

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シール材（ガスケット、パッキン等）として、環状（Ｏリング状）シール材が知られている。環状シール材は、例えば材料を金型内に配置し、加熱しながらプレス成形することにより製造される場合が多い。

[0003] 特許第４１４８４９３号（特許文献１）には、複合構造Ｏ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、Ｏ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。

[0004] 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Ｏ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Ｏリングの製造方法が記載されている。

[0005] 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Ｏリングの製造方法が記載されている。

[0006] 特開平１０－３２９２７１号（特許文献４）には、２層構造を有するＯ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

[0007] 特許文献1：特許第4 1 4 8 4 9 3号

特許文献2：特開平1 0－3 2 3 8 4 7号

特許文献3：特開平1 0－5 2 8 8 5号

特許文献4：特開平1 0－3 2 9 2 7 1号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許第4 1 4 8 4 9 3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。

[0009] 特開平1 0－3 2 3 8 4 7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。

[0010] 特開平1 0－5 2 8 8 5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。

[0011] 特開平1 0－3 2 9 2 7 1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。

[0012] このように、中芯と外層とから構成される環状シール材は、外層にワレが生じたり中芯が外層からはみ出したりする場合が多い。

[0013] 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において、外層におけるワレおよび中芯の外層からはみ出しが抑制された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

[0014] 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、
前記外層は、周長方向における断面において厚膜部と非厚膜部とを有する、環状シール材。

[2] 前記非厚膜部の外層の厚みに対する前記厚膜部の外層の厚みの平均比率は1.05以上1.20以下である、[1]に記載の環状シール材。

[3] 前記環状シール材は、前記厚膜部と前記非厚膜部の境界付近において断面の径の差が0.01mm以下である、[1]または[2]に記載の環状シール材。

[4] 前記厚膜部は、周長方向における幅が1mm以上100mm以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の環状シール材。

[5] 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]～[4]のいずれかに記載の環状シール材。

[6] [1]～[5]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、熱プレス成形を行う熱プレス工程とを含む、環状シール材の製造方法。

[7] 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、[6]に記載の環状シール材の製造方法。

〔８〕 前記熱プレス工程において、前記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、〔６〕または〔７〕に記載の環状シール材の製造方法。

〔９〕 前記熱プレス工程前に、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、〔６〕～〔８〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔１０〕 前記熱プレス工程前に、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、〔６〕～〔９〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

〔１１〕 前記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前記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大きい、〔６〕～〔１０〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。〔１２〕 前記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、〔６〕～〔１１〕のいずれかに記載の環状シール材の製造方法。

発明の効果

〔００１５〕 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において、外層におけるワレおよび中芯の外層からのはみ出しが抑制された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

〔００１６〕 〔図１〕環状シール材の概略断面図を示す。

〔図２〕環状シール材の周長方向における概略断面図を示す。

〔図３〕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6]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7]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。

[図8]実施例1で作製した環状シール材の周長方向における断面を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 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。

[0018] <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む環状シール材であって、外層は、周長方向における断面において厚膜部と非厚膜部とを有する。

[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。図1において、環状シール材1の断面の径(直径)は、環状シール材1の断面形状における最大寸法D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の断面の径 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。

[0022] 厚膜部および非厚膜部について図2を参照しながら説明する。図2は、環状シール材1の周長方向における断面図である。図2に示す環状シール材1は、外層において厚膜部Aと非厚膜部Bとを有する。厚膜部Aの外層は、非厚膜部Bの外層に比べ大きい厚みを有する。環状シール材1は、外層部において厚膜部Aおよび非厚膜部Bを有することにより外層におけるワレおよび中芯の外層からののはみ出しが抑制され易くなる傾向にある。厚膜部Aと非厚膜部Bの境界には段差がなく、なだらかに繋がっている。

[0023] 非厚膜部Bの外層の厚みに対する厚膜部Aの外層の厚みの平均比率は例えば1.05以上10以下であってよく、好ましくは1.5以上8以下である。非厚膜部Bの外層の厚みに対する厚膜部Aの外層の厚みの平均比率が上記範囲内であることにより、外層におけるワレおよび中芯の外層からののはみ出しが抑制され易くなる傾向にある。非厚膜部Bの外層の厚みに対する厚膜部Aの外層の厚みの平均比率は、厚膜部Aおよび非厚膜部Bにおいてそれぞれランダムに選択した2箇所以上における外層の厚みの比率の平均である。環状シール材1は、厚膜部Aおよび非厚膜部Bをそれぞれ1つ有していてもよいし、2以上有していてもよい。環状シール材1が厚膜部Aおよび非厚膜部Bを複数有する場合、いずれの平均比率についても上記範囲内となる。

[0024] 環状シール材1は、厚膜部Aと非厚膜部Bの境界付近において断面の径の差が例えば0.05mm以下であってよく、好ましくは0である。

[0025] 厚膜部Aは、周長方向における幅 W が例えば1mm以上100mm以下であってよく、好ましくは3mm以上50mm以下である。

[0026] 外層3は、厚膜部Aにおいて多層構造を有していてもよい。図3に示す厚

膜部Aの外層は、第1の層A1および第2の層A2から構成される2層構造を有する。第1の層A1および第2の層A2は同種の材料から形成されていてもよいし、互いに異なった種類の材料から形成されていてもよい。第2の層A2は、好ましくは非厚膜部Bの外層3から連続して形成された第1の層A1の中芯2とは反対側の表面上に形成される。第1の層A1の厚みは、外層3の厚みTと同じであってよく、例えば0.1mm以上10mm以下であってよく、好ましくは0.2mm以上3mm以下である。第2の層A2の厚みは、例えば0.05mm以上5mm以下であってよく、好ましくは0.1mm以上3mm以下である。

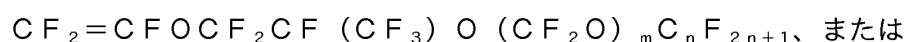
[0027] 中芯2および外層3は、架橋性ゴム組成物の架橋物を含むことができる。以下、中芯2を形成する架橋性ゴム組成物は中芯用架橋性ゴム組成物、外層3を形成する架橋性ゴム組成物は外層用架橋性ゴム組成物、中芯用架橋性ゴム組成物および外層用架橋性ゴム組成物をいずれも指すときは架橋性ゴム組成物ともいう。

[0028] 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。

[0029] 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。

- [0030] 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。
- [0031] 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。
- [0032] 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。

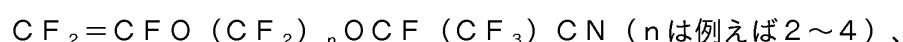
- [0033] T F E - パーフルオロ（アルコシアルキルビニルエーテル）系共重合体を形成するパーフルオロ（アルコシアルキルビニルエーテル）は、ビニルエーテル基（ $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ ）に結合する基の炭素数が3～12であることができ、例えば



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。

- [0034] 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。

- [0035] 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)、

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

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。

- [0036] 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。
- [0037] 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。
- [0038] 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。
- [0039] 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。
- [0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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（E T F E）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体（E C T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、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。

[0054] 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。

[0055] 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「T F M 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] <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。

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。

[0060] 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。

[0061] (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100mm/分以上1000mm/分以下であることができる。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] (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および外層からなる環状シール材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。

[0066] 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。

- [0067] 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ワ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4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。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] 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。
- [0071] 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。
- [0072] 未架橋薄膜層30は、熱プレス工程後、外層と一体となってもよいし、図3に示すように厚膜部において多段構造を構成する第2の層A2となってもよい。

- [0073] 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5 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5 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。
- [0074] 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。
- [0075] 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。
- [0076] 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。
- [0077] 工程cにおいて、図6 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6 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。
- [0078] 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7に示すように、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。

[0079] 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以上10以下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。

[0080] 接続部材40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11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。

[0081] 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。

[0082] 工程aおよび工程dの少なくともいずれか一方を含む熱プレス工程により、中芯と、中芯の周囲を覆う外層とを含み、外層が周長方向における断面において厚膜部と非厚膜部とを有する環状シール材が得られ易くなる傾向にある。

[0083] 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150℃以上310℃以下程度であってよい。

[0084] (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を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。

[0085] 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。

[0086] 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してことができ、例えば1mm以上600mm以下であってよい。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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2

20℃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

[0090] 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。

[0091] <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7mm、外層厚みは約1mm、長さは800mmであった。

上述の外層用架橋性ゴム組成物を用いて厚み約0.5mmとなるようにロールを用いてシート状に成形し、幅15mm、長さ26mmに裁断し、未架橋薄膜層用のシート状成形物を作製した。

[0092] 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 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。

[0093] 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一方の端部を接触させた後、未架橋薄膜層用のシート状成形物を2つの端部の合わせ目の周囲に1.5周巻付けた後、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は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、厚膜部（未架橋薄膜層を巻き付けた部分）は、外層の厚みが1.6 mm、断面の径が7.1 mmおよび幅が10 mmであり、非厚膜部は、外層の厚みが1 mm、断面の径が7.1 mmであった。非厚膜部の外層の厚みに対する厚膜部の外層の厚みの平均比率は1.6、厚膜部および非厚膜部の境界付近における環状シール材の断面の径の差は0.05 mm以下であった。作製した環状シール材の周長方向における断面を図8に示す。

符号の説明

[0094] 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 第1部分、52 第2部分、A 厚膜部、A1 第1の層、A2 第2の層、B 非厚膜部、T 外層の厚み、D 断面の径、W 厚膜部の幅。

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、
- 前記外層は、周長方向における断面において厚膜部と非厚膜部とを有する、環状シール材。
- [請求項2] 前記非厚膜部の外層の厚みに対する前記厚膜部の外層の厚みの平均比率は1.05以上10以下である、請求項1に記載の環状シール材。
- [請求項3] 前記環状シール材は、前記厚膜部と前記非厚膜部の境界付近において断面の径の差が0.05mm以下である、請求項1または2に記載の環状シール材。
- [請求項4] 前記厚膜部は、周長方向における幅が1mm以上100mm以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の環状シール材。
- [請求項5] 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1～4のいずれか一項に記載の環状シール材。
- [請求項6] 請求項1～5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、熱プレス成形を行う熱プレス工程と
- を含む、環状シール材の製造方法。
- [請求項7] 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6に記載

載の環状シール材の製造方法。

- [請求項8] 前記熱プレス工程において、前記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6または7に記載の環状シール材の製造方法。
- [請求項9] 前記熱プレス工程前に、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、請求項6～8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10] 前記熱プレス工程前に、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、請求項6～9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11] 前記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前記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い、請求項6～10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12] 前記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6～11のいずれか一項に記載の環状シール材の製造方法。