ （002）等に観察されていることから、TPP-SAにおいて粘土層状結晶が配向して積層していることが分かる。

[0054] TPP-SAの熱分析（昇温速度5℃毎分、大気下）を行った。TG曲線から室温から200℃までに、吸着水の脱水による重量減少が観察され、また、350℃から650℃にかけて有機物の熱分解に伴う重量減少が約20%観察された。

[0055] TPP-SAの断面の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。テトラフェニルホスホニウム変性粘土の板状結晶は、膜に平行に配向し、積層している構造が分かる。この構造が透明材のフレキシビリティおよび透明性に寄与すると考えられる。

[0056] 透明材の耐熱性

TPP-SAを電気炉で加熱した。室温から200℃、300℃、350℃、400℃の各温度まで昇温速度5℃毎分、大気下で昇温した。所定温度到達後直ちに電気炉から取り出し速やかに室温で放冷した。この加熱処理の後、肉眼でピンホール・クラックの発生などの異常は確認されなかった。また、各温度で加熱処理後のTPP-SA膜の波長500nmにおける光透過率はそれぞれ82%（200℃）、82%（300℃）、80%（350℃）、78%（400℃）となり400℃においても70%以上の高い光透過率を示すことが分かった。（図1）

実施例 6**[0057] テトラフェニルホスホニウム変性粘土の作製**

合成サポナイト（クニミネ工業株式会社製、商品名スメクトンSA）4gと合成ヘクトライト（ロックウッドアディティブス社製、商品名ラポナイトS482）6gを混合し、蒸留水1000cm³に分散させた。次にこの分散液に市販のテトラフェニルホスホニウムブロミド特級試薬を10g混合し、ホモジナイザーで2時間攪拌することにより、均一な分散液を調整した。この分散液を6000回転、10分間遠心分離機にかけ固液分離した。分離した上澄み液を除去した後全体量が500cm³となるように蒸留水/エタノール=50/50混合溶液を加え攪拌した。攪拌後に再び遠心分離機により同条件で固液分離を行い、分離された上澄み液を再び除去した。以上の攪拌と遠心分離を上澄み液のナトリウムイオン濃度が1ppm以下になるまで繰り返し行った。以上の操作で得られた固形物は、固形分10%の水とエタノールを含んだゲル状のテトラフェニルホスホニウム変性粘土であった。

[0058] 透明材の製造

上記により得られたゲル状のテトラフェニルホスホニウム変性粘土40gにN,N-ジメチルホルムアミド60gを加えプラスチック製密封容器にテフロン（登録商標）回転子とともにいれ、25℃で2時間激しく振とうし、均一な分散液を得た。次に、真空脱泡装置により、この分散液の脱気を行っ

た。次いで、この分散液を、厚さ2 mmのポリプロピレンフィルムを貼り付けた金属板に塗布した。塗布には、ステンレス製スクレーパーを用いた。スパーサーをガイドとして利用し、均一厚の粘土ペースト膜を成形した。このトレイを室温で自然乾燥することにより、厚さ約40マイクロメートルの均一な透明材を得た。生成した変性粘土膜をトレイから剥離して、自立した、フレキシビリティに優れた透明材（TPP-HE-SA）を得た。

[0059] 透明材の特性

TPP-HE-SAの柔軟性をマンドレル試験JIS K5600-5-1に基づき評価を行ったところ、半径4 mmに曲げてもクラックなどが発生せず、なんらの欠陥も生じなかった。可視紫外分光光度計により測定された、この膜の波長500 nmにおける光透過率は91%であった。また、400℃加熱後の光透過率は88%であった（図4）。この膜のJIS K7105:1981「プラスチックの光学的特性試験方法」に基づく全光線透過率は91%でありヘーズ（曇値）は12%であった。

[0060] 透明材の耐水性

TPP-HE-SAを24時間蒸留水に浸透した。この処理の後、肉眼でピンホール・クラックの発生などの異常は観察されなかった。また、110℃で一晩乾燥後の透明材を2 cm角に切り出し40℃、相対湿度90%のオーブンに24時間投入後の透明材の重量変化は5%以下であった。

[0061] 透明材の構造

TPP-HE-SAのX線回折チャートを図5に示す。このX線回折チャートにおいて極めてシャープな底面反射ピーク001が観測され、その角度から算出された層間隔は $d = 1.87 \text{ nm}$ であった。加えて、他のシャープな高次ピークが $d = 9.55$ （002）等に観察されていることから、TPP-SA-HEにおいて粘土層状結晶が配向して積層していることが分かる。

[0062] TPP-HE-SAの熱分析（昇温速度5℃毎分、大気下）を行った。TG曲線から室温から200℃までに、吸着水の脱水による重量減少が観察さ

れ、また、350℃から650℃にかけて有機物の熱分解に伴う重量減少が約20%観察された。

[0063] TPP-H-E-SAの断面の走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。テトラフェニルホスホニウム変性粘土の板状結晶は、膜に平行に配向し、積層している構造が分かる。この構造が透明材のフレキシビリティおよび透明性に寄与すると考えられる。

[0064] 透明材の耐熱性

TPP-H-E-SAを電気炉で加熱した。室温から200℃、300℃、350℃、400℃の各温度まで昇温速度5℃毎分、大気下で昇温した。所定温度到達後直ちに電気炉から取り出し速やかに室温で放冷した。この加熱処理の後、肉眼でピンホール・クラックの発生などの異常は確認されなかった。また、各温度で加熱処理後のTPP-H-E-SA膜の波長500nmにおける光透過率はそれぞれ90%（200℃）、90%（300℃）、89%（350℃）、88%（400℃）となり400℃においても70%以上の高い光透過率を示すことが分かった。（図4）

実施例 7

[0065] 実施例6においてテトラフェニルホスホニウム変性粘土作製時に合成サポナイト（クニミネ工業株式会社製、商品名スメクトンSA）3gと合成ヘクトライト（ロックウッドアディティブス社製、商品名ラポナイトS482）7gにした以外は同様にして厚さ約40マイクロメートルの均一な透明材を得た。

実施例 8

[0066] 実施例6においてテトラフェニルホスホニウム変性粘土作製時に合成サポナイト（クニミネ工業株式会社製、商品名スメクトンSA）5gと合成ヘクトライト（ロックウッドアディティブス社製、商品名ラポナイトS482）5gにした以外は同様にして厚さ約40マイクロメートルの均一な透明材を得た。

実施例 9

[0067] 実施例 6 においてテトラフェニルホスホニウム変性粘土作製時に合成サポナイト（クニミネ工業株式会社製、商品名スメクトン S A）6 g と合成ヘクトライト（ロックウッドアディティブス社製、商品名ラポナイト S 4 8 2）4 g にした以外は同様にして厚さ約 40 マイクロメートルの均一な透明材を得た。

[0068] 上記のように得られた実施例 7～9 で作製した透明材について、実施例 5、6 と同様の特性を測定しその結果を表 2 に記した。

[0069] [表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
製膜性	○	○	○
透明性	○	○	○
全光線透過率 (%)	90	90	91
HAZE (%)	○ (28)	○ (25)	○ (17)
柔軟性	○	○	○
耐水性	○	○	○

[0070] 実施例 5～9 の結果から明らかなように、実施例 5 の合成サポナイト粘土のみをイオン交換したテトラフェニルホスホニウム変性粘土から作製した透明材に比べて、実施例 6～9 のように合成サポナイト粘土と合成ヘクトライト粘土の 2 種類の合成粘土混合物をイオン交換したテトラフェニルホスホニウム変性粘土から作製した透明材は、基本特性に変化は無く、H A Z E が半分程度に低減され、透明性がより高くなることが確認された。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の粘土分散液及び粘土膜は粘土の持つ特性により、多くの製品に利用することができる。例えば、透明性を有する粘土膜（透明材）は、液晶や有機 E L ディスプレイ用のフィルム基板、電子ペーパー用基板、電子デバイス用封止フィルム、レンズフィルム、導光板用フィルム、プリズムフィルム、位相差板・偏光板用フィルム、視野角補正フィルム、P D P 用フィルム、L E D 用フィルム、光通信用部材、タッチパネル用フィルム、各種機能性フィルムの基板、内部が透けて見える構造の電子機器用フィルム、ビデオディ

スク・CD／CD-R／CD-RW／DVD／MO／MD・相変化ディスク・光カードを含む光記録メディア用フィルム、燃料電池用封止フィルム、太陽電池用フィルム等に使用することができる。また透明性を有さない粘土膜は、シール材、パッキン材、ガスケット材、ガスバリア材、電子回路用基板、難燃シート、放熱部材等の産業用機器部材に利用することができる。また、自立膜としてではなく、任意の部材との複合化による複合材として、更なる耐熱性およびガスバリア性が付与された複合材として利用することもできる。

請求の範囲

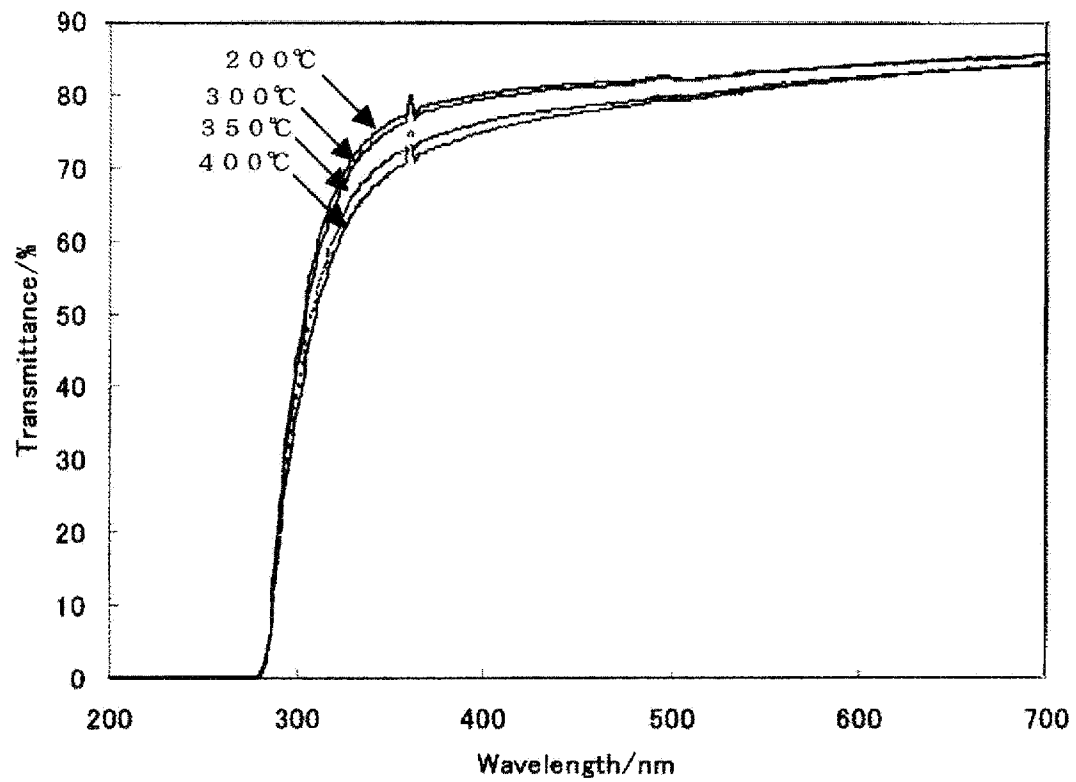
- [請求項1] 水を含む極性溶媒を主成分とする液体；及び
 テトラフェニルホスホニウム修飾粘土；
 を含む粘土分散液。
- [請求項2] 粘土を分散させた水を主成分とする液体にテトラフェニルホスホニウムイオンを投入し、当該粘土に存在する親水性陽イオンと前記テトラフェニルホスホニウムイオンをイオン交換させたテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得、
 当該テトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第1の極性溶媒を添加し、副生電解質を除去し、
 当該第1の極性溶媒を含んだ状態のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第2の極性溶媒を添加し、テトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散させる、
 ことにより得られる、請求項1に記載の粘土分散液。
- [請求項3] 前記粘土が、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト、パイロフィライト、タルク、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、スチーブンサイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、2八面体型バーミキュライト、3八面体型バーミキュライト、白雲母、パラゴナイト、イラライト、セリサイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マガディアイト、アイラライト、カネマイト及び層状チタン酸からなる群より選択される1種以上である、請求項2に記載の粘土分散液。
- [請求項4] 前記第1の極性溶媒が、水、アセトニトリル、エタノール、メタノール、プロパノール、及びイソプロパノールの少なくとも1つを含む、請求項2に記載の粘土分散液。
- [請求項5] 前記第2の極性溶媒が、水、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、及び1-メチル-2-ピロリドンの少なくとも1つを含む、請求項2に記載の粘土分散液。

- [請求項6] 水を主成分とする液体に粘土を分散させる分散液を得る第1工程；
 当該分散液にテトラフェニルホスホニウムイオンを投入し、当該粘土に存在する親水性陽イオンと当該テトラフェニルホスホニウムイオンをイオン交換させてテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を得、当該テトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第1の極性溶媒を添加し、副生電解質を除去し、当該第1の極性溶媒を含む分散液を得る第2工程；及び
 当該第1の極性溶媒を含む分散液中のテトラフェニルホスホニウム修飾粘土に第2の極性溶媒を添加し、第1及び第2の極性溶媒の混合溶媒中にテトラフェニルホスホニウム修飾粘土を分散させ、粘土分散液を得る第3の工程；
 を有する粘土分散液の製造方法。
- [請求項7] 請求項1乃至5の何れか一項に記載の粘土分散液を、基材へ塗工し、又は容器へ流しこみ、
 当該粘土分散液中の水を含む極性溶媒を主成分とする液体を除去して膜を形成させ、
 当該膜を当該基材又は当該容器より剥離する、
 ことにより得られる粘土膜。
- [請求項8] 40℃、相対湿度90％における吸湿率が5％未満である、請求項7に記載の粘土膜。
- [請求項9] 請求項1乃至5の何れか一項に記載の粘土分散液を、表面が平坦な支持体の表面に塗布する工程；
 当該分散液中の分散媒を除去し、当該支持体上に膜を形成する工程；
 ；及び
 当該膜を、当該支持体より剥離する工程；
 を含む、粘土膜の製造方法。
- [請求項10] 請求項7又は請求項8に記載の粘土膜からなり、その全光線透過率（JIS K7105:1981）が80％を超える透明材。

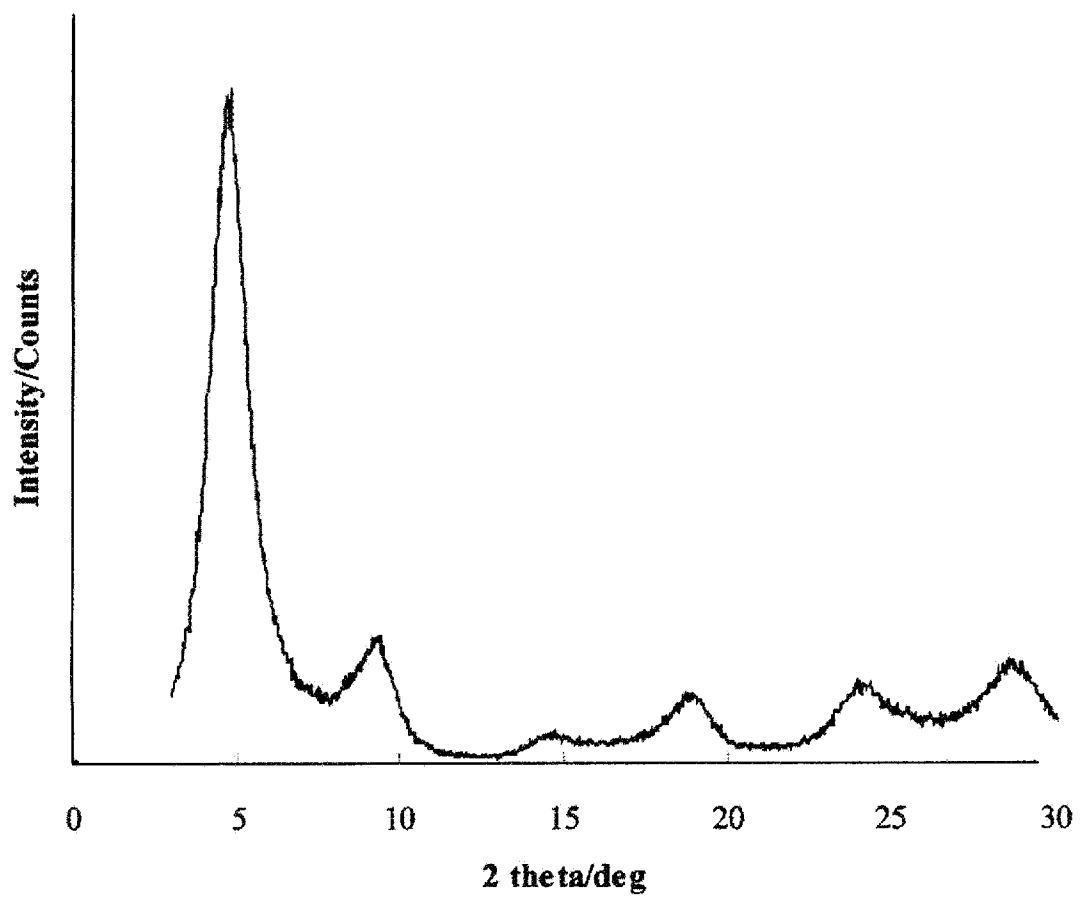
[請求項11] 500nmの光透過率が80%以上である、請求項10に記載の透明材。

[請求項12] 大気下で、400℃加熱後、500nmの光透過率が70%以上であることを特徴とする、請求項10に記載の透明材。

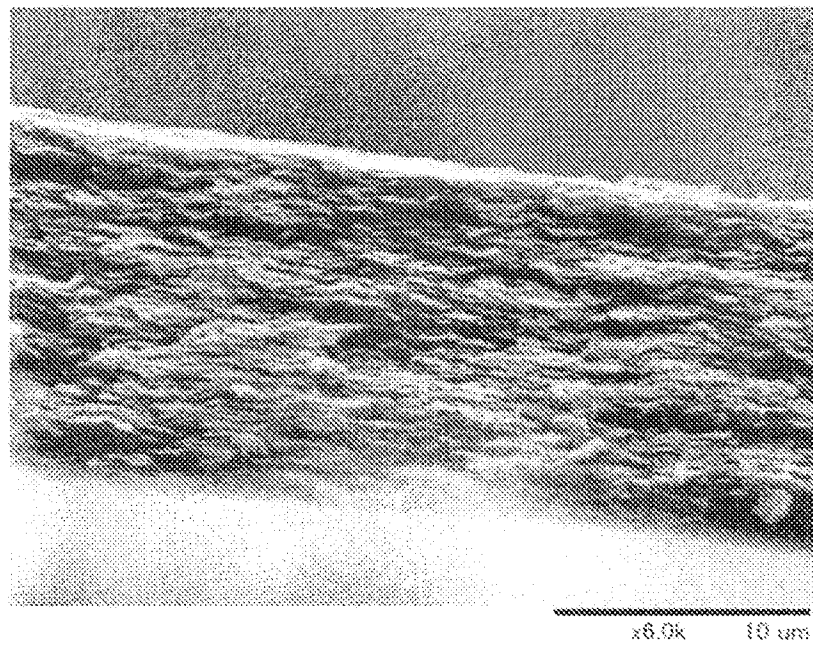
[図1]



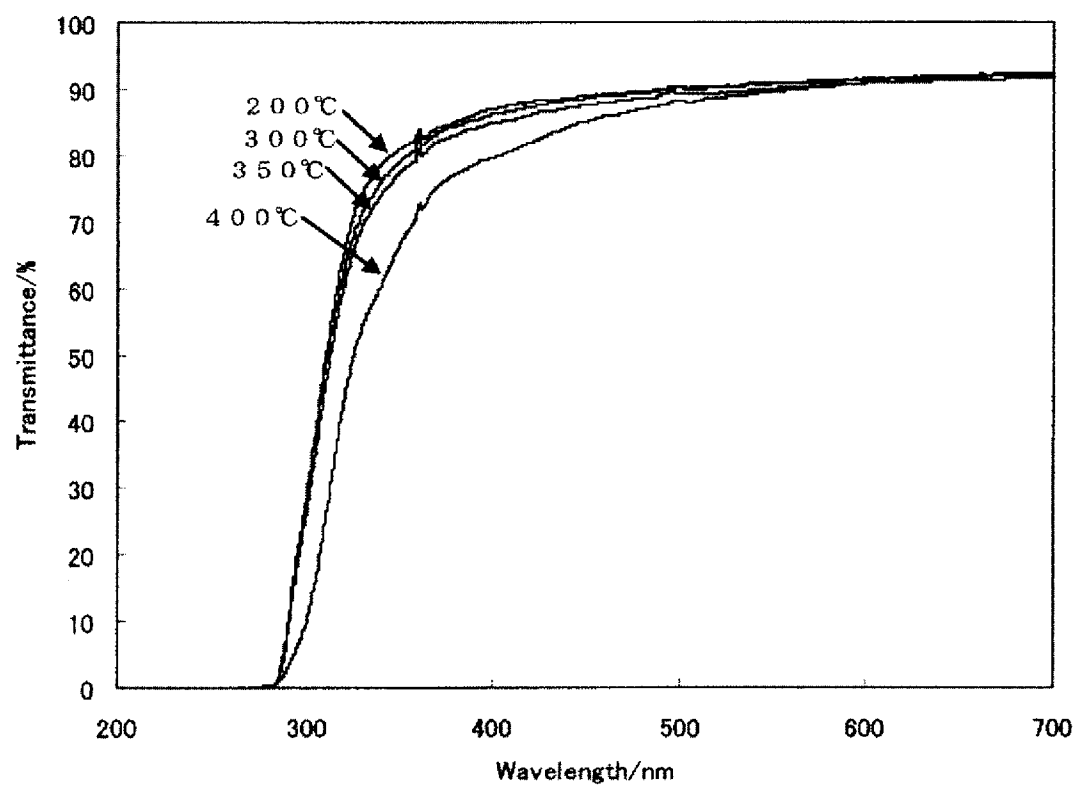
[図2]



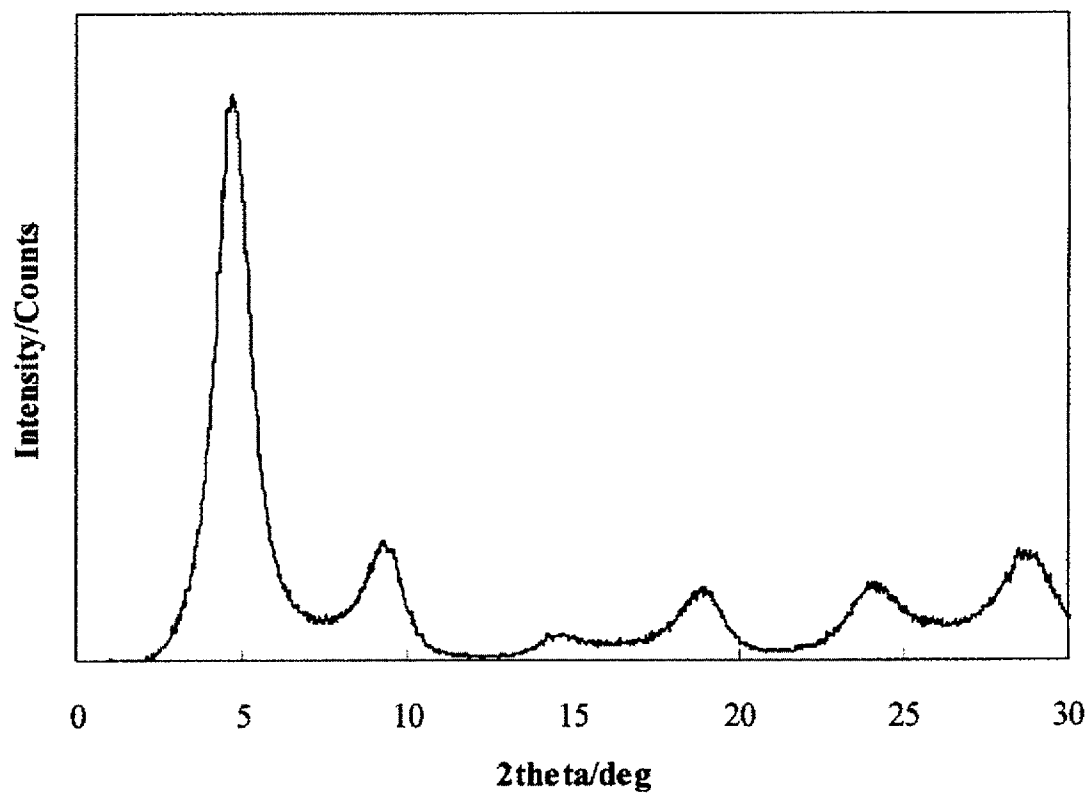
[図3]



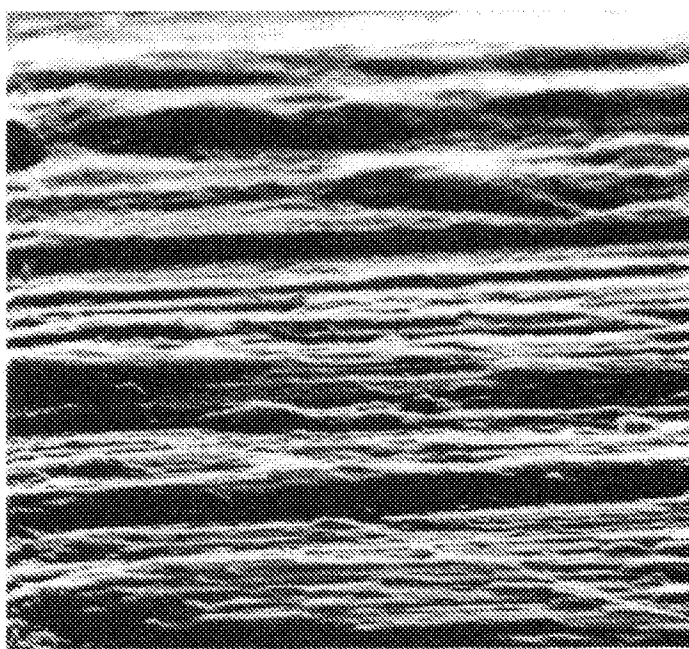
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/44 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/02 (2006.01) i

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)

C01B33/44, H01L51/50, H05B33/02

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-238819 A (Co-op Chemical Co., Ltd.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims 1, 6; paragraphs [0017], [0034], [0039]; example 1 (Family: none)	1-5 6-12
Y	JP 2009-137833 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims 4, 6, 7; paragraphs [0023] to [0025]; example 1 & US 2009/0120326 A1 & EP 2060538 A2 & CN 101434481 A & KR 10-2009-0049553 A	6-12



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
16 September, 2010 (16.09.10)Date of mailing of the international search report
02 November, 2010 (02.11.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064235

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Kazunori KAWASAKI et al., "Tomei na Yukika Nendomaku no Sakusei to sono Tokusei", Proceedings of Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 16 September 2009 (16.09.2009), vol.22nd, 95	1-12
P,X	Kazunori KAWASAKI et al., "Koon Jokenka de Tomeisei o Yusuru Yukika Nendomaku", Nendo Kagaku Toronkai Koen Yoshishu, 10 September 2009 (10.09.2009), vol.53rd, pages 180 to 181	1-12
P,X	Yasushi HOSHI et al., "Nendomaku o Mochiita Flexible Tainetsu Tomei Doden Film no Sakusei to Hyoka", Nendo Kagaku Toronkai Koen Yoshishu, 10 September 2009 (10.09.2009), vol.53rd, pages 178 to 179	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064235

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:

It was revealed that the invention in claim 1 is not novel, since the invention is disclosed in the following document 1.

Consequently, the inventions in claims 1 - 12 do not have a technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore cannot be considered to be so linked as to form a single general inventive concept. Meanwhile, the main invention pertains to claims 1 - 5.

Document 1: JP 2003-238819 A

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B33/44(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i			
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（I P C）） Int.Cl. C01B33/44, H01L51/50, H05B33/02			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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） WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)			
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 請求項の番号	
X Y	JP 2003-238819 A（コープケミカル株式会社）2003.08.27, 請求項 1, 6, 段落【0017】、【0034】、【0039】、実施例 1（ファミリーなし）	1-5 6-12	
Y	JP 2009-137833 A（株式会社巴川製紙所）2009.06.25, 請求項 4, 6, 7, 段落【0023】-【0025】、実施例 1 & US 2009/0120326 A1 & EP 2060538 A2 & CN 101434481 A & KR 10-2009-0049553 A	6-12	
☒ 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 1 6 . 0 9 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 0 2 . 1 1 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 岡田 隆介 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 4 4 2

C (続き) . 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 請求項の番号
P, X	川崎加瑞範 他, 透明な有機化粘土膜の作製とその特性, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, 2009.09.16, Vol. 22nd, 95	1-12
P, X	川崎加瑞範 他, 高温条件下で透明性を有する有機化粘土膜, 粘土科学討論会講演要旨集, 2009.09.10, Vol. 53rd, pp. 180-181	1-12
P, X	星靖 他, 粘土膜を用いたフレキシブル耐熱透明導電フィルムの作製と評価, 粘土科学討論会講演要旨集, 2009.09.10, Vol. 53rd, pp. 178-179	1-12

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（P C T 17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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T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きの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記文献1に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求項1-12に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。なお、主発明は請求項1-5である。

文献1: JP 2003-238819 A

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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はあったが、異議申立てはなかった。