

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6739092号
(P6739092)

(45) 発行日 令和2年8月12日 (2020.8.12)

(24) 登録日 令和2年7月27日 (2020.7.27)

(51) Int.Cl.	F 1
B 3 2 B 27/12 (2006.01)	B 3 2 B 27/12
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 1 0 1
B 3 2 B 7/02 (2019.01)	B 3 2 B 27/30 D
	B 3 2 B 7/02

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2016-112652 (P2016-112652)	(73) 特許権者	000239862
(22) 出願日	平成28年6月6日 (2016.6.6)		平岡織染株式会社
(65) 公開番号	特開2017-217790 (P2017-217790A)		東京都荒川区荒川三丁目2番2-1403
(43) 公開日	平成29年12月14日 (2017.12.14)	(72) 発明者	山田 正太
審査請求日	令和1年5月21日 (2019.5.21)		埼玉県草加市松江4丁目1番8号 平岡織染株式会社内
		審査官	増永 淳司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基布層と、軟質塩化ビニル樹脂による1層または2層の被覆層から構成される複合シートの片面以上に、フッ素樹脂フィルムが積層されたガスホルダーの内蔵バッグ用膜材であって、前記被覆層が、塩化ビニル樹脂及び熱架橋性接着剤を含む接着樹脂層により前記基布層と接着され、前記軟質塩化ビニル樹脂が、K値80～95 (JIS K7367-2) の塩化ビニル樹脂及び可塑剤を少なくとも含み、かつ前記フッ素樹脂フィルムのフッ素含有率が48～76質量%であることを特徴とする耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材。

【請求項 2】

前記内蔵バッグ用膜材のメタンガス透過率 (JIS K 7126-1) が23℃雰囲気下100 cm³/m²・24h・atm以下、かつ、55℃雰囲気下1000 cm³/m²・24h・atm以下である請求項1に記載の耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材。

【請求項 3】

前記フッ素樹脂フィルムの厚みが5 μm～100 μmである。請求項1または2に記載の耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材。

【請求項 4】

前記基布層の使用される基布が、タテ糸、ヨコ糸ともに太さが1110～2220 dtex、本数が15～40本/inch、質量が150 g/m²以上である請求項1～3の何れか1項に記載の耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガスを産業的に貯蔵または回収するガスホルダーに関するもので、ガスホルダー構造体に内蔵されるバッグ用に用いる膜材で、オールシーズン貯蔵ガスを効果的に遮蔽し、貯蔵ガスによる劣化の心配がなく、しかもガスの貯蔵と排出に伴うバッグの繰り返し膨張に耐えるフレキシブル性に優れたガス遮蔽性膜材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の製鉄所や製油所、廃棄物処理施設に使用されているガスホルダーは強化プラスチックや金属からなるガスタンクが用いられている。特に近年バイオガス処理施設や、ガスリサイクル施設も増えてきており、これらの施設においてより高強度で軽量な耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材の建設が求められてきている。特許文献1には剛構造のボックスの中に、気密性及び液密性を有する可撓性膜材からなる袋体で形成されたガスの出し入れ可能なガス貯蔵バックを収納する構造のボックス収納型膜式ガスホルダーが記載され、段落0029には、ポリエステル繊維やガラス繊維等の繊維に、ポリ塩化ビニル系樹脂等の合成樹脂をコーティングした布膜材などの気密性及び液密性を有するシート体を用いることが記載されている。しかし特許文献1の発明では布膜材に関するガスの遮蔽性、布膜材の耐久性などを満足する具体的設計事項が記されていない。

【0003】

特許文献2には繊維基布の持つ強度に加え、耐摩擦性や耐屈曲性を有し、かつガスバリア性の高いガスホルダー用膜材として、ポリウレタン樹脂保護層、基布層、ガスバリア層、ポリオレフィン樹脂保護層の少なくとも4層からなるガスホルダー用膜材が開示されている。しかし、特許文献2の膜材は、耐屈曲性に劣るポリオレフィン樹脂が使用され、段落0014によると各層が乾燥重量0.01～1.0g/m²程度の少ない接着剤でラミネートされるものであるため、大型ガスホルダー用の膜材として耐屈曲性に不安がある。

【0004】

特許文献3には、繊維性基布の表面または両面に合成樹脂層（PVC樹脂層）を有する防水シートにおいて、最外層にフッ化ビニリデン樹脂、反対面にアクリル樹脂層を形成した熱融着縫製可能な防水シートが開示されている。しかし特許文献3の防水シートには、ガスの遮蔽性、防水シートの耐久性などを満足する具体的設計事項が記されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-48930号公報

【特許文献2】特開2007-333045号公報

【特許文献3】特開昭61-20739号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は球状大型ガスホルダーに内蔵されるガスバッグに用いる膜材で、特に炎天下でも貯蔵ガス（メタンガス、都市ガス、バイオガスなど）を効果的に遮蔽し、貯蔵ガスによる極度の劣化の心配がなく、しかも特に寒冷時において、ガスの貯蔵と排出に伴うガスバッグの繰り返し膨張に耐えるフレキシブル性に優れたガス遮蔽性膜材を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題に対して研究を重ねた結果、基布層と、軟質塩化ビニル樹脂による1層または2層の被覆層から構成される複合シートの片面以上に、フッ素樹脂フィルムが積層された、ガスホルダーの内蔵バッグ用膜材であって、前記被覆層が、塩化ビニル樹脂及び熱架橋

10

20

30

40

50

性接着剤を含む接着樹脂層により前記基布層と接着され、前記軟質塩化ビニル樹脂が、K値80～95（JIS K7367-2）の塩化ビニル樹脂及び可塑剤を少なくとも含み、かつ前記フッ素樹脂フィルムのフッ素含有率を48～76質量%とすることによって、炎天下でも貯蔵ガス（メタンガス、都市ガス、バイオガスなど）を効果的に遮蔽し、貯蔵ガスによる劣化が極めて遅く、しかも特に寒冷時において、ガスの貯蔵と排出に伴うガスバグの繰り返し膨萎に耐えるフレキシブル性に優れた膜材が得られることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0008】

本発明の耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材は、前記内蔵バッグ用膜材のメタンガス透過率（JIS K 7126-1）が23℃雰囲気下100cm³/m²・24h・atm以下、かつ、55℃雰囲気下1000cm³/m²・24h・atm以下であることが好ましい。

10

【0009】

本発明の耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材は、前記フッ素樹脂フィルムの厚みが5μm～100μmであることが好ましい。

【0010】

本発明の耐屈曲性に優れたガス遮蔽性膜材は、前記基布層の使用される基布が、タテ糸、ヨコ糸ともに太さが1110～2220dtex、本数が15～40本/inch、質量が150g/m²以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

20

本発明によると、炎天下でも貯蔵ガス（メタンガス、都市ガス、バイオガスなど）を効果的に遮蔽し、貯蔵ガスによる劣化が極めて遅く、しかも特に寒冷時において、ガスの貯蔵と排出に伴うバッグの繰り返し膨萎に耐えるフレキシブル性に優れた膜材が得られるので、特にガスホルダーに内蔵されるガスバグに適して用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の使用基布の種類は、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、アラミド繊維、炭素繊維など、タテ糸、ヨコ糸ともに繊維度が1110～3330dtex、特に好ましくは1670～2230dtex、打ち込み本数が15～40本/inch、特に好ましくは20～30本/inch、質量が150～700g/m²、特に好ましくは200～500g/m²の平織、綾織物、縐子織物、バスケット織物などが好ましく、その他、三軸織物、四軸織物を用いることもできる。基布の繊維度1110dtex未満、本数が15本/inch未満、基布の質量が150g/m²未満だと、得られる膜材の強度が不足となり、大型のガスホルダーに内蔵するガスバグとして膨張時の内圧に耐えることができないことがある。また一方、基布の繊維度が3330dtexを超え、本数が40本/inchを超え、基布の質量が700g/m²を超えると、得られる膜材の質量が重くなり、大型のガスホルダーに内蔵するガスバグとして膨萎作動を悪くすることがある。

30

【0013】

本発明で使用する基布には本発明の効果を阻害しない限りの吸水防止処理、接着処理、防災処理、防黴処理を適宜行うことができる。

40

【0014】

基布層を被覆する軟質塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル樹脂及び可塑剤を少なくとも含み、塩化ビニル樹脂は23℃～55℃の耐屈曲性、及び屈曲後のガス遮蔽性を向上させるためにK値80～95（JIS K7367-2：プラスチック 希釈溶液の粘度の求め方：PVCの還元粘度/K値の測定法）、または平均重合度（JIS K6720-2）2500以上、5000程度のポリ塩化ビニルを表裏に使用することが好ましい。なお、ポリ塩化ビニルのK値80未満、あるいは平均重合度が2500未満だと繰り返しの屈曲によって膜材に亀裂が入り、ガス遮蔽性を悪くすることがある。K値は分子量と相関する粘性特性値で、毛細管粘度計により測定される相対粘度値をFikentscherの式に適用して計算されるものである。

【0015】

50

軟質塩化ビニル樹脂には本発明の効果を阻害しない限りの防黴剤、紫外線吸収剤、加工安定剤、充填剤、難燃剤、可塑剤、顔料その他添加剤を含んでいてもよい。

【0016】

軟質塩化ビニル樹脂には、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの充填剤、及び水酸化アルミニウム、三酸化アンチモンなどの防炎剤を含んでいてもよいが、多く含むことで低温時の耐屈曲性試験(JIS K 6454)で亀裂が入りやすく、及び柔軟性、耐摩耗性が損なわれるため、ポリ塩化ビニル100質量部に対して充填剤40質量部以下が望ましい。なお可塑剤はポリ塩化ビニル100質量部に対して80～100質量部が望ましい。

【0017】

軟質塩化ビニル樹脂層の厚みは、0.15mm～0.40mm、特に0.20mm～0.35mmとすることが望ましい。また、ガス遮蔽層であるフッ素フィルムを複合シート基材に均一に接着させるために平滑性をもたせる必要がある。平滑性が損なわれると、フッ素フィルムの接着力が不均一となり、ガスバッグとしたときの膨張の繰り返しの物理的ストレスによって、特に接着力の弱い部分からフッ素フィルムが剥離する心配がある。

【0018】

複合シート基材の片面のみにフッ素フィルムを積層する場合、フッ素フィルムの厚みは5μm～100μm、特に10μm～50μmであることが望ましい。5μm未満ではガス遮蔽性が不十分となることがあり、膜材の耐久性が劣る可能性があり、また100μm以上では積層時にフッ素フィルムラミネート面側に強くカール（湾曲）することでガスバッグの風合いが硬くなり、膨張作動を悪くすることがある。片面のみにフッ素フィルムを積層してなる本発明のガス遮蔽性膜材をガスバッグに用いる場合、フッ素フィルム積層面側をガスバッグ内側として直接ガスに触れる面とすることが好ましい。フッ素フィルム積層面側をガスバッグ外側としても使用できるが、複合基材がガスと直接接触することで複合基材の劣化を招く心配がある。ガスバッグはガスホルダーの形状に合わせて任意の形態で用いることができる。

【0019】

複合シート基材の両面にフッ素フィルムをラミネートする場合、カールを解消しやすいため、可能な限り、同じ厚みで同じ種類のフッ素フィルムを用いることが望ましい。

【0020】

フッ素フィルムをラミネートする面には複合基材（軟質塩化ビニル樹脂層）の上に接着性アクリル樹脂（アミノエチル基含有）、接着性ウレタン樹脂（ポリイソシアネート基含有）などをコーティングしてフッ素フィルムと軟質塩化ビニル樹脂層を接着する必要がある。接着性アクリル樹脂、接着性ウレタン樹脂はフッ素フィルム側（コロナ処理面）にコーティングされていてもよく、軟質塩化ビニル樹脂層とフッ素フィルム（コロナ処理面）の両方にコーティングされていてもよい。

【0021】

フッ素フィルムは、5μm～100μmの厚み範囲での使用において、フッ素含有率が48～76質量%のものがガス遮蔽性に優れ好ましい。フッ素含有率が48質量%未満だとガス遮蔽性が低下する。フッ素フィルムは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(ETFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体(ECTFE)などが使用でき、ガスバッグの内側面が必ずフッ素フィルムとなるように用いることがガスバッグの劣化を遅延するので、ガスバッグをより長く使用することができる。

【実施例】

【0022】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお実施例中の物性評価は以下の方法で評価した。

(1) ガス遮蔽性

気体透過度試験 (JIS K 7126-1) を使用した。なお、測定気体はメタンガスを使用した。

(2) 耐屈曲性試験

フレキシオメーター試験 (JIS K 6545) を使用した。

【0023】

実施例 1、比較例 1、比較例 2 ともに、1670dtex のポリエステルフィラメント糸を使用した織密度 23 本/inch (タテ)、24 本/inch (ヨコ) の平織物 (質量 315 g/m²) を基布に使用した。

【0024】

[実施例 1]

(1) 基布及び吸水防止処理

基布として、下記組織のポリエステルフィラメント平織物を用いた。

タテ糸 1670dtex / 1 本 × ヨコ糸 1670dtex / 1 本

タテ糸 23 本 / inch × ヨコ糸 24 本 / inch

質量 315 g / m²

(1) 接着処理層の形成

上記基布をペースト塩化ビニル樹脂及び熱架橋性接着剤を含む下記配合 2 の樹脂組成物の溶剤希釈液中に浸漬して、基布に樹脂液を含浸し、絞り、185℃で1分間熱処理し、基布に対し樹脂を145 g/m²付着させて、接着樹脂層を形成した。

<配合 1> 接着樹脂層処理液組成

ペースト塩化ビニル樹脂	100 質量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート (可塑剤)	70 質量部
三酸化アンチモン (難燃剤)	23 質量部
熱架橋性接着剤	10 質量部
エポキシ化大豆油 (安定剤)	4 質量部
Ba-Sr 系安定剤	0.5 質量部
防黴剤	0.07 質量部
コールタールナフサ (溶剤)	20 質量部

20

(2) 軟質塩化ビニル樹脂フィルム層の形成

上記の、接着処理を行った基布に、下記配合 2 に示す塩化ビニル樹脂配合をカレンダーで厚さ 0.20 mm、および 0.22 mm のフィルムを成型し、表面、裏面にラミネートした。

30

<配合 2> 軟質塩化ビニル樹脂層組成

ストレート塩化ビニル樹脂 (K 値 88 : 平均重合度 3000)	100 質量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート (可塑剤)	70 質量部
アジピン酸ジイソノニル (可塑剤)	20 質量部
三酸化アンチモン (難燃剤)	23 質量部
水酸化アルミニウム (難燃剤)	5 質量部
エポキシ化大豆油 (安定剤)	3 質量部
Ba-Zn 系安定剤 (安定剤)	2.4 質量部
スズ系安定剤 (安定剤)	1.5 質量部
防黴剤	0.35 質量部
酸化チタン (顔料)	2.2 質量部

40

(3) フッ素フィルムの接着処理

フッ素フィルムを複合シートに接着するためのグラビア接着処理 (20 g/m²) を行った。

<配合 3> 表面アクリルコート配合 (フッ素フィルムとの接着層)

メチルエチルケトン (溶剤)	55 質量部
アミノエチル化アクリルポリマー	42.5 質量部
エポキシ樹脂硬化剤	2.5 質量部

(4) アクリル層の形成

50

本発明の膜材を高周波溶着によりガスバッグに縫製するために、膜材のフッ素フィルム面と溶融接着可能なアクリル層を、フッ素フィルムの反対の膜材面にグラビア塗布（ 20 g/m^2 ）した。これで膜材同士の重ね合わせ部分での高周波溶着が出来るようになる。

<配合4>アクリルコート配合

アクリル系共重合樹脂 60質量部
トルエン 40質量部

（5）フッ素フィルム層の形成

上記（4）の接着処理面に、厚み $25 \mu\text{m}$ フッ素樹脂フィルム（PVDF：フッ素含有率59.3質量%）をラミネートしフッ素フィルムからなるガス遮蔽層を形成した。

【0025】

実施例1は厚み $25 \mu\text{m}$ のフッ素フィルム（PVDF）を複合シート基材の片面にラミネートした膜材、比較例1はフッ素フィルム（PVDF）を使用していない膜材で、膜材の厚さを実施例1の膜材と同じ厚さに調整して共に 0.77 mm とした。

【0026】

ガスホルダーの内蔵ガスバッグとして必要なガス遮蔽性としての気体透過度は 23°C 雰囲気下で $100 \text{ cm}^3/\text{m} \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下、および 55°C 雰囲気下（炎天下でのガスホルダー表面温度を想定）で $1000 \text{ cm}^3/\text{m} \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。表1に実施例1と比較例1の膜材の気体透過度試験の結果を示した。フッ素フィルム（PVDF）をラミネートした実施例1の膜材の気体透過度は 23°C 雰囲気下 $79.6 \text{ cm}^3/\text{m} \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 、 55°C 雰囲気下 $575 \text{ cm}^3/\text{m} \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ の間であったのに対して、フッ素フィルム（PVDF）を省略した比較例1の膜材は、 23°C 雰囲気下 $366 \text{ cm}^3/\text{m} \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 、 55°C 雰囲気下 $1080 \text{ cm}^3/\text{m} \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ であった。

【表1】

	実施例 1		比較例 1	
フッ素フィルムの有無	あり		なし	
試験温度 (°C)	23	55	23	55
気体透過度 (cm ³ /m・24h・atm)	79. 6	575	366	1080
厚み (mm)	0. 77		0. 77	
評価方法	JIS K 7126-1			

【0027】

比較例2は、実施例1で用いたK値88：平均重合度3000のストレート塩化ビニル樹脂を、K値68：平均重合度1000のストレート塩化ビニル樹脂に変更した以外は実施例1と同様である。

【0028】

実施例1と比較例2の膜材の耐屈曲性試験、5000回、10000回の結果を表2に記した。 -5°C 雰囲気下（寒冷時のガスホルダー内の気温を想定）では、比較例2の膜材は、5000回で膜材表面の塩化ビニルフィルム層に長さ1cm程度の亀裂が入り、さらにフッ素フィルム（PVDF）層にも長さ1cm程度の亀裂が入っていた。この結果に対して実施例1の膜材では、 -5°C 雰囲気下で10000回の試験でも亀裂やフッ素フィルムの剥離などの異常は観察されなかった。

【表 2】

試験温度 (°C)	試験回数	実施例 1	比較例 2
-5	10000	○	× ×
-5	5000	○	×
55	10000	○	△
55	5000	○	△
評価方法		JIS K 6545	

○…異常なし

△…フッ素フィルム層に部分的な剥離を認める

×…塩化ビニルフィルム層とフッ素フィルム層に亀裂を認める

××…塩化ビニルフィルム層に亀裂が入り、フッ素フィルム層の剥離を認める

10

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明によって、炎天下でも貯蔵ガス（メタンガス、都市ガス、バイオガスなど）を効果的に遮蔽し、貯蔵ガスによる極度の劣化の心配がなく、しかも特に寒冷時においてガスの貯蔵と排出に伴うバッグの繰り返し膨萎に耐えるフレキシブル性に優れたガス遮蔽性膜材が得られるので、特にガスホルダーに内蔵されるガスバッグ用の膜材に適して用いることができ、ガスバッグはガスホルダーの形状（一般的には球状）に合わせて任意の形態で用いることができる。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2016-022708 (JP, A)
特開平04-140140 (JP, A)
特開2007-125694 (JP, A)
特開2004-083854 (JP, A)
特開2009-144776 (JP, A)
米国特許出願公開第2015/0274311 (US, A1)
プラスチック・データブック, 1999年12月 1日, 初版第1刷発行, P450-459

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 27/12
B32B 7/02
B32B 27/30