(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3828164号
(P3828164)
(45)発行日　平成18年10月4日(2006.10.4)　(24)登録日　平成18年7月14日(2006.7.14)

(51)Int.Cl.　F I
B32B 27/00 (2006.01)　B32B 27/00 B
B65D 30/02 (2006.01)　B65D 30/02

請求項の数 1　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平6-138737
(22)出願日　平成6年6月21日(1994.6.21)
(65)公開番号　特開平8-1872
(43)公開日　平成8年1月9日(1996.1.9)
審査請求日　平成13年3月7日(2001.3.7)
審判番号　不服2002-9405(P2002-9405/J1)
審判請求日　平成14年5月24日(2002.5.24)

(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　本石　靖夫
東京都中央区日本橋３丁目６番２号　株式会社クラレ内
(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

合議体
審判長　松井　佳章
審判官　野村　康秀
審判官　鴨野　研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスおよび水分遮断性バッグ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
内層および外層にゲルボフレックステスターによる耐屈曲性が１００００回以上の熱可塑性ポリウレタン層を有し、中間層に外層寄りに透湿度（ＪＩＳＺ　０２０８）が２ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（２０℃）以下の水分遮断性フッ素樹脂層および内層寄りにヘリウム透過量５ｍｌ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ以下のガス遮断性エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂層を有する多層構造体からなるガスバッグ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、水分およびガス遮断性に優れ、かつ耐屈曲性にも優れた各種ガスの貯蔵用ガスバッグに関する。例えばヘリウムガスは液体ヘリウムの形態で輸入される高価なガスで、医療分野、超伝導分野などで需要が急増しガスヘリウムの需要を上回る傾向にある。また、ヘリウムより高価なキセノン、クリプトンなどの稀ガスは自動車ヘッドランプ用球、コピー光源用やストロボなどの高光度高級電球に使用される。さらに、液体水素も２次エネルギーとして将来需要拡大が見込まれている。現状ではヘリウムをはじめとするこれらのガスは液化ガス・コンテナーから小型断熱容器に移充填されて供給されるが、これらの液体ガスは極低温で（液体ヘリウムは４．２Ｋ、液体ネオンは２７．１Ｋ、液体クリプトンは１１９．８Ｋ、液体水素は２０．４Ｋ）、熱侵入により蒸発しやすい性質を有するため移充填の際に多量の蒸発損失を発生する。また、移充填を行わない場合でもコンテナー

からの自然蒸発ガスが発生する。これらの蒸発ガスは水分およびガス非透過性の膜材で作製されたガスホルダーに一時的に回収・貯蔵することで回収ガスの損失および純度低下が抑制され、さらに再度液化する際のトラブルの抑制に役立つ。

【０００２】

【従来の技術】

従来、前項に記載した回収プロセスでは水分およびガス非透過性が極めて悪い合成ゴム引き織布を素材としたガスバッグが使用されていた。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のゴム引き織布を素材としたガスバッグでは単にガスを回収出来れば良いと言う低次元の目的はある程度達成出来ても、回収ガスの損失および純度低下に対する要求はまったく満足されない。すなわち、これらの回収ガスの損失はもちろんの事、再液化に際して混入した水分および酸素などの固化物により液化機内の諸配管が閉塞して液化機が運転できないなどのトラブルが頻繁に発生する問題があった。このため、回収工程にガス精製機、気液分離機およびドライヤーを設置する必要があった。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

前項に記載した問題を解決するために、ガスバッグに使用するガスおよび水分遮断性に優れた膜材について検討を進めた結果本発明に至った。現在使用されている膜材のガスおよび水分遮断性に対して、改善されるべき要求レベルは極めて高い水準にある。何故ならば、回収ガスは再液化に際して中間貯蔵のために加圧容器に１５０気圧の圧縮される工程が不可欠であり、大部分の水分はその段階で液化分離することとなる。現行のガスバッグにおける問題は▲１▼加圧容器に中間貯蔵するに際して加圧容器内に多量の水分が凝縮分離する事、▲２▼この段階で凝縮分離しない水分および酸素などが再液化に際して固化する事という問題の２段階の問題に分けられる。水分およびガス遮断性に優れた改良膜材はその２つの段階の問題点を解消するものでなければならない訳で、現行ガスバッグの膜材に比較してその改善程度が不十分であれば▲１▼項の問題がある程度改善されても、本来最も改善されなければならない▲２▼項の問題は解決されない。

【０００５】

上記問題点は、内外層にゲルボフレックステスターによる屈曲回数が１００００回以上の熱可塑性樹脂層を有し、中間層に外層寄りに透湿度（ＪＩＳＺ　０２０８）が２ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（２０℃）以下、好ましくは１ｇ／ｍ^2・ｄａｙ（２０℃）以下の水分遮断性樹脂層および内層寄りにヘリウム透過量５ｍｌ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ．（２０℃）以下、好ましくは３ｍｌ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ．（２０℃）以下のガス遮断性樹脂層を有する多層構造体からなるガスバッグを提供することによって解決される。

【０００６】

本願発明において、ガス遮断性樹脂としてはエチレン－ビニルアルコール樹脂（以後、ＥＶＯＨと略記する）が良好であり、とくにＥＶＯＨフィルムにアルミ蒸着を施したものがガス遮断性が大幅に改善されるのでとくに好ましい。またＥＶＯＨフィルムとしては、無延伸フィルムおよび延伸フィルムいずれも使用できるが、二軸延伸フィルムが好ましい。二軸延伸フィルムとしては面積倍率５～１５倍、好ましくは８～１２倍のものが好適である。しかしながら、この様なガス遮断性樹脂層だけでは水分遮断性が要求性能を満足しない。これを補うために、水分遮断性樹脂層を設けることが重要である。

【０００７】

水分遮断性樹脂としてはフッ素樹脂が使用される。代表的なものとしてクロロトリフルオロエチレン（以後ＣＴＦＥと略記する）、フッ化エチレン－プロピレン共重合体（以後ＦＥＰと略記する）があげられる。

【０００８】

さらに本発明においては、外層の熱可塑性樹脂層寄りに水分遮断層を設け、内層の熱可塑性樹脂層寄りにガス遮断性樹脂層を設けることが重要である。このことは後述する実施例

１および比較例１からも十分明らかである。

【０００９】

また本発明においては、内外層にゲルボフレックステスターによる屈曲回数が１０００００回以上の熱可塑性樹脂層を設けることが重要である。このような内外層を設けることによって、耐屈曲性に優れ、しかもガス遮断性および水分遮断性に優れたガスバッグを得ることができる。ここで内外層に用いる熱可塑性樹脂としては熱可塑性ポリウレタン（以下ＴＰＵと略記する）が採用される。

【００１０】

ＴＰＵとは、通常高分子ジオールおよび有機ジイソシアネート、および／または低分子ジオールなどの２または３成分よりなる。以下に各成分の詳細を述べる。高分子ジオールは、重縮合、付加重合（例えば、開環重合）または重付加などによって得られる高分子化合物のジオールであり、代表的なものとしてはポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールまたはこれらの共縮合物（例えば、ポリエステル・エーテルジオール）があげられる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

【００１１】

上記ポリエステルジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル－1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパンジオールなどの炭素数２～１０のアルカンのジオールまたはこれらの混合物とグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの炭素数４～１２の脂肪族もしくは芳香族ジカルボン酸またはこれらの混合物とから得られる飽和ポリエステルジオール、あるいはポリカプロラクトングリコール、ポリプロピオラクトングリコール、ポリバレロラクトングリコーコールが好ましく使用される。

【００１２】

また、上記ポリエーテルジオールとしてはポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコールなどのポリアルキレンエーテルジオールが好ましく使用される。

【００１３】

さらに上記ポリカーボネートジオールとしては1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10－デカンジオールなどの炭素数２～１２の脂肪族もしくは脂環式ジオールまたはこれらの混合物に炭酸ジフェニルもしくはホスゲンを作用させて縮重合して得られるポリカーボネートジオールが好ましく使用される。

【００１４】

これらの高分子ジオールの平均分子量は５００～３，０００、好ましくは５００～２，５００の範囲内にあるのが望ましい。平均分子量が小さすぎると有機ジイソシアネートとの相溶性が良すぎて生成ポリウレタンの弾性が乏しくなり、一方平均分子量が大きすぎると有機ジイソシアネートとの相溶性が悪くなり重合過程での混合がうまくゆかず、ゲル状物の塊が生じたり安定したポリウレタンが得られない。

【００１５】

第２の原料である低分子ジオールとしては、分子量が５００未満の低分子ジオール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタングリコール、3-メチルペンタングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビスヒドロキシルベンゼンなどの脂肪族または芳香族ジオールがあげられる。これらは単独で使用しても２種以上組合わせて使用しても良い。

【００１６】

有機ジイソシアネートとしては4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、2,2'－ジメチル－4,4'－ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-または1,4-ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、1,3-または1,4-ビス（イソシアネートメチル

）シクロヘキサン、4-4'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族ジイソシアネートがあげられる。これらの有機ジイソシアネートは単独で用いても良いし、２種以上を混合して用いても良い。

【００１７】

本発明に使用するＴＰＵ中の窒素含有量は、高分子ジオール、低分子ジオールおよび有機ジイソシアネートの使用割合を適宜選択することにより決定される。またＴＰＵを製造する場合、必要に応じて有機ジイソシアネートとの反応を促進する適当な触媒を用いても良い。また、目的に応じて着色剤、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤または潤滑剤を加えることもできる。

【００１８】

本発明においてガス遮断性樹脂層の厚みは、５～５０μｍであることが好ましく、さらに好適には１０～３０μｍである。厚みをあまり薄くしたのではガス遮断性が不十分となり、またあまり厚くしたのでは耐屈曲性の点で十分なものとはならない。

【００１９】

水分遮断性樹脂層の厚みは、２０～１００μｍであることが好ましく、さらに好適には２５～５０μｍである。厚みをあまり薄くしたのでは水分遮断性が不十分となり、またあまり厚くしたのでは耐屈曲性の点で十分なものとはならない。ガス遮断性樹脂としてアルミ蒸着を施した二軸延伸ＥＶＯＨフィルムを使用する場合、水分遮断性樹脂層の内側に設けることで使用時の外気の湿度の影響に左右されることなく水分遮断の補助的効果をも発揮させることができる。この結果、水分遮断性樹脂層の厚みを大幅に低下させることができる。

【００２０】

内外層の熱可塑性樹脂層のそれぞれの厚みは、２０～２００μｍであることが好ましく、さらに好適には４０～１００μｍである。あまり薄くしたのでは、中間層の水分遮断性樹脂層およびガス遮断性樹脂層の耐屈曲性の補強効果が不十分であり、あまり厚くしたのではバッグ、とくにガスバッグの重さを増して取扱が不便などの支障をきたす。

【００２１】

また内外層の熱可塑性樹脂層の屈曲回数は１００００回以上であることが重要で、好ましくは２００００回以上である。

【００２２】

多層構造体はドライラミネート法、共押出法、共押出コーティング法などにより得られるが、ドライラミネート法が加工性の点から好ましい。またその際各層間に接着剤を適宜設けることもできる。

【００２３】

この様にして得られた多層構造体はガスバッグに加工される。ここでガスバッグとしては、ヘリウム、キセノン、クリプトン、水素などのガスバッグなどがあげられる。

【００２４】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに説明する。

実施例１

次の材料構成のラミネートフィルムをドライラミネート法により、ウレタン系の接着剤を使用して作製しガスバッグを得、その水分透過性、酸素透過性、ヘリウム透過性および耐屈曲性を従来使用の合成ゴム引き織布からなるガスバッグと比較評価した。

（外　層）　ＴＰＵフィルム　（６０μｍ、屈曲回数　１５０００回）
（中間層１）　ＦＥＰフィルム　（５０μｍ、透湿度０．９ｇ／m^2・ｄａｙ）
（中間層２）　アルミ蒸着・二軸延伸ＥＶＯＨフイルム
（１５μｍ、ヘリウム透過度　２ｍｌ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ）（面積延伸倍率10倍）
（内　層）　ＴＰＵフィルム　（６０μｍ、屈曲回数　１５０００回）

なおＴＰＵは（株）クラレ製「登録商標名クラミロン１１９６」｛ブタンジオールとアジピン酸から得られたポリオール（分子量１０００）に４、４´－ジフエニルメタンジイソシアナート（ＭＤＩ）およびブタンジオールを反応させて得られた熱可塑性ポリウレタン｝を使用した。
その結果は表１に示す通りであり、従来より使用されている膜材に比較して著しい改善が認められる。

【００２５】
比較例１～２
実施例１に示したガスバッグにおいて、ＦＥＰフィルム（５０μｍ）とアルミ蒸着・二軸延伸ＥＶＯＨフイルム（１５μｍ）の相対的配置を逆転させ、アルミ蒸着・二軸延伸ＥＶＯＨフイルム（１５μｍ）を外層の熱可塑性ポリウレタンフィルム（６０μｍ）に接して配置したガスバッグを得た（比較例１）、また外層および内層に直鎖状低密度ポリエチレン（屈曲回数３０００回）を配置したガスバッグを得た（比較例２）。結果を表１に示すが、比較例１では水分、酸素およびヘリウム遮断性が要求性能を満たしておらず、比較例２では対屈曲性が不足していた。

【００２６】
【表１】

	水　分（＊）	酸　素（＊＊）	ヘリウム（＊＊）	屈曲回数（＊＊＊）
実施例	０．０６９	０．０３	１．０	９０００
従来品	３．６	４１０	６８０	＞１００００
比較例１	０．１３	０．２	２．０	９０００
比較例２	０．０６５	０．０３	１．０	９００

【００２７】

但し、　＊：ｇ／m^2・ｄａｙ　（２０℃）
＊＊：ｍｌ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍ.　（２０℃）
＊＊＊：Ｇｅｌｂｏ　Ｆｌｅｘ－ｔｅｓｔｅｒにより屈強試験でピンホールが発生する回数　（２０℃）

【００２８】

【発明の効果】

本発明の多層構造体からなるガスバッグをガス回収工程に組み込むことにより一時貯蔵したガスの損失を大幅に抑えることができ、さらに、ガス精製機、気液分離機およびドライヤーを設置することなく、混入した水分および酸素などの固化物により液化機内の諸配管が閉塞するなどのトラブルなしに効率的な運転が可能である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平２－２５８３４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２４８３５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－５７２３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－２２１６３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B1/00-35/00