

耐水性粘土膜用原料の工業化に成功

--- 水蒸気バリアフィルム等に利用が期待 ---

平成 22 年 9 月14日
クミネ工業株式会社

■ ポイント ■

- ・ 粘土膜用原料として初の工業化
- ・ 高い水蒸気バリアを有する粘土膜が作製可能。
- ・ ガスシール材料、フレキシブル基板材料、太陽電池バックシート等の用途を見込む。

■ 概 要 ■

クミネ工業株式会社【代表取締役社長 國峯 保彦】(以下「クミネ工業」という)は独立行政法人 産業技術総合研究所【理事長 野間口 有】(以下「産総研」という)コンパクト化学システム研究センター【センター長 花岡 隆昌】の蛭名武雄先進機能材料チーム長らの研究グループと、粘土膜用耐水性粘土の工業化に成功した。

産総研の開発した粘土を主成分とする膜クレースト[®]は、高いガスバリア性を有することが特長であるが、耐熱性と水蒸気バリア性を併せ持つ膜を作るためには、天然には産しないリチウム型ベントナイト粘土を用いる必要がある。また、工業材料として、湿潤状態で使用しても性能が変化しないという一定の耐水性を有するクレースト[®]作製にも上記粘土の利用が好適である。しかしながら上記のような水蒸気バリア性、耐水性を有する粘土膜用の粘土は工業化されていなかった。今回、クミネ工業は、産総研の技術移転のもと、天然粘土の中で特に膜になりやすいベントナイト粘土を選択し、含まれているナトリウムイオンなどを効率的にリチウムイオンにイオン交換し、耐水性粘土へと改質する工業プロセスの開発に成功した。

今回、工業化に成功した耐水性粘土を添加物であるポリイミドとともにペースト化し、塗布・乾燥・加熱処理することで作製した粘土膜「クレースト[®]SN20」(膜厚約 20 μm)は、既存プラスチックフィルム単独では不可能であった高い水蒸気バリア性 ($1 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \text{ day}$ 未満)、酸素ガスバリア性 ($0.01 \text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ 未満)耐熱性 (350°C) を併せ持つ高付加価値な膜材料である。これらの性能は例えば太陽電池バックシートとして使用可能な性能である。

クミネ工業は粘土膜の各種分野への開発ニーズに応えるべく、月数十キロオーダーでの生産体制を確立した。耐水性粘土の供給体制の確立は今後の各種粘土膜関連分野における開発、実用化スピードを大幅に加速させることが期待される。



イオン交換装置



粘土膜用特殊粘土



PET 上への塗工例

_____ は下記【用語の説明】参照

《 研究の背景 》

産総研では 2003 年から、高耐熱でガスバリア性に優れた粘土膜クレスト[®]を開発してきた。ガスバリア性はもとより、無機粘土鉱物を主原料としているため、耐熱性に優れた素材として多くの用途への適用が期待されている。粘土のうち特にベントナイト粘土は水でペーストが作れ、しなやかな膜を形成することから、粘土膜の原料として用いられてきたが、そのままでは耐水性、水蒸気バリア性が十分ではなかった。その課題を克服すべく、産総研では粘土に含有するイオンをリチウムにイオン交換し、加熱処理することで、粘土膜が耐水化すること、高い水蒸気バリア性を示すことを見出していた。この水蒸気バリアレベルは単独のプラスチックフィルムが到達できない程高く、同様の研究は国内外にも存在しない。現在、耐水性を付与された粘土膜は高機能性素材として各企業における開発、実用化における需要が高まっている。しかしながら、リチウムイオンにイオン交換した耐水性粘土は研究開発用に少量作製されるにとどまっておらず、大量生産プロセスが確立されておらず、産業化には至っていなかった。

《 研究の経緯 》

粘土膜用耐水性粘土の工業化にあたり、産総研とクニミネ工業は平成 21 年度ものづくり中小企業製品開発等支援補助金（試作開発等支援事業）に採択（テーマ名「耐水性粘土膜用特殊粘土の開発」）され、技術提携を開始した。原料粘土の選定、試作品の評価、大量生産プロセスの検討などを行ってきた。並行して、産総研のコンソーシアム「Clayteam」において、耐水性粘土およびそれから作製された膜の種々の用途検討をユーザー企業とも連携しつつ行ってきた。

《 研究の内容 》

ベントナイト粘土は産地により、組成や不純物などが異なり、また精製の方法によっても特性を異にする。そのためまず種々の粘土についてその成膜性などを評価した。その結果、十分な成膜性を有するベントナイト精製品を見出しこれを原料として選択した。

次に耐水性、水蒸気バリア性の妨げとなる、ベントナイト粘土に含まれるナトリウムイオンなどを短時間で効率的にリチウムにイオン交換するためのプロセスを検討した。その結果、ベントナイトのリチウムイオン交換率 90%以上のリチウム型粘土を作製することに成功した。さらに試作した耐水性粘土を用いて粘土膜を作製し、膜特性の評価を行った。耐水性粘土を添加物であるポリイミドとともにペースト化し、塗布・乾燥・**350℃**加熱処理することで作製した粘土膜「クレスト[®]SN20」（膜厚約 20 μm）は、既存プラスチックフィルム単独では不可能であった高い水蒸気バリア性（ $1 \times 10^{-2} \text{g/m}^2 \text{ day}$ 未満）、酸素ガスバリア性（ $0.01 \text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ 未満）耐熱性（**350℃**）を併せ持つ画期的な膜材料であることを確認した。これらの性能は例えば太陽電池バックシートとして利用可能な性能である。本耐水性粘土は、水蒸気バリア性は未確認ながら、PET等の既存フィルム上に連続的にコートできることを確認している。上記特徴を持つ耐水性粘土について、研究室スケールでの生産を経て、粘土用イオン交換装置を 2010 年 3 月に導入し、工数の低減、処理時間の短縮、イオン交換の効率化を達成し、工業化の目処をつけるに至った。

《 今後の予定 》

本粘土膜用特殊粘土は各種研究用材料、製品材料、例えばガスシール材料、フレキシブル基板材料、太陽電池バックシート等各種用途への展開が見込まれる。数キロオーダーでの試料提供を行い、製品の上市を本年度中に実施する予定である。

用語の説明

◆クレースト®

産業技術総合研究所で開発された、粘土を主成分とする膜材料。耐熱、高ガスバリア性などが特徴。合成の粘土を用いることにより透明なフィルムも作製可能。

(参考: http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/annual/2006/highlight_p12/highlight_p12.html)

◆粘土

2 μ m以下の微細な、層状珪酸塩。ケイ素と酸素からなる4面体シートとアルミニウム、鉄、マグネシウム等の金属元素と酸素、および水酸基からなる8面体シートが重ね合わさり、厚さ約1nmの単位結晶となる。

◆ベントナイト粘土

粘土の一種で、水分を吸着して体積が増える膨潤性の大きな物質である。ベントナイトは膨潤性のスメクタイトと膨潤性を持たない、石英、長石、マイカなどの混合物であり、精製することによってスメクタイト含有量を高めることができる。

◆ガスバリア性

気体を遮蔽する性能。食品・医薬品包装、電子材料、ガスシール材料などの分野で、品質保持、酸化劣化防止、保香、ガス漏れ防止などの目的に特に重要である。

◆水蒸気バリア性

水蒸気を遮蔽する性能。食品・医薬品包装、電子材料、ガスシール材料などの分野で、品質保持、酸化劣化防止、保香、ガス漏れ防止などの目的に特に重要である。電子デバイスのうち、フレキシブル有機ELディスプレイや薄膜型太陽電池でこの特性に優れたフィルムを必要とする。

◆イオン交換

ある種の物質が示す、接触している電解質溶液に含まれるイオンを取り込み、代わりに自らの持つ別種のイオンを放出することで、イオン種の入れ換えを行う現象または能力。天然スメクタイトにはナトリウム、カルシウムなどの交換性イオンがあり、これをイオン交換によって目的イオンに交換することが可能である。

◆ポリイミド

繰り返し単位にイミド結合を含む高分子の総称であり、通常は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す。耐熱性が非常に高く、柔軟性に優れること