(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3602621号
(P3602621)
(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
A63H 27/10	A63H 27/10	H
B32B 27/28	B32B 27/28	102
B32B 27/32	B32B 27/32	C

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-253578
(22)出願日　平成7年9月29日(1995.9.29)
(65)公開番号　特開平9-94357
(43)公開日　平成9年4月8日(1997.4.8)
審査請求日　平成14年3月18日(2002.3.18)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　榛田　滋行
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　福留　進
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　松川　直樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】バルーン

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
厚みが１～１０μｍのエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物層（Ａ層）と、厚みが５～２５μｍで縦および／または横方向に面積倍率で１．５倍以上に延伸または圧延された熱可塑性樹脂層からなるヒートシール層（Ｂ層）とを各々少なくとも１層含み、（Ａ層の厚み）／（Ｂ層の厚み）≦０．８であり、単位面積あたりの重量が２６ｇ／ｍ２以下である積層フィルムからなるバルーン。
【請求項２】
金属および／または金属酸化物の薄層を有する、請求項１記載のバルーン。
【請求項３】
Ａ層が押出ラミネートされてなる、請求項１または２記載のバルーン。
【請求項４】
熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリアミド及びポリエステルの群から選択される少なくとも１種の樹脂である請求項１～３のいずれか１項に記載のバルーン。
【請求項５】
積層フィルムを溶断シールすることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のバルーンの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は、小型でも浮遊能力の改善された高強度のバルーンに関するものであり、とくに回転楕円体、球体、円柱状、円錘状、正四面体、立方体、飛行機、星、魚、鳥、昆虫、獣、天使などに形作られ、玩具・販売促進用品・ショーウィンドー内のデコレーション・屋外での看板などのデコレーション用に好適に用いられる。

【０００２】

【従来の技術】

大型の飛行船などの膜材料としては、ナイロンやポリエステルの布にゴム引きしたものや、ポリ塩化ビニルのシートが用いられている。しかし浮遊時間の長寿命化のためにガスバリアー性を改善しようとすると、シートの厚みを厚くする必要があり、膜の重量が大きくなり、小形化した時には浮遊しなくなる。

【０００３】

特開昭５８－２２１６３号公報には、エチレン－ビニルエステル共重合体けん化物（以下ＥＶＯＨと略称する）とポリウレタンとの積層物を、大型軽量輸送機器に用いることが述べられている。このものはガスバリアー性と耐候性が非常に改良されてはいるが、本発明の小型のバルーンには適用できないし、ポリウレタンの延伸に関する記述がない。

【０００４】

玩具用バルーンにおいては、天然ゴムや、アルミニウムを蒸着したポリエチレンやポリプロピレンフィルムが広く用いられている。これらは小さくても浮遊はするが、ガスバリアー性が十分でなく、形態保持能力に劣る。一方、アルミニウムを蒸着したナイロンフィルムやＥＶＯＨフィルムとポリエチレンとのラミネートフィルムも使用されており、かかる構成のバルーンはガスバリアー性が改善されている。

【０００５】

特開昭６２－１１１７３４号公報には、プラスチックフィルム（ＥＶＯＨの二軸延伸フィルムなど）に金属蒸着層を有し、プラスチックフィルムの反対面にリニアー低密度ポリエチレン層を有するバルーン形成用積層フィルムについての記載がある。しかし、該公報にはリニアー低密度ポリエチレン層を延伸することに関する記載がない。

【０００６】

実開昭６３－１４５６２９号公報には、厚さ２０μｍ以下の透明なＥＶＯＨフィルムの上に、厚さ３０μｍ以下の透明なポリオレフィン樹脂のフィルムを積層してなるバルーン用フィルムについての記載がある。しかし、該公報にもポリオレフィン樹脂のフィルムを延伸することに関する記載がない。

【０００７】

特開平２－４３０３６号公報には、二軸延伸ガスバリアー性樹脂層とヒートシール層の積層フィルムからなるバルーンが記載されている。しかし、かかる構成のバルーンにおいてはガスバリアー性樹脂層は基材フィルムとなるため薄層にすることができず、さらにシール強度確保のためポリエチレンの厚みも薄くできず、結果として小型のバルーンでは浮遊能力が不足していた。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかして本発明は上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、小型バルーンに適用可能で、高強度で、しかも浮遊保持能力が十分満足できるバルーンを得ることを目的とする。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、上記問題点の認識のもとに鋭意研究を重ねた結果、厚みが１～１０μｍのエチレン－ビニルエステル共重合体けん化物層（Ａ層）と、厚みが５～２５μｍで縦および／または横方向に面積倍率で１．５倍以上に延伸または圧延された熱可塑性樹脂層からなるヒートシール層（Ｂ層）とを各々少なくとも１層含み、（Ａ層の厚み）／（Ｂ層の厚み）≦０．８であり、単位面積あたりの重量が２６ｇ／ｍ^2 以下である積層フィルムからなるバルーンを提供することによって達成される。

【００１０】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明において、Ａ層に用いられるＥＶＯＨは公知のものが使用可能である。ＥＶＯＨのエチレン含量はガスバリアー性と成形加工性の点から、２０～６０モル％含むものが好ましく、２５～５０モル％含むものがより好ましく、２５～４５モル％含むものがさらに好ましい。ＥＶＯＨのけん化度はガスバリアー性と熱安定性の点から、けん化度の高いものが好ましく、けん化度は９０モル％以上のものが好ましく、９５モル％以上のものがより好ましく、９８モル％以上のものがさらに好ましい。ＥＶＯＨのメルトフローレート（２１０℃、２．１６ｋｇ条件下ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８の方法で測定）は成形加工性の点から、０．１～５０ｇ／１０分のものが好ましく、０．５～３０ｇ／１０分のものがより好ましく、１～２０ｇ／１０分のものがさらに好ましい。
【００１１】
また、Ａ層に用いられるＥＶＯＨは単一の組成のもののみならず、エチレン含有量、重合度あるいはけん化度等、その樹脂組成が互いに異なる２種類以上のＥＶＯＨの混合物であってもよい。さらにガスバリアー性を悪化させない範囲内において、他のコモノマーを共重合させても良い。加工性、接着性、印刷性、スリップ性などを改善するために各種添加物を添加しても良いし、特開平６－２９８８４７号公報に記載されているような過酸化水素水処理を行っていても良い。
【００１２】
本発明において、Ａ層の厚みは、１～１０μｍ、好適には２～８μｍ、より好適には２～６μｍである。Ａ層の厚みが１μｍ未満ではＥＶＯＨにピンホールが発生しやすく、またガスバリアー性が十分でない。１０μｍを越えるとガスバリアー性は十分あるが、得られた積層フィルムが重くなり、小型のバルーンには適用できなくなる。
【００１３】
本発明において、Ａ層を形成する方法は、Ｂ層上への押出ラミネートであることが好ましい。小型のバルーンでも浮遊させるには、全層厚みを薄くする事が重要である。ドライラミネートのように、Ａ層を一旦フィルム化した後Ｂ層と積層する場合、Ａ層のフィルム化時のフィルム強度の要求により薄膜化に限界が生じる。一方、押出ラミネートの場合は、熱溶融したＥＶＯＨをフィルム化することなく、Ｂ層に積層し、後に冷却・固化させてＡ層を形成するので薄膜化が容易である。かかる押出ラミネートを行う際には、軽量化の観点からは、ＥＶＯＨ層単独のラミネートが好ましいが、ＥＶＯＨと他の熱可塑性樹脂との共押出コートとするほうが製膜性が良好な場合も多く、その観点からは共押出ラミネートによってＡ層を形成してもよい。かかる場合にはＥＶＯＨ層（Ａ層）と熱可塑性樹脂層（Ｃ層）とが同時に形成されることになる。
【００１４】
共押出ラミネートによりＡ層およびＣ層を形成する場合、Ｃ層に用いる樹脂としては、熱可塑性樹脂であれば特に制限はない。また、相手樹脂が二層以上の多層であっても良いが、薄膜化の観点より、一層でしかも共押出しの場合にＥＶＯＨと接着するものが好ましい。このような熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、カルボキシル基あるいはエポキシ基を含有するポリオレフィンなどがあげられる。前記カルボキシル基は、主鎖にあっても側鎖にあっても良いし、金属塩の形で存在していてもよい。共押出ラミネート後の積層フィルムのＡ層の位置は、最外層であってもよいし、中間層にあっても良い。Ｃ層は複数の層であっても構わず、Ｃ層の合計厚みに特に制限はないが、積層フィルムの薄膜化の観点より、１～１０μｍ、好適には１～５μｍ、より好適には１～４μｍである。
【００１５】
押出ラミネートまたは共押出ラミネートでＢ層との接着力が十分でない時には、Ｂ層のラミネート面にコロナ処理や火炎処理などで活性化させ、さらにアンカーコート剤などを併用しても良い。また、押出ラミネートまたは共押出ラミネートする溶融体のラミネート面に、オゾン処理などを行っても良い。

【００１６】
本発明において、Ｂ層に用いられる熱可塑性樹脂としては種々の物が使用可能であり、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体などのエチレンを主成分とする重合体、プロピレンホモポリマー、プロピレン－エチレン共重合体などのプロピレンを主成分とする重合体、４－メチルペンテン－１を主成分とする重合体などのポリオレフィン、ポリメタキシリレンアジポアミド、ポリε－カプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジポアミドなどのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリε－カプロラクトンなどのポリエステルなどが例示される。これらのうち高密度ポリエチレン、プロピレンホモポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリε－カプロラクタムが得られたバルーンの膜強度およびシール強度の点で好ましい。また、軽量性という観点からは、比重の小さいポリオレフィン系の樹脂を使用することも好ましい。
【００１７】
Ｂ層は縦および／または横方向に面積倍率で１．５倍以上延伸または圧延されていることが重要であり、好適には２倍以上、より好適には２．５倍以上、さらに好適には４倍以上、特に好適には８倍以上のものである。面積倍率が１．５倍未満では、得られたバルーンのシール強度が低くなり、バルーンが破袋しやすくなるとともに、バルーンの膜の強度も低下する。また多色印刷時のピッチ合せが困難となり意匠性が低下しやすい。
【００１８】
Ｂ層の厚みは５～２５μｍ、好適には７～２０μｍ、より好適には８～２０μｍ、特に好適には８～１５μｍである。Ｂ層の厚みが５μｍ未満では、得られたバルーンの膜の強度が低下し、バルーンが破袋しやすくなる。また多色印刷時のピッチ合せが困難となりやすい。２５μｍを越えると得られた積層フィルムが重くなり、小型のバルーンには適用できなくなる。
【００１９】
Ｂ層のフィルム化方法は、熱可塑性樹脂を押出機で溶融させ、丸ダイまたはＴダイより吐出・冷却し原反を得た後、ダブルバブル法、テンター法、ロール法などを組合せて一軸または二軸延伸する方法や、ロール圧延する方法などの公知の方法が採用可能である。
【００２０】
本発明において、Ｂ層を最内層とし、ヒートシール層に用いることが重要である。ここでいうヒートシールとは、通常のヒートシールのみならず、熱切断時に同時に接着する、いわゆる溶断シールをも含むものである。一定以上の厚みを有するＢ層がヒートシール層であることにより、シール強度を確保でき、小型のバルーンを作成可能となる。Ａ層をヒートシール層にした場合には、Ｂ層よりも厚みが小さいためにシール強度の面から不利である。
【００２１】
本発明において、（Ａ層の厚み）／（Ｂ層の厚み）≦０．８、好適には０．６、より好適には０．５であることが重要である。積層フィルム全体の厚みが薄いため、（Ａ層の厚み）／（Ｂ層の厚み）が０．８を越えると、Ｂ層厚みが薄くなりすぎヒートシール強度が確保できない。
【００２２】
本発明において、積層フィルムの単位面積あたりの重量が２６ｇ／m^2 以下、好適には２４ｇ／m^2 以下、より好適には２０ｇ／m^2 以下である。単位面積あたりの重量が２６ｇ／m^2 を越えると、小型のバルーンでは浮遊しなくなる。
【００２３】
本発明において、金属および／または金属酸化物の薄層（以下蒸着層と略称する）を積層フィルム上に形成することがガスバリア性の改善の点から好ましい。特に本発明においてはＥＶＯＨ層の厚みが小さいのでガスバリア性の改善効果が得られやすい。金属および／または金属酸化物の薄層の存在位置は、層の最内層側以外なら特に制限はなく、（Ａ）／蒸着層／（Ｂ）、（Ａ）／熱可塑性樹脂／蒸着層／（Ｂ）、蒸着層／（Ａ）／（Ｂ）、蒸

着層／（Ａ）／熱可塑性樹脂／（Ｂ）などが例示される。

【００２４】

本発明において、蒸着層を形成する方法としては、蒸着による方法が代表例としてあげられる。蒸着方法としては、抵抗加熱、誘電加熱、電子ビーム加熱などによる物理蒸着、スパッタリング、プラズマ化学蒸着など公知の方法が採用可能である。化学蒸着の場合にはＥＶＯＨフィルム表面をプラズマ処理し、ついで該表面に化学蒸着を行う方が好ましい。また物理蒸着の場合にはＥＶＯＨフィルム表面をアンカーコート処理し、ついで該表面に物理蒸着を行う方が好ましい。

【００２５】

蒸着層は、バルーン全面に存在した方が形態保持性の点では有効であるが、意匠性の観点から一部のみに存在しても良い。そのような方法としては、抜き蒸着加工（パーライト加工・パスター加工などの名で行われているもの）あるいはストライプ蒸着などを例示できる。

【００２６】

本発明において、薄層を形成する金属および／または金属酸化物とは、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ジルコニウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、白金、金、鉛、ビスマスなどの金属およびそれらの酸化物があげられ、これらの１種あるいは２種以上の混合物を用いても良い。薄層にこれらの金属および／または金属酸化物が存在すれば原料に制限はなく、ケイ素の場合を例示すれば、化学蒸着により薄層を形成する場合には、シラン、ヘキサメチルシロキサンなどの金属化合物が用いられ、物理蒸着により薄層を形成する場合には、ケイ素、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素などが用いられる。薄層には、金属および／または金属酸化物だけでなく、さらに窒化物を含んでいても良い。

【００２７】

これらの内アルミニウム、アルミナ、ケイ素酸化物（以下ＳｉＯｘと略称する）、ＳｉＯｘとアルミナとの混合物、ＳｉＯｘとホウ素酸化物混合物との混合物、ＳｉＯｘと窒化ケイ素との混合物などが好ましい。ＳｉＯｘのｘの値は１～２、好ましくは１．３～２、より好ましくは１．５～２である。薄層の厚みは３０～１００００オングストローム、好ましくは５０～５０００オングストローム、より好ましくは７０～２０００オングストロームである。

【００２８】

本発明のバルーンは、特に玩具用、デコレーション用に、好適に使用されるが、バルーンの大きさとしては、バルーンにヘリウムなどのガスを、１～２０リットル充填できる程度のものが好適であり、１～１０リットル充填できる程度のものが特に好適である。

【００２９】

【実施例】

以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。なお部、％とあるのは、特に断りのない限りいずれも重量基準である。

【００３０】

実施例１

Ｂ層として、片面コロナ処理された厚さ２０μｍの二軸延伸ポリプロピレンフィルム（以下ＯＰＰと略す）（面積倍率５０倍）を用い、該ＯＰＰ面に、アンカーコート剤｛東洋モートン（株）製ＡＤ－５０３Ａ／ＣＡＴ１０｝を固形分として０．２ｇ／ｍ^{2}塗布し、溶剤を蒸発させ、エチレン含有量２７モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（ＭＩ８ｇ／１０分）を２００℃でＡ層がＯＰＰのアンカーコート処理面と接触するように押出しコートを行い、ＯＰＰ／ＥＶＯＨ（４μｍ）構成の積層フィルムを得た。

【００３１】

圧力１×１０$^{-5}$Ｔｏｒｒで、アルミニウムを電子ビームで加熱しアルミニウム蒸気を、該積層フィルムのＥＶＯＨ面に蒸着した。該アルミニウム蒸着層の厚みは５００オングストロームであった。
得られた蒸着フィルムのＯＰＰ面が内層となるようにして円形に溶断シールを行い、ヘリウムガス導入口を備えた長径２５ｃｍの回転楕円体のバルーンを得た。該バルーンは、５日間形態を保持しながら浮遊した。

【００３２】

実施例２
Ｂ層として、片面コロナ処理された厚さ２０μｍのＯＰＰ（面積倍率５０倍）を用い、該ＯＰＰ面に、アンカーコート剤｛東洋モートン（株）製ＡＤ－５０３Ａ／ＣＡＴ１０｝を固形分として０．２ｇ／ｍ２塗布し、溶剤を蒸発させ、エチレン含有量２７モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（ＭＩ８ｇ／１０分）を２００℃で、ポリアミド　６｛宇部興産（株）製ＵＢＥナイロン１０２４ＦＤ－１｝５０重量％とジアミン成分がヘキサメチレンジアミン、多価カルボン酸成分がイソフタル酸とテレフタル酸のモル比が３０：７０からなる非晶性ポリアミド５０重量％からなるポリアミド組成物（Ｃ）を２５０℃で二種二層となし、Ａ層がＯＰＰのアンカーコート処理面と接触するように共押出しコートを行い、ＯＰＰ／ＥＶＯＨ（３μｍ）／ポリアミド組成物（２μｍ）構成の積層フィルムを得た。

【００３３】

実施例１と同様にアルミニウム蒸着を施し、該蒸着フィルムＰＥＴ面が内層となるようにして溶断シールを行い、バルーンを得た。該バルーンは、５日間形態を保持しながら浮遊した。

【００３４】

実施例３
片面コロナ処理された厚さ１２μｍのＰＥＴ（面積倍率９倍）をＢ層として用い、エチレン含有量２７モル％、ビニルエステル成分のけん化度９９．５モル％のＥＶＯＨ（Ａ）（ＭＩ　８ｇ／１０分）を２００℃で、カルボン酸変性超低密度ポリエチレン｛三井石油化学工業（株）製　ＳＦ６００｝（Ｃ）を２２０℃で二種二層となし、Ｃ層がＰＥＴのコロナ処理面と接触するように共押出しコートを行い、ＰＥＴ／カルボン酸変性超低密度ポリエチレン（３μｍ）／ＥＶＯＨ（４μｍ）の積層フィルムを得た。

【００３５】

実施例１と同様にアルミニウム蒸着を施し、該蒸着フィルムＰＥＴ面が内層となるようにして溶断シールを行い、バルーンを得た。該バルーンも、５日間形態を保持しながら浮遊した。

【００３６】

実施例４
実施例１においてアルミニウム蒸着を施さなかったことを除いては実施例１と同様にしてバルーンを得た。このバルーンは３日間形態を保持しながら浮遊した。

【００３７】

比較例１
実施例１において、厚み２０μｍのＥＶＯＨフィルムをドライラミネートにより積層した以外は、実施例１と同様の条件でバルーンを得た。該バルーンの形態保持性は良好であったが、空中浮遊性に劣っていた。

【００３８】

比較例２
実施例１において、Ｂ層の厚みを３０μｍに変更した以外は、実施例１と同様の条件でバルーンを得た。該バルーンの形態保持性は良好であったが、空中浮遊性に劣っていた。

【００３９】

比較例３
実施例２において、Ｂ層として厚み１５μｍの無延伸ポリプロピレンフィルムを用いた以

外は、実施例１と同様の条件でバルーンを得た。該バルーンはヘリウム注入時パンクした。

【００４０】

【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	比較例３
Ａ層厚み（μｍ）	4	3	4	4	２０	4	4
Ｂ層材料	ＰＰ	ＰＰ	ＰＥＴ	ＰＰ	ＰＰ	ＰＥＴ	ＰＰ
Ｂ層面積延伸倍率	５０	５０	9	５０	５０	9	1
Ｂ層厚み（μｍ）	２０	１２	１２	２０	２０	３０	２０
Ｃ層材料	―	ナイロン	変性ＰＥ	―	―	―	―
Ｃ層厚み（μｍ）	―	2	3	―	―	―	―
（Ａ）／（Ｂ）	０．２０	０．１５	０．３３	０．２０	１．０	０．１３	０．２７
重量（ｇ／ｍ²）	２３	１７	２２	２３	４２	４１	２３
積層方法	押出ｺｰﾄ	共押出ｺｰﾄ	共押出ｺｰﾄ	押出ｺｰﾄ	ﾄﾞﾗｲﾗﾐ	押出ｺｰﾄ	押出ｺｰﾄ
蒸着膜	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり
形態保持日数	5	4	5	3	１０	5	パンク
浮遊性	良好	良好	良好	良好	不良	不良	―

【００４１】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のバルーンは、小型でも浮遊能力が改善されており、高強度であり、とくに回転楕円体、球体、円柱状、円錘状、正四面体、立方体、飛行機、星、魚、鳥、昆虫、獣、天使などに形作られ、玩具・販売促進用品・ショーウィンドー内のデコレーション・屋外での看板などのデコレーション用に好適に適用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－１８２０５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７１０４３（ＪＰ，Ａ）
実開平０７－０３５０３４（ＪＰ，Ｕ）
特開平０５－１３２５９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A63H 27/10
B32B 27/28 102
B32B 27/32