

(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2005-169651

(P2005-169651A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/28	B 3 2 B 27/28 1 0 2	3 E 0 7 2
B 6 4 B 1/58	B 6 4 B 1/58	3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40	B 6 5 D 65/40 E	4 F 1 0 0
F 1 7 C 1/16	F 1 7 C 1/16	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-408825 (P2003-408825)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成15年12月8日 (2003.12.8)	(72) 発明者	中川 潤洋 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	杉島 博 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式 会社クラレ内
		Fターム(参考)	3E072 AA01 CA01 3E086 AB01 AD30 BA04 BA15 BA23 BA28 BA33 BB85 CA29 4F100 AK04B AK04J AK21B AK21J AK51G AL01B BA02 DG12A GB16 GB31 JA13A JD02 JK01A JK07A JL03 YY00A YY00B

(54) 【発明の名称】 高強力・軽量・気密膜体

(57) 【要約】

【課題】

寸法安定性に優れ、軽量、高強度でかつ、気密性に優れたシート状膜体を提供する。

【解決手段】

織物とフィルムとが積層されてなる膜体において、織物を構成する糸が、強度14cN/dtex以上、弾性率400cN/dtex以上であり、該織物のカバーファクターKが300以上2000以下であり、該フィルムが10~40μmの厚みを有するエチレン-ビニルアルコール系共重合体からなるフィルムであることを特徴とする高強力・軽量・気密膜体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

織物とフィルムとが積層されてなる膜体において、織物を構成する糸が、強度 $14 \text{ cN} / \text{d tex}$ 以上、弾性率 $400 \text{ cN} / \text{d tex}$ 以上であり、下記式で定義される該織物のカバーファクター K が 300 以上 2000 以下であり、かつ該フィルムが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みを有するエチレンービニルアルコール系共重合体からなるフィルムであることを特徴とする高強力・軽量・気密膜体。

【数 1】

$$K = N_w \cdot (D_w)^{1/2} + N_f \cdot (D_f)^{1/2}$$

N_w ; 織物を構成する経糸の密度 (本 / 2.54 cm)

D_w ; 織物を構成する経糸の織度 (d t e x)

N_f ; 織物を構成する緯糸の密度 (本 / 2.54 cm)

D_f ; 織物を構成する緯糸の織度 (d t e x)

10

【請求項 2】

織物を構成する繊維が溶融異方性芳香族ポリエステル繊維である請求項 1 記載の高強力・軽量・気密膜体。

20

【請求項 3】

織物とフィルムがウレタン系ポリマーの接着層を介在して密着された構造からなる請求項 1 または 2 記載の高強力・軽量・気密膜体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の膜体を用いてなる圧縮ガス用容器。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の膜体を用いてなる飛行船。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の膜体を用いてなる気球。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の膜体を用いてなる液体用容器。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、寸法安定性に優れ、軽量、高強度でかつ、気密性に優れたシート状膜体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、産業の多様化、省エネルギー化に伴い、軽量気密膜体が各分野に使用されることが多くなってきている。例えば、圧縮ガス用容器（ガスボンベ類）、浮き屋根、飛行船、気球（気象観測用、広告用、その他計測用等）、液体用容器等において使用されている。しかし現状では、高強力で気密性、耐圧性を向上させると非常に重いものとなるか、非常に高価なものとなり、実用上満足のものではなかった。

40

【0003】

従来、高強力繊維からなる織物として、例えば高強力アラミド繊維からなる織物等が知られているが、かかる織物は目付が $250 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上であるものが主流で重くかつしなやかさに欠けるものであった。また、織物単体で気密性を維持しようとする、織度の小さい繊維を使用して高密度の織物とする必要が生じるが、高強力繊維は、一般に容易にフィブリル化を起こすため工業的に製造することは難しく、高強力かつ軽量で、高気密な膜体は得られなかった。これらを改善する目的で本発明者等は芯鞘構造からなるモノフィラ

50

メントの織物からなる積層シートを提案した（例えば、特許文献1参照。）。しかし、軽量化および気密性膜体の要求を十分満足させるには至っていない。

【0004】

【特許文献1】特開2001-277391号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上述べたように、高強力繊維からなる織物を使用した場合において気密性、耐圧性に優れた軽量気密膜材の開発が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成すべく本願発明者等は鋭意検討を重ねた結果、所定以上の強度、弾性率を有する系を用いて特定のカバーファクターで構成した織物と、ガスバリアー性に優れたフィルムとを積層しシートとすることにより、気密性、耐圧性に優れた軽量気密膜材が得られることを見出した。

【0007】

すなわち本発明は、織物とフィルムとが積層されてなる膜体において、織物を構成する糸が、強度 14 cN/dtex 以上、弾性率 400 cN/dtex 以上であり、下記式で定義される該織物のカバーファクター K が300以上2000以下であり、かつ該フィルムが $10\sim 40\ \mu\text{m}$ の厚みを有するエチレン-ビニルアルコール系共重合体からなるフィルムであることを特徴とする高強力・軽量・気密膜体である。

【0008】

【数1】

$$K = Nw \cdot (Dw)^{1/2} + Nf \cdot (Df)^{1/2}$$

Nw ; 織物を構成する経糸の密度 (本/2.54cm)

Dw ; 織物を構成する経糸の織度 (dtex)

Nf ; 織物を構成する緯糸の密度 (本/2.54cm)

Df ; 織物を構成する緯糸の織度 (dtex)

【0009】

また本発明は、織物を構成する繊維が好ましくは熔融異方性芳香族ポリエステル繊維である上記の高強力・軽量・気密膜体であり、織物とフィルムがウレタン系ポリマーの接着層を介して密着された構造からなる上記の高強力・軽量・気密膜体である。

そして本発明は好ましくは上記の膜体を用いてなる圧縮ガス用容器であり、より好ましくは上記の膜体を用いてなる飛行船であり、さらに好ましくは上記の膜体を用いてなる気球であり、上記の膜体を用いてなる液体用容器に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の膜材は、優れた強度、気密性、耐圧性を有しており、例えば圧縮ガス用容器（ガスボンベ類）、浮き屋根、飛行船、気球（気象観測用、広告用、その他計測用等）、宇宙空間で使用されるパラシュートやエアバッグ、液体用容器等に使用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明において使用される織物を構成する糸は、強度 14 cN/dtex 以上、弾性率 400 cN/dtex 以上の高強力・高弾性率繊維であることが必要である。高強力・高弾性率繊維としては、超高分子量ポリエチレン繊維、パラ系アラミド繊維、熔融異方性芳香族ポリエステル繊維およびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維などが好ま

10

20

30

40

50

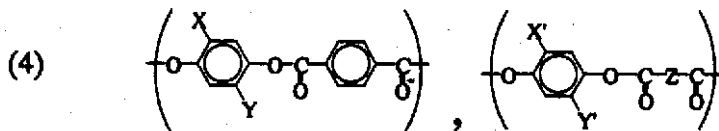
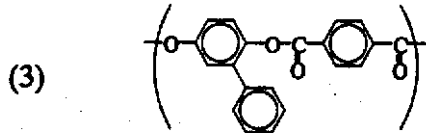
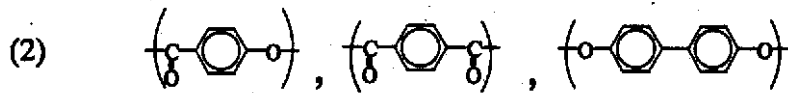
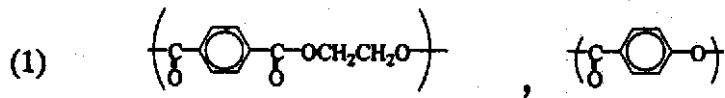
しいが、これらの中で高密度の製織性が良好であり、さらに後述するがエチレンービニルアルコール系共重合体からなるフィルムとの密着性が他の素材よりも著しく良好である溶融異方性ポリエステル繊維が特に好適である。

【0012】

本発明にいう溶融異方性ポリエステルとは、溶融相において光学的異方性（液晶性）を示す芳香族ポリエステルであり、例えば試料をホットステージに載せ窒素雰囲気下で加熱し、試料の透過光を観察することにより認定できる。溶融異方性ポリエステルは芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸の反復構成単位を主成分とするものであるが、上記化1および化2に示す反復構成単位群の組合せからなるものが好ましい。

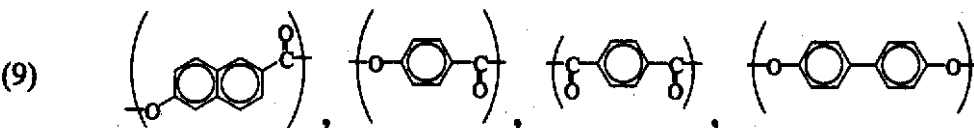
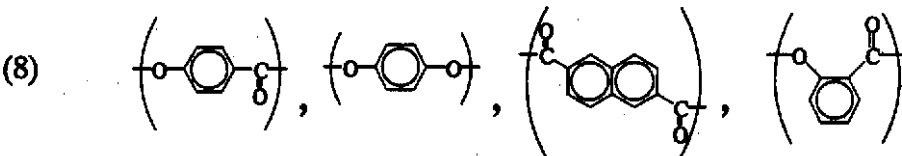
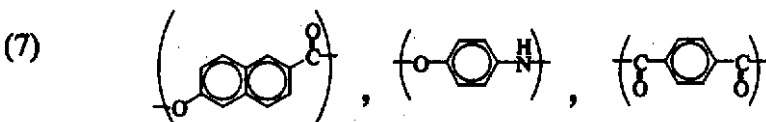
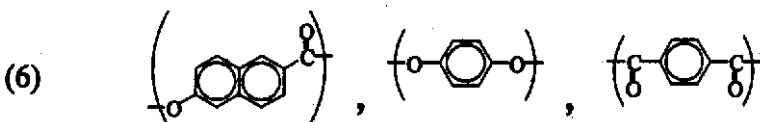
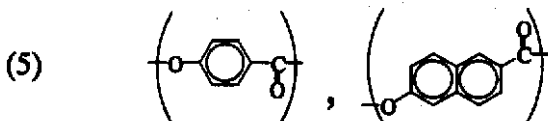
【0013】

【化1】

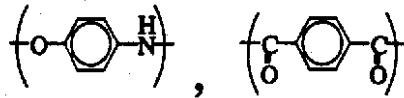
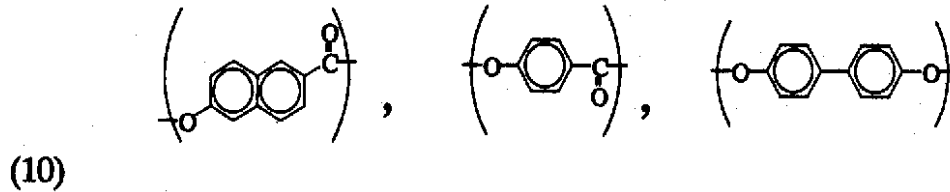


ここでX, X' およびY, Y' はH, Cl, Br, またはCH₃であり、

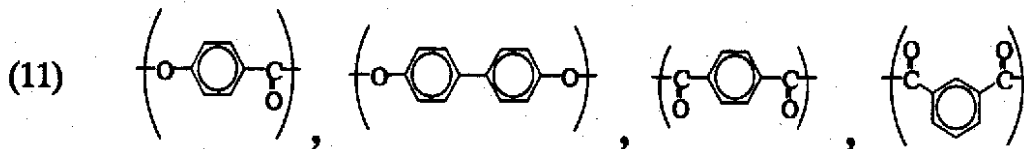
Zは、 C_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$, C_6H_3 , $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$,
または $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4$ である。



【化 2】



10



【0015】

20

特に好ましくは、化1および化2に示される反復構成単位の組合せのうち(5)、(6)、(7)および(9)からなるポリマーであり、より好ましくは下記の化3中、(B)の成分が4～45モル%である芳香族ポリエステルであることが好ましい。

【0016】

【化3】



30

【0017】

本発明で好適に用いる溶融異方性芳香族ポリエステルの融点は250～350であることが好ましく、より好ましくは260～320である。ここでいう融点とは、JIS K7121試験法に準拠し、示差走査熱量計(DSC;メトラー社製「TA3000」)で測定し、観察される主吸収ピーク温度である。具体的には、DSC装置にて測定する際、測定サンプルを10～20mg取り、アルミ製パンへ封入した後、キャリアガスとして窒素を流量100cc/minで流し、20/minで昇温したときの吸収ピークを測定する。ポリマーの種類により上記の1st runで明確な吸収ピークが出現しない場合には、50/minの昇温速度で予想される流れ温度より50高い温度まで昇温し、その温度で3分間以上保持し、完全に溶解した後、80/minの速度で50まで冷却し、しかる後、20/minの昇温速度で吸熱ピークを測定するとよい。

40

【0018】

溶融異方性芳香族ポリエステルには、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエチレンナフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、

50

ポリアリレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等を添加してもよい。また、酸化チタン、シリカ、硫酸バリウム等の無機物、カーボンブラック、染料や顔料等の着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【0019】

溶融異方性芳香族ポリエステル繊維は、例えば公知の溶融液晶紡糸法にしたがって紡糸することによって得られる。得られた紡糸原糸をそのまま用いてもよいが、本発明の効果をより発揮させるためには熱処理を行うことが好ましい。熱処理を行うことにより溶融異方性芳香族ポリエステル繊維は固相重合し、融点の上昇および強力、弾性率、耐熱性を向上させることができる。熱処理は、窒素等の不活性ガス雰囲気下や空気中の酸素雰囲気下であっても、また、減圧下でも行うことができる。熱処理の雰囲気は水分を含まない低湿度気体中であることが好ましい。

10

【0020】

本発明において織物を構成する繊維は、本発明の目的の一つである軽量化を達成するためには織度50～560 d t e xのマルチフィラメントであることが好ましく、単繊維織度は1～10 d t e xであることが好ましい。マルチフィラメントの製織性を向上させる目的で30～200回/mの撚りをかけてもよい。50 d t e x未満では、高密度織物の製織が難しく、したがって高強力膜体を製造することが難しい。一方、560 d t e xを越えると軽量膜体という本発明の目的を達成できない。

【0021】

本発明で得られる織物のカバーファクターは300以上2000以下であることが必要である。カバーファクターは織物の被覆程度を表すパラメーターであり、織物設計では一般的に使用されており、下記式で示すように経糸のカバーファクター〔 $K_w = N_w \cdot (D_w)^{1/2}$ 〕と緯糸のカバーファクター〔 $K_f = N_f \cdot (D_f)^{1/2}$ 〕の和で定義される。

20

【0022】

【数2】

$$K = N_w \cdot (D_w)^{1/2} + N_f \cdot (D_f)^{1/2}$$

N_w ; 織物を構成する経糸の密度 (本/2.54 cm)

D_w ; 織物を構成する経糸の織度 (d t e x)

N_f ; 織物を構成する緯糸の密度 (本/2.54 cm)

D_f ; 織物を構成する緯糸の織度 (d t e x)

30

【0023】

上記カバーファクターが300未満ではスリップが生じたり、織物の強力不足を招き、本発明の目的とする高強力膜体が得られず、逆に2000を越えると織物面全体が糸で覆われるため、フィルムとの接着性が不十分となる。接着性を上げるためには多くの接着剤を必要となるが、そうした場合、結果的に軽量膜体が得られなくなる。また、接着剤が多くなると硬い膜体となり、その後の縫製作業等の加工性が悪化する。該織物のカバーファクターは、好ましくは400以上1800以下、より好ましくは500以上1500以下である。該織物のカバーファクターを上記範囲とすることにより、僅かな接着剤層で該織物とエチレン-ビニルアルコール系共重合体からなるフィルムとが密着し、軽量気密膜体の基礎となる部分を形成することができる。

40

【0024】

該織物の目付はカバーファクターと関係して決まるが、 $10 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましい。該織物の目付が 10 g/m^2 未満であると膜体としての強力が不足し、高強力膜体とする本発明の目的から外れる。一方、 300 g/m^2 を越える場合は、

50

軽量膜体とする本発明の目的から外れる。より好ましくは $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$ である。

【0025】

本発明で使用する織物の組織は特に限定されず、例えば平織、斜文織又は朱子織等のいずれであってもよい。マルチフィラメントの織度が 150 dtex 以上の場合にはタフタ(マット織)が特に好ましい。このときカバーファクターを高くしても接着剤の浸透する隙間が形成され、良好な高強度膜体とすることができる。

【0026】

次に本発明において使用されるフィルムは、エチレン-ビニルアルコール系共重合体を溶融製膜したフィルムであることが必要である。エチレン-ビニルアルコール系共重合体で構成されるフィルムは、他のフィルム、例えば(変性)ポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン等に比べて優れたガスバリア性を有している。好適にはエチレン含有モル%が $20 \sim 40$ モル%のエチレン-ビニルアルコール系共重合体からなるフィルムであり、フィルムの厚さが $10 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが必要である。フィルムの厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満では気密性が不十分であり、 $40 \mu\text{m}$ を越えると本発明の目的の一つである軽量化を満足せず好ましくない。好ましくは $12 \sim 37 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $15 \sim 35 \mu\text{m}$ である。なお本発明でいうフィルム厚さは、該フィルムからランダムに数点を選定しマイクロメーターにて測定した平均膜厚である。

【0027】

本発明の膜体において、織物とフィルムとの貼り合わせは、例えば層間に接着剤を介在させ貼り合わせる方法、あるいは熱的に圧着し密着させる方法等が採用される。該接着や熱圧着とは、積層面の全面にわたって完全に密着していても、点状に部分密着していてもよく、特に限定されるものではないが、接着剤等で全面に均一に密着している方が、気体等を注入した際にシート面に均一な圧力がかかるので好ましい。接着剤の中で、より好ましいのはポリウレタン系接着剤である。

【0028】

本発明で好適に使用するポリウレタン系接着剤はエステル系、エーテル系の接着剤のいずれでもよいが、貼り合せ後の養生で接着性能が十分発揮されるエステル系の接着剤が好ましい。接着剤には、紫外線カットあるいは着色目的でカーボンブラック、セラミック微粒子、染料、顔料、紫外線吸収剤、耐熱安定剤等を含んでいてもよい。

【0029】

本発明において、上記の織物と上記のフィルムを積層することにより、軽量でありながら高強度でしなやかな高气密性を有する膜体が得られる。該膜体を各目的に応じて、例えば袋状、箱状等に裁断し、縫製加工し、縫合部をシーリング処理して使用することができる。シーリング処理とは、例えば縫合部のエチレン-ビニルアルコール系共重合体フィルム側に、適当に裁断した該エチレン-ビニルアルコール系共重合体よりも低融点であるエチレン-ビニルアルコール系共重合体フィルムを熱融着することで達成される。

【0030】

さらに気密性を向上させるには、該シートの織物の表層または内層にさらに厚さ $10 \sim 50 \mu\text{m}$ のフィルムを積層させることが好ましい。この場合に使用されるフィルムは上記のエチレン-ビニルアルコール系共重合体フィルムでなくてもよく、高強度で形態安定性に優れ、かつ薄い膜厚であることが好ましく、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等のフィルムやシリコン系シート材が用いられる。

【0031】

屋外用途で使用される目的の場合には、該フィルムにアルミ蒸着したものを上記のように接着剤で織物面に貼り合せたり、あるいは熱圧着し密着させることによりアルミ蒸着層で紫外線を遮断することで耐候性を保持した軽量気密性膜体となるのでさらに好ましい。

【0032】

本発明の膜体は、従来では得られなかった軽量高強度気密性材料からなり、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、酸素、炭酸ガス等の圧縮気体の他、各種化学工業用ガスの容器として使用可能である。また気体以外にも液体用容器としても使用可能であり、例えば油類

10

20

30

40

50

、有機溶剤、農薬等に用いることができる。ただし、使用する気体および液体は、容器の内面を構成するエチレンービニルアルコール系共重合体を分解、溶解、または膨潤しないものに限定される。例えば、メタノール、四塩化炭素、テトラヒドロフラン等はエチレンービニルアルコール系共重合体を膨潤させるため好ましくない。

【0033】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は本実施例により何等限定されるものではない。なお以下の実施例において、織物に使用される繊維の繊維強度や弾性率、および膜体の気密性は下記の方法により測定または評価したものを示す。

【0034】

[繊維強度および弾性率 $cN/dtex$]

10

繊維をJIS L1013に規定された方法に準じ、つかみ間隔20mm、初期荷重0.088cN/dtex、伸長速度10cm/minの条件で、自記記録装置付き定速伸長形試験機を用いて測定し、5点の平均値を求める。

【0035】

[膜体の気密性 $cm^3/m^2 \cdot day \cdot atm$]

サンプルシートについて、25、65%RHの条件下における窒素およびヘリウムガスの気体透過量をJIS K7126のA法に準拠して測定する。

【0036】

[実施例1]

(1) 織物を構成する繊維として強度26cN/dtex、伸度3.6%、弾性率610cN/dtexの溶融異方性芳香族ポリエステルからなる繊維〔(株)クラレ製「ベクトラン」110dtex/20フィラメント〕のマルチフィラメントを120回/mの撚りを掛けてタテ、ヨコとも密度46本/2.54cmの平織物を作製した。製織性は良好でトラブルの発生はみられなかった。またこの織物のカバーファクターは965、目付は41g/m²であった。さらにこの織物の強度を測定したところ、タテ方向は443N/cm、ヨコ方向は420N/cmであった。

20

(2) 上記(1)で得られた織物を基布として、該基布にフィルム厚さ15μmのエチレン32モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体フィルムをウレタン系接着剤〔大日本インキ工業(株)製「EPS795H/KZ75」〕を3.0g/m²・dry用いて貼り合せた。得られたシートを窒素およびヘリウムガスの気体透過量をJIS K7126のA法にて測定したところ、ともに0.020160と良好な値を示した。

30

【0037】

[実施例2]

(1) 織物を構成する繊維として強度25cN/dtex、伸度3.4%、弾性率605cN/dtexの溶融異方性芳香族ポリエステルからなる繊維〔(株)クラレ製「ベクトラン」220dtex/40フィラメント〕のマルチフィラメントを無撚りでタテ、ヨコとも密度44本/2.54cmの平織物を作製した。製織性は良好でトラブルの発生はみられなかった。またこの織物のカバーファクターは1305、目付は82g/m²であった。さらにこの織物の強度を測定したところ、タテ方向は808N/cm、ヨコ方向は801N/cmであった。

40

(2) 上記(1)で得られた織物を基布として、該基布にフィルム厚さ15μmのエチレン32モル%のエチレンービニルアルコール系共重合体フィルムを実施例1と同様のウレタン系接着剤を用いて貼り合せた。得られたシートを窒素およびヘリウムガスの気体透過量を実施例1と同様にJIS K7126のA法にて測定したところ、ともに0.018180と良好な値を示した。

【0038】

[比較例1]

織物をタテ、ヨコが10本/2.54cmの平織り構造とした以外は実施例1と同様の方法で膜体を製造したが、織物加工時に一部スリップして目ズレが発生した。該織物のカバーファクターは210、目付は9g/m²であった。さらにこの織物の強度を測定した

50

ところ、タテ方向は100N/cm、ヨコ方向は95N/cmであった。得られた膜体は、軽量膜体としては好ましいが、膜体の強力が低く、フィルムの貼り合せ斑がみられ、実用に耐え得るものではなかった。

【0039】

[比較例2]

実施例2において、120回/mの撚りを掛けてタテ、ヨコが66本/2.54cmの平織り構造とした以外は実施例2と同様の方法にて織物を製造したが、製織時にオサ部でフィブリル化が生じ、製織性は不良であった。この織物のカバーファクターは1958、目付は120g/m²であった。さらにこの織物の強度を測定したところ、タテ方向は1080N/cm、ヨコ方向は1010N/cmであった。さらに実施例2と同様の方法で膜体を製造したが、得られた膜体はフィルムと織物の接着性が不良で容易に剥がれるため、精密膜体として使用できるものではなかった。

10

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の膜材は、優れた強度、気密性、耐圧性を有しており、例えば圧縮ガス用容器（ガスボンベ類）、浮き屋根、飛行船、気球（気象観測用、広告用、その他計測用等）、宇宙空間で使用されるパラシュートやエアバッグ、液体用容器等に使用可能である。