(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/189585 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 69/02 (2006.01) *F16J 15/328* (2016.01)
F16J 15/10 (2006.01) *F16J 15/3284* (2016.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/010022

(22) 国際出願日： 2023年3月15日(15.03.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-056235 2022年3月30日(30.03.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社バルカー (**VALQUA, LTD.**) [JP/JP]; 〒1416024 東京都品川区大崎二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大住 直樹 (**OSUMI, Naoki**); 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 株式会社バルカー内 Nara (JP). 望月 友充 (**MOCHIZUKI, Tomomitsu**); 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 株式会社バルカー内 Nara (JP). 大塚 未貴 (**OTSUKA, Miki**); 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 株式会社バルカー内 Nara (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所 (**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

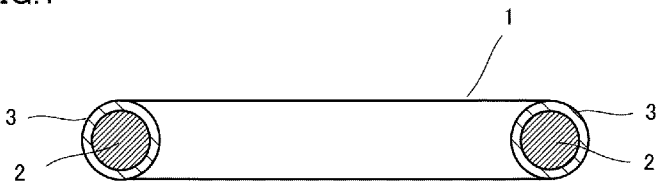
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** ANNULAR SEALANT AND PRODUCING METHOD

(54) 発明の名称： 環状シール材および製造方法

FIG.1



(57) **Abstract:** The present invention relates to an annular sealant comprising an inner core and an outer layer covering the periphery of the inner core, the inner core and the outer layer including crosslinked bodies of crosslinkable rubber compositions having different colors either after hot press molding or after secondary crosslinking or both. The present invention provides an annular sealant that can be mass-produced using different materials for an inner core and an outer layer and a method for producing the same.

(57) 要約：本発明は、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に関する。本発明によれば、中芯と外層とを異なった材料を用いて量産することができる環状シール材およびその製造方法が提供される。

WO 2023/189585 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

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。

[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。

[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Ｏ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砕して粒子化し、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４１４８４９３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、繋ぎ目に外層用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、外層材料を冷凍粉砕して粒子化し、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１／３５～１／４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、［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プ状である、［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１／５０～１／３であり、より好ましくは１／３５～１／４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からのは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、ＹＩｎＭｎ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。

[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（$CF_2=CFO-$）に結合する基の炭素数が３～１２であることができ、例えば

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OC_nF_{2n+1}$、

$CF_2=CFO(CF_2)_3OC_nF_{2n+1}$、

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2O)_mC_nF_{2n+1}$、または

$CF_2=CFO(CF_2)_2OC_nF_{2n+1}$

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、

$CF_2=CFO(CF_2)_nOCF(CF_3)CN$（ｎは例えば２～４）、

$CF_2=CFO(CF_2)_nCN$（ｎは例えば２～１２）、

$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_m(CF_2)_nCN$（ｎは例えば２、ｍは例えば１～５）、

$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_m(CF_2)_nCN$（ｎは例えば１～４、ｍは例えば１～２）、

$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_nCF_2CF(CF_3)CN$（ｎは例えば０～４）

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「ＳＩＦＥＬ（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；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。

[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「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。

[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－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－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－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－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－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－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＶＤＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ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。

[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。

[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ュ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１００～１０００ｍｍ／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３～５０ｍｍ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。

[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、ロープ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プ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は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（Ｃｒｏｍｐｈｔａｌ　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ュ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。

[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、中芯の外層からの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１／５０～１／３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、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、

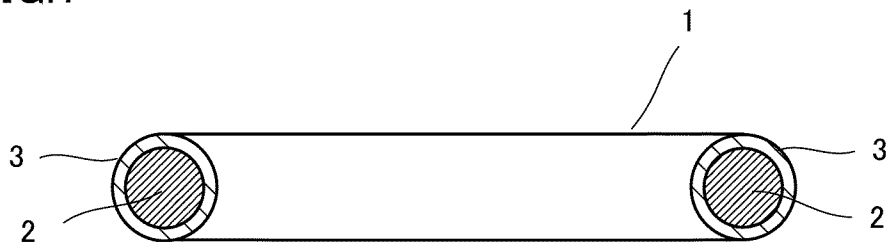
前記中芯用架橋性ゴム組成物および前記外層用架橋性ゴム組成物は熱プレス成形後および二次架橋後のいずれか一方または両方において互いに異なった色を有する、環状シール材の製造方法。

[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。

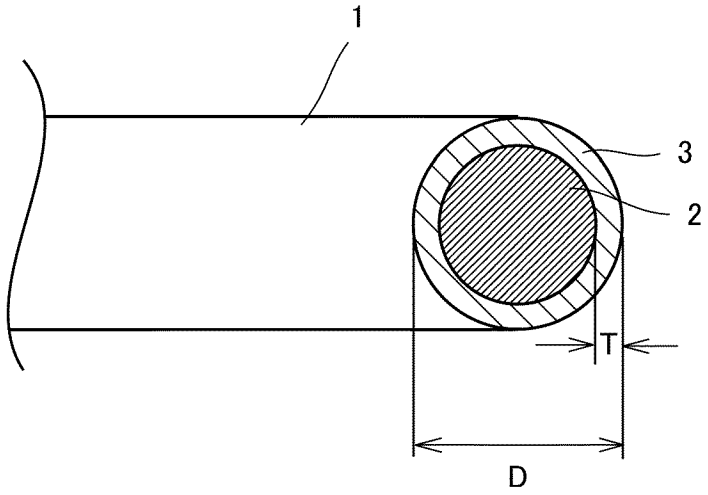
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/010022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 69/02(2006.01)i; ***F16J 15/10***(2006.01)i; ***F16J 15/328***(2016.01)i; ***F16J 15/3284***(2016.01)i
FI: F16J15/10 C; B29C69/02; F16J15/10 G; F16J15/328; F16J15/3284

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C69/02; F16J15/10; F16J15/328; F16J15/3284

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-208204 A (TDK CORP) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraphs [0022], [0029]-[0035], fig. 5-16	1-4, 7-9
Y		5-6
Y	JP 4-83976 A (TAIHO KOGYO CO LTD) 17 March 1992 (1992-03-17) specification, p. 3, upper left column	5-6
Y	JP 2005-282820 A (TOKAI RUBBER IND LTD) 13 October 2005 (2005-10-13) paragraph [0037]	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April 2023	**25 April 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/010022

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2011-208204 A	20 October 2011	(Family: none)	
JP 4-83976 A	17 March 1992	(Family: none)	
JP 2005-282820 A	13 October 2005	US 2005/0218606 A1 paragraph [0063]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/010022

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29C 69/02(2006.01)i; F16J 15/10(2006.01)i; F16J 15/328(2016.01)i; F16J 15/3284(2016.01)i
FI: F16J15/10 C; B29C69/02; F16J15/10 G; F16J15/328; F16J15/3284

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29C69/02; F16J15/10; F16J15/328; F16J15/3284

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2011-208204 A（ＴＤＫ株式会社）20.10.2011（2011-10-20） 段落0022,0029-0035,図5-16	1-4,7-9
Y		5-6
Y	JP 4-83976 A（大豊工業株式会社）17.03.1992（1992-03-17） 明細書第3頁左上欄	5-6
Y	JP 2005-282820 A（東海ゴム工業株式会社）13.10.2005（2005-10-13） 段落0037	6

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13.04.2023	25.04.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
前原　義明 3W 4851
電話番号 03-3581-1101 内線 3367

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/010022

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-208204 A	20.10.2011	（ファミリーなし）	
JP 4-83976 A	17.03.1992	（ファミリーなし）	
JP 2005-282820 A	13.10.2005	US 2005/0218606 A1 段落0063	