

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 3/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월13일 10-0559928 2006년03월06일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7005121(분할)	(65) 공개번호	10-2004-0086144
(22) 출원일자	2003년04월11일	(43) 공개일자	2004년10월08일
(62) 원출원	특허10-1999-7010710		
	원출원일자 : 1999년11월19일	심사청구일자	2003년04월11일
번역문 제출일자	2003년04월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1998/001309	(87) 국제공개번호	WO 1998/53022
국제출원일자	1998년05월06일	국제공개일자	1998년11월26일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 리히텐슈타인, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	9710305.5	1997년05월21일	영국(GB)
	9710298.2	1997년05월21일	영국(GB)
	9712117.2	1997년06월12일	영국(GB)

(73) 특허권자

플렉시탈릭 인베스트먼츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77067 휴스턴 기어스 로드 450 스위트 790

(72) 발명자

호이어스존로버트
영국 랭카셔 오엘15 9엔더블유 리틀보로우 캘더브룩 로드

에트킨슨알란윌리엄
영국 위윅셔 씨브이23 8티제이 엔알. 럭비 바아비 브레이크데일 드라이브 11

본드스티븐피터
영국 위킶서 씨브이22 5알이 럭비 노턴 레이즈 241

웨스트아담마틴
영국 위킶서 씨브이22 5엔에이 럭비 타워 로드 8

(74) 대리인 리앤목특허법인

심사관 : 정두한

(54) 개스킷

요약

개스킷이 개시된다. 이 개스킷은 밀봉층 및 지지층을 포함한다. 상기 밀봉층은 상기 밀봉층의 적어도 25중량%의 CEV 성분을 포함하는 탄성 재료로 형성된다. 상기 CEV 성분은 적어도 부분적으로 건조 CEV로부터 유도된다. 상기 밀봉층의 내수성을 향상시키기 위한 내가수분해성 고분자도 또한 상기 밀봉층의 20중량% 이하의 함량으로 제공된다. 일반적으로, CEV 함량은 상기 밀봉층의 25 ~ 80%의 범위이다. 개스킷의 제조방법도 또한 개시된다. 이 방법은 지지재에 액상 밀봉층 반죽을 가하는 단계, 및 상기 지지재 위의 상기 액상 밀봉층 반죽을 건조하는 단계를 포함한다. 상기 건조단계 전에 상기 액상 밀봉층 반죽의 고형분 함량은 상기 반죽 재료의 30 ~ 80중량%이다.

색인어

개스킷, 표층박리된 질석

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 개스킷(gasket)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 화학적으로 표층박리된 질석에 기초한 향상된 물성의 밀봉층(sealing layer)를 구비한 개스킷에 관한 것이다.

표층박리된 질석(exfoliated vermiculite)은 공지의 내열성 탄성재료이다. 표층박리된 질석은 통상적으로 광물 질석을 가스를 이용하여 팽창시켜서 제조되는 데, 이를 여기서는 "가스 표층박리된 질석(gas-exfoliated vermiculite)"으로 지칭한다. 가스는 열적으로 생성될 수 있는 데, 이경우의 생성물은 "열적으로 표층박리된 질석(thermally exfoliated vermiculite; TEV)으로 불린다. TEV는 광물 질석을 750 ~ 1000℃로 플래쉬 가열(flash heating)하여 제조될 수 있는 데, 이 온도에서 광석의 수분(자유수 및 결합수)은 급속히 기화하며, 생성된 증기는 광물을 구성하는 실리케이트 시트를 분리시켜 상기 시트면에 수직하게 10 ~ 20배 팽창시킨다. 생성된 그레놀은 원료와 거의 동일한 화학 조성(수분의 상실을 제외하고)을 갖는다. 가스 표층박리된 질석은 또한 예를 들면 과산화수소수와 같이 실리케이트 시트의 사이로 침투한 후 예를 들면 산소와 같은 가스를 생성하여 표층박리를 일으키는 액체 화학약품으로 원료 질석을 처리하는 것에 의하여도 제조될 수 있다.

다른 형태의 표층박리된 질석은 "화학적으로 표층박리된 질석(chemically-exfoliated vermiculite; CEV)"으로 알려져 있는 데, 이는 광석을 처리한 후 물에서 팽창시키는 것에 의하여 형성된다. 하나의 가능한 제조방법에 있어서, 광석을 포화

염화나트륨 용액으로 처리하여 마그네슘 이온을 나트륨 이온으로 이온교환하고, 이어서 n-부틸 암모늄 클로라이드로 처리하여 나트륨 이온을 $n\text{-C}_4\text{-H}_9\text{NH}_3$ 이온으로 치환한다. 물로 수세하면 팽창하기 시작한다. 이어서 팽창된 물질에 큰 전단력을 가하여 매우 미세한(직경이 $50\mu\text{m}$ 이하) 질석 입자의 수성 서스펜션을 얻는다.

표층박리된 질석을 예를 들면 자동차 헤드 개스킷과 같은 시트 개스킷의 층으로서 또는 다른 목적으로 이용하는 것은 공지이다. 예를 들면, 영국 특허 GB 2,193,953B는 가스 표층박리 질석의 입자로부터 시트상 개스킷을 제조하는 것을 개시한다. 이러한 입자는 잘 응집하지 않으므로 이들을 CEV 미립자로써 결합시킨다. 다른 무기 바인더를 사용하면 비압축성 구조가 생성되는 데 비하여, 바인더로서 CEV를 사용하면 내열성 및 탄성을 유지한다. 그러나, 비록 표층박리된 질석이 우수한 내열성 및 고탄성도를 갖지만, 내수성은 불량하다. 또한, 이러한 제품은 저고형분 함량에서 높은 수분함량을 갖는 CEV를 이용하여 제조되었는데, CEV 함유 재료가 수분의 탈출을 막는 표면 스킨을 형성하는 경향이 있기 때문에 제조도중 심각한 건조문제가 발생한다.

영국 특허 2,123,034는 수성 서스펜션을 전기영동시켜 예를 들면, 개스킷과 같은 유연성 시트 재료의 제조법을 개시한다. 위 서스펜션은 예를 들면 $50\mu\text{m}$ 이하의 입자 크기를 갖는 CEV와 같은 팽창층 실리카이트(expanded layer silicate), 및 예를 들면 아크릴릭 폴리머, 아크릴로니트릴-부타디엔 코폴리머, 에폭시 수지, 또는 천연고무와 같은 분산된 유기 고분자 재료를 포함한다. 그러나, 고농도의 고분자는 충분한 내가수분해성을 달성하는 것으로 밝혀졌지만, 그러한 고농도의 고분자는 사용중 응력 잔울(stress retention)의 손실 및 개스킷 크리프 때문에 개스킷팅 문제를 일으킨다.

내연기관 배기 시스템의 개스킷용 밀봉 요소(sealing element)가 영국 특허 2,217,742A에 개시되어 있다. 이 밀봉 요소는 미세한 CEV 입자(약 $100\mu\text{m}$ 크기)에 의하여 결합된 상대적으로 굵은 입자의 TEV(2mm 체를 통과함)를 포함한다. 이 요소는 물에 노출되면 곧 붕괴되는 것으로 발표되었는데, 이는 미세한 CEV 입자가 용이하게 물에서 분산되기 때문이다. 내수성을 증가시키기 위하여, 영국 특허 2,217,742A는 상기 요소를 알루미늄에이트염 또는 지르코닐염의 용액과 접촉시키는 것을 제한한다. 실리콘 엘라스토머 용액으로 처리하면 더 큰 내수성이 달성된다. 실리콘 엘라스토머의 15% 톨루엔 용액으로 시트(미리 소디움 알루미늄에이트로 처리되어 있음)를 함침시키는 것이 예시되는 데, 고형분 흡수량은 3중량%이다. 그러나, 이 제품 요소는 고형분 함량이 낮기 때문에 건조하기 어려운 개스킷팅 재료를 낳는다. 또한, 위 요소의 강도는 공정 및 내수성의 양면에서 특정 용도로는 불충분하다. 이 문제를 해결하기 위하여 많은 시도가 행하여져 왔다.

영국 특허 2,122,699A는 전기영동을 이용하여 제조 도중 제품으로부터 수분을 제거하는 것을 개시한다. 실시예 1 및 2에 순수 질석이 금속판위에 부착된 것으로 기록되어 있지만, 이러한 제품은 비등수에 견딜 수 없었다.

미국 특허 4,877,551(Hercules)는 CEV의 오늄 이온을 이용하는 이온결합에 관한 것이다. 이 특허는 CEV를 고분자와 혼합하는 것을 개시하며, CEV에 충분한 결합력을 도입하기 위해서는 다량의 유기 재료가 필요하며 그러한 다량은 불만족스럽다는 것을 나타낸다. 상기 특허는 오늄 이온을 이용하여 결합력을 증가시키는 것에 관한 것이다.

미국 특허 4,762,643(Armstrong)은 구아니딘(guanidine)을 이용하여 더욱 처리함으로써 CEV의 물성을 향상시키는 것에 관한 것이다. 또한, 구아니딘에서 유도된 생성물은 섬유를 이용하여 더욱 보강된다. 상기 특허의 실시예 12는 고농도의 라텍스(42%)를 이용하여 CEV에 충분한 결합력을 부여하는 것을 개시한다. 이러한 고농도의 라텍스는 최종제품에 있어서 응력 잔울의 손실 및 큰 크리프를 야기한다. 이러한 물성은 일반적으로 개스킷에서는 받아 들일 수 없는 것이다.

미국 특허 4,655,482는 시트레이트 음이온을 이용하여 질석 분산액의 물성을 향상시키는 것에 관한 것이다. 시트레이트 음이온은 질석의 팽윤제로서 기능하며, 수성 매체에 대한 팽윤속도 및 팽윤도를 향상시킨다. 팽윤된 질석은 통상적으로 전단력을 받아 표층박리되어 독창적인 분산액을 제공하는 데, 이 분산액은 표층박리된 플레이트릿트(platelet) 및 시트레이트 음이온의 서스펜션을 포함한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 향상된 내수성을 갖는 밀봉층(sealing layer)을 포함하는 개스킷을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 응력 잔울의 손실이 감소되고 크리프가 작은 밀봉층을 갖는 개스킷을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 제1 태양에 따르면, 밀봉층 및 지지층을 포함하는 개스킷이 제공되는 데, 상기 밀봉층은 상기 밀봉층의 적어도 25중량%의 CEV 성분(적어도 부분적으로 건조 CEV로부터 유도된 것임) 및 상기 밀봉층의 내수성을 향상시키기 위한 것으로서 상기 밀봉층의 20중량% 이하의 내가수분해성 고분자를 포함하는 탄성 재료로 형성된다.

불확실성을 피하기 위하여, 본 발명의 개스킷은 고정 부품 사이의 통상적인 밀봉 및 밀봉이 간헐적으로만 요구되는 밸브와 같은 이동 부품 사이의 밀봉을 제공할 수 있다. 후자의 예로는 밸브 스템 밀봉(valve stem sealing)을 들 수 있다.

바람직하게는, 상기 CEV의 함량은 상기 밀봉층의 적어도 25중량%이고, 더욱 바람직하게는 상기 밀봉층의 적어도 35중량%이다.

통상적으로, 상기 CEV의 함량은 상기 밀봉층의 25 ~ 80중량%이고, 더욱 통상적으로는 상기 밀봉층의 30 ~ 75중량%이고, 가장 통상적으로는 상기 밀봉층의 35 ~ 70중량%이다.

바람직하게는, 상기 고분자의 함량은 상기 밀봉층의 15중량% 미만이고, 더욱 바람직하게는 10중량% 미만이다. 특히 바람직한 상기 고분자의 함량은 상기 밀봉층의 7.5중량% 미만이고, 더욱 특히 바람직한 상기 고분자의 함량은 상기 밀봉층의 2.0 ~ 7.5중량%이다.

공지의 종래기술에 의한 제품은 높은 함량의 내가수분해성 고분자를 함유하는 데, 이는 지금까지는 요구되는 수준의 내가수분해성을 제공하기 위해서는 그러한 높은 함량이 필요했기 때문이다. 불행하게도, 그러한 높은 함량의 고분자는 사용중 응력 잔율의 손실 및 불만족스러운 수준의 크리프를 야기한다. 놀랍게도, 액상 반죽 조성물(wet dough composition)에 건조 CEV 입자를 사용하는 것에 의하여 필요한 수준의 내가수분해성을 유지하면서도 훨씬 낮은 함량의 내가수분해성 고분자를 사용할 수 있다는 것이 발견되었다. 이러한 낮은 함량의 내가수분해성 고분자에 의하여 사용중 개스킷의 응력 잔율이 증가하고 크리프가 감소된다.

유익하게도, 본 발명은 제조 도중 건조 문제를 겪지 않으면서도 지금까지 가능하다고 생각됐던 것 보다 높은 함량의 CEV를 사용한다. 비교적 높은 수분함량의 CEV 물질과 관련된 이 건조 문제 때문에 낮은 함량의 CEV가 선호되어 왔다. 또한, CEV 함유 물질은 건조 공정 도중에 쉽게 "스킨"을 형성하는 경향이 있다. 즉, 표면층은 건조되어 밀봉층의 베드(bed) 내부로부터 수분의 탈출을 방해하는 스킨을 형성한다.

따라서, 바람직하게는 본 발명의 화학적으로 표층박리된 질석 성분은 충분한 CEV를 포함하여, 많은 스킨이 형성되기 전에 건조될 수 있는 감소된 수분함량의 액상 밀봉층 반죽(wet sealing layer dough)을 제공한다.

내가수분해성 고분자는 실리콘계 및 탄소계 엘라스토머와 같은 임의의 적당한 엘라스토머를 포함한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 적당한 고분자는 니트릴 부타디엔 고무, 스티렌 부타디엔 고무, 천연고무, 부틸고무, 실록산(특히 디알킬 실록산과 같은 유기실록산) 및 에틸렌-프로필디엔 단량체를 포함한다. 디엔계 고분자는 유연하고 내가수분해성이므로 적당하다.

지지층은 임의의 적당한 지지재로 만들어질 수 있는 데, 이 지지재 위에 밀봉층이 코팅되거나 다른 방법으로 부착되어 개스킷을 형성한다. 적당한 지지층 재료는 스테인레스 스틸 및 탄소강을 포함하는 데, 이들은 모두 견고한 금속심판(solid metal core) 또는 얇은 시트일 수 있다. 위 견고한 금속심판은 밀봉층을 받아들이기 위하여 적당히 가공될 수 있다. 위 얇은 시트는 충실 시트(solid sheet), 스페달린 시트(tanged sheet) 또는 다공 시트(perforated sheet)의 형태일 수 있다. 스페달린 시트가 특히 바람직하다. 다른 적당한 지지재는 강망(expanded metal) 및 직조 망(woven gauze)와 같은 쇠망(wire mesh); 글래스 파이버 메쉬와 같은 파이버 메쉬; 직물; 또는 티슈와 같은 부직포 재료를 포함한다.

파이버 메쉬, 직물 또는 티슈와 같은 누출될 수 있는 재료의 경우에는 2단계로 밀봉층을 더하는 것이 유리하다. 우선, 높은 고형분 함량의 충전제 본체(filler body)가 지지재에 더해진다. 충전제 본체는 지지재의 틈을 채우기 위한 것으로서, 바람직하게는 높은 CEV 함량의 충전제 재료이다. 이러한 목적을 위한 통상적인 충전제는 위 충전제 재료로서 50% 이상의 CEV(바람직하게는 슬러리 CEV 및 PCEV를 포함한다), 바람직하게는 75% 이상의 CEV, 가장 바람직하게는 95% 이상의 CEV를 포함할 수 있다. 위 첫번째 밀봉층의 건조후에, 두번째 밀봉층이 본 발명의 위 제1 태양의 조성에 따라 가해진다. 이어서 위 두번째 밀봉층을 건조하고, 필요하면 이 과정을 지지재의 반대면에 대하여 반복한다.

밀봉층은 예를 들면 지지층으로부터 밀봉층으로 돌출된 스페(tang)에 의하여 지지층에 기계적으로 결합될 수 있다.

본 발명의 개스킷의 밀봉층은 실질적으로 내수성이다. 밀봉층은 비등수에서 바람직하게는 2시간 이상의 침지, 더욱 바람직하게는 5시간 이상의 침지, 가장 바람직하게는 7시간 이상의 침지에 견딜 수 있을 정도로 내수성이다.

바람직하게는, 상기 개스킷은 실질적으로 주위 물(ambient water)에 내성이 있다. 여기서 주위 물 내성은 밀봉층이 주위 물에서 교반하 또는 교반없이 20시간 이상의 침지, 더욱 바람직하게는 20일 이상의 침지, 가장 바람직하게는 200일 이상의 침지에 견딜 수 있는 것을 의미한다.

본 발명의 제2 태양에 따르면, (a) 지지재에 액상 밀봉층 반죽(wet sealing layer dough)를 가하는 단계; 및 (b) 상기 지지재 위의 상기 액상 밀봉층 반죽을 건조하는 단계를 포함하며, 상기 건조단계 전에 상기 액상 밀봉층 반죽의 고형분 함량은 상기 반죽 재료의 30 ~ 80중량%인 본 발명의 제1 태양에 따른 개스킷의 제조방법이 제공된다.

상기 반죽의 고형분 함량은 바람직하게는 상기 반죽 재료의 35 ~ 70중량%, 더욱 바람직하게는 상기 반죽 재료의 40 ~ 65중량%, 가장 바람직하게는 상기 반죽 재료의 45 ~ 60중량%이다.

바람직하게는, 본 발명의 임의의 태양에 따라 CEV는 열적으로 표층박리된 질석(TEV)과 같은 적당한 충전제와 혼합된다. 상기 충전제는 바람직하게는 상기 밀봉층의 75중량% 미만, 더욱 바람직하게는 70중량% 미만, 가장 바람직하게는 상기 밀봉층의 65중량% 미만이다. 많은 경우, 상기 반죽에서의 TEV 함량은 55중량% 미만이다. 바람직하게는, 상기 충전제는 판상 충전제(plate-like filler)이다.

본 발명에 따른 액상 밀봉층 반죽은 바람직하게는 4.0 hr/side/mm(건조두께) 이내, 더욱 바람직하게는 3.0 hr/side/mm(건조두께) 이내, 가장 바람직하게는 2.5 hr/side/mm(건조두께) 이내에 건조될 수 있다.

본 발명에 따른 반죽은 80 ~ 135℃, 더욱 바람직하게는 100 ~ 130℃, 가장 바람직하게는 115 ~ 125℃에서 건조될 수 있다.

건조된 밀봉층 성분에 있어서, 비건조 CEV : 건조 CEV의 상대비는 바람직하게는 0.01:1 ~ 20:1이고, 더욱 바람직하게는 0.05:1 ~ 10:1이고, 가장 바람직하게는 0.1:1 ~ 4:1이다.

본 발명에 따른 개스킷에서 예를 들면 TEV와 같은 가스 표층박리 질석과 비교할 때 CEV는 상대적으로 고가의 재료이므로, 상기 탄성층은 가스 표층박리 질석 입자를 포함할 수 있다. 즉, 상기 탄성층은 CEV 입자와 결합된 가스 표층박리 질석 입자를 포함할 수 있다. 가스 표층박리 질석은 50 μ m 미만의 입자크기로 밀링될 수 있다. 다른 가능한 첨가제로서는 탈크, 운모 및 표층박리되지 않은 질석이 포함된다.

건조 CEV는 20중량% 미만의 수분 함량, 더욱 바람직하게는 10중량% 미만의 수분 함량, 가장 바람직하게는 5중량% 미만의 수분 함량을 갖는 CEV를 의미한다.

바람직하게는, 상기 액상 반죽에 있어서 CEV 성분은 건조 CEV 및 슬러리 형태의 CEV의 혼합물을 포함한다. 그러나, 받아들일 수 있는 고형분 함량을 제공하기 위해서는 충분한 건조 CEV를 사용하는 것이 필요하다. 액상 반죽에 있어서 고형분 함량이 높으면 후속 건조 공정에서 스킨이 형성되는 것을 감소시키는 데 도움이 된다.

바람직하게는, 상기 건조 CEV는 적당한 건조 기술에 의하여 제조된다. 적당한 건조 기술은 케이크 건조 및 미분쇄; 필름 건조 및 미분쇄; 로타리 핫 에어 건조; 스프레이 건조; 냉동 건조(freeze drying); 공기 건조(pneumatic drying); 부분적으로 건조된 고형분의 유동상 건조(fluidized bed drying); 및 진공 선반 건조(vacuum shelf drying)를 포함한다.

바람직하게는, 본 발명의 임의의 태양의 임의의 특징 또는 임의의 바람직한 특징은 제1 태양과 결합될 수 있으며, 따라서 제2 태양의 방법은 제1 태양과 관련하여 해석되어야 한다.

바람직하게는, 상기 내가수분해성 고분자는 커플링제에 의하여 질석에 커플링된다.

따라서, 본 발명의 제3 태양에 따르면, 서로 결합된 화학적으로 표층박리된 질석 입자를 포함하는 탄성재료로 형성된 밀봉층을 포함하는 개스킷으로서, 상기 밀봉층은 또한 커플링제에 의하여 상기 질석에 커플링된 내가수분해성 고분자를 포함하는 개스킷이 제공된다.

본 발명의 이 태양에 따른 개스킷에 있어서, 상기 밀봉층은 질석과 커플링제만을 함유하는 재료 보다 더 내수성이고, 또한 질석과 고분자 만을 함유하는 재료 보다도 더 내수성이라는 것이 발견된다. 바람직하게는, 제3 태양의 밀봉층은 본 발명의 임의의 태양과도 조화된다. 따라서, 여기에서 규정된 본 발명의 임의의 태양의 임의의 바람직한 특징은 본 발명의 제3 태양과 결합될 수 있다.

상기 커플링제는 예를 들면 트리에톡시 비닐 실란 ($(CH_3CH_2O)_3SiCH=CH_2$) 와 같은 비닐기를 갖는 실란과 같은 실란일 수 있다.

나선상 개스킷(spirally wound gasket)은 잘 알려진 것으로, 통상적으로 강철로 형성된 금속 지지 스트립, 및 통상적으로 발포 그래파이트(expanded graphite)(표층박리 그래파이트(exfoliated graphite)라고도 불리운다)와 같은 탄성재료로 이루어진 밀봉 스트립으로 형성된다. 종래의 나선상 개스킷의 제조공정에 있어서, 강철 지지 스트립은 맨드릴상으로 공급된다. 강철 지지 스트립은 자신 끼리 용접되어 맨드릴의 둘레에 페루프를 형성하거나, 또는 이와 달리 맨드릴상에 장착된 개스킷의 내부링에 용접된다. 이어서 맨드릴이 회전하여 그 이상의 지지 스트립을 맨드릴상으로 잡아당겨 평면 나선을 형성한다. 동시에, 밀봉 스트립이 강철 스트립 코일의 사이로 잡아당겨져 밀봉 스트립 나선이 지지 스트립 코일의 사이에 삽입된 채로 형성된다. 개스킷 나선이 완성될 때, 강철 지지 스트립은 자신끼리 용접되어 개스킷의 외부에서 페루프를 형성하고, 개스킷은 맨드릴상에서 제거된다. 이러한 개스킷은 예를 들면, 파이프의 단부에서 플랜지 사이에 밀봉을 형성하는 데 이용된다. 지지 스트립은 밀봉 스트립을 정위치로 유지시키고, 밀봉 스트립은 플랜지 사이 및 지지 스트립 코일 사이에서 밀봉을 형성한다.

위의 나선상 개스킷 제조방법의 설명으로부터 개스킷의 밀봉 스트립은 파단없이 나선상으로 잡아 당겨져 개스킷을 형성할 수 있도록 충분한 강도 및 유연성을 구비하여야 한다는 것이 분명해질 것이다. 발포 그래파이트 포일로 형성된 밀봉 스트립은 비교적 깨지기 쉽지만(brittle) 충분한 강도를 갖는다.

많은 경우, 나선상 개스킷이 높은 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 종래의 개스킷에 있어서, 내열성은 소망치 보다 작은 발포 그래파이트의 내열성 때문에 제한된다.

위에서 설명한 바와 같이, 표층박리 질석은 우수한 내열성 및 높은 탄성도를 갖지만, CEV와 결합된 표층박리 질석으로 형성된 스트립은 나선상 개스킷에 사용되기에 적합하지 않다. 이는 이러한 스트립이 본래 너무 깨지기 쉬워서 스트립이 파단될 심각한 위험없이 위에서 설명한 방법에 의하여 개스킷으로 성형될 수 없기 때문이다.

본 발명의 또 다른 목적은 밀봉 스트립이 증가된 내열성을 갖는 나선상 개스킷을 제공하는 것이다.

제4 태양에 따르면, 본 발명은 나선상으로 감겨진 밀봉 스트립을 포함하는 개스킷을 제공하는 데, 상기 밀봉 스트립은 화학적으로 표층박리된 질석 입자를 포함하는 탄성층 및 상기 탄성층이 결합되는 유연성 캐리어 스트립(carrier strip)을 포함한다.

본 발명에 따른 개스킷에 있어서, 상기 탄성층은 캐리어 스트립에 결합되어 있으므로, 개스킷을 감는 도중, 상기 캐리어 스트립의 강도가 탄성재의 파단을 방지한다. 이에 의하여 증가된 내열성을 갖는 개스킷을 생산할 수 있다.

바람직하게는, 본 발명의 제4 태양의 밀봉 스트립은 여기에서 규정된 본 발명의 밀봉층의 임의의 태양 또는 임의의 바람직한 특징과 조화될 수 있다.

상기 탄성층은 또한 가스 표층박리된 질석 입자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 탄성층은 CEV 입자에 의하여 결합된 가스 표층박리 질석 입자를 포함할 수 있다. 가스 표층박리된 질석 입자는 $50\mu m$ 이하의 직경으로 밀링될 수 있다. 상기 탄성층은 표층박리되지 않은(팽창성의) 질석을 포함할 수도 있다. 개스킷을 가열하면 이 표층박리되지 않은 질석은 예를 들면 인-시튜적으로 TEV를 형성하여 탄성층을 팽윤시켜서 밀봉을 향상시킨다.

개스킷의 내수성을 향상시키기 위하여, 상기 탄성층은 질석과 커플링된 내가수분해성 고분자를 포함할 수 있다. 적당한 고분자는 본 발명의 상기 제1 태양과 관련하여 정의되었다. 고분자를 질석에 커플링시키기 위한 적당한 커플링제는 예를 들면 트리에톡시 비닐 실란 ($(CH_3CH_2O)_3SiCH=CH_2$)와 같은 비닐기를 갖는 실란과 같은 실란일 수 있다.

상기 탄성층 및 그 이상의 탄성층이 캐리어 스트립의 반대면에 결합될 수 있다. 이에 의하여 캐리어 스트립의 양면에 밀봉이 제공되므로 밀봉이 향상된다. 그러나, 캐리어 스트립이 또한 지지 스트립인 경우에는 한쪽면에만 코팅하는 것도 가능하다. 이는 캐리어 스트립의 나선상 진행 때문에 캐리어 스트립이 양면에 밀봉층을 효과적으로 가지고 있기 때문이다.

탄성층은 접착제에 의하여 캐리어 스트립에 결합될 수 있지만, 기계적으로 결합되는 것이 유리할 것이다.

캐리어 스트립은 직물, 종이, 글래스 티슈 또는 플라스틱 재료로 만들어 질 수 있지만, 고온 용도용으로는 금속으로 만들어 지는 것이 바람직하다. 개스킷이 독립된 지지 스트립을 포함하여 캐리어 스트립이 탄성층의 파단없이 개스킷의 제조를 가능하게 하기 위해서만 기능하는 경우, 캐리어 스트립은 바람직하게는 예를 들면, 알루미늄, 니켈 또는 강철과 같은 얇은 금속 포일이다. 그러나, 예를 들면 스테인레스 스틸로 만들어진 캐리어 스트립은 지지 스트립으로도 기능할 수도 있다. 캐리어 스트립으로부터 탄성층으로 돌출된 스페에 의하여 탄성층은 금속 캐리어 스트립에 기계적으로 결합될 수 있다. 예를 들면, 스페달린 금속 스트립과 탄성재료층을 롤러 사이로 통과시켜 스페를 탄성재료의 내부로 프레스할 수 있다.

바람직하게는, 금속 캐리어 스트립은 탄성층에 결합되지 않은 말단부를 구비하여 이 말단부가 개스킷의 형태로 용접될 수 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 표층박리된 질석계의 밀봉증진재층을 포함하는 개스킷을 제공하는 것인데, 상기 밀봉증진재층은 상기 밀봉증진재층의 유효성을 현저하게 감소시키지 않는 원가절감 증진제를 포함한다. 바람직하게는, 상기 증진제는 할로겐 원소 및 황을 함유하지 않아야 하며, 열손상 및 부식의 가능성을 감소시켜야 한다.

바람직하게는, 본 발명의 임의의 태양에 따른 개스킷은 서로 결합된 화학적으로 표층박리된 질석 입자를 함유하는 탄성재료로 형성된 밀봉층을 포함하는 데, 상기 밀봉층의 두께는 적어도 $200\mu\text{m}$ 이며, 상기 밀봉층은 또한 1 ~ 90중량%의 판상 증진제(plate-like filler)를 포함한다.

따라서, 본 발명의 제5 태양에 따르면, 서로 결합된 화학적으로 표층박리된 질석 입자를 함유하는 탄성재료로 형성되고, 두께는 적어도 $200\mu\text{m}$ 이며, 1 ~ 90중량%의 판상 증진제를 포함하는 밀봉층을 포함하는 개스킷이 제공된다.

상기 제5 태양의 밀봉층은 여기에서 규정된 본 발명의 임의의 태양 또는 임의의 바람직한 특징과 조화될 수 있다.

본 발명의 임의의 태양에 따른 개스킷에 있어서, 상기 판상 증진제 입자는 상기 밀봉층의 평면쪽으로 배향하여 많은 수의 작은 잎상 스프링(leaf spring)과 같이 작용함으로써 밀봉을 향상시키는 것이 발견되었다.

*본 발명의 임의의 태양에 있어서, 상기 판상 증진제는 탈크, 몰리브덴 디설파이드, 헥사고날 보론 나이트라이드, 동석(soapstone), 파이로필라이트, 밀링된 열적으로 표층박리된 질석, 운모, 플루오로운모(fluoromica), 분말 그래파이트, 유리 플레이크, 금속 플레이크, 세라믹 플레이크, 및 카올리나이트로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

일반적으로, 판상 증진제의 판의 평균 너비는 평균 두께의 적어도 3배이다.

본 발명의 제5 태양에 따른 개스킷에 있어서, 상기 밀봉층은 5 ~ 80중량%, 예를 들면 40 ~ 60중량%의 판상 증진제를 포함할 수 있다.

개스킷의 바람직한 물성중의 하나는 높은 응력잔율이다. CEV로 형성된 밀봉층을 갖는 개스킷에서 고응력잔율을 달성하는 방법은 밀봉층을 압축하여 CEV의 이론 밀도에 접근하도록 강화시키는 것으로 생각되어 왔다. 따라서, 이러한 밀봉층은 이전에 $2.0 \sim 2.4\text{g/cm}^3$ 의 밀도를 갖도록 형성되었다. 그러나, 이러한 개스킷은 가스투과도는 낮지만 바람직스럽지 않게 낮은 응력잔율을 나타낸다.

본 발명의 또 다른 목적은 낮은 가스 투과도를 유지하면서도 향상된 응력잔율을 갖는 CEV계 밀봉층을 포함하는 개스킷을 제공하는 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 임의의 태양의 밀봉층은 압축되지 않은 상태에서 1.6g/cm^3 미만의 밀도를 갖는다.

따라서, 본 발명의 제6 태양에 따르면, 서로 결합된 화학적으로 표층박리된 질석 입자를 함유하는 탄성재료로 형성되고, 압축되지 않은 상태에서 1.6g/cm^3 미만의 밀도를 갖는 밀봉층을 포함하는 개스킷이 제공된다.

밀봉층의 밀도가 종래 보다 훨씬 작은 본 발명의 임의의 태양에 따른 개스킷에 있어서, 놀랍게도 가스투과도가 낮으면서도 응력잔율이 크게 증가된 것이 발견된다.

본 발명의 임의의 태양에 따른 개스킷에 있어서, 밀봉층은 압축되지 않은 상태에서 1.4g/cm^3 미만의 밀도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 밀도는 $0.8 \sim 1.4\text{g/cm}^3$ 일 수 있다.

제6 태양에 따른 밀봉층은 여기에서 규정된 본 발명의 임의의 태양 또는 임의의 바람직한 특징과 조화될 수 있다.

본 발명의 임의의 태양의 또 다른 목적은 고분자 바인더를 함유하고, 상기 바인더가 열화되는 온도에서 향상된 밀봉을 제공하는 표층박리된 질석 입자에 밀봉층을 포함하는 개스킷을 제공하는 것이다.

바람직하게는, 본 발명의 임의의 태양의 밀봉층은 또한 상기 내가수분해성 고분자가 열화되는 온도에서 팽창하는 팽창성 재료를 포함한다.

따라서, 본 발명의 제7 태양에 따르면, 표층박리된 질석, 및 고분자 바인더를 함유하는 탄성재료로 형성된 밀봉층을 포함하는 개스킷이 제공되는 데, 상기 밀봉층은 또한 상기 바인더가 열화되는 온도에서 팽창하는 팽창성 재료를 포함한다.

제7 태양의 밀봉층은 여기에서 규정된 본 발명의 임의의 태양 또는 임의의 바람직한 특징과 조화될 수 있다.

본 발명에 따른 개스킷에 있어서, 바인더가 열화를 일으키는 온도에서, 팽창성 재료는 팽창하여 적어도 부분적으로 바인더에 의하여 남겨진 공극(void)를 채워 밀봉을 유지하는 것을 보조한다.

표층박리되지 않은 질석은 표층박리된 후 우수한 내열성을 가지므로, 상기 팽창성 재료는 바람직하게는 표층박리되지 않은 질석이다. 부분적으로 표층박리된 질석, 즉 완전히 표층박리하는 데 통상적으로 필요한 온도보다 낮은 온도에서 표층박리된 질석을 사용할 수도 있다. 표층박리되지 않은 또는 부분적으로 표층박리된 질석은 (종래 공지된 방법으로) 표층박리가 일어나는 온도를 감소시키기 위하여 처리될 수 있다. 예를 들면 상기 온도는 160°C 까지 감소될 수 있다. 다른 가능한 팽창성 재료는 팽창성 그래파이트, 소디움 실리케이트, 및 펄라이트(perlite)를 포함한다.

팽창성 재료는 상기 밀봉층의 50중량% 이하를 형성할 수 있지만, 20중량% 이하가 바람직하다.

이하에서는 본 발명의 다양한 태양에 따른 예시적인 실시예들을 상세하게 설명한다.

먼저 스페달린 스테인레스 스틸 시트를 제조하였다. 이 시트의 두께는 $100\mu\text{m}$ 이었다. 이 시트에 정사각형 홀들을 천공하여 스페를 형성하였다. 각각의 홀은 1.5mm^2 이고 홀의 중심간 거리는 3mm 였다. 시트의 제1 방향으로 공구를 통과시킴으로써 상기 홀들의 절반을 천공하였고, 상기 절반의 홀들과 교대하는 나머지 절반의 홀들은 시트의 반대방향으로 공구를 통과시켜 천공하였다. 따라서, 상기 홀들의 가장자리가 시트로부터 반대방향으로 돌출된 스페들을 형성하였다. 상기 스페들은 약 1mm 돌출되었다.

개스킷 재료의 생산과 관련된 공장에서 입수가 가능한 대표적인 기술의 방법을 이용하여 실험실 샘플을 제조하였다.

질석 반죽의 혼합은 다음의 방법으로 실시되었다:

용이하게 입수가 가능한 다양한 형태의 믹서가 필요한 반죽을 제조하는 데 만족스럽다는 것이 발견되었다. 전형적인 예로서는 Z 블레이드 믹서, 호바트형 믹서, 및 소형믹서로서는 켄우드 셰프형 믹서가 있다.

약 절반의 건조 질석을 사용된 믹서의 팬에 가하고, 여기에 모든 CEV 분산액을 가하였다. 이어서 이를 3분 동안 혼합하고 나머지 건조 재료를 팬에 첨가한 후 5분 동안 더 혼합을 계속하였다. 실란 커플링제가 이용되면 여기에서 이를 첨가하고 3분 동안 더 혼합을 계속하였다. 이 시점에서 고무를 아래에서 설명하는 방법으로 제조된 툴루엔 용액으로서 첨가하고 5분 동안 더 혼합을 계속하였다. 이어서 믹서로부터 반죽을 제거하여 비닐백에서 보관하였다.

사용된 CEV는 고형분 약 15%의 WR 그레이스(WR Grace's)사의 HTS 디스퍼션이었다. 사용된 건조 CEV는 WR 그레이스(WR Grace's)사의 "마이크로라이트 파우더(Microlite Powder)"였다. 이 실시예에서 사용된 고무는 제온(Zeon)사의 니트릴 고무 N36C80이거나 또는 제네랄 일렉트릭(General Electric)사의 실리콘 SR224였다. 사용된 실란은 비닐 실란이었다: 바람직한 커플링제는 OSi 스페셜티즈(OSi specialties)사의 "실리퀘스트 A151(Silquest A151)"와 같은 비닐알콕시 실란이다.

알루미늄이트 실시예들은 영국 특허 2,217,742에 따라 변형되었고, 이들을 위해서 때때로 포스트 시트 제조 침지를 이용하여 그렇지 않으면 고분자를 포함하지 않는 혼합물에 고분자를 첨가한다.

실란은 위에서 언급한 중량의 총질석 고형분에 첨가된다.

달리 언급되지 않는다면, 혼합된 반죽은 두께 0.1mm의 스페달린 스테인레스 스틸의 심판(core)위에 형성된다.

상기 심판위에서의 형성은 단순 캘린더링 작업에 의하여 실시되었지만, 도포(spreading) 및 인발성형(pultrusion)과 같은 다른 기술도 이용될 수 있다.

재료들은 약 80 ~ 120℃의 범위의 온도에서 건조되었고, 이어서 사용된 경화시스템에 적당한 온도에서 경화되었다.

NBR 고무 용액은 아래의 실시예 1에 의하여 제조되었다.

실시예 1

약 0.741kg의 CEV 입자를 포함하는 수성 슬러리(15% 고형분)를 얻었다(이 슬러리는 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠(Grace Construction Products Limited)사로부터 입수한 것으로서 상품명은 "마이크로라이트 HTS(Microlite HTS)"이다). 상기 슬러리는 약 15% 고형분이었다. 이 슬러리에 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 상품명 "마이크로라이트 파우더(Microlite Powder)"이고 약 45 μ m의 입자크기를 갖는 건조 CEV 입자 0.074kg을 첨가하였다. 여기에, 듀프레 슈퍼파인 TEV(Dupre Superfine TEV) 0.185kg을 첨가하였다. 이에 의하여 약 37% 고형분을 갖는 페이스트를 얻었다. 이 페이스트에 커플링제 3.7g(OSi 스페셜티즈사의 상품명 "실리퀘스트 A-151"인 비닐기를 갖는 실란)을 첨가하고, 더욱 혼합을 실시하였다.

이어서, 내가수분해성 고분자/용매 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물은 니트릴 부타디엔 고무 50g(Nippon Zeon N36C80), 툴루엔 250g, 경화제 3.1g("Dicup 40", 디쿠밀퍼옥사이드)로 이루어져 있다. 이 혼합물 111g(즉, 고무 18.5g)을 위에서 언급한 페이스트에 첨가하고 혼합을 실시하였다. 이에 의하여 약 5% 고무 함량을 갖는 페이스트를 얻었다.

이어서, 이 페이스트(상기 고분자/용매 혼합물을 포함)를 위에서 언급한 금속 시트의 일면상에 도포하였다. 이어서, 이 시트를 캘린더링 롤러의 사이로 통과시키고(페이스트가 롤러에 달라붙지 않도록 이형지를 사용한다) 건조하였다. 이어서, 상기 금속판의 다른면상에 페이스트를 도포하고, 캘린더링 및 건조가 되풀이 되었다. 계속해서, 이 시트를 프레스하여 이 탄성재료의 밀도를 높임으로써 상기 금속 시트의 양면에 약 0.75mm 두께의 층을 형성하였다. 이어서 고무를 퍼옥사이드 경화하기 위하여 180℃에서 15분 동안 가열하였다.

완성된 개스킷은 탄성재료로 형성된 2개의 밀봉층을 가졌다. 이 탄성재료는 서로 결합된 CEV 입자로서, 실란에 의하여 니트릴 부타디엔 고무에 커플링된 CEV 입자를 포함했다. 이 개스킷을 물속에서 5시간 동안 끓여 내수성을 측정하였다. 개스킷은 결합성을 유지하였다.

실시예 2

약 0.471kg의 CEV 입자를 포함하는 수성 슬러리(15% 고형분)를 얻었다(이 슬러리는 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 것으로서 상품명은 "마이크로라이트 HTS"이다). 상기 슬러리는 약 15% 고형분이었다. 이 슬러리에 그레이스

콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 상품명이 "마이크로라이트 파우더"이고 약 45 μ m의 입자크기를 갖는 건조 CEV 입자 0.529kg을 첨가하였다. 여기에, 듀프레 슈퍼파인 TEV(Dupre Superfine TEV) 0.185kg을 첨가하였다. 이에 의하여 약 60% 고형분을 갖는 페이스트가 형성되었다. 이 페이스트에 커플링제 6g(OSi 스페셜티즈사의 상품명인 "실리퀘스트 A-151"인 비닐기를 갖는 실란)을 첨가하고, 더욱 혼합을 실시하였다.

이어서, 고무/용매 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물은 니트릴 부타디엔 고무 50g(Nippon Zeon N36C80), 톨루엔 250g, 경화제 3.1g("Dicup 40", 디쿠밀퍼옥사이드)로 이루어져 있다. 이 혼합물 90.9g(즉, 고무 18.5g)을 위에서 언급한 페이스트에 첨가하고 혼합을 실시하였다. 이에 의하여 약 2.5% 고무 함량을 갖는 페이스트를 얻었다.

이어서, 이 페이스트(상기 고무/용매 혼합물을 포함)를 위에서 언급한 금속 시트의 일면상에 도포하였다. 이어서, 이 시트를 캘린더링 롤러의 사이로 통과시키고(페이스트가 롤러에 달라붙지 않도록 이형지를 사용한다) 건조하였다. 이어서, 상기 금속판의 다른면상에 페이스트를 도포하고, 캘린더링 및 건조를 되풀이 하였다. 계속해서, 이 시트를 프레스하여 이 탄성 재료의 밀도를 높임으로써 상기 금속 시트의 양면에 약 1.4mm 두께의 층을 형성하였다. 이어서 고무를 퍼옥사이드 경화하기 위하여 180℃에서 15분 동안 가열하였다.

이 금속 시트를 종래의 슬리팅 머신(slitting machine)상에서 7mm 너비의 스트립으로 슬리팅하였다. 이에 의하여, 이들 스트립은 그 양면에 탄성층이 결합된 금속 캐리어 스트립을 형성한다. 이들 스트립을 종래의 권취기(winding machine)를 이용하여 나선상 개스킷으로 권취하였다. 완성된 개스킷은 개스킷의 지지 스트립 역할을 하는 나선상 스테인레스 스틸 스트립과 인접한 스틸 코일 사이에 2개의 탄성층을 가졌다.

이 예시적인 방법에 따라서 제조된 개스킷을 450℃로 가열한 후 이 온도에서 8시간 동안 유지하였다. 주위온도로 돌아온 후, 개스킷에 대하여 표준 압력 시험을 실시하였는데, 누출이 관찰되지 않았다.

실시예 3

듀프레 슈퍼파인 TEV 0.166kg 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 따라 수성 슬러리를 제조하였다. 여기에 표층박리되지 않은 질석, 즉 팽창성 질석 19g을 첨가하였다. 이에 의하여 고형분 약 37%인 페이스트를 얻었다. 이 페이스트에 커플링제 4g(OSi 스페셜티즈사의 상품명인 "실리퀘스트 A-151"인 비닐기를 갖는 실란)을 첨가하고, 더욱 혼합을 실시하였다.

실시예 1의 방법에 따라서 내가수분해성 고분자/용매 혼합물을 제조하였다. 밀봉층은 약 5중량%의 팽창성 질석을 함유하였다.

완성된 개스킷은 탄성재료로 형성된 2개의 밀봉층을 가졌다. 이 탄성재료는 서로 결합된 CEV 입자로서, 실란에 의하여 니트릴 부타디엔 고무에 커플링된 CEV 입자를 포함했다. 이 재료는 또한 팽창성 표층박리되지 않은 질석 입자를 포함했다. 이 개스킷을 물속에서 5시간 동안 끓여 내수성을 측정하였다. 개스킷은 결합성을 유지하였다. 개스킷을 또한 450℃(고무를 열화시키고 누출을 일으킬 것으로 예측되는 온도)에서 시험하였는데, 누출이 관찰되지 않았다.

실시예 4

슬러리에 첨가되었던 TEV를 생략하고 이를 표층박리되지 않은 질석으로 대체하여, 즉 0.185kg의 표층박리되지 않은 질석을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3을 반복하였다. 이에 의하여 개스킷에 47.0중량%의 팽창성 표층박리되지 않은 질석을 포함하는 층을 얻었다.

실시예 5

0.181kg의 TEV를 첨가하고(0.166kg 대신에), 4g의 표층박리되지 않은 질석을 첨가한 것(19g 대신에)을 제외하고는 실시예 3을 반복하였다. 이에 의하여 개스킷에 1.1중량%의 팽창성 표층박리되지 않은 질석을 포함하는 층을 얻었다.

실시예 6

약 0.741kg의 CEV 입자를 포함하는 수성 슬러리(15% 고형분)를 얻었다(이 슬러리는 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 것으로서 상품명은 "마이크로라이트 HTS"이다). 이 슬러리에 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 상품명인 "마이크로라이트 파우더"이고 약 45 μ m의 입자크기를 갖는 건조 CEV 입자 0.074kg을 첨가하였다. 여기에, 듀프

레 슈퍼파인 TEV 0.148kg을 첨가하였다. 여기에 37g의 몰리브덴 디설파이드(99% < 2 μ m 분말, 알드리치 케미칼(Aldrich Chemicals)사로부터 구입)를 첨가하였다. 이에 의하여 약 37% 고형분을 갖는 페이스트를 얻었다. 이 페이스트의 광물 함량은 CEV 50% 및 TEV 40% 였다. 이 페이스트에 커플링제 3.7g(OSi 스페셜티즈사의 상품명인 "실리퀘스트 A-151"인 비닐기를 갖는 실란)을 첨가하고, 더욱 혼합을 실시하였다.

이어서, 내가수분해성 고분자를 실시예 1에 따라 제조하였다. 유사하게, 도포, 캘린더링, 및 건조를 실시예 1에서 설명한 바와 같이 되풀이 하였다.

완성된 개스킷은 탄성재료로 형성된 2개의 밀봉층을 가졌다. 이 탄성재료는 서로 결합된 CEV 입자로서, 실란에 의하여 니트릴 부타디엔 고무에 커플링된 CEV 입자를 포함했다. 이 개스킷을 물속에서 5시간 동안 끓여 내수성을 측정하였다. 개스킷은 결합성을 유지하였다.

실시예 7

몰리브덴 디설파이드 대신에 탈크 37g(노르웨이안 탈크(UK)사(Norwegian Talc (UK) Ltd), 그레이드 IT300)을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6을 되풀이 하였다.

실시예 8

몰리브덴 디설파이드 대신에 분말 그래파이트 37g(데이비드 하트사(David Hart Ltd)제)을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6을 되풀이 하였다.

실시예 9

(TEV 대신에) 분말 그래파이트 185g을 첨가하여 그래파이트와 CEV를 같은 비율로 한 것을 제외하고는 실시예 8을 되풀이 하였다.

실시예 10

그래파이트 대신 운모 185g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 9를 되풀이 하였다.

실시예 11

약 99g의 CEV 입자를 포함하는 수성 슬러리 0.659kg(15% 고형분)을 얻었다(이 슬러리는 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 것으로서 상품명은 "마이크로라이트 HTS"이다). 이 슬러리에 그레이스 콘스트럭션 프로덕츠사로부터 입수한 상품명인 "마이크로라이트 파우더"이고 약 45의 입자크기를 갖는 건조 CEV 입자 0.121kg을 첨가하였다. 여기에, 듀프레 슈퍼파인 TEV 0.220kg을 첨가하였다. 이에 의하여 약 44% 고형분을 갖는 페이스트를 얻었다. 이 페이스트에 커플링제 4g(OSi 스페셜티즈사의 상품명인 "실리퀘스트 A-151"인 비닐기를 갖는 실란)을 첨가하고, 더욱 혼합을 실시하였다.

내가수분해성 고분자는 실시예 1에 따라 제조하였다. 이 혼합물 132g(고무 21.9g)을 위에서 언급한 페이스트에 첨가하고 혼합을 실시하였다. 이에 의하여 건조 밀봉층에서 약 5% 고무 함량을 갖는 페이스트를 얻었다.

이어서, 이 페이스트(상기 고분자/용매 혼합물을 포함)를 위에서 언급한 금속 시트의 일면상에 도포하였다. 이어서, 이 시트를 캘린더링 롤러 사이로 통과시켜 상기 밀봉층의 두께가 2.1mm가 되도록 하였다. 계속해서 이 페이스트를 건조하여 두께를 1.6mm로 감소시켰다. 상기 금속판의 다른면상에 동일한 양의 페이스트를 도포하고, 캘린더링 및 건조를 되풀이 하였다. 계속해서, 이 질석층을 프레스하여 이 0.89 g/cm³의 밀도로 굳힘(consolidation)으로써 상기 금속 시트의 양면에 약 1mm 두께의 밀봉층을 형성하였다. 이어서 고무를 피옥사이드 경화하기 위하여 가열하였다. 이어서 이 시트를 커팅하여 개스킷을 완성하였다. 이 개스킷은 내경 55mm, 외경 75mm를 갖는 링형태였다.

이 예시적인 실시예에 의하여 얻어진 완성된 개스킷은 탄성재료로 형성된 2개의 밀봉층을 가졌다. 이 탄성재료는 서로 결합된 CEV 입자로서, 실란에 의하여 니트릴 부타디엔 고무에 커플링된 CEV 입자를 포함했다.

이 예시적인 실시예에 의하여 얻어진 개스킷에 대하여 응력잔율을 측정하기 위한 시험을 실시하였다. 개스킷을 영국표준 (British Standard) 7531의 부록에 기재된 바와 같이 시험 리그(test rig)내에 위치시키고 40MPa의 압력을 가하였다. 이 개스킷을 1시간에 걸쳐 300℃로 가열하고 이 온도에서 16시간 동안 유지시켰다. 이어서 응력잔율을 측정하였는데, 30MPa이었다. 이 예시적인 실시예에 의하여 얻어진 개스킷은 또한 가스투과도가 낮은 것으로 밝혀졌다(DIN 3754에 기재된 방법으로 누출이 단지 0.02ml/min이었음).

비교예로서, 페이스트를 금속 시트에 3.3mm의 두께로 도포하고 2.4mm의 두께로 건조한 것을 제외하고는 실시예 11을 반복하였다. 이 층들을 프레스하여 밀도 1.66g/cm³, 두께 1mm의 밀봉층을 형성하였다. 이 실시예에 의하여 얻어진 개스킷을 위에서 설명한 방법으로 시험하여 응력잔율을 측정하였다. 그 결과는 16.4MPa이었다. 이 비교예에 의하여 얻어진 개스킷도 가스투과도가 양호한 것으로 밝혀졌다(상기 DIN 시험법으로 누출이 단지 0.12ml/min이었음).

실시예 조성

실시예 12	98% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	1% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)	1% 비닐 알콕시 실란 (실리케스트 A-151)
실시예 13	89% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	10% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)	1% 비닐 알콕시 실란 (실리케스트 A-151)
실시예 14	94% 질석 (30% CEV, 20% FPSV(밀링한 TEV) 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(Zeon 사로부터 입수)
실시예 15	94% 질석 (50% FPSV(밀링한 TEV) 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(Zeon 사로부터 입수)
실시예 16	89% 질석 (50% FPSV(밀링한 TEV) 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	10% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(Zeon 사로부터 입수)
실시예 17	91.5% 질석 (50% FPSV(밀링한 TEV) 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	7.5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(Zeon 사로부터 입수)
실시예 18	94% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(Zeon 사로부터 입수)
실시예 19	94% 질석 (35% CEV 및 65% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)
실시예 20	94% 질석 (35% CEV 및 65% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(Zeon 사로부터 입수)

실시예 21	90% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	5% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)
실시예 22	98% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	2% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)
실시예 23	96% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	2% 커플링제 (실리케스트 A-151)	2% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)
실시예 24	94.5% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	0.5% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 실리콘 수지 (GE에서 입수가 가능한 SR 224)
실시예 25	94% 질석 (30% CEV 및 70% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 (Zeon 사로부터 입수)
실시예 26	94% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 (Zeon 사로부터 입수)
실시예 27	94% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 (Zeon 사로부터 입수)
실시예 28	94% 질석 (50% CEV 및 50% TEV를 포함)	1% 커플링제 (실리케스트 A-151)	5% 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 (Zeon 사로부터 입수)

실시예 29	50% CEV 50% TEV	NaOH로 안정화된 NaAlO ₂ 용액 에 침지	
실시예 30	50% CEV 50% TEV	NaOH로 안정화된 NaAlO ₂ 용액에 침지	실리콘(SR224)의 톨루엔 36% 용액에 침지

표 1로부터 알 수 있듯이, 고분자 함량이 높을 수록 응력잔율이 작지만 페이싱(facing)의 가스투과도는 작다. 또한, 고분자 함량이 낮을 수록 응력잔율이 크고 가스투과도도 크다.

실시예 14 ~ 18은 밀봉층에 있어서 CEV를 TEV로 치환한 것의 효과를 비교한다. 이 실시예들은 위에 기재되어 있다.

실시예 18과 실시예 14의 비교로부터 알 수 있듯이, CEV를 FPSV로 대체하면 밀봉층의 가스투과도가 증가하는 데, 이는 바람직하지 않다.

표 4로부터 알 수 있듯이, 실란 함량의 변화는 가스투과도에 별다른 영향을 주지 않지만, 0.5% 함량과 비교할 때 5% 함량에서는 응력잔율의 손실을 일으킨다.

표 4에서 알 수 있듯이, 실시예 22 및 실시예 23은 모두 조성물에서 사용된 실리콘 엘라스토머의 함량이 낮기 때문에 향상된 응력잔율을 나타낸다. 가장 큰 응력잔율은 실시예 23과 비교할 때 고무 및 실란의 함량이 모두 낮은 실시예 22에 의하여 나타난다.

표 5의 심판(core) 형태의 전환은, 시초에 적당한 충전제 몸체로 처리되지 않은 글래스 티슈 및 직조 쇠망(woven wire gauze)과 비교할 때 습배달된 금속 심판의 경우에는 가스투과도가 낮은 것을 나타낸다.

실시예 29 및 30은 영국특허 2,217,742(및 EP 0339343)에 기재되어 있는 알루미늄네이트 방수처리를 나타낸다. 이 실시예들은 앞의 실시예에서 사용된 재료들을 이용하여 제조되었다.

실시예 30은 시료가 실리콘 엘라스토머(GE 실리콘으로부터 입수한 SR224)에서 침지되었던 점에서 실시예 29와 다르다. 실리콘 엘라스토머 침지가 없으면 재료는 깨지기 쉬워 가스 밀봉 특성이 나쁠 뿐 아니라 개스킷으로 커팅되기 매우 어려웠다.

알루미늄네이트 방수처리는 상기 굳힘(consolidation) 단계 이후에 실시되었다. 수산화나트륨으로 안정화된 소듐 알루미늄네이트 용액(1ℓ의 물에 소듐 알루미늄네이트 82g, 수산화나트륨 14g)에서 30분 동안 시트를 침지시켰다. 이어서, 이 시트를 물로 린스하고 건조한 후, 부서지기 쉬운 특성을 감소시키고 밀봉성을 향상시키기 위하여 실리콘 용액(수지 18%의 톨루엔 용액)에서 다시 15분 동안 침지시켰다.

위의 실시예들로부터 CEV 함량이 높으면 비교적 낮은 함량의 내가수분해성 고분자만이 필요하다는 것이 명백하다. 이에 의하여 놀랍게도 밀봉층의 가스투과도가 낮고 내가수분해성을 유지하면서도 응력잔율의 감소가 방지된다.

[표 1]

	실시예 12	실시예 13
두께 t(mm)	2.20	1.635
페이싱 밀도(gm/cm ³)	1.69	1.82
ASTM 압축율(%)	-	18.6
ASTM 회복율(%)	-	10
BS 응력 잔율(MPa)	26.6	8.8
DIN 가스 누출(ml/min)	2.0	0.02

[표 2]

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18
두께 t(mm)	2.42	2.55	2.59	2.66	2.35
페이싱 밀도(gm/cm ³)	1.68	1.28	1.09	1.04	1.71
ASTM 압축율(%)	24.9	27.8	35.0	47.3	22.8
ASTM 회복율(%)	14	20	15	7.5	16
BS 응력 잔율(MPa)	18.0	20.6	18.2	18.8	13.3
DIN 가스 누출(ml/min)	2.1	>20	>20	0.03	0.2

[표 3]

	실시예 19	실시예 20
두께 t(mm)	1.46	1.35
페이싱 밀도(gm/cm ³)	1.76	1.66
ASTM 압축율(%)	15.2	21.3
ASTM 회복율(%)	20	10
BS 응력 잔율(MPa)	21.1	27.6
DIN 가스 누출(ml/min)	0.0006	0.01

[표 4]

	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24
두께 (mm)	1.89	1.40	1.50	1.52
페이싱 밀도(gm/cm ³)	1.89	2.05	1.98	-
BS 응력 잔율(MPa)	12.6	27.7	19.9	7.6
DIN 가스 누출(ml/min)	0.07	0.02	0.22	0.09

[표 5]

	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28
두께 t(mm)	2.3	2.2	1.75	2.3
페이싱 밀도(gm/cm ³)	1.42	1.16	1.51	1.42
ASTM 압축율(%)	26.4	38.5	30.9	19.4
ASTM 회복율(%)	15	12	11	26
BS 응력 잔율(MPa)	19.2	25.7	24.5	22.0
DIN 가스 누출(ml/min)	>20	0.21	>20	>20
심판 형태	직조 쇠팅	슴베달린 금속	글래스 티슈	직조 쇠팅

[표 6]

	실시예 29	실시예 30
두께 (mm)	2.0	2.0
페이싱 밀도(gm/cm ³)	1.8	1.8
ASTM 압축율(%)	N/A	29.5
ASTM 회복율(%)	N/A	11
BS 응력 잔율(MPa)	N/A	21.7
DIN 가스 누출(ml/min)	>20	9.1

본 출원의 명세서의 명세서와 관련하여 본 명세서와 동시에 또는 이전에 제출되고 또 본 명세서와 함께 공공의 열람에 제공된 모든 논문과 문서에 독자의 관심이 향한다. 이러한 모든 논문 및 문서의 내용은 인용에 의하여 본 명세서에 통합된다.

본 명세서에서 개시된 모든 특징(모든 첨부된 청구범위, 요약 및 도면을 포함) 및/또는 그렇게 개시된 임의의 방법 또는 프로세스의 모든 단계는, 몇몇 이러한 특징 및/또는 단계가 적어도 상호 배타적인 조합을 제외하고, 임의의 조합으로 조합될 수 있다.

본 명세서에서 개시된 각 특징(모든 첨부된 청구범위, 요약 및 도면을 포함)은, 명시적으로 다르게 기재되지 않는 한, 동일한, 균등한, 또는 유사한 목적을 달성하는 양자택일적인 특징에 의하여 대체될 수 있다. 따라서, 명시적으로 다르게 기재되지 않는 한, 개시된 각 특징은 균등한 또는 유사한 특징의 포괄적인 시리즈의 단지 하나의 예일 뿐이다.

본 발명은 앞의 구체예(들)의 세부사항에 한정되지 않는다. 본 발명은 본 명세서에서 개시된 특징들(모든 첨부된 청구범위, 요약 및 도면을 포함)의 임의의 신규한 특징, 또는 임의의 신규한 조합에 확장되며, 또는 이렇게 개시된 임의의 방법 또는 프로세스의 단계들의 임의의 신규한 단계, 또는 임의의 신규한 조합에 확장된다.

발명의 효과

상기한 바와 같이 본 발명에 따른 개스킷은 향상된 내수성을 발휘할 수 있다. 본 발명에 따른 개스킷은 또한 가스투과도가 낮고 내가수분해성을 유지하면서도 응력잔율의 손실이 감소되고 밀봉층의 크리프가 작다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

나선상으로 감겨진 밀봉 스트립을 포함하는 개스킷으로서, 상기 밀봉 스트립은 화학적으로 표충박리된 질석 입자를 포함하는 탄성층 및 상기 탄성층이 결합되어 있는 유연성 캐리어 스트립(carrier strip)을 포함하는 개스킷.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 탄성층은 가스 표충박리된 질석 입자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 탄성층은 커플링제에 의하여 상기 질석에 커플링된 내가수분해성 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 고분자는 니트릴 부타디엔 고무, 스티렌 부타디엔 고무, 천연고무, 부틸고무, 실록산 및 에틸렌-프로필디엔 단량체 또는 다른 디엔계 고분자로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 5.

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 고분자는 실란에 의하여 상기 질석에 커플링되어 있는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성층 및 다른 탄성층이 상기 캐리어 스트립의 반대면에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 7.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄성층이 상기 캐리어 스트립에 기계적으로 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 8.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐리어 스트립이 금속 포일(metal foil)인 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 9.

제2항에 있어서, 상기 가스 표층박리된 질석은 50 마이크론 이하의 입경으로 밀링되어 있는 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 10.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학적으로 표층박리된 질석(CEV) 성분은 상기 밀봉 스트립의 25중량% 이하의 비율이고, 상기 CEV 성분은 적어도 부분적으로 건조 CEV로부터 유도된 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 11.

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 내가수분해성 고분자의 비율은 상기 밀봉 스트립의 20중량% 이하인 것을 특징으로 하는 개스킷.

청구항 12.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 개스킷의 제조방법으로서,

(a) 지지재에 액상 밀봉층 반죽(wet sealing layer dough)를 가하는 단계; 및

(b) 상기 지지재 위의 상기 액상 밀봉층 반죽을 건조하는 단계를 포함하며, 상기 건조단계 이전의 상기 액상 밀봉층 반죽의 고형분 함량은 상기 반죽 재료의 30 ~ 80중량%인 것을 특징으로 하는 개스킷의 제조방법.

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제