

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] このように、中芯と外層とから構成される環状シール材を低コストで量産することができる製造方法は未だ確立されていない。
- [0012] 本発明の目的は、中芯と外層とから構成される環状シール材を低コストで量産することができる製造方法を提供することである。

本発明の別の目的は、中芯と外層とから構成される環状シール材の製造方法であって、接合部において外層のワレや中芯のはみ出しが抑制できる環状シール材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を第1金型内に設置し、前記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第1熱プレス工程と、

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熱プレス工程と
をこの順に含む、環状シール材の製造方法。

〔2〕 前記予備成形工程は、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、〔1〕に記載の環状シール材の製造方法。

〔3〕 前記第1金型および前記第2金型の断面において前記第1金型のキャビティの直径に対する前記第2金型のキャビティの直径の比率は1.004以上1.10以下である、〔1〕または〔2〕に記載の環状シール材の製造方法。

〔4〕 前記第2熱プレス工程における熱プレス成形の温度は、前記第1熱プレス工程における熱プレス成形の温度より低い、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔5〕 前記第2熱プレス工程前に、前記ロープ状予備成形体の2つの端部から前記未架橋中芯を取り除く工程をさらに含む、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔6〕 前記第2熱プレス工程前に、前記ロープ状予備成形体の2つの端部を加熱する工程をさらに含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔7〕 前記第2熱プレス工程において、前記第2金型内に設置する前に、接触させた前記ロープ状予備成形体の2つの端部の合わせ目の周囲に未架橋薄膜層を巻付ける工程をさらに含み、前記未架橋薄膜層を構成する材料は外層用架橋性ゴム組成物を用いる、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の環状シ

ール材の製造方法。

〔８〕 前記第２熱プレス工程において、前記ロープ状予備成形体の２つの端部の間に接続部材を配置して第２金型内に設置する工程をさらに含み、

前記接続部材は、前記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み、前記接続部材の未架橋外層は前記ロープ状予備成形体の未架橋外層より厚みが多い、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔９〕 前記第２熱プレス工程において、第２金型内に設置する前記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５０ｍｍ以上６００ｍｍである、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔１０〕 前記第２熱プレス工程において、前記ロープ状予備成形体を２本以上繋ぐ、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔１１〕 前記外層用架橋性ゴム組成物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種を含む、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔１２〕 ２本以上のロープ状予備成形体の熱プレス成形物である環状シール材であって、

前記２本以上のロープ状予備成形体の接合部を有し、

前記接合部以外の断面の径に対する前記接合部の断面の径の比率が１．００４以上１．１０以下である、環状シール材。

発明の効果

〔００１４〕 本発明によれば、中芯と外層とから構成される環状シール材の製造方法であって、接合部において外層のワレや中芯のはみ出しが抑制できる環状シール材の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]環状シール材の概略断面図を示す。

[図2]環状シール材の接合部および接合部以外の部分における環状シール材の周長方向における概略平面図を示す。

[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

[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] <環状シール材の製造方法>

本発明の環状シール材の製造方法は、中芯と、中芯の周囲を覆う外層とを含む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、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又は2以上準備する予備成形工程と、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を熱プレス成形する第1熱プレス工程と、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熱プレス工程とをこの順に含む。

[0018] 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後または二次架橋後に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。

[0019] 図1は環状シール材の断面を示す。図1(a)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(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。本発明において、環状シール材1の断面の径(直径)はDの寸法であり、外層3の厚みはTの寸法である[図1(b)]。

[0020] 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の断面における厚み(直径)Dとの比率 T/D である。

[0021] 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の断面における厚みDは例えば3～50mmであってよく、好ましくは3～15mmである。

[0022] (予備成形工程)

ロープ状予備成形体は、後述する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)を押出成形することにより作製することができる。

[0023] 押出成形は、例えば以下のようにして行うことができる。まず、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それぞれ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1mm以上5mm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5mm以上30mm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押出すことにより、外層が外層用架橋性ゴム組成物から構成され、中芯が中芯用架橋性ゴム組成物から

構成された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。押出速度は、例えば１００ｍｍ／分以上１０００ｍｍ／分以下程度とすることができる。

[0024] ロープ状の予備成形体の断面の径は例えば３～５０ｍｍであってよく、好ましくは３～１５ｍｍ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０．１～１０ｍｍであってよく、好ましくは０．２～３ｍｍである。ロープ状の予備成形体の長さは例えば１００～５０００ｍｍであってよい。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] （第１熱プレス工程）

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。

[0028] 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。

[0029] （第２熱プレス工程）

第２熱プレス工程では、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。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。

[0030] 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、直線状や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。

[0031] 第2金型は第1金型に比べてキャビティ寸法（キャビティの直径）を大きくすることにより、接触させたロープ状予備成形体の2つの端部からなる接合部（以下、接合部ともいう）において、外層のフレや中芯のはみ出しを抑制し易くすることができる。第1金型のキャビティ寸法に対する第2金型のキャビティ寸法の比率は、1.004以上1.10以下であることが好ましく、1.008以上1.05以下であることがより好ましい。

[0032] 第1金型に比べてキャビティ寸法が大きい第2金型を用いて製造した環状シール材は、第2金型を用いて熱プレス成形された接合部の断面の径が接合部以外の部分の断面の径に比べ大きくなり易い傾向にある。ロープ状予備成形体の接合部以外の部分の断面の径に対する接合部の断面の径の比率は例えば1.004以上1.10以下であってよく、好ましくは1.008以上1.05以下である。環状シール材は、接合部を1つ有していてもよいし、2以上有していてもよい。接合部が複数存在する場合、接合部および接合部以外の部分の断面の径はそれぞれの断面の径の平均値である。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。

[0033] 本発明の別の要旨に係る環状シール材は、ロープ状予備成形体の熱プレス成形物である環状シール材であって、熱プレス成形物はロープ状予備成形体

の接合部を有し、接合部以外の断面の径に対する接合部の断面の径の比率が1.004以上1.10以下である。

[0034] 図2は、環状シール材の接合部と接合部以外の部分を示す概略平面図である。図2に示す環状シール材50は、断面の径が互いに異なる接合部52と接合部52以外の部分51とを有する。接合部52以外の部分51の断面の径に対する接合部52の断面の径の比率は、好ましくは1.008以上1.05以下である。

[0035] 環状シール材50の接合部52と接合部52以外の部分51においても、断面における厚み全体に対する外層の厚みの平均比率および外層の厚みは、それぞれ上で例示した範囲および好ましい範囲であることができる。

[0036] 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。

[0037] (その他の工程)

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、第2熱プレス工程前に、図3a)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aともいう)をさらに含むことができる。図3b)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)を接触させて第2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。

[0038] 工程aは、第1熱プレス工程前に行ってよく、第1熱プレス工程後に行ってもよい。

[0039] 取り除く未架橋中芯14は、端面から内側に例えば0.1mm以上20mm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。

[0040] 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、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bともいう）をさらに含むことができる。工程b後に、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し易くすることができる。

[0041] 工程bにおいて、図4a)に示すように、第1熱プレス工程後の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、端面を加熱して溶融させ、その後、図4b)に示すように、溶融した端部同士を接合することができる。

[0042] 本発明の環状シール材の製造方法は、接合部において外層のフレや中芯のはみ出しを防止する観点から、第2熱プレス工程において、第2金型内に設置する前に、図5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cともいう）をさらに含むことができる。

[0043] 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。

[0044] 未架橋薄膜層30を構成する材料は、後述する外層用架橋性ゴム組成物であり、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。

[0045] 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。

[0046] 工程c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。

[0047] 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、第2熱プレス工程において、図6に示すように、第2金型内に設置するロープ状予備成形体11の2つの端部の間に接続部材40を配置して第2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40の未架橋外層42は、ロープ状予備成形体11の未架橋外層12より厚みが多い場合、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。

[0048] 未架橋外層12の厚みに対する接続部材40の未架橋外層42の厚みの比率は、例えば1.1～1.0程度であることができる。接続部材40の周長方向における長さは例えば5mm以上100mm以下程度であることができる。

[0049] 接続部材40の断面の径は、段差低減の観点から、ロープ状予備成形体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。

[0050] 接続部材40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41と、未架橋中芯41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42とを含むことができる。未架橋中芯41を構成する材料は、好ましくはロープ状予備成形体11の未架橋中芯13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42を構成する材料は、好ましくはロープ状予備成形体11の未架橋外層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。

[0051] 環状シール材の製造方法は、第2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150～310℃程度であってよい。

[0052] (架橋性ゴム組成物)

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。

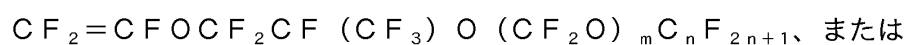
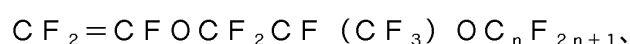
[0053] 架橋性ゴム成分の具体例は、パーフルオロエラストマー（F F K M）、フッ素ゴム（F K M）、シリコーンゴム、フロロシリコーンゴム、エチレン－プロピレンゴム（E P M）、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（E P D M）、ニトリルゴム（N B R；アクリロニトリルブタジエンゴム）、水素添加ニトリルゴム（H N B R；水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム）、ブチルゴム（I I R）、アクリルゴムを含む。中でもパーフルオロエラストマー、フッ素ゴム、シリコーンゴムおよびフロロシリコーンゴムが好適に用いられる。架橋性ゴム組成物において架橋性ゴム成分は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0054] 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。

[0055] 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いてもよい。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種のみ含んでいてもよいし、２種以上を含んでいてもよい。

[0056] 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。

[0057] 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（ $\text{CF}_2=\text{CFOR}$ ）に結合する基の炭素数が３～１２であることができ、例えば

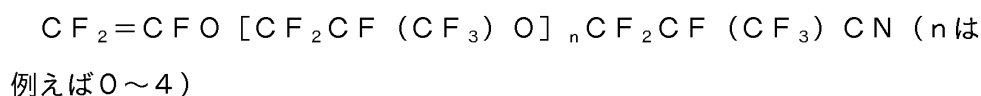
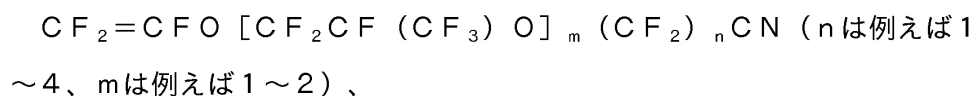
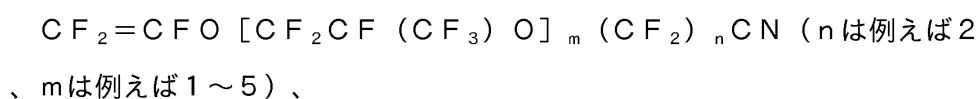
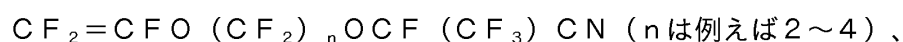


であることができる。上記式中、 n は例えば１～５であり、 m は例えば１～３である。

[0058] 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。

[0059] 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、



等を挙げることができる。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

- [0063] 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。
- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 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。

[0067] 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「TAIC」）；トリアリルイソシアヌレート；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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。イミダゾー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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] また、架橋性ゴム組成物は、必要に応じて着色剤（例えば無機顔料、有機顔料など）、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。

[0076] 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。

[0077] 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、2種以上を併用してもよい。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

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 25 B）と 2 質量部の架橋助剤（T A I C）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 25 B）と 3 質量部の架橋助剤（T A I C）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 3 mm 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 15 mm 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。

[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 800 mm、キャビティ寸法 7.1 mm）の第 1 金型に設置し、両端部（片方の端部の幅 100 mm）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。その後、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てジョイント用の第 2 金型（長さ 400 mm、キャビティ寸法 7.2 mm）に設置し、温度 155℃で熱プレス成形した。残りのロープ状予備成形体の端部についても同様の作業を行い、5 本のロープ状予備成形体を接合することにより環状シール材を得た。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、接合部において中芯の外層からのみ出しがないことが確認された。得られた環状シール材は、接合部における断面の径が 7.1 mm であり、接合部以外の部分における

断面の径が7.0 mmであった。

符号の説明

[0086] 1, 50 環状シール材、2 中芯、3, 53 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、51 接合部以外の部分、52 接合部、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ブ状予備成形体を1または2以上準備する予備成形工程と、
- 前記ローブ状予備成形体を第1金型内に設置し、前記ローブ状予備成形体の端部以外の部分を熱プレス成形する第1熱プレス工程と、
- 前記ローブ状予備成形体の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熱プレス工程と
- をこの順に含む、環状シール材の製造方法。
- [請求項2] 前記予備成形工程は、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1に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項3] 前記第1金型および前記第2金型の断面において前記第1金型のキャビティの直径に対する前記第2金型のキャビティの直径の比率は1.004以上1.10以下である、請求項1または2に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項4] 前記第2熱プレス工程における熱プレス成形の温度は、前記第1熱プレス工程における熱プレス成形の温度より低い、請求項1～3のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項5] 前記第2熱プレス工程前に、前記ローブ状予備成形体の2つの端部から前記未架橋中芯を取り除く工程をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項6] 前記第2熱プレス工程前に、前記ローブ状予備成形体の2つの端部を加熱する工程をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項7] 前記第2熱プレス工程において、前記第2金型内に設置する前に、

接触させた前記ロープ状予備成形体の2つの端部の合わせ目の周囲に未架橋薄膜層を巻付ける工程をさらに含み、前記未架橋薄膜層を構成する材料は外層用架橋性ゴム組成物を用いる、請求項1～6のいずれか一項に記載の環状シール材の製造方法。

[請求項8] 前記第2熱プレス工程において、前記ロープ状予備成形体の2つの端部の間に接続部材を配置して第2金型内に設置する工程をさらに含み、

前記接続部材は、前記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み、前記接続部材の未架橋外層は前記ロープ状予備成形体の未架橋外層より厚みが大きい、請求項1～7のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。

[請求項9] 前記第2熱プレス工程において、第2金型内に設置する前記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50mm以上600mmである、請求項1～8のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。

[請求項10] 前記第2熱プレス工程において、前記ロープ状予備成形体を2本以上繋ぐ、請求項1～9のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。

[請求項11] 前記外層用架橋性ゴム組成物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種を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の環状シール材の製造方法。

[請求項12] ロープ状予備成形体の熱プレス成形物である環状シール材であって、
前記熱プレス成形物は前記ロープ状予備成形体の接合部を有し、
前記接合部以外の断面の径に対する前記接合部の断面の径の比率が

1. 004以上1.10以下である、環状シール材。