

## 明 細 書

発明の名称：環状シール材および製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、環状シール材に関し、さらにはその製造方法にも関する。

### 背景技術

[0002] 特許第4 1 4 8 4 9 3号（特許文献1）には、複合構造リングの製造方法が記載され、紐状に形成した内層部をチューブ状の外層部の内部空間に挿通することにより作製した複合構造材を切断し、リング金型にセットした後、外層部に用いる材料の紐状に成形したものを複合構造材の切断面同士の隙間にセットし、加圧加熱成形することが記載されている。

[0003] 特開平10-323847号（特許文献2）には、芯材と略々同形状の中子を用いて2枚の被覆材を予備成形し、中子を取り除いた後、その空洞部に超臨界抽出処理リング状ゴム製芯材を挿入し、被覆材と共に一体成形する複合構造リングの製造方法が記載されている。

[0004] 特開平10-52885号（特許文献3）には、外層部と内層部とから構成される紐状体を押出し、熱プレスすることにより内外層を同時に加硫することを特徴とする2層構造のリングの製造方法が記載されている。

[0005] 特開平10-329271号（特許文献4）には、2層構造を有するリングの製造方法として、パーフルオロエラストマーを含む外層材料をリボン状として中芯材料に巻き付けて加熱加圧する製造方法、および外層材料を冷凍粉碎して粒子化し、これを芯材に付着させた後加熱加圧する製造方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4 1 4 8 4 9 3号

特許文献2：特開平10-323847号

特許文献3：特開平10-52885号

特許文献4：特開平10-329271号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許第4148493号（特許文献1）に記載の製造方法では、外層部を膨らませるときに外層部材料が破断する場合がある。また、繋ぎ目に外層部材料から成る接続部材を配置するため、繋ぎ目の層構成が2層構造を有しない。さらには、工程が複雑でコストがかかる。
- [0008] 特開平10-323847号（特許文献2）に記載の製造方法では、金型内での一体成形時に、上下の外層の隙間から芯材がはみ出する場合がある。
- [0009] 特開平10-52885号（特許文献3）に記載の製造方法では、金型での成形時に内層部がパーティングラインおよび繋ぎ目からはみ出す場合がある。
- [0010] 特開平10-329271号（特許文献4）に記載の製造方法では、リボン状にして巻き付けるだけでは金型投入時にOリングの内径の曲線部にシワが生じるため材料投入が困難である。また、リボンの隙間から芯材がはみ出す可能性が高く、その対策が困難である。さらに、外層材料を冷凍粉碎して粒子化し、これを芯材に付着させる場合、粒子化しただけでは芯材に接着しないため、完全に中芯を覆うことは困難である。
- [0011] 中芯と外層とが異なった材料を用いて2層構造を有する環状シール材を製造する際、繋ぎ目およびパーティングラインにおいて外層から中芯がはみ出すときがあるものの、中芯と外層とが同一または類似する色を有することから上記はみ出しが確認できないか、または困難である場合が多い。
- [0012] 本発明の目的は、中芯と外層とを異なった材料を用いて2層構造を有する環状シール材を製造する際に、繋ぎ目およびパーティングラインにおける外層からの中芯のはみ出しが認識し易い環状シール材およびその製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0013] 本発明は、以下の環状シール材およびその製造方法を提供する。

〔１〕 中芯と、前記中芯の周囲を覆う外層とを含む環状シール材であって、前記中芯および前記外層は熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有する架橋性ゴム組成物の架橋物を含む、環状シール材。

〔２〕 前記環状シール材は、断面における厚み全体に対する前記外層の厚みの平均比率が  $1/35 \sim 1/4$  である、〔１〕に記載の環状シール材。

〔３〕 前記中芯および前記外層の少なくともいずれか一方が着色剤を含む、〔１〕または〔２〕に記載の環状シール材。

〔４〕 前記中芯は着色剤を含み、前記外層は着色剤を含まない、〔３〕に記載の環状シール材。

〔５〕 前記着色剤は、無機顔料および有機顔料からなる群から選択される少なくとも１種である、〔３〕または〔４〕に記載の環状シール材。

〔６〕 前記外層はパーフロロエラストマーおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも１種の架橋物を含み、前記中芯は、パーフロロエラストマー、フッ素ゴム、シリコンゴムおよびフロロシリコンゴムからなる群から選択される少なくとも１種の架橋物を含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の環状シール材。

〔７〕 〔１〕に記載の環状シール材の製造方法であって、

中芯用架橋性ゴム組成物からなる未架橋中芯と、前記未架橋中芯の周囲を覆う外層用架橋性ゴム組成物からなる未架橋外層とを含む予備成形体を準備する工程と、

前記予備成形体を金型内に設置して熱プレス成形を行う工程とを含む、

前記中芯用架橋性ゴム組成物および前記外層用架橋性ゴム組成物は熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において異なった色を有する、環状シール材の製造方法。

〔８〕 前記予備成形体を準備する工程は、前記中芯用架橋性ゴム組成物および前記外層用架橋性ゴム組成物を用いて押出成形する工程を含む、〔７〕

に記載の環状シール材の製造方法。

〔９〕 前記予備成形体はローブ状である、〔７〕または〔８〕に記載の製造方法。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、中芯と外層とを異なった材料を用いて２層構造を有する環状シール材を製造する際に、繋ぎ目およびパーティングラインにおける外層からの中芯のはみ出しが認識し易い環状シール材およびその製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一態様に係る環状シール材の概略断面図を示す。

[図2]本発明の一態様に係る環状シール材の概略断面図を示す。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の全ての図面においては、各構成要素を理解し易くするために縮尺を適宜調整して示しており、図面に示される各構成要素の縮尺と実際の構成要素の縮尺とは必ずしも一致しない。

[0017] <環状シール材>

本発明の一態様にかかる環状シール材は、中芯と、中芯の周囲を覆う外層とを含み、中芯および外層は熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有する架橋性ゴム組成物の架橋物を含む。環状シール材について図面を参照しながら説明する。

[0018] 図１は環状シール材の断面を示す。図１に示す環状シール材１は、中芯２と、中芯２の周囲を覆う外層３とを含む。図１に示すように環状シール材１は断面形状が円形であることが好ましく、用途に応じて他の断面形状を有していてもよい。

[0019] 環状シール材１は、好ましくは断面における厚み全体に対する外層３の厚みの平均比率（以下、平均比率ともいう）が $1/50 \sim 1/3$ であり、より好ましくは $1/35 \sim 1/4$ である。平均比率は、環状シール材において繋

ぎ目以外のランダムに選択した2箇所以上の断面において測定した比率の平均である。比率は、例えば図2において環状シール材1の断面において最も大きい外層3の厚み $T$ とその厚みを含む環状シール材1の断面の径（直径） $D$ との比率 $T/D$ である。

[0020] 外層3の厚み $T$ は、例えば0.1～10mmであってよく、好ましくは0.2～3mmである。シール材1の断面の径 $D$ は例えば3～50mmであってよく、好ましくは3～15mmである。

[0021] 中芯2を形成するための架橋性ゴム組成物（以下、中芯用架橋性ゴム組成物ともいう）および外層3を形成するための架橋性ゴム組成物（以下、外層用架橋性ゴム組成物ともいう）は、熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有することにより、熱プレス成形後または二次架橋後の少なくともいずれか一方において、繋ぎ目およびパーティングラインにおける中芯2の外層3からのみ出しが確認し易くなり、生産性が向上し易くなる傾向にある。

[0022] 中芯2および外層3は、例えば中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物（以下、両者を指し示すときは架橋性ゴム組成物ともいう）に含まれる原料の種類の選択や原料の配合比の調節等を行うことにより、熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有することができる。

[0023] 中芯2および外層3は熱プレス成形後または二次架橋後に互いに異なった色を呈するようにするために原料の種類の選択を行う場合、架橋性ゴム組成物の少なくともいずれかに着色剤を含ませることができる。したがって中芯2および外層3の少なくともいずれか一方は着色剤を含んでいてよい。架橋性ゴム組成物の少なくともいずれかに着色剤を含ませる場合、中芯2は着色剤を含み、外層3は着色剤を含まないようにすることが好ましい。中芯2および外層3の両方が着色剤を含む場合、中芯2および外層3は互いに異なった種類の着色剤を含むことが好ましい。架橋性ゴム組成物に顔料を配合させずに中芯2および外層3が熱プレス成形後または二次架橋後に互いに異なっ

た色を呈するようにすることもできる。

[0024] 中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物は、熱プレス成形前または二次架橋前には互いに同じ色であってよく、異なった色であってもよい。また、中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物の色はそれぞれ、熱プレス成形後または二次架橋後において、熱プレス成形前または二次架橋前と比べて同じであってよく、異なってもよい。

[0025] 着色剤は、従来からシール材に用いられる着色剤であってよい。着色剤としては、例えば無機顔料および有機顔料からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

無機顔料としては、例えば白色顔料（例えばシリカ、亜鉛華、鉛白、リトポン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウムおよびバライト粉等）、赤色顔料（例えば鉛丹、酸化鉄赤等）、黄色顔料（例えば黄鉛、亜鉛黄等）、青色顔料（例えばウルトラマリン青、プロシア青、Y l n M n ブルー等）、黒色顔料（例えばカーボンブラック等）等が挙げられる。

有機顔料としては、例えばアゾ顔料（アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料等）；アントラキノン系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料等の多環式顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。有機顔料としてカラーインデックスにおいてピグメントに分類されている有機顔料を使用することができる。好ましく用いられる顔料は、金属元素を含有しない有機顔料である。金属元素を含有しない有機顔料は、シール材が半導体用途など過酷なオゾン環境下で用いられ、環状シール材がエッチングされることがあっても、金属元素由来の物質が飛散させるおそれがない。

[0026] 架橋性ゴム組成物中の着色剤の含有量は、例えば後述の架橋性ゴム成分100質量部に対し、0.01質量部以上2質量部未満であってよく、繋ぎ目およびパーティングラインにおける中芯2の外層3からのはみ出しの確認し易さの観点から好ましくは0.05質量部以上1.5質量部以下であり、よ

り好ましくは0.1質量部以上1質量部以下である。

[0027] 架橋性ゴム組成物は架橋性ゴム成分を含むことができる。架橋性ゴム成分は、架橋反応によって上述の架橋構造を有するエラストマー（架橋ゴム）を形成可能なものである。架橋性ゴム成分は、炭素－炭素不飽和基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボニル基、ハロゲン基等の架橋性部位を有することができる。

[0028] 架橋性ゴム成分の具体例は、パーフルオロエラストマー（FFKM）、フッ素ゴム（FKM）、シリコーンゴム、フロロシリコーンゴム、エチレン－プロピレンゴム（EPM）、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（EPDM）、ニトリルゴム（NBR；アクリロニトリルブタジエンゴム）、水素添加ニトリルゴム（HNBR；水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム）、ブチルゴム（IIR）、アクリルゴムを含む。中でもパーフルオロエラストマー、フッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムが好適に用いられる。架橋性ゴム組成物において架橋性ゴム成分は上記のうち1種を単独で用いてもよいし、上記のうち2種以上を含むポリマーブレンドとして用いてもよい。

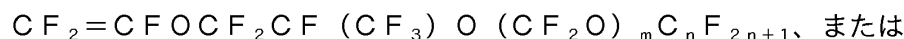
[0029] 外層3はパーフロロエラストマーおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋物を含み、中芯2は、パーフロロエラストマー、フッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋物を含むことが好ましい。したがって、外層用架橋性ゴム組成物における架橋性ゴム成分はパーフロロエラストマーおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくはパーフロロエラストマーである。中芯用架橋性ゴム組成物における架橋性ゴム成分は、パーフロロエラストマー、フッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。外層3は、耐ラジカル性の観点から有利にはパーフロロエラストマーの架橋物を含む。中芯2は、材料コストの観点から有利にはフッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムからなる

群から選択される少なくとも 1 種の架橋物を含む。

[0030] パーフルオロエラストマーとしては特に制限されず、例えば、テトラフルオロエチレン (TFE) - パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 系共重合体や、TFE - パーフルオロ (アルコキシアルキルビニルエーテル) 系共重合体等を挙げることができる。これらの共重合体は、他のパーフルオロモノマー由来の構成単位をさらに含んでもよい。パーフルオロエラストマーを含むパーフルオロエラストマー組成物によれば、水素原子含有フッ素エラストマーを含む架橋性ゴム組成物に比べて、耐オゾン性をより高めることができる。架橋性ゴム組成物は、パーフルオロエラストマーを 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上を含んでもよい。

[0031] テトラフルオロエチレン (TFE) - パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 系共重合体を形成するパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) は、アルキル基の炭素数が 1 ~ 5 であることができ、例えばパーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 等であることができる。好ましくは、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) である。

[0032] TFE - パーフルオロ (アルコキシアルキルビニルエーテル) 系共重合体を形成するパーフルオロ (アルコキシアルキルビニルエーテル) は、ビニルエーテル基 ( $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ ) に結合する基の炭素数が 3 ~ 12 であることができ、例えば

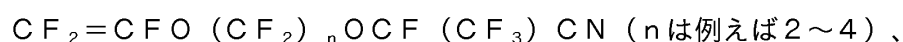


であることができる。上記式中、n は例えば 1 ~ 5 であり、m は例えば 1 ~ 3 である。

[0033] パーフルオロエラストマーは架橋性を有することが好ましく、より具体的には、架橋部位モノマーをさらに共重合させたもの (架橋部位モノマー由来

の構成単位をさらに含むもの)であることが好ましい。架橋部位とは、架橋反応可能な部位を意味する。架橋部位としては、例えば、ニトリル基、ハロゲン基(例えば、I基、Br基等)、パーフルオロフェニル基等を挙げることができる。

[0034] 架橋部位としてニトリル基を有する架橋部位モノマーの一例は、ニトリル基含有パーフルオロビニルエーテルである。ニトリル基含有パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、



$\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m(\text{CF}_2)_n\text{CN} \quad (n \text{ は例えば } 2、m \text{ は例えば } 1 \sim 5)、$

$\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m(\text{CF}_2)_n\text{CN} \quad (n \text{ は例えば } 1 \sim 4、m \text{ は例えば } 1 \sim 2)、$

$\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN} \quad (n \text{ は例えば } 0 \sim 4)$

等を挙げることができる。

[0035] 架橋部位としてハロゲン基を有する架橋部位モノマーの一例は、ハロゲン基含有パーフルオロビニルエーテルである。ハロゲン基含有パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上述のニトリル基含有パーフルオロビニルエーテルの具体例において、ニトリル基をハロゲン基に置き換えたものを挙げることができる。

[0036] 架橋性のパーフルオロエラストマーは、2つの主鎖間を架橋する架橋構造を有していてもよい。

[0037] パーフルオロエラストマーにおけるTFE由来の構成単位／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)又はパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)由来の構成単位／架橋部位モノマー由来の構成単位の比は、モル比で、通常50～79.6％／20～49.8％／0.2～5％であり、好ましくは60～74.8％／25～39.5％／0.5～2％である。架橋

性ゴム組成物は、上記構成単位の比が異なる2種以上のパーフルオロエラストマーを含むこともできる。

[0038] フッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等の2元系のフッ化ビニリデン系ゴム、フッ化ビニリデン／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、フッ化ビニリデン／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、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体等の3元系のフッ化ビニリデン系ゴム、テトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン／パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体、熱可塑性フッ素ゴム、パーフルオロポリエーテル骨格の液状フッ素ゴム（例えば信越化学工業株式会社製「S I F E L（登録商標）」等）を挙げることができる。フッ素ゴムは、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] フッ素ゴムは、官能基を含有するものであってもよい。官能基は、例えば当該官能基を有する架橋部位モノマーを共重合させることによって導入できる。架橋部位モノマーは、ハロゲン基含有モノマーであることができる。

[0040] 架橋性ゴム組成物は、架橋性ゴム成分の架橋系に応じた架橋剤を任意に共架橋剤（架橋助剤）と共に含むことができる。パーフルオロエラストマーの架橋系としては、例えばパーオキサイド架橋系、トリアジン架橋系、オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系、ビスフェノール架橋系等が挙げられる。フッ化ビニリデン系ゴムおよびテトラフルオロエチレン-プロピレンゴムの架橋系としては、例えばパーオキサイド架橋系、ポリアミン架橋系、ポリオール架橋系等が挙げられる。架橋性ゴム組成物は、いずれか1種の架橋系で架橋されてもよいし、2種以上の架橋系で架橋されてもよい。

[0041] パーオキサイド架橋剤は、例えば2，5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン（市販品の例：日油株式会社製「パーヘキサ25B」、「パーヘキサ25B-40」）；ジクミルペルオキシド（市販品の例

：日油株式会社製「パークミルD」）；2，4－ジクロロベンゾイルパーオキサイド；ジ－t－ブチルパーオキサイド；t－ブチルジクミルパーオキサイド；ベンゾイルペルオキシド（市販品の例：日油株式会社製「ナイパーB」）；2，5－ジメチル－2，5－（t－ブチルペルオキシ）ヘキシン－3（市販品の例：日油株式会社製「パーヘキシン25B」）；2，5－ジメチル－2，5－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン； $\alpha$ ， $\alpha'$ －ビス（t－ブチルペルオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン（市販品の例：日油株式会社製「パーブチルP」）；t－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート；パラクロロベンゾイルパーオキサイド等であることができる。パーオキサイド架橋剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] パーオキサイド架橋系で用いる共架橋剤としては、トリアリルイソシアヌレート（市販品の例：三菱ケミカル株式会社製「T A I C」）；トリアリルシアヌレート；トリアリルホルマール；トリアリルトリメリテート；N，N'－m－フェニレンビスマレイミド；ジプロパギルテレフタレート；ジアリルフタレート；テトラアリルテレフタルアミド等のラジカルによる共架橋が可能な化合物（不飽和多官能性化合物）を挙げることができる。共架橋剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、反応性及び耐熱性（圧縮永久歪特性）の観点から、共架橋剤はトリアリルイソシアヌレートを含むことが好ましい。

[0043] トリアジン架橋系においては、有機スズ化合物、4級ホスホニウム塩や4級アンモニウム塩等のオニウム塩、尿素、窒化ケイ素等の架橋触媒が用いられる。

[0044] オキサゾール架橋系で用いる架橋剤としては、例えば、2，2－ビス（3－アミノ－4－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BOAP）、4，4'－スルホニルビス（2－アミノフェノール）、9，9－ビス（3－アミノ－4－ヒドロキシフェニル）フルオレンを含む。好ましくは、BOAPが用いられる。

[0045] イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系で用いる架橋剤としては、従来公知

のものを用いることができる。イミダゾル架橋系で用いる架橋剤としては、3, 3', 4, 4' -テトラアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンジジン等を挙げることができる。

[0046] 架橋性ゴム組成物における架橋剤（2種以上を用いる場合はその合計量）の含有量は、架橋性ゴム成分の総量100質量部に対して、例えば0.1～10質量部であり、好ましくは0.2～5質量部であり、より好ましくは0.3～3質量部である。

[0047] 架橋性ゴム組成物における共架橋剤（2種以上を用いる場合はその合計量）の含有量は、架橋性ゴム成分の総量100質量部に対して、例えば0.5～10質量部であり、耐熱性向上の観点から、好ましくは1～8質量部である。

[0048] 架橋性ゴム組成物は、加工性改善や物性調整等を目的として、必要に応じて、老化防止剤、酸化防止剤、加硫促進剤、加工助剤（ステアリン酸等）、安定剤、粘着付与剤、シランカップリング剤、可塑剤、難燃剤、離型剤、ワックス類、滑剤等の添加剤を含むことができる。添加剤の他の例は、フッ素系オイル（例えば、パーフルオロエーテル等）のような粘着性低減（防止）剤である。添加剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0049] ただし、環状シール材を高温環境下で使用する場合等においては、揮発、溶出または析出を生じるおそれがあることから、添加剤の量はできるだけ少ないことが好ましく（例えば架橋性ゴム成分の総量100質量部に対して10質量部以下、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下）、添加剤を含有しないことが望ましい。

[0050] また、架橋性ゴム組成物は、必要に応じてフィラー（例えばフッ素樹脂、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、クレー、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ハイドロタルサイト、金属粉、ガラス粉、セラミックス粉等）を含むことができる。フィラ

ーは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。架橋性ゴム組成物におけるフィラーの含有量（2種以上を用いる場合はその合計量）は、架橋性ゴム成分の総量100質量部に対して、例えば0.1質量部以上40質量部以下であり、機械的強度向上の観点から、好ましくは1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは1質量部より多く30質量部以下である。本明細書においてフィラーは上述の着色剤としての有機顔料および無機顔料とは区別され、有機顔料および無機顔料とは異なった種類のものを用いることができる。

[0051] 架橋性ゴム組成物がフッ素樹脂のフィラーを含む場合、架橋物の耐オゾン性や機械的強度をさらに向上させ得る。フッ素樹脂は、例えばフッ素樹脂粒子として架橋性ゴム組成物に含有させることができる。

[0052] フィラーとして用いるフッ素樹脂は、分子内にフッ素原子を有する樹脂であり、例えば、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ー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ー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ーエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルフルオライド（PVF）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（VDF-HFP共重合体）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体（VDF-HFP-PTFE共重合体）等であることができる。フッ素樹脂は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] 上記の中でも、高温環境下で樹脂が溶融して圧縮永久歪等の特性が損なわれることを防ぐ観点から、PFA、PTFE等の融点が比較的高いフッ素樹脂を用いることが好ましい。

[0054] フィラーとして用いるフッ素樹脂は官能基を含有するものであってもよい。官能基は、例えば当該官能基を有するモノマーを共重合させることによ

て導入できる。官能基を有するモノマーとして上述の架橋部位モノマーを共重合させると、上記架橋剤によってフッ素樹脂とパーフルオロエラストマーとの架橋も進行するので、パーフルオロエラストマー組成物の架橋物の機械的強度等をさらに高め得る。官能基を含有するフッ素樹脂の例として、特開2013-177631号公報に記載されるニトリル基含有ポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。また、フッ素樹脂は、例えば「TFM変性PTFE」（ダイニオン社製）のような、変性されたフッ素樹脂であることもできる。

[0055] 架橋性ゴム組成物がパーフルオロエラストマーとフッ素樹脂のフィラーとを含む場合、例えば1) パーフルオロエラストマー粉末とフッ素樹脂粉末とをミキシングロールを用いて混練する方法、2) パーフルオロエラストマー粉末又はペレットとフッ素樹脂粉末又はペレットとをミキサーや二軸押出機等の装置を用いて熔融混練する方法のほか、3) パーフルオロエラストマーの調製段階でフッ素樹脂を添加する方法により製造したフッ素樹脂入りパーフルオロエラストマーを用いることができる。

[0056] 上記3)の方法としては、いずれも乳化重合法で得られたパーフルオロエラストマーの水性分散液とフッ素樹脂の水性分散液とを混合した後、共凝析によりパーフルオロエラストマーとフッ素樹脂との混合物を得る方法を挙げることができる。

[0057] 架橋性ゴム組成物は、架橋性ゴム成分、着色剤、架橋剤、必要に応じて添加される共架橋剤、フィラー及び添加剤を均一に混練りすることにより調製できる。混練り機としては、例えばミキシングロール、加圧ニーダー、インターナルミキサー（バンバリーミキサー）等の従来公知のものを用いることができる。各配合成分は一度に混合して混練してもよいし、各配合成分のうち、架橋反応に寄与する成分（架橋促進剤、架橋遅延剤、架橋剤等）を除く成分を先に均一に混練しておき、その後、架橋反応に寄与する成分を混練する等、複数段に分けて混練してもよい。

[0058] <環状シール材の製造方法>

環状シール材の製造方法は、例えば以下の工程を含むことができる。

1) 中芯用架橋性ゴム組成物からなる未架橋中芯と、未架橋中芯の周囲を覆う外層用架橋性ゴム組成物からなる未架橋外層とを含む予備成形体を準備する工程〔以下、工程1)ともいう〕。

2) 予備成形体を金型内に設置して熱プレス成形を行う工程〔以下、工程2)ともいう〕。

[0059] 環状シール材、中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物については、上述の環状シール材における説明が適用される。

[0060] 工程1)は、中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物を用いて押出成形する工程を含むことができる。工程1)において準備する予備成形体はロープ状であることができる。ロープ状の予備成形体は、例えば次のように作製することができる。まず、中芯用架橋性ゴム組成物と外層用架橋性ゴム組成物とをロールを用いてシート状に成形し、シート状成形物を作製する。シート状成形物の厚みは、例えば1 mm以上5 mm以下であってよい。次にシート状成形物を裁断機で、例えば幅5 mm以上30 mm以下のリボン状成形物に裁断する。その後、クロスヘッドがついたスクリー式押出機に中芯用架橋性ゴム組成物と外層用架橋性ゴム組成物のリボン状成形物を投入してロープ状に押し出すことにより、外層が外層用架橋性ゴム組成物、中芯が中芯用架橋性ゴム組成物から構成される2層構造を有するロープ状の予備成形体を得ることができる。ロープ状に押し出す速度は、例えば100～1000 mm/分であることができる。

[0061] ロープ状の予備成形体の断面の径は例えば3～50 mmであってよく、好ましくは3～15 mmである。ロープ状の予備成形体における外層厚みは例えば0.1～10 mmであってよく、好ましくは0.2～3 mmである。ロープ状の予備成形体の長さは例えば100～5000 mmであってよい。

[0062] 工程1)において、リボン状成形物は、シート状成形物を作製せずに、中芯用架橋性ゴム組成物と外層用架橋性ゴム組成物とをプランジャー式押出機でリボン状に押出して作製してもよい。

[0063] 工程2)において、熱プレス成形は、ローブ状の予備成形体から直線状や円弧状のキャビティを有する金型内を用いて直線状や円弧状の成形体を作製し、この成形体の端部を繋いで環状シール材とする送りプレス成形であってもよいし、環状のキャビティを有する金型内にローブ状の予備成形体を設置して熱プレスを行い環状シール材を作製してもよい。熱プレス成形における加熱温度は、例えば110～220℃程度であってよい。

[0064] 環状シール材の製造方法は、工程2)の後に架橋性ゴム組成物をさらに架橋するための二次架橋工程を含むことができる。二次架橋工程において加熱する温度は、例えば150～310℃程度であってよい。

[0065] 本発明の環状シール材の製造方法では、中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物が熱プレス後または二次架橋後のような加熱後に互いに異なった色を有するため、工程2)の後に、繋ぎ目およびパーティングラインにおける中芯の外層からのみ出しが認識し易くなる傾向にある。

### 実施例

[0066] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。例中の「%」及び「部」は、特記のない限り、質量%及び質量部である。

[0067] <実施例1>

パーフロロエラストマーと、架橋剤としてパーヘキサ25Bと架橋助剤としてTAICとを配合してニーダーを用いて混練りすることにより外層用架橋性ゴム組成物を作製した。次にフッ素ゴムと、フッ素ゴム100質量部に対し0.1質量部の着色剤(Cromphal Violet D5700)と、架橋剤としてパーヘキサ25Bと架橋助剤としてTAICとを配合してニーダーを用いて混練りすることにより中芯用架橋性ゴム組成物を作製した。次に外層用架橋性ゴム組成物および中芯用架橋性ゴム組成物をそれぞれ厚みが約3mmとなるようにロールを用いてシート状に成形し、裁断機で幅が約15mmのリボン状に裁断した。クロスヘッドが備わったスクリー式押出機にリボン状に成形した外層用架橋性ゴム組成物と中芯用架橋性ゴム組成物を投入し、外層が外層用架橋性ゴム組成物、中芯が中芯用架橋性ゴム

組成物からなる２層構造を有するロープ状の予備成形体を５本作製した。ロープ状の予備成形体の断面の径は約 7 mm、外層厚みは約 1 mm、長さは 800 mmであった。

[0068] 次いで、５本のロープ状予備成形体を温度 170℃で送りプレス成形することにより環状シール材を作製した。次いで、得られた環状シール材について温度 200℃で二次架橋を行った。得られた環状シール材は、中芯の外層からはみ出しがないことが確認された。環状シール材の断面の径に対する外層の厚みの平均比率は、 $1/7$ であった。

#### 符号の説明

[0069] 1 環状シール材、2 中芯、3 外層、T 外層の厚み、D 断面の径。

### 請求の範囲

- [請求項1] 中芯と、前記中芯の周囲を覆う外層とを含む環状シール材であって、前記中芯および前記外層は熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有する架橋性ゴム組成物の架橋物を含む、環状シール材。
- [請求項2] 前記環状シール材は、断面における厚み全体に対する前記外層の厚みの平均比率が  $1/50 \sim 1/3$  である、請求項1に記載の環状シール材。
- [請求項3] 前記中芯および前記外層の少なくともいずれか一方が着色剤を含む、請求項1または2に記載の環状シール材。
- [請求項4] 前記中芯は着色剤を含み、前記外層は着色剤を含まない、請求項3に記載の環状シール材。
- [請求項5] 前記着色剤は、無機顔料および有機顔料からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項3または4に記載の環状シール材。
- [請求項6] 前記外層はパーフロロエラストマーおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋物を含み、前記中芯は、パーフロロエラストマー、フッ素ゴム、シリコンゴムおよびフロロシリコンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の環状シール材。
- [請求項7] 請求項1に記載の環状シール材の製造方法であって、  
中芯用架橋性ゴム組成物からなる未架橋中芯と、前記未架橋中芯の周囲を覆う外層用架橋性ゴム組成物からなる未架橋外層とを含む予備成形体を準備する工程と、  
前記予備成形体を金型内に設置して熱プレス成形を行う工程とを含み、  
前記中芯用架橋性ゴム組成物および前記外層用架橋性ゴム組成物は熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有する、環状シール材の製造方法。

- [請求項8]           前記予備成形体を準備する工程は、前記中芯用架橋性ゴム組成物および前記外層用架橋性ゴム組成物を用いて押出成形する工程を含む、請求項7に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項9]           前記予備成形体はロープ状である、請求項7または8に記載の製造方法。