

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5800630号
(P5800630)

(45) 発行日 平成27年10月28日(2015.10.28)

(24) 登録日 平成27年9月4日(2015.9.4)

(51) Int.Cl.

C09K 3/10 (2006.01)
F16J 15/10 (2006.01)

F 1

C09K 3/10
F16J 15/10Q
W

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2011-169006 (P2011-169006)
 (22) 出願日 平成23年8月2日 (2011.8.2)
 (65) 公開番号 特開2013-32438 (P2013-32438A)
 (43) 公開日 平成25年2月14日 (2013.2.14)
 審査請求日 平成26年6月30日 (2014.6.30)

(73) 特許権者 000110804
 ニチアス株式会社
 東京都中央区八丁堀一丁目6番1号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (74) 代理人 100112977
 弁理士 田中 有子
 (72) 発明者 名取 宏崇
 東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内
 (72) 発明者 稲垣 剛
 東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シール材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

600 における復元率が25%以上であるナノシートを含有するシール材であって、
前記ナノシートが、アルミナ、シリカ又はこれらの混合酸化物からなるシール材。

【請求項 2】

前記ナノシートの厚さと面方向の長さが、下記式(1)を満たす請求項1に記載のシール材。

$$(d^2 / t^3) = 2500 \quad (1)$$

[式中、dはナノシートの面方向の長さであり、tはナノシートの厚さである。]

【請求項 3】

前記ナノシートの弾性率が、30GPa以上である請求項1又は2に記載のシール材。

【請求項 4】

前記ナノシートが、アルミナとシリカの混合酸化物であり、アルミニウム元素とケイ素元素のモル比(A1:Si)が、99:1~1:99である請求項1~3のいずれかに記載のシール材。

【請求項 5】

前記ナノシートが結晶化されている請求項4に記載のシール材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、シール材に関する。さらに詳しくは、600 を超えるような高温に曝される配管フランジ等に使用できるシール材に関する。

【背景技術】

【0002】

各種産業の配管フランジ等には、ガスケットやパッキン等のシール材が使用されている。配管は熱膨張等により伸縮するため、シール材には配管の伸縮に追従するための弾性が要求されている。

シール材には、用途や使用条件等により様々な材料が使用されている。例えば、高温領域で使用されるシール材として、膨張黒鉛からなるシール材が知られている（例えば、特許文献1参照）。膨張黒鉛からなるシール材は、十分な弾性を有し、かつ耐熱性に優れている。しかしながら、膨張黒鉛は酸素存在下で500 を超える温度領域において、膨張黒鉛の酸化消失が促進されるため、長期に亘る安定したシール性を維持することが困難であった。

【0003】

また、バーミキュライトよりなるシール材も知られている（例えば、特許文献2参照）。バーミキュライトを使用したシール材は、弾性を有するものの、膨張黒鉛と比べて弾性が低く、また、600 を超える温度では、構造水の消失や焼結により弾性が失われるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平06-101763号公報

【特許文献2】特表2008-527101号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、600 を超える温度領域であっても優れた弾性を有するシール材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、ナノシートと呼ばれる無機薄膜からシール材を作製することにより、高温においても優れた弾性を有するシール材が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

本発明によれば、以下のシール材が提供される。

1. 600 における復元率が25%以上であるナノシートを含有するシール材。
2. 前記ナノシートの厚さと面方向の長さが、下記式(1)を満たす1に記載のシール材。

$$(d^2 / t^3) = 2500 \quad (1)$$

[式中、dはナノシートの面方向の長さであり、tはナノシートの厚さである。]

3. 前記ナノシートの弾性率が、30GPa以上である1又は2に記載のシール材。
4. 前記ナノシートが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、カルシア、マグネシア及びチタニアから選択される1種又は2種類以上の酸化物からなる1~3のいずれかに記載のシール材。
5. 前記ナノシートが、アルミナ、シリカ又はこれらの混合酸化物からなる4に記載のシール材。
6. 前記ナノシートが、アルミナとシリカの混合酸化物であり、アルミニウム元素とケイ素元素のモル比(A1:Si)が、99:1~1:99である5に記載のシール材。
7. 前記ナノシートが結晶化されている6に記載のシール材。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、高温においても優れた弾性を有するシール材を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1a】実施例1で作製したナノシートの電子顕微鏡写真である。

【図1b】実施例1で作製したナノシートの断面の電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1、7、8で作製したナノシートのX線回折チャートである。

【図3a】実施例5で作製したナノシートの電子顕微鏡写真である。

【図3b】実施例5で作製したナノシートの断面の電子顕微鏡写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のシール材は、600における復元率が25%以上であるナノシートを含有することを特徴とする。ナノシートとは、厚さがナノメートルオーダーであるシート状物で、その面方向の長さが厚さの数十倍から数百倍以上という高い異方性を持つ2次元物質である。本発明は、ナノシートを使用して作製したシール材が、高温においても優れた弾性を有することを見出したものである。

【0011】

本願において復元率は、ナノシートを所定の密度となるように円筒状の測定金型内に充填した時の厚さ（初期厚さ）と、所定の厚さ（負荷厚さ）に圧縮されるまで負荷をかけた後、負荷を除いて負荷が無くなった時の厚さ（回復厚さ）から、下記式により求めた値を意味する。

20

$$\text{復元率（%）} = 100 \times \frac{\text{負荷厚さ}}{(\text{初期厚さ} - \text{負荷厚さ})}$$

【0012】

具体的には以下のとおりである。

外径50mm、内径25.5mmの円筒状金型に、測定試料であるナノシートを初期厚さ1.0mm、密度1.0g/cm³になるように充填する。尚、金型の材質はインコネル625である。

次に、金型をサーボバルサー（株式会社島津製作所製）の圧縮板上に配置し、試験温度まで加熱し、約30分保持する。保持後、測定試料に加圧速度3.3kN/minで加圧して圧縮した。試料の厚さが0.7mmとなった時点で加圧を止め、その直後から、加圧速度と同速度で除圧した。サーボバルサーによる加圧が0となったときの試料の厚さ（t: mm）を測定し、以下の式より復元率を求めた。

30

$$\text{復元率（%）} = (t \times 100) / 0.3$$

【0013】

上記の方法で測定した復元率について、膨張黒鉛の復元率は常温（25）において33%である。本発明で使用するナノシートは、600というきわめて高い温度においても、復元率が25%以上あり、膨張黒鉛と同程度がそれ以上の復元率を有する。

【0014】

40

本発明で使用するナノシートは、例えば、ナノシートの厚さと面方向の長さが下記式（1）を満たすことにより得ることができる。

$$(d^2 / t^3) = 2500 \quad (1)$$

[式中、dはナノシートの面方向の長さであり、tはナノシートの厚さである。]

【0015】

上記の式は、直方体の曲げたわみ量より導いたものである。即ち、直方体の最大曲げたわみ量は下記式（2）で表わされる。

$$= P L^3 / 48 EI \cdot \cdot \cdot (2)$$

[P:荷重、L:支点間距離、E:弾性率、I:断面2次モーメント]

ここで断面2次モーメントは、下記式（3）で表わされる。

50

$$I = d t^3 / 12 \dots (3)$$

[d : 直方体の幅、 t : 直方体の厚さ]

ナノシートの面方向の長さを d 、厚さを t に置き換え、支点間距離を d と規定して、式(3)を式(2)に代入すると、下記式(4)が得られる。

$$= P d^2 / 4 E t^3 \dots (4)$$

式(4)から、 d^2 / t^3 が大きいほど、曲げたわみ量が大きく、ナノシートが割れにくくなるため、高い弾性を示すことがわかる。 d^2 / t^3 が 2500 以上であれば、膨張黒鉛と同等以上の復元率を示す。好ましくは 3000 以上である。

尚、 d^2 / t^3 が大きくなるほど、ナノシートの弾性がより大きくなるため、 d^2 / t^3 の上限は特に規定しない。ナノシートの製造費用等を考慮して適宜設定すればよい。

10

【0016】

ナノシートの面方向の長さは、シートの面方向の長径を示し、レーザ回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製)で測定したメディアン径(D50)の値である。厚さは、ナノシートの厚み部分の長さを示し、電解放射型走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製)により10点測定し、その平均値を示したものである。

ナノシートの厚さと面方向の長さは、例えば、ゾル・ゲルでナノシートを作製する場合、原料溶液の原料濃度や粘度を調製することにより制御できる。

【0017】

上記式(1)の関係から、厚さ(t)は薄いほどよく、面方向の長さ(d)は大きいほどよい。しかしながら、ナノシートの製造容易性から、ナノシートの厚さは 10 nm ~ 1000 nm が好ましく、面方向の長さは 5 μm ~ 1000 μm が好ましい。特に、ゾル・ゲル法でナノシートを作製する場合、生産性を考慮するとナノシートの厚さは 100 nm 以上であることが好ましく、上限は 1000 nm 以下、(さらに、好ましくは 800 nm 以下、特に好ましくは 400 nm 以下、最も好ましくは 200 nm 以下) が好ましい。

20

【0018】

本発明で使用するナノシートは、その弾性率が 30 GPa 以上であることが好ましく、特に、100 GPa 以上あることが好ましい。弾性率が 30 GPa 以上であれば、シール材に成形した後の弾性復元率がより大きくなる。尚、弾性率の上限は特に規定しないが、無機酸化物の理論値である。

ナノシートの弾性率は、超微小押し込み硬さ試験機(株式会社エリオニクス製)を使い、押し込み荷重制御モードで 10 点測定した平均値である。

30

【0019】

本発明で使用するナノシートは、ゾル・ゲル法、スパッタ法、CVD、PVD 法等、公知の方法で作製できる。具体的には、以下の文献を参照できる。

- ・「金属アルコキシドからの化学量論組成ムライト超微粉体の合成」
鈴木久男 他, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 67-73, (1988)
- ・「Robust free-standing nanomembranes of organic/inorganic interpenetrating networks」Richard Vandamme, et al., Nature Materials, 5, 494-501(2006)

- ・特開 2008 - 31010
- ・特開 2004 - 224623
- ・特開 2007 - 230797
- ・WO 2003 - 095193

40

【0020】

本発明のシール材は、上述したナノシートを公知の方法により加工、成形することにより製造できる。例えば、ナノシートを水中に分散させ、これに有機バインダーや無機バインダー等を混合したものを、抄造法等の湿式法によりシート状に加工することで作製できる。

シール材の厚さは、用途等により適宜設定することができるが、通常 0.5 ~ 3.0 mm である。

50

【0021】

シール材全体におけるナノシートの含有率は、90重量%以上であることが好ましく、さらに、95重量%以上であることが好ましい。特に、各種バインダー等、成形に必要な添加剤を除き、実質的にナノシートのみからなることが好ましい。シール材におけるナノシートの含有率が高いほど、ナノシートに起因する弾性復元率の向上が大きくなる。

但し、使用温度や用途によっては、上述したナノシート以外に、公知のシール材成分、例えば、バーミキュライトや膨張黒鉛等を配合してもよい。

【0022】

本発明ではナノシートが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、カルシア、マグネシア及びチタニアから選択される1種又は2種類以上の酸化物からなることが好ましい。特に、アルミナ、シリカ又はこれらの混合酸化物からなることが好ましく、なかでも、アルミナとシリカの混合酸化物が好ましい。アルミナとシリカの混合酸化物としては、ムライト等が挙げられる。

上記の酸化物からなるナノシートは、600を超える温度において、膨張黒鉛よりもはるかに高い復元率を有する。従って、優れた弾性復元率を有するシール材が得られる。特に、アルミナとシリカの混合酸化物からなるナノシートからなるシール材は、800以上の高温下でも優れた弾性を維持できる。

【0023】

アルミナとシリカの混合酸化物では、アルミニウム元素とケイ素元素のモル比(A1:Si)が99:1~1:99であることが好ましく、特に、2.5:1~4:1であることが好ましい。

アルミニウム元素とケイ素元素のモル比は、ナノシート作製時における原料酸化物の配合比を調製することにより制御できる。

【0024】

ナノシートが、アルミナとシリカの混合酸化物の場合、結晶化していることが好ましい。結晶化することにより、ナノシート間の焼結性が低下するため、シール材を高温で使用した際の復元率の低下を抑制できる。

このナノシートは、加熱処理することにより結晶化できる。例えば、1100~1300程度で、6時間以上処理すればよい。結晶化しているかは、X線回折測定により確認することができる。

尚、結晶化の程度は特に限定しないが、例えば、粉末X線回折装置(株式会社リガク製)で測定したX線回折チャートより計算した結晶化度が10%以上であることが好ましく、さらに20%以上であることが好ましく、特に30%以上であることが好ましい。

【実施例】

【0025】

実施例1

(1) アルミナとシリカの混合酸化物(ムライト)ナノシートの作製

(a) ムライト溶液の調製

Si源として、テトラエチルオルトシリケート[Si(O₂H₅)₄](TEOS)を使用した。TEOS 23.4m1、エタノール 72.1m1、塩酸 3m1、及び水 0.86m1を混合し、70で50時間還流して、TEOS部分加水分解液を得た。

また、A1源としてアルミニウムイソプロポキシド[A1(O₂H₇)₃](AIP)を使用した。AIP 62.5gをイソブタノール 239.6m1に投入し、95で6時間還流して、A1アルコキシド溶液を得た。

A1アルコキシド溶液を遠心分離した後、上記のTEOS部分加水分解液を混合し、100で24時間攪拌した。

得られた混合液に、水をA1元素1モル当たり4.5モル、分散剤(p-トルエンスルホン酸一水和物)をA1元素1モル当たり0.5モルとなるように加え、100で12時間攪拌し、ムライト溶液を得た(A1:Si=3:1(モル比))。

10

20

30

40

50

【0026】

(b) ムライトナノシートの作製

ステンレス(SUS)板をポリビニルアルコール(PVA)溶液(10wt%水溶液)に浸漬し、引き上げることにより、PVA被膜を有するSUS板を作製した。

次に、PVA被膜を有するSUS板を上記(a)で調製したムライト溶液に浸漬し、引き上げることにより、PVA被膜上にムライト被膜が積層したSUS板を作製した。

ムライト被膜を有するSUS板を水に浸漬することにより、SUS板からムライト膜を剥離させた。水にムライト膜が浮遊している状態のまま凍結させた後、凍結乾燥法により乾燥させたムライト膜を、さらに、1100で6時間焼成することによりムライトナノシートを得た。

10

【0027】

得られたナノシートの電子顕微鏡写真を図1a、図1bに示す。図1aはナノシートの平面写真であり、図1bはナノシートの断面の写真である。

このナノシートの厚さ(t)は150nm、面方向の長さ(d)は130μmであった。d²/t³は5×10⁶であった。

また、結晶化度を粉末X線回折装置により測定した結果、36%であった。このナノシートのX線回折チャートを図2に示す。図2中、線Aが本実施例のチャートである。線Cは結晶化していない状態のX線回折チャートである。

弾性率は120GPaであった。

また、ナノシートの復元率を測定した結果、測定温度400で84%、測定温度600で92%、測定温度800で59%であった。

20

測定結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
評価試料	Al-Si	Al-Si	Al-Si	Al-Si	Si	Al-Si	Al-Si	Al-Si	膨張黒鉛	バーミキュライト	Al-Si
モル比(Al:Si)	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1	—	3.1:1	2.5:1	2.5:1	—	—	2.5:1
面方向の長さ (μ m)	130.0	10.5	100	35.5	456.4	369.9	130.0	130.0	—	—	2
厚さ(nm)	150	250	350	800	245	800	150	150	—	—	150
d^2/t^3	5×10^6	7000	2×10^5	2500	1×10^7	3×10^5	5×10^6	5×10^6	—	—	1100
焼成温度(°C)	1100	1100	1100	1100	800	1100	1300	900	—	—	1100
焼成時間(h)	6	6	6	1	6	6	6	6	—	—	6
復元率 (%)	25°C 400°C 600°C 800°C	83% 84% 92% 59%	61% 62% 74% 43%	81% 81% 90% 57%	30% 33% 29% 27%	83% 71% 76% 13%	78% 77% 80% 78%	63% 71% 48% 68%	80% 28% 31% 25%	33% X 18% X	8% 12% 9% 6%
結晶化度(%)	36%	36%	36%	36%	0%	62%	56%	0%	—	—	36%
弾性率(GPa)	120	120	120	120	47	135	120	12	—	—	120

・膨張黒鉛の600°C以上の復元率は、消失により測定できなかつた。

【0029】

50

30

10

20

・測定方法

(1) ナノシートの面方向の長さ(*d*)及び厚さ(*t*)

ナノシートの面方向の長さ[メディアン径(D 5 0)]は、レーザ回折式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所製)で測定した。厚さは、電解放射型走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製)により 10 点測定し、その平均値とした。

(2) 復元率

外径 5 0 mm 、内径 2 5 . 5 mm の円筒状金型に、測定試料であるナノシートを初期厚さ 1 . 0 mm 、密度 1 . 0 g / cm³ になるように充填した。尚、金型の材質はインコネル 6 2 5 である。

次に、金型をサーボパルサー(株式会社島津製作所製)の圧縮板上に配置し、試験温度まで加熱し、約 30 分保持する。保持後、測定試料に加圧速度 3 . 3 KN / min で加圧して圧縮した。試料の厚さが 0 . 7 mm となった時点で加圧を止め、その直後から、加圧速度と同速度で除圧した。サーボパルサーによる加圧が 0 となったときの試料の厚さ(*t* : mm)を測定し、以下の式より復元率を求めた。

$$\text{復元率(\%)} = (t \times 100) / 0 . 3$$

(3) 結晶化度

粉末 X 線回折装置(株式会社リガク製)で測定した X 線回折チャートより計算した。

(4) 弹性率

超微小押し込み硬さ試験機(株式会社エリオニクス製)を使い、押し込み荷重制御モードで 10 点測定した平均値とした。

【 0 0 3 0 】

実施例 2 ~ 4

表 1 に記載のムライトナノシートを作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 1 】

実施例 5

(1) シリカナノシートの作製

(a) シリカ溶液の調製

Si 源として、エチルシリケート加水分解液(HAS 6 、コルコート株式会社製)を使用した。 HAS 6 5 0 g 、エタノール 5 0 g を混合し、室温で 12 時間攪拌して、シリカ溶液を得た。

(b) シリカナノシートの作製

ステンレス(SUS)板をポリビニルアルコール(PVA)溶液(10 wt % 水溶液)に浸漬し、引き上げることにより、 PVA 被膜を有する SUS 板を作製した。

次に、 PVA 被膜を有する SUS 板を上記(a)で調製したシリカ溶液に浸漬し、引き上げることにより、 PVA 被膜上にシリカ被膜が積層した SUS 板を作製した。

シリカ被膜を有する SUS 板を水に浸漬することにより、 SUS 板からシリカ膜を剥離させた。水にシリカ膜が浮遊している溶液から減圧濾過によりシリカ膜を取り出した後、 800 で 1 時間焼成することによりシリカナノシートを得た。

【 0 0 3 2 】

得られたナノシートについて、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

得られたナノシートの電子顕微鏡写真を図 3 a 、図 3 b に示す。図 3 a はナノシートの平面写真であり、図 3 b はナノシートの断面の写真である。

【 0 0 3 3 】

実施例 6

ムライト溶液の A 1 と Si 成分比を変更した他は、実施例 1 と同様にしてムライトナノシートを作製し、評価した。

【 0 0 3 4 】

実施例 7

焼成温度を 1300 とした他は、実施例 1 と同様にしてムライトナノシートを作製し

10

20

30

40

50

、シール材を得た。結果を表 1 に示す。

このナノシートの X 線回折チャートを図 2 に示す。図 2 中、線 B が本実施例のチャートである。

【 0 0 3 5 】

実施例 8

焼成温度を 900 とした他は、実施例 1 と同様にしてムライトナノシートを作製し、シール材を得た。結果を表 1 に示す。

このナノシートの X 線回折チャートを図 2 に示す。図 2 中、線 C が本実施例のチャートである。

【 0 0 3 6 】

比較例 1

膨張黒鉛からなるシート材 (S G L カーボン社製、 C - f o i l : 厚さ 1.0 mm 、密度 1.0 g / cm³) について、復元率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

比較例 2

バーミキュライト (フレキシタリック社製 サーミキュライト # 866) について、乳鉢で粉碎したものの復元率を測定した。結果を表 1 に示す。

比較例 3

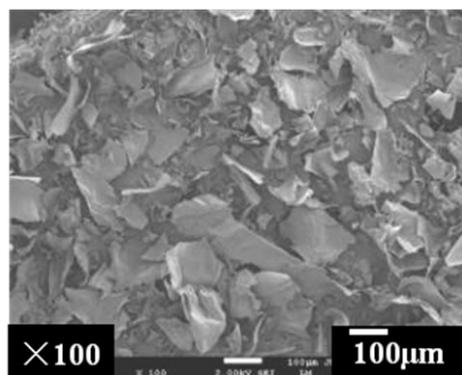
作製したムライトナノシートを乳鉢で粉碎した他は、実施例 1 と同様にしてムライトナノシートを作製し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 産業上の利用可能性 】

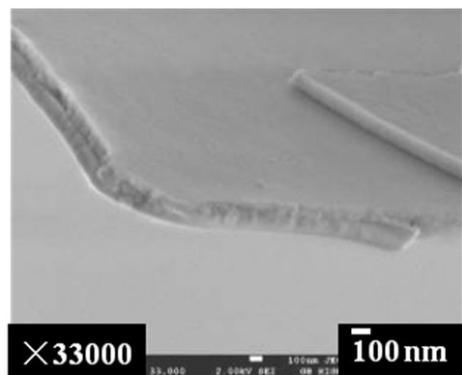
【 0 0 3 8 】

本発明のシール材は、各種産業、自動車の排気管等、各種配管のシール材、例えば、ガスケット、パッキン等に使用できる。

【 図 1 a 】



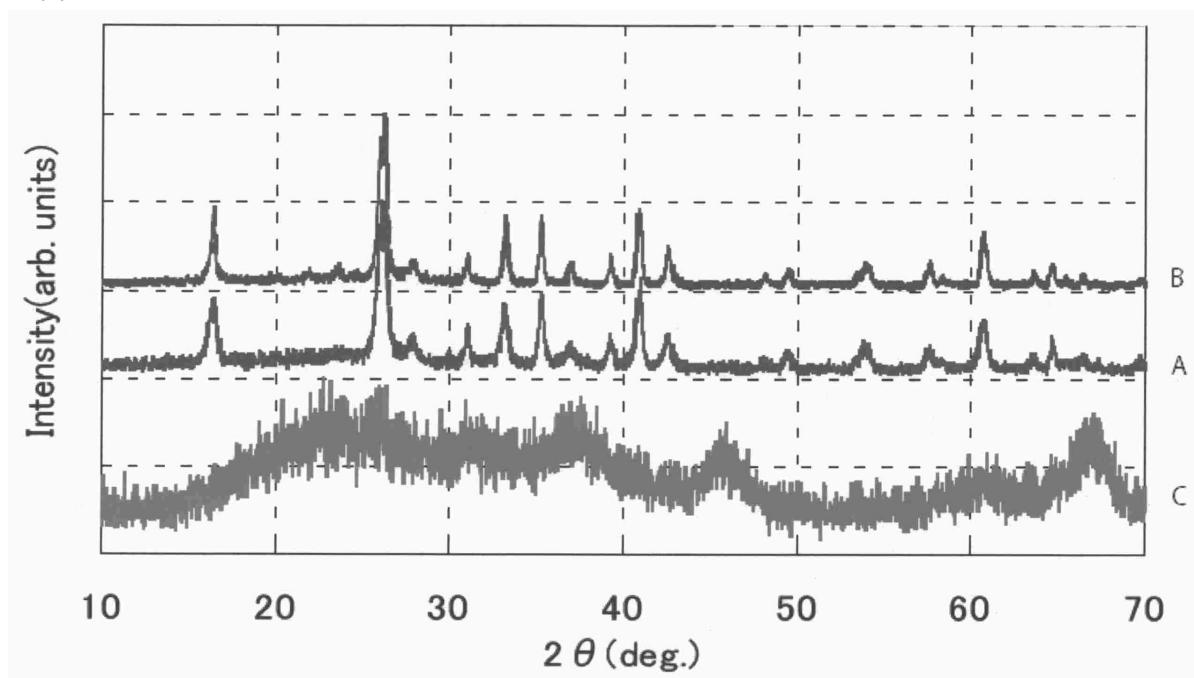
【 図 1 b 】



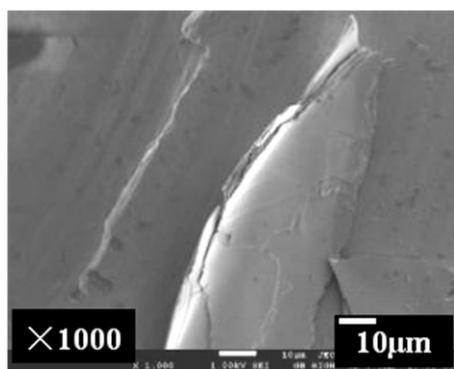
10

20

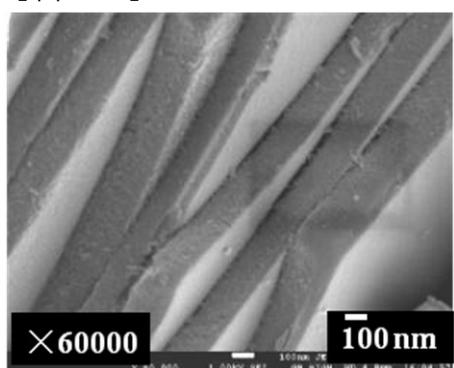
【図2】



【図3 a】



【図3 b】



フロントページの続き

(72)発明者 平塚 亮輔
東京都港区芝大門1丁目1番26号 ニチアス株式会社内

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特開平03-229785 (JP, A)
特開平02-283784 (JP, A)
特開平08-174687 (JP, A)
特開平03-054286 (JP, A)
特開平05-106739 (JP, A)
特開昭61-159481 (JP, A)
特開平08-209112 (JP, A)
特開昭58-087180 (JP, A)
特開2004-224623 (JP, A)
特開2007-230797 (JP, A)
特開平03-007793 (JP, A)
特開平10-195418 (JP, A)
特開平07-138067 (JP, A)
特開2004-196590 (JP, A)
国際公開第03/095193 (WO, A1)
金属アルコキシドからの化学量論組成ムライト超微粒子粉体の合成, 日本セラミックス協会学術論文誌, 1988年, 96[1], P67-73

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/10
F16J 15/10