

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] 各種用途に用いられるガスケットやパッキン等のシール材の製造方法として、材料を金型内に設置し、熱プレス成形により製造する方法が知られている（特開平０８－１５１４５０号公報）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開平０８－１５１４５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 熱プレス成形により製造した環状シール材は、金型の合わせ目に沿って表面上に形成された線状のパーティングラインを有する場合が多い。環状シール材の装置等への取り付けは、パーティングラインにねじれやたるみ等が生じていないか視認しながら行うことにより、正確かつ容易に行うことができる場合がある。

しかしながら、パーティングラインは、環状シール材を装置等に取り付けた際の密閉性の確保の観点からできる限り小さいことが望ましく、パーティングラインを視認することが困難である場合がある。

[0005] 本発明の目的は、視認性が向上したパーティングラインを有する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

[0006] 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、前記環状シール材は外径側および内径側にパーティングラインを有し、前

記環状シール材は、前記パーティングラインが存在する部分の少なくとも一部の外層の厚みが前記パーティングラインが存在しない部分の外層の厚みに比べ小さい、環状シール材。

〔2〕 前記外層の前記パーティングラインが存在する部分の厚みに対する前記パーティングラインが存在しない部分の厚みの比率は1.05～4.0である、請求項1に記載の環状シール材。

〔3〕 前記中芯は着色剤を含む、〔1〕または〔2〕に記載の環状シール材。

〔4〕 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〕～〔3〕のいずれかに記載の環状シール材。

〔5〕 〔1〕～〔4〕のいずれか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ロープ状予備成形体を1または2以上準備する予備成形工程と、

前記ロープ状予備成形体の2つの端部を接触させて金型内に設置して熱プレス成形を行う熱プレス成形工程とを含む、環状シール材の製造方法。

〔6〕 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、〔5〕に記載の環状シール材の製造方法。

発明の効果

〔0007〕 本発明によれば、視認性が向上したパーティングラインを有する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

[0008] [図1]環状シール材の概略断面図を示す。

[図2]環状シール材の概略断面図を示す。

[図3]環状シール材の製造方法の一工程を説明する環状シール材の周長方向における概略断面図を示す。

[図4]環状シール材の製造方法の他の一工程を説明する環状シール材の周長方向における概略断面図を示す。

[図5]環状シール材の製造方法の別の一工程を説明する環状シール材の周長方向における概略断面図を示す。

[図6]環状シール材の製造方法のさらに別の一工程を説明する環状シール材の周長方向における概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 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。

[0010] <環状シール材>

本発明の環状シール材は、中芯と中芯の周囲を覆う外層とを含み、外径側および内径側にパーティングラインを有し、パーティングラインが存在する部分の少なくとも一部の外層の厚みがパーティングラインが存在しない部分の外層の厚みに比べ小さいことを特徴とする。

[0011] 図1(a)は環状シール材の平面視における形状を示す。図1(a)において、環状シール材1は斜線部で示される。環状シール材1は、外周の直径である外径D1および内周の直径である内径D2を有する。外周および内周はそれぞれ、環状シール材1の平面視において外側および内側の円周である。平面視とは環状シール材1の厚み方向から見ることをいう。

[0012] 図1(b)および(c)は、環状シール材1の平面に対して垂直な断面図を示す。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(a)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。環状シール材 1 は、断面の径（直径） D_3 、外層 3 の厚み T を有する。

[0013] 図 1 に示されていないが環状シール材 1 は、外径側および内径側にパーティングラインを有する。パーティングラインは、熱プレス成形工程において外層 3 の表面に生じる 2 つの金型の合わせ目の跡またはバリを除去した跡であることができる。環状シール材 1 は、外層 3 の表面上に外周および内周に沿って形成されたパーティングラインを有する。

[0014] 図 2 に示すように、パーティングラインは、環状シール材 1 の断面において、外側に凸状になるように形成されていてよい。環状シール材 1 において、外層 3 は、パーティングラインが存在する部分の少なくとも一部の厚み T_1 がパーティングラインが存在しない部分の厚み T_2 に比べ小さい。外層 3 のパーティングラインが存在する部分の少なくとも一部の厚み T_1 がパーティングラインが存在しない部分の厚み T_2 に比べ小さいことにより、パーティングライン上において外層 3 を通して中芯 2 が視認され易くなるため、パーティングラインの視認性が向上し易くなる傾向にある。環状シール材 1 の外層 3 は、パーティングラインが存在する部分の一部において厚み T_1 を有していてもよく、パーティングラインが存在する部分の全部が厚み T_1 を有していてもよい。

[0015] 外層 3 のパーティングラインが存在する部分の厚み T_1 に対するパーティングラインが存在しない部分の厚み T_2 の比率 T_2/T_1 は、 $1.05 \sim 4.0$ であり、中芯 2 が外層 3 を通して視認され易くなる観点から好ましくは $1.2 \sim 2.0$ である。

[0016] 中芯 2（パーティングライン）をさらに視認し易くする観点から、中芯 2 は着色剤を含むことが好ましい。外層 3 は、着色剤を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。外層 3 が着色剤を含む場合、中芯 2 に含まれる着色剤とは異なる着色剤を含むことが好ましい。外層 3 は、中芯 2（パーティングライン）の視認性の観点から着色剤を含まないことがより好ましい。

[0017] 環状シール材 1 は、材料コスト低減の観点から好ましくは断面の径 D_3 に

対する外層 3 の厚み T の平均比率（以下、平均比率ともいう）が例えば $1/35$ 以上 $1/4$ 以下であってよく、好ましくは $1/20$ 以上 $1/5$ 以下である。平均比率は、環状シール材 1 においてランダムに選択した 5 箇所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 とその厚みを含む断面の径 D_3 との比率 T/D_3 で示される。

- [0018] 外層 3 の厚み T およびパーティングラインが存在しない部分の厚み T_2 は、例えば 0.3 mm 以上 10 mm 以下であってよく、好ましくは 0.5 mm 以上 3 mm 以下である。外層 3 のパーティングラインが存在する部分の厚み T_1 は、例えば 0.1 mm 以上 5 mm 以下であってよく、好ましくは 0.2 mm 以上 1.5 mm 以下である。

環状シール材 1 の断面の径 D_3 は、例えば 3 mm 以上 50 mm 以下であってよく、好ましくは 3 mm 以上 15 mm 以下である。

- [0019] 中芯 2 および外層 3 は、架橋性ゴム組成物の架橋物を含むことができる。以下、中芯 2 を形成する架橋性ゴム組成物は中芯用架橋性ゴム組成物、外層 3 を形成する架橋性ゴム組成物は外層用架橋性ゴム組成物、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いずれも指すときは架橋性ゴム組成物ともいう。

- [0020] 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、架橋反応によって架橋構造を有するエラストマー（架橋ゴム）を形成することができる。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。

- [0021] 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1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

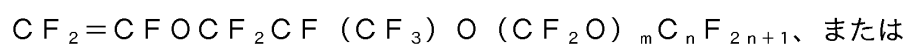
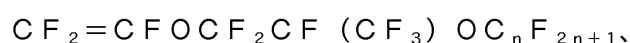
[0022] 外層3はパーフロロエラストマーおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋物を含み、中芯2は、パーフロロエラストマー、フッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の架橋物を含むことが好ましい。したがって、外層用架橋性ゴム組成物における架橋性ゴム成分はパーフロロエラストマーおよびフッ素ゴムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、より好ましくはパーフロロエラストマーである。中芯用架橋性ゴム組成物における架橋性ゴム成分は、パーフロロエラストマー、フッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムからなる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。

[0023] 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。

[0024] 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。

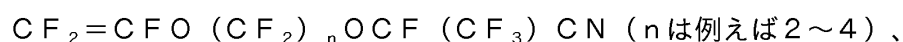
- [0025] T F E－パーフルオロ（アルコシアルキルビニルエーテル）系共重合体を形成するパーフルオロ（アルコシアルキルビニルエーテル）は、ビニルエーテル基（ $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ ）に結合する基の炭素数が3～12であることができ、例えば



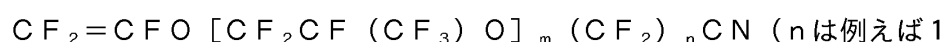
であることができる。上記式中、 n は例えば1～5であり、 m は例えば1～3である。

- [0026] 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。

- [0027] 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、



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



～4、mは例えば1～2）、

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

等を挙げることができる。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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； α , α' -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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] オキサゾ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。

[0038] イミダゾル架橋系、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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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、溶出又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。

[0043] また、架橋性ゴム組成物は、必要に応じて着色剤およびフィラーからなる群から選択される少なくとも1種を含むことができる。着色剤およびフィラーはそれぞれ、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0044] 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 I 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。

[0045] 架橋性ゴム組成物中の着色剤の含有量（２種以上を用いる場合はその合計量）は、例えば架橋性ゴム成分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、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。

[0046] フィラーとしては、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用いることができる。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。

[0047] 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。

[0048] 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（P V F）、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（V D F－H F P 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（V D F－H F P－T F E 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、２種以上を併用してもよい。

[0049] 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、P F A、P T F E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。

[0050] 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って導入できる。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P T F E」（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。

[0051] 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溶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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 環状シール材 1 の製造方法は、例えば以下の工程を含むことができる。
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ロープ状予備成形体を 1 または 2 以上準備する予備成形工程。
ロープ状予備成形体の 2 つの端部を接触させて金型内に設置し、熱プレス成形を行う熱プレス工程。

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。

[0055] （予備成形工程）

予備成形工程は、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。ロープ状予備成形体は、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 mm/分以上 1000 mm/分以下であることができる。

[0056] ロープ状予備成形体の断面の径は例えば 3 mm 以上 50 mm 以下であってよく、好ましくは 3 mm 以上 15 mm 以下である。ロープ状予備成形体における外層厚みは例えば 0.1 mm 以上 10 mm 以下であってよく、好ましくは 0.2 mm 以上 3 mm 以下である。ロープ状予備成形体の長さは例えば 100 mm 以上 5000 mm 以下であってよい。

[0057] リボン状成形物は、上述のシート状成形物を作製することなく、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プランジャー式押出機に投入し、リボン状に押出することにより作製することもできる。

[0058] 準備するロープ状予備成形体の本数は、1 本であってよく、2 本以上、例えば 3～10 本であってよく、環状シール材の内径および／または外径に応じて調節することができる。

[0059] (熱プレス工程)

熱プレス工程において、未架橋中芯および未架橋外層を加熱しながらプレス成形することにより、架橋性ゴム組成物の架橋物を含む中芯 2 および外層 3 からなる環状シール材 1 を得ることができる。熱プレス成形における加熱温度は、例えば 110℃ 以上 220℃ 以下程度であってよい。

[0060] 環状シール材 1 において、外層 3 のパーティングラインが存在する部分の少なくとも一部の厚み T_1 をパーティングラインが存在しない部分の厚み T_2 に比べ小さくする手段としては、例えば、クロスヘッドの口金形状を調整し、ロープ断面における 0° と 180° の位置の外層の肉厚が小さくなるロープ状予備成形体を作成し、 0° と 180° の位置をパーティングラインとなるように金型にロープ状予備成形体を設置する方法がある。別の手段としては、パーティングラインからのバリが多くなるように材料の投入量を調整する方法がある。

[0061] 熱プレス工程において、環状のキャビティを有する金型を用いてロープ状予備成形体の 2 つの端部を接触させて熱プレスを行うことにより環状シール

材を作製してよく、または直線状や円弧状のキャビティを有する金型を用いて、まずロープ状予備成形体の端部以外を熱プレス成形して直線状や円弧状の成形体を得た後、この直線状や円弧状の成形体の2つの端部を接触させた接合部を熱プレス成形することにより環状シール材を作製する送りプレス成形を行ってもよい。2つの端部を接触させる態様にはロープ状予備成形体の2つの端面が接触した状態が含まれる。接合部の周長方向における長さは例えば100mm以上1200mm以下であってよい。送りプレス成形について後に説明する。

[0062] 熱プレス工程は、ロープ状予備成形体の端部を繋いだ接合部において外層のフレや外層からの中芯のはみ出しを防止する観点から、環状のキャビティを有する金型内に設置する前に、または送りプレス成形を行う場合、後述の第2熱プレス工程前に（直線状や円弧状のキャビティを有する金型に設置する前に）、図3に示すように、接触させたロープ状予備成形体11の2つの端部の合わせ目の周囲に未架橋薄膜層30を巻付ける工程（以下、工程aともいう）をさらに含むことができる。

[0063] 未架橋薄膜層30の厚みは、例えば0.05mm以上5mm以下であってよく、ロープ状予備成形体11の外周の段差低減の観点から好ましくは0.1mm以上1mm以下である。

[0064] 未架橋薄膜層30を構成する材料は、上述の外層用架橋性ゴム組成物であってよく、好ましくはロープ状予備成形体11の外層12を構成する外層用架橋性ゴム組成物と同一の種類の外層用架橋性ゴム組成物である。

[0065] 未架橋薄膜層30は、外層用架橋性ゴム組成物をロールを用いてシート状に成形し、裁断機で、例えば幅5mm以上100mm以下程度のリボン状成形物に裁断し、これをロープ状予備成形体11の合わせ目に巻付ける長さに応じてさらに裁断することにより得られる。また、ロープ状予備成形体から中芯材料を取り除いたものを未架橋薄膜層30として用いることもできる。

[0066] 工程aにおいて、未架橋薄膜層30は、ロープ状予備成形体11の合わせ目に1周巻付けてよく、2周以上巻付けてもよい。ロープ状予備成形体11

の外周の段差低減の観点から、未架橋薄膜層 30 はロープ状予備成形体 11 の合わせ目に 1 周から 2 周巻付けることが好ましい。

[0067] 本発明の環状シール材の製造方法は、接合部において中芯のはみ出しを防止する観点から、熱プレス工程前または後述の第 2 熱プレス工程前に、図 4 a) に示すように、ロープ状予備成形体 11 の 2 つの端部から未架橋中芯 14 を取り除く工程（以下、工程 b ともいう）をさらに含むことができる。図 4 b) に示すように、未架橋中芯を取り除いた 2 つの端部（外層 12）を接触させて金型内に設置して熱プレス成形を行うことにより、接合部において中芯のはみ出しを防止し易くすることができる。

[0068] 工程 b は、熱プレス工程前に行ってもよく、送りプレス成形を行う場合、後述の第 1 熱プレス工程前に行ってもよいし、第 1 熱プレス工程と第 2 熱プレス工程との間に行ってもよい。

[0069] 取り除く未架橋中芯 14 は、端面から内側に例えば 0.1 mm 以上 20 mm 以下の範囲であることができる。未架橋中芯 14 は、例えばハサミ、メス、ニッパ等を用いて取り除くことができる。

[0070] 本発明の環状シール材の製造方法は、端部同士の接合性を向上させる観点から、熱プレス工程前に、または送りプレス成形を行う場合、後述の第 2 熱プレス工程前に、ロープ状予備成形体の 2 つの端部を加熱する工程（以下、工程 c ともいう）をさらに含むことができる。工程 c 後に、ロープ状予備成形体の 2 つの端部を接触させて金型内に設置して熱プレス成形を行うことにより、端部同士の接合性を強化し、中芯のはみ出しを防止することができる。

[0071] 工程 c において、図 5 a) に示すように、ロープ状予備成形体 11 の 2 つの端部の間にヒーター 20 を挟み、端面を加熱して熔融させ、その後、図 5 b) に示すように、熔融した端部同士を接触することができる。

[0072] 本発明の環状シール材の製造方法は、接合部において中芯のはみ出しを防止する観点から、熱プレス工程において、または送りプレス成形を行う場合、後述の第 2 熱プレス工程において、図 6 に示すように、金型内に設置する

ロープ状予備成形体 1 1 の 2 つの端部の間に接続部材 4 0 を配置して金型内に設置する工程（以下、工程 d ともいう）をさらに含むことができる。接続部材 4 0 の未架橋外層 4 2 は、ロープ状予備成形体 1 1 の未架橋外層 1 2 より厚みが大きいため、熱プレスの際に接合部において中芯のはみ出しを防止し易くすることができる。

[0073] 未架橋外層 1 2 の厚みに対する接続部材 4 0 の未架橋外層 4 2 の厚みの比率は、例えば 1. 1 以上 1 0 以下程度であることができる。接続部材 4 0 の周長方向における長さは例えば 5 mm 以上 1 0 0 mm 以下程度であることができる。

[0074] 接続部材 4 0 の断面の径は、環状シール材の外周の段差低減の観点から、ロープ状予備成形体 1 1 の断面の径と同一またはほぼ同一であること、または大きいことが好ましい。

[0075] 接続部材 4 0 は、後述する中芯用架橋性ゴム組成物からなる未架橋中芯 4 1 と、未架橋中芯 4 1 の周囲を覆う後述する外層用架橋性ゴム組成物からなる未架橋外層 4 2 とを含むことができる。未架橋中芯 4 1 を構成する材料は、好ましくはロープ状予備成形体 1 1 の未架橋中芯 1 3 を構成する中芯用架橋性ゴム組成物と同一の種類の中芯用架橋性ゴム組成物である。未架橋外層 4 2 を構成する材料は、好ましくはロープ状予備成形体 1 1 の未架橋外層 1 2 を構成する外層用架橋性ゴム組成物と同一の種類の外層用架橋性ゴム組成物である。

[0076] 環状シール材の製造方法は、熱プレス工程の後に、未架橋または架橋が不十分な部分の架橋を促進させるために二次架橋工程をさらに含むことができる。二次架橋工程において加熱する温度は、例えば 1 5 0 °C 以上 3 1 0 °C 以下程度であってよい。

[0077] （送りプレス成形）

熱プレス工程において送りプレス成形を行う場合、送りプレス成形は、以下の工程を含むことができる。

ロープ状予備成形体を第 1 金型内に設置し、ロープ状予備成形体の端部以外

の部分熱プレス成形する第1熱プレス工程。

ロープ状予備成形体の2つの端部を接触させて第2金型内に設置し、熱プレス成形を行う第2熱プレス工程。

- [0078] 第1熱プレス工程では、ロープ状予備成形体の端部以外の部分を架橋状態とすることができる。第1熱プレス工程においてロープ状予備成形体を設置する第1金型は、直線状や円弧状のキャビティを有することができる。ロープ状予備成形体は、第1金型内に設置した後、C型プレスにより加熱しながらプレスすることができる。第1熱プレス工程における熱プレス成形の温度は、例えば110℃以上220℃以下程度であってよい。
- [0079] ロープ状予備成形体の端部以外の部分を熱プレス成形する方法としては、例えば第1金型のロープ状予備成形体の端部に相当する部位を冷却装置等を用いて冷却する方法等が挙げられる。冷却する部位の長さは、ロープ状予備成形体の未架橋状態または架橋が不十分な状態とする端部の周長方向における長さとすることができ、例えば1mm以上600mm以下であってよい。
- [0080] 第2熱プレス工程において、ロープ状予備成形体の2つの端部を接触させて第2金型内に設置し、熱プレス成型を行うことでロープ状予備成形体の端部を架橋状態として接合することができる。2本以上のロープ状予備成形体の端部同士の接合を繰返し行うことにより、あるいは1本のロープ状予備成形体の端部同士を接合することにより環状シール材を得ることができる。
- [0081] ロープ状予備成形体の2つの端部を設置する第2金型は、直線状の円弧状のキャビティを有することができる。第2金型内に設置するロープ状予備成形体の2つの端部はそれぞれ周長方向における幅が、例えば50mm以上600mm以下であってよい。2つの端部は、1本のロープ状予備成形体の両端部であってよく、2本のロープ状予備成形体のそれぞれの方の端部であってよい。
- [0082] 第2熱プレス工程における熱プレス成形の温度は、例えば110℃以上220℃以下程度であってよい。第2熱プレス工程における熱プレス成形の温度は、接合部におけるワレや中芯のはみ出しの防止の観点から、第1熱プレ

ス工程における熱プレス成形の温度より低いことが好ましく、第1熱プレス工程における熱プレス成形の温度より5℃以上20℃以下低いことがより好ましい。

実施例

[0083] 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。

[0084] <実施例1>

パーフロロエラストマーと、パーフロロエラストマー100質量部に対し1質量部の架橋剤（パーヘキサ25B）と2質量部の架橋助剤（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1質量部の架橋剤（パーヘキサ25B）と3質量部の架橋助剤（TAIC）と、0.1質量部の着色剤（Cromphthal Violet D5700）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となるようにローラー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7.15mm、外層厚みは約1.2mm、長さは800mmであった。

[0085] 次いで、5本のロープ状予備成形体について、それぞれストレート型（長さ800mm、キャピティ寸法7mm）の第1金型に設置し、両端部（片方の端部の幅100mm）が未架橋状態となるように両端部を冷却しながら、両端部以外を温度165℃でC型プレスにより熱プレス成形した。

[0086] 熱プレス成形後の2本のロープ状予備成形体のそれぞれの方の端部を接触させた後、ジョイント用の第2金型に設置し、温度160℃で接合部を熱

プレス成形した。残りのロープ状予備成形体の端部についても同様の操作を行い、5本のロープ状予備成形体を接合した。その後、温度200℃で二次架橋を行い環状シール材を得た。

[0087] 得られた環状シール材は、外周側および内周側にパーティングラインを有し、パーティングラインが存在する部分の外層の厚みは200μmであり、パーティングラインが存在しない部分の外層の厚みは1200μmであり、パーティングラインが存在する部分の外層の厚みに対するパーティングラインが存在しない部分の外層の厚みの比率は6/1であった。また、得られた環状シール材は、平面視における外径が1194mm、内径が1180mmであり、断面における断面の径が7mmであった。環状シール材は、パーティングラインにおいて外層を通して中芯を視認できることからパーティングラインが視認し易く、ねじれやたるみを生じさせることなく容易に装置に設置することができた。

符号の説明

[0088] 1 環状シール材、2 中芯、3 外層、11 ロープ状予備成形体、12 未架橋外層、13 未架橋中芯、14 取り除く未架橋中芯、20 ヒーター、30 未架橋薄膜層、40 接続部材、41 未架橋中芯、42 未架橋外層、T 外層の厚み、T1 外層のパーティングラインが存在する部分の厚み、T2 外層のパーティングラインが存在しない部分の厚み、D1 外径、D2 内径、D3 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、前記環状シール材は外径側および内径側にパーティングラインを有し、前記環状シール材は、前記パーティングラインが存在する部分の少なくとも一部の外層の厚みが前記パーティングラインが存在しない部分の外層の厚みに比べ小さい、環状シール材。
- [請求項2] 前記外層の前記パーティングラインが存在する部分の厚みに対する前記パーティングラインが存在しない部分の厚みの比率は1.05～4.0である、請求項1に記載の環状シール材。
- [請求項3] 前記中芯は着色剤を含む、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1～3のいずれか1項に記載の環状シール材。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項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ロープ状予備成形体を1または2以上準備する予備成形工程と、
前記ロープ状予備成形体の2つの端部を接触させて金型内に設置して熱プレス成形を行う熱プレス成形工程と
を含む、環状シール材の製造方法。
- [請求項6] 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5に記載の環状シール材の製造方法。