

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780038737.0

[51] Int. Cl.

C09K 3/10 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月9日

[11] 公开号 CN 101528880A

[22] 申请日 2007.12.7

[21] 申请号 200780038737.0

[30] 优先权

[32] 2006.12.7 [33] US [31] 60/873,336

[86] 国际申请 PCT/IB2007/003814 2007.12.7

[87] 国际公布 WO2008/068606 英 2008.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.17

[71] 申请人 卡罗克密封技术公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 马修·C·缪尔 肯尼思·希尔  
迈克尔·P·麦克纳利

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 吴小瑛 刘春生

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

高压密封板材的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了应用于弹性体(例如天然橡胶和/或丁腈橡胶)的高压密封板材的制备方法。加入乙酸叔丁酯以溶解弹性体。然后可以将其他成分与溶解的弹性体混合,并且所述成分包括,例如抗氧化剂、着色剂、固化剂、固化促进剂、强化填料和纤维(例如有机纤维和/或矿物纤维)。可以利用双辊压机等使所产生的捏塑体形成用作密封材料的高压板材。

1. 制备可用于形成压缩密封板材的捏塑体的方法，所述方法主要由以下步骤组成：

将一定量的乙酸叔丁酯和一定量的弹性体混合，从而使所述弹性体基本上溶解于所述乙酸叔丁酯中；和

将所述溶解的弹性体与一定量的填料以及一定量的纤维混合。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述弹性体包括天然橡胶。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述弹性体包括丁腈橡胶。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述弹性体包括天然橡胶和丁腈橡胶的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述弹性体选自由天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁二烯橡胶、含氟弹性体、腈橡胶和丁腈橡胶组成的组。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述填料包括无机材料。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述填料选自由粘土和矿物质组成的组。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述纤维为有机纤维。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述纤维选自由聚芳酰胺、尼龙、聚丙烯酸酯和纤维素组成的组。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述纤维为无机纤维。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述纤维选自由海泡石、石棉、玻璃纤维和碳纤维组成的组。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其还包括：

将所述溶解的弹性体与一定量的至少一种添加物质混合，其中，所述添加物质选自由抗氧化剂、着色剂、固化剂和固化促进剂组成的组。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述着色剂包括氧化锌。

14. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述固化剂包括硫。

15. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述固化促进剂包括二硫化四甲基秋兰姆。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述乙酸叔丁酯的量为所述捏塑体重量的约 20%-50%。

17. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述弹性体的量为约 10 重量%-21 重量%。

18. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述填料的量为约 40 重量%-80 重量%。

19. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述纤维的量为约 10 重量%-40 重量%。

20. 制备可用于形成密封板材的捏塑体的方法，所述方法主要由以下步骤构成：

将一定量的溶剂和一定量的弹性体混合，从而使所述弹性体基本上溶解于所述乙酸叔丁酯中，其中，所述溶剂与乙酸叔丁酯具有相似的化学、物理和毒理学特性；和

将所述溶解的弹性体与一定量的填料以及一定量的纤维混合。

21. 组合物，其可用于形成压缩密封板材，所述组合物最初至少包含：

一定量的乙酸叔丁酯；

一定量的弹性体；

一定量的填料；和

一定量的纤维。

22. 如权利要求 21 所述的组合物，其中所述乙酸叔丁酯的量为所述捏塑体的约 20 重量%-50 重量%。

23. 如权利要求 21 所述的组合物，其中所述弹性体的量为约 10 重量%-21 重量%。

24. 如权利要求 21 所述的组合物，其中所述填料的量为约 40 重量%-80 重量%，所述纤维的量为约 10 重量%-40 重量%。

## 高压密封板材的制备方法

### 相关申请的交叉引用

本发明要求2006年12月7日提交的题为“高压密封板材的改良制备方法 (AN IMPROVED PROCESS FOR MAKING HIGHPRESSURE SHEET GASKETING MATERIALS)”的美国临时专利申请第60/873,336号的优先权，该临时专利申请通过引用方式整体并入本文。

### 背景技术

用作密封材料的高压板材传统上通过将纤维基材与橡胶粘合剂混合，并将所得混合物置于压力和高温下而制备。通常，在具有一对上下排列的辊的双辊压片机（例如 Troester 机）上制备此类板材。下方辊通常是较大的加热辊，而上方辊通常是较小的非加热辊。为了在这类机器上制备常规板材，首先需要在热辊上累积一定量的起始化合物。然后，在两个旋转辊间的辊隙内加入一定量的主体化合物。在热辊上形成预期厚度的高压板材，随后，可以将该板材移走，并放置在台面或其他支撑物上。

高压板材的标准制造方法包括，将高压板材产品制备中的两种必要组分的各自捏塑体 (dough) 混合。将称为主体捏塑体的主要成分在例如大型鼓式混合机中混合，当然可在多种不同类型的混合机中混合。该捏塑体的成分通常包括橡胶复合技术领域内技术人员已知的成分，例如弹性体（如橡胶材料）、纤维、填料（如粘土）以及少量其它材料（如固化成分、抗氧化剂和/或着色剂）。

混合过程的开始一般包括向混合机内加入预定量的溶剂。接着，再向混合机加入预定量的弹性体，例如橡胶材料。溶剂的作用是溶解弹性体，使其可以与主体捏塑体中的其他成分均匀混合，并有助于保持主体捏塑体混合物的适当粘度，从而使所述混合物在压板过程中可以在热辊上适当地累积。在该过程中可使用许多溶剂，包括甲乙酮、庚烷和甲苯，所有这些溶剂都是危险溶剂。

当橡胶材料溶于溶剂时，可以在其中混合其他成分。将所述材料以不同的次序加入到混合机中，并可以根据诸如所用材料和混合物大小等因素，针对操作的不同步骤设定时间。一旦混合物达到其预期特性（例如混合状态、混合物中溶剂的量等），将其从混合机中释放并转移到操作的压板步骤。

高压板材的另一个重要成分是被称为起始层（start coat）的一种少量成分。所述起始层是由与主体捏塑体非常相似的物质配制而成的。起始层配方的一个关键特性是，其必须以下文中阐述的方式很好地粘合在板压延机（sheet calendar）的热辊上。起始层配方的另一个关键特性是，板材一旦累积至预期厚度，起始层必须可以容易地脱离压延机，从而获得非常干净和光滑的板材。

将起始层和主体捏塑体转移至辊压延机上后，开始压延操作。双辊压延机是橡胶加工操作中熟知的机器，由两个彼此平行的辊构成。通常，通过内部加热元件将两个辊中的一个加热至任意温度，加热辊的一般操作温度为约 200° F-约 280° F。可以通过例如辊内的水循环对另一个辊（称为冷辊）进行冷却。将用于制备高压板材的材料（即捏塑体）引入到压延机两个转动的辊间的辊隙内。

压板压延机和典型的橡胶压延机之间的显著差异在于，在典型的橡胶压延机中，辊间保持固定的两辊间间隙，并且在两辊之间的间隙内对材料进行挤压，由此形成预定厚度的橡胶板。然而，在压板压延机中，两辊间的间隙不是固定的，而两辊上的压力需要设定，由此施加于辊隙上的压力是预定的。所述板材材料（即捏塑体）粘合在热辊上，从而产生对抗两辊的反压力。由此，当捏塑体首先粘合在热辊上并且随后另外的捏塑体粘合在已经沉积在热辊上的捏塑体上时，保持两辊间辊隙上的预定压力。因此，在保持两辊间压力恒定的同时，随着材料累积到期望的材料厚度，两辊间的间隙也随之增加。

在开始压延操作时，将最初的相对少量的起始层引入到压延机辊间的辊隙内，由此在加热辊上粘合一薄层起始层，其厚度可以低至 0.002 英寸。随后，将主体捏塑体材料引入至压延机辊间的辊隙内，并使其在所述薄层起始层上累积。在热辊上累积的板材可以被认为是，例如一系列彼此粘合的薄层压板。随着主体捏塑体在加热辊上累积，其迫使压延机的辊分离，并且当板累积至预期厚度时，停止操作并使板脱离加热辊。典型的压延操作是一个间

歇过程，在该过程中，每次形成的一块板材其宽度和长度由辊的尺寸规格决定。换句话说，板材的长度和宽度由辊的长度和圆周决定。然而，允许在预定的辊隙压力下累积板材的厚度，直至达到预期厚度。

通常，严格意义上，压延机的辊在加入起始层前彼此接触，当将捏塑体引入到压延机辊间的辊隙内时，材料通过首先粘合在加热辊上并随后由于厚度继续增加而与自身粘合而累积，板材厚度以 0.001 英寸或更小数量级的微小增量增加。应该注意到，压板操作一般由高级技术操作员来进行，当达到预期板材厚度时，操作员停止操作，并使用例如切割设备沿辊的长度和圆周切割板材，将板材从辊上脱离，并转移到平坦的支撑表面上。

现有方法的明显缺点在于使用闪点非常低、可能引起爆炸性燃烧且毒性很大的有机溶剂（例如甲苯、庚烷和甲乙酮）。另外，捏塑体中和环境中任何可能的静电荷累积都在很大程度上影响材料的爆炸性易燃性。很明显，随着静电荷的累积，会产生能够点燃爆炸性火焰的火花。因此，目前需要利用危险性低于现有所用溶剂的溶剂来制备高压密封板材的方法。

目前使用的方法的另一个缺点是由此方法生产的板材的质量。板材厚度累积过程的一个重要方面是，保证所有用于制备板材的材料都仅在加热辊上累积，并且不粘合在冷辊上。任何粘合在冷辊上的材料都将产生粗糙的板材。因此，即使在冷辊上有少量的累积，也将导致板材表面的粗糙，该粗糙面不仅在视觉上影响美观，还对材料的性能（例如密封材料的密封性能）具有不利影响。因此，目前还需要能够提高加工性能和密封性能的高压密封板材的制备方法。

## 发明概述

本发明概述用于以简明方式介绍所选择的概念，这些概念在发明详述中将被进一步阐述。该概述的目的不是确定所主张的主题的主要方面或重要方面。另外，本概述的目的也并非用于帮助确定所主张主题的范围。

本发明技术的一个特征和优势是，提供利用比现有所用溶剂危险性更低的溶剂（例如乙酸叔丁酯）来制备高压密封板材(high-pressure sheet gasketing material)的方法。

本发明技术的另一个目的和特征是，提供加工性能和密封性能增加的高

压密封板材的制备方法。

为了实现所述的以及其他特征、优势和目的，本发明技术的实施方案提供了在压板过程中利用例如乙酸叔丁酯（化学表示为 $(\text{CH}_3)_3\text{-C-O-COCH}_3$ ）作为溶剂的高压密封板材的制备方法。乙酸叔丁酯没有被美国环境保护机构列为挥发性有机化学物质（VOC），因此，与现有压板过程中使用的溶剂（例如甲苯、甲乙酮和庚烷）相比，更安全且对环境更为友好。具体地，乙酸叔丁酯比广泛使用的溶剂之一的甲苯的允许暴露极限（PEL）更高。另外，由本发明技术的实施方案的方法制备的混合物获得的复合材料在压板步骤中（例如，板的累积过程中的压板步骤）的加工非常好，冷辊保持干净，从而使操作员很省力。另外，利用实施方案中的具体设备，通过所述方法制备的板材的密封性高于传统方法制备的板材。

本发明技术的其他目的、优势和新特征将在随后的说明书中进行阐述，并且对于本领域的技术人员来说，对以下进行研究后，这些目的、优势和新特征部分将更明显，或者可以通过本发明技术的实施而知晓。

## 发明详述

以下对实施方案进行更全面的阐述，其详细程度足以使本领域的技术人员能够实施所述系统和方法。然而，实施方案可以以多个不同的形式来实施，且不应当被认为是对本文所述实施方案的限制。因此，以下详细阐述不是限制性的。

本发明技术的实施方案使用，例如乙酸叔丁酯或其他具有相似化学、物理和毒理学性质的合适有机溶剂作为混合主体捏塑体过程中的溶剂，用于压板工艺。因此，在本发明技术的实施方案中，向混合机中加入预定量的丁酸叔丁酯。随后，又向混合机中引入预定量的弹性体（例如天然橡胶和/或丁腈橡胶）。一旦弹性体溶解在乙酸叔丁酯中，向其中混合加入其它成分。所述其它成分包括，例如抗氧化剂、着色剂（例如氧化锌）、固化剂（例如硫）、固化促进剂（例如 TMTD（二硫化四甲基秋兰姆）粉末）、加强填料（例如粘土和无机材料）以及纤维（例如有机纤维和/或矿物纤维）。

表 1 显示在本发明技术的实施方案中，在高压密封板材的制备方法中用于混合主体捏塑体的成分比例的实例。

表 I

成分	重量百分比
<b>聚合物:</b>	
天然橡胶	0-3%
丁腈橡胶	10-18%
乙酸叔丁酯 (溶剂)	20-50%
<b>粉末:</b>	
抗氧化剂	0.1-0.3%
氧化锌	0.4-1.0%
硫(固化剂)	0.1-0.4%
TMTD 粉末(固化促进剂)	0.1-0.4%
<b>填料:</b>	
加强填料(粘土和无机材料)	40-80%
<b>纤维:</b>	
有机纤维和/或矿物纤维	10-40%

在本发明技术实施方案的方法中将乙酸叔丁酯用作溶剂的一个显著优势是，乙酸叔丁酯的闪点（62° F-72° F）明显高于甲苯的闪点（39.2° F），因此，乙酸叔丁酯的爆炸性、可燃性明显低于甲苯。另外，由于在其分子中具有近极键（sub-polar bond），乙酸叔丁酯比甲苯具有更多的固有电荷。由于与甲苯相比，乙酸叔丁酯分子是极性更高的分子，静电累积的可能性较低，由此降低了在混合和/或压板过程中产生可以点燃爆炸性火焰的火花的可能性。另外，与被美国环境保护组织列为挥发性有机化合物（VOC）的甲苯不同，叔丁酯没有被美国环境保护组织列为 VOC，因此，其是对环境更加友好的溶剂。除此之外，各种毒性测量表明，乙酸叔丁酯的毒性比甲苯低。



表 2 显示在本发明技术的实施方案中，用于混合主体捏塑体的具体成分比例的更详细的实例。

表 II		
成分	重量 (lbs 干燥的)	重量百分数
<b>聚合物:</b>		
天然橡胶	0.6	1.0%
丁腈橡胶	6.9	11.5%
乙酸叔丁酯 (溶剂)	6-7 加仑	主体捏塑体重量的 20%-50%
<b>粉末:</b>		
Santowhite 粉末 (抗氧化剂)	0.1	0.2%
氧化锌	0.4	0.6%
硫#104 (固化剂)	0.1	0.2%
TMTD 粉末(固化促进剂)	0.1	0.2%
<b>填料:</b>		
硫酸钡 (强化填料)	6.0	10.0%
铁氧化物	3.0	5.0%
Nyad G (矿物棉填料)	6.0	10.0%
粘土 (强化填料)	12.1	20.1%
石墨粉末	6.0	10.0%
云母	6.0	10.0%
<b>纤维:</b>		
石墨纤维	7.2	12.1%
矿物纤维	2.6	4.4%
Kevlar 浆	2.6	4.4%

虽然给出的是与乙酸叔丁酯一起使用的具体成分的各种比例，但是应该理解，也可以使用与乙酸叔丁酯具有相似化学、物理和毒理学特性的合适的

其它有机溶剂。还应该理解，本发明技术实施方案的方法可以用于制备使用任何合适成分的各种高压板产品，所述成分包括有机纤维，例如聚芳酰胺、尼龙、聚丙烯酸酯和/或纤维素；无机纤维，例如海泡石、石棉和/或玻璃纤维；碳纤维，例如石墨和/或碳；填料，例如粘土和矿物（例如硅灰石）；以及弹性体，例如天然橡胶、丁苯橡胶、腈橡胶、氯丁二烯橡胶、含氟弹性体和丁腈橡胶。

本发明技术实施方案的一个意料之外但却非常重要的优势是，利用乙酸叔丁酯作为溶剂进行混合的主体捏塑体易于在压片机上形成较干净的累积。换句话说，已经发现，当将乙酸叔丁酯作为溶剂用在主体捏塑体中，与使用相应的基于甲苯的配方相比，冷辊保持的更干净。多个有经验的操作员利用压片机和多种配方（包括，例如以 Kevlar 或石墨作为纤维的配方）已经证明确实如此。还发现不论所述配方使用以乙酸叔丁酯作为溶剂的丁腈橡胶、丁苯橡胶还是氯丁二烯-丁二烯橡胶配方，结果都是如此。在所有此类实例中，压片机操作员都报告保持冷辊干净的程度小得多，由此产生更高质量的板材和/或更耐用的方法，操作员所需要的注意力更少。

对于本发明技术的实施方案，在混合主体捏塑体的过程中利用乙酸叔丁酯作为溶剂的另一个意料之外但却非常重要的优势是，由所述方法生产的板材制得的密封垫的密封性得到显著提高。例如，根据 ASTM F37 标准，对密封垫进行密封性试验，所述密封垫是采用本发明技术实施方案压板方法的混合主体捏塑体的过程中使用了乙酸叔丁酯作为溶剂得到的板材而制得。在 ASTM F37 密封性试验中，将标准尺寸和形状的密封垫置于标准边缘 (flange) 上，该边缘旋向已知螺栓荷载 (bolt load)，该荷载向密封垫施加一个已知压力以抵住边缘的光滑面。然后，向所述系统中充入压力已知的氮气，并利用压力计计算通过密封垫的氮气泄露速率。与由甲苯作为溶剂的类似板材相比，根据本发明技术的实施方案制备的由乙酸叔丁酯作为溶剂的标准板在氮气中具有二分之一或更少的泄露速率。

表 3 显示与利用甲苯作为溶剂制备的类似板材相比，根据本发明技术的实施方案制备的以乙酸叔丁酯为溶剂的标准密封板材的 ASTM F37 密封性试验的结果。

表 3

ASTM F37 氮气密封性（泄露速率，ml/hr）

密封垫荷载：3000 psi；内部压力：30 psig

	碳纤维 密封垫, 1/16” 甲苯	碳纤维 密封垫, 1/16” 乙酸叔丁酯 (tBAc)	石墨纤维 密封垫, 1/16” 甲苯	石墨纤维 密封垫, 1/16” tBAc
样本数量	32	18	46	14
平均值	1.42	0.33	0.75	0.17

虽然以具体至特定结构、元素、成分和方法步骤的语言阐述了以上实施方案，但是应该理解，所附权利要求中定义的技术并不一定限定于具体的结构、元素、成分和/或步骤。相反，具体的方面和步骤是以实现所要求保护的技术的形式阐述的。由于可以不背离本发明的精神和范围实施本发明的许多技术方案，本发明归于下文所附的权利要求。