

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2018-200
(22) Přihlášeno: 25.04.2018
(40) Zveřejněno: 06.11.2019
(Věstník č. 45/2019)
(47) Uděleno: 19.08.2020
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 30.09.2020
(Věstník č. 40/2020)

B29C 33/62 (2006.01)
C09D 127/18 (2006.01)
C23C 22/06 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 2017/082837 A1; CN 105017549 A3; CZ 20070076 A3; CS 19891733 A3; CZ 2003624 A3; US 5554308; CS 19901679 A3; CS 19914127 A3.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad
Labem, Ústí nad Labem-centrum, CZ
(72) Původce:
prof. Ing. Štefan Michna, PhD., Děčín, Děčín
XXXII-Boletice nad Labem, CZ
PhDr. Jan Novotný, Ph.D., Ústí nad Labem, Ústí
nad Labem-centrum, CZ
Ing. Jaromír Cais, Ph.D., Abertamy, CZ
Ing. Irena Lysoňková, Libiš, CZ
(74) Zástupce:
Ing. Václav Kratochvíl, Husníkova 2086/22, 158 00
Praha 5, Stodůlky

(54) Název vynálezu:
**Povlak forem z hliníkových slitin, pro
vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik, na
bázi PTFE a způsob jeho výroby**

(57) Anotace:
Řešení se týká povlaku forem z hliníkových slitin, pro
vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik, na bázi PTFE.
Povlak PTFE obsahuje rovnoměrně rozložené částice
TiO₂ a jeho celková tloušťka je 20 až 25 μm. Dále se
řešení týká způsobu výroby povlaku forem z hliníkových
slitin, při kterém se připraví nanočástice z tablet oxidu
titaničitého, které se rozemelou. Načež se povrch forem
odmastí a odmoří v lázni o teplotě 50 až 55 °C s pH 11,0
až 12,5 po dobu 2 až 3 minut, opláchně v
demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C a povlékne
v lázni s obsahem do 0,5 % hmotn. kyseliny
hexafluorozirkoničitě o teplotě 25 až 30 °C s pH 4,8 až
5,2 po dobu 1 až 2 minut. Dále se opláchně v
demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C a suší při
teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 minut, poté se
povlékne v lázni s polytetrafluorethylenovou disperzí s
obsahem nanočástic TiO₂ na vodné bázi rozpílitelnou na
vodě s obsahem do 5 % hmotn. neionogenní povrchově
aktivní látky o teplotě 60 až 65 °C s pH 7,5 až 8,5 po
dobu 15 až 16 minut. Poté se bez oplachu suší při teplotě
80 až 120 °C po dobu 30 až 40 minut.

Povlak forem z hliníkových slitin, pro vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik, na bázi PTFE a způsob jeho výroby

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká ochrany povrchu pracovní plochy segmentů formy sloužících k vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik v automobilovém průmyslu.

10

Dosavadní stav techniky

V současné době se využívají PTFE povlaky pro povlakování pracovní plochy segmentů formy sloužících k vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik v automobilovém průmyslu. Formy jsou vytvořeny ze slitiny typu Al-Si. PTFE povlak se používá uvnitř formy pro snížení adheze. Díky nižší adhezi formy, nemusí být forma tak často čistěna.

V současné době se využívají k výrobě segmentů forem hliníkové slitiny, konkrétně typu Al-Si a Al-Mg. Tyto formy se skládají z 8 až 36 segmentů, které se před samotnou vulkanizací spojí do požadovaného tvaru finálního výrobku. Tyto formy lze využívat i bez jakékoliv povrchové úpravy. Vzhledem k jejich způsobu výroby – nízkotlakému lití, kdy je jakost pracovní plochy dostačující pro výrobu. Kovová forma je složena z 8 až 32 segmentů. Pracovní teplota se obvykle nachází v rozmezí 150 až 170 °C, pracovní teplota může být i vyšší podle přidávaných aditiv do pryžového materiálu. Uvedený materiál i povlak odolávají těmto teplotám.

25

Tento typ forem vyžaduje údržbu po cca 2500 až 2700 cyklech. Údržba spočívá v odstavení formy a jejím následujícím vyčištění. Čištění probíhá buď ručně, tedy pomocí ocelových nebo brusných kartáčů, případně pokrytím pracovní plochy vrstvou suchého ledu s následným mechanickým očištěním. Mechanické čištění probíhá formou otryskávání jemným pískem. Každá údržba je finančně nákladná z důvodu odstávky formy a také z hlediska opotřebení formy jejím čištěním. Konkrétní dobu čištění nelze přesně určit. Vliv na dobu čištění formy má rozličnosti velikostí, tvar a druh pneumatik aj. Odstávka ovšem vždy trvá v řádu dnů.

K prodloužení životnosti forem se využívají v dnešní době PTFE povlaky. Tyto povlaky docílily prodloužení pracovního cyklu mezi jednotlivými údržbami až o 200 až 400 %. To přispělo ke značnému snížení finančních nákladů. Počet cyklů mezi čištěním se zvýšil tedy až na 10 000 až 12 000.

V US 2017/321070 je popsán povlak PTFE obsahující různé přísady, včetně oxidu titaničitého. Tento povlak je určen jako ochranná tenká vrstva do 0,5 μm pro elektrické vodiče, teploměry a podobně, která není vystavována otěru.

45 Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky jsou do značné míry odstraněny povlakem forem z hliníkových slitin, pro vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik, na bázi PTFE, podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je to, že povlak je tvořen vrstvou zirkonového pasivačního prostředku, na které je vrstva PTFE s 0,5 až 50 % obj. nanočástic TiO₂, přičemž celková tloušťka povlaku je 20 až 25 μm. Technologie povlakování je tak tvořená nanovrstvou PTFE s částicemi oxidu titaničitého.

Takovýto povlak kladně ovlivňuje vlastnosti forem pro odlévání. Povlak vytvořený podle tohoto vynálezu má tloušťku 20 až 25 μm, tím nedochází k ovlivnění výsledného vulkanizovaného výrobku. Povlak lze aplikovat jak pro nově vyrobené formy, tak pro použité formy, které je nejprve nutné vyčistit. TiO₂ v množství 0,5 až 50 % obj. přimíchaný do PTFE nemá žádný vliv na

55

drsnost povrchu a zvyšuje jeho odolnost vůči poškození.

Povlak se tvoří v několika na sebe navazujících fázích. V prvním kroku dochází k přípravě nanočástic TiO_2 , poté k odmaštění a odmoření formy, oplachu formy, vlastnímu povlakování I. fáze, oplachu formy, sušení formy, povlakování II. fáze a sušení. Každý z těchto kroků má určité specifické vlastnosti. Díky tomuto postupu vznikne rovnoměrné rozložení nanočástic TiO_2 na povrchu formy.

V prvním kroku je nutné připravit nanočástice z tablet oxidu titaničitého. Ty se rozemílají pomocí planetového kulového mlýna. Zde vzhledem k velikosti nanočástic je nutné využití koloidního mletí.

Přípravky, které se v tomto procesu využívají, jsou vypsány v následujícím výčtu. Základem jsou nanočástice TiO_2 , dále je použit alkalický přípravek k odmašťování, tekuté tenzidy, zirkonový pasivační prostředek, polytetrafluorethylenová disperze, kyselina dusičná a přípravek na vodné bázi s obsahem hydrogenuhličitanu a amonium-karbamátu.

Při takto naneseném povlaku na povrch formy byl proveden srovnávací test mezi povrchy s PTFE a PTFE s TiO_2 a u sledovaných parametrů R_a , R_z a R_t nebyl zjištěn rozdíl mezi samotným PTFE povlakem a PTFE povlakem obohaceným TiO_2 . Můžeme tedy říci, že jakost povrchu vulkanizovaného pryžového materiálu zůstane stejná.

Při takto naneseném povlaku PTFE s TiO_2 byla otěruvzdornost zkoumána na několika vzorcích v porovnání s povlakem PTFE. Docházelo ke změření součinitele tření. Test probíhal při zatížení 2 N, dráze 10 mm a čase 60 s. Měření se vždy 5x opakovalo. Výsledky měření jsou v následující tabulce. Lze vyčíst zvýšení otěruvzdornosti u vzorku s TiO_2 .

Příklady uskutečnění vynálezu

Jako příklad vynálezu poslouží forma pro vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik vyrobená z hliníkové slitiny Al-Si potažená povlakem pro snížení adheze a zvětšení odolnosti proti otěru podle tohoto vynálezu. Povlak PTFE s nanočásticemi TiO_2 tvoří na formě vrstvu o tloušťce 20 až 25 μm .

Povlak se tvoří v několika na sebe navazujících fázích. V prvním kroku dochází k přípravě nanočástic TiO_2 , poté k odmaštění a odmoření formy, oplachu formy, vlastnímu povlakování I. fáze, oplachu formy, sušení formy, povlakování II. fáze a sušení. Každý z těchto kroků má určité specifické vlastnosti. Díky tomuto postupu vznikne rovnoměrné rozložení nanočástic TiO_2 na povrchu formy.

V prvním kroku je nutné připravit nanočástice z tablet oxidu titaničitého. Ty se rozemílají pomocí planetového kulového mlýna. Zde vzhledem k velikosti nanočástic je nutné využití koloidního mletí. Podmínky mletí jsou popsány v následující tabulce.

Vstupní vzorek	TiO ₂	Hmotnost koulí	500 g
Celkový čas mletí	150 hod	Materiál koulí	ZrO ₂
Interval mletí	10 min	Objem koulí	130 ml
Interval pauzy	50 min	Hmotnost vzorku	30 g
Čistý čas mletí	25 hod	Objem vzorku	7,7 ml
Otáčky	300 rpm	BPR	< 20 µm
Objem nádoby	250 ml	Mlecí médium	17:1
Materiál nádoby	ZrO ₂	Objem mlecího média	DEMI voda
Průměr koulí	3 mm	Typ mlýnu	100 ml

1. Odmaštění a odmoření

- 5 Složení lázně: 15 g/l P1 + 3 g/l P2 + demineralizovaná voda
 Teplota: 50 až 55 °C
 pH: 11,0 až 12,5
 Čas: 2 až 3 minuty
 Poznámka: Obsah hliníku v lázni musí být pod 10 g/l v roztoku.

10 2. Oplach

- Složení lázně: demineralizovaná voda
 Teplota: 20 až 30 °C
 Čas: krátce

15 3. Povlakování I. fáze

- Složení lázně: 40 g/l P3+ demineralizovaná voda
 Teplota: 25 až 30 °C
 pH: 4,8 až 5,2
 Čas: 1 až 2 minuty
 20 Poznámka: pH lázně nesmí překročit hodnotu 5,2. Pro úpravu pH se používají přípravky P5 – A (zvýšení pH) a P5 – B (snížení pH).

4. Oplach

- 25 Složení lázně: demineralizovaná voda
 Teplota: 20 až 30 °C
 Čas: krátce

5. Sušení

- 30 Zařízení: Horkovzdušná sušicí pec
 Teplota: 110 až 115 °C
 Čas: 20 až 25 minut

6. Povlakování II. fáze

- 35 Složení lázně: 10 až 12 g/l P4 + demineralizovaná voda
 Teplota: 60 až 65 °C
 pH: 7,5 až 8,5
 Čas: 15 až 16 minut
 Poznámka: Materiál po II. fázi povlakování neoplachovat.

40 7. Sušení

- Zařízení: Horkovzdušná sušicí pec
 Teplota: 100 °C
 Čas: 30 až 40 minut
 Poznámka: Pec musí být předehřata na danou teplotu.

45

Přípravky, které se v tomto procesu využívají, jsou vypsány v následujícím výčtu. Základem jsou nanočástice TiO_2 , dále je použit alkalický přípravek k odmašťování, tekuté tenzidy, zirkonový pasivační prostředek, polytetrafluorethylenová disperze, kyselina dusičná a přípravek na vodné bázi s obsahem hydrogenuhličitanu a amonium-karbamátu.

5

Nanočástice TiO_2

Přídavek ve formě nanočástic byl oxid titaničitý ve formě namletého prášku na planetovém kulovém mlýnu na nanometrické měřítko.

10

Přípravek P1

Alkalický přípravek k odmašťování na vodné bázi s obsahem 30 až 50 % hmotn. hydroxidu sodného s maximální koncentrací 5 % hmotn. tetranatrium-ethylendiamintetraacetát. Je to kapalina žluté barvy se slabým zápachem o hustotě cca 1400 kg.m^{-3} a pH 14.

15

Přípravek P2

Tekutá kombinace tenzidů na vodné bázi s obsahem aminů do 10 % hmotn. Je to kapalina žluté barvy s charakteristickým zápachem a hustotě cca 1000 kg.m^{-3} a pH cca 9, která je s vodou mísitelná. Přípravek je určený ke zlepšení odmaštění v alkalických lázních.

20

Přípravek P3

Přípravek je tekutý vysoce účinný zirkonový pasivační prostředek, který je určený pro vytváření nanomolekulárních povrchů chránících různé kovové povrchy před korozi. Obsahuje do 0,5 % hmotn. kyselinu hexafluorozirkoničitou. Je bezbarvá lehce kalná se slabým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m^{-3} a pH 1 až 2.

25

30 Přípravek P4

Polytetrafluorethylenová disperze na vodné bázi rozptýlitelná na vodě s obsahem do 5 % hmotn. neionogenní povrchově aktivní látky. Je to kapalina bílé barvy se slabým zápachem po amoniaku o hustotě cca 1500 kg.m^{-3} , pH 9 až 10 a bodem varu 100°C , která obsahuje 4,5 až 6,5 g/l pevných částic TiO_2 . Je to přípravek pro ošetření povrchu hliníku po anodické oxidaci.

35

Přípravek P5 – A

Přípravek na vodné bázi s obsahem do 10 % hmotn. kyseliny dusičné. Je to bezbarvá kapalina se specifickým zápachem o hustotě cca 1000 kg.m^{-3} a pH 1, která je mísitelná s vodou. Přípravek je určený ke korekci hodnoty pH roztoku lázně.

40

Přípravek P5 – B

Přípravek na vodné bázi s obsahem do 10 % hmotn. hydrogenuhličitanu a do 10 % hmotn. amonium-karbamátu. Je to bezbarvá kapalina se specifickým zápachem o hustotě 1000 kg.m^{-3} a pH 8 až 9, která je mísitelná s vodou. Přípravek je určený ke korekci hodnoty pH roztoku lázně.

45

Při takto naneseném povlaku na povrch formy byl proveden srovnávací test mezi povrchy s PTFE a PTFE s TiO_2 a u sledovaných parametrů R_a , R_z a R_t nebyl zjištěn rozdíl mezi samotným PTFE povlakem a PTFE povlakem obohaceným TiO_2 . Můžeme tedy říci, že jakost povrchu vulkanizovaného pryžového materiálu zůstane stejná. Hodnoty aritmetického průměru jsou uvedeny v následující tabulce.

50

Hodnoty drsnosti					
Povlak PTFE			Povlak PTFE + TiO ₂		
Ra	Rz	Rt	Ra	Rz	Rt
1,50	7,93	11,97	2,304	13,716	20,092

- 5 Při takto naneseném povlaku PTFE s TiO₂ byla otěruvzdornost zkoumána na několika vzorcích v porovnání s povlakem PFET. Docházelo ke změření součinitele tření. Test probíhal při zatížení 2 N, dráze 10 mm a čase 60 s. Měření se vždy 5x opakovalo. Výsledky měření jsou v následující tabulce. Lze vyčíst zvýšení otěruvzdornosti u vzorku s TiO₂.

Hodnoty třecího koeficientu	
vzorek s PTFE povlakem	vzorek s PTFE povlakem + TiO ₂
0,09794	0,13954

- 10 Rovnoměrné rozložení částic v povlaku PTFE bylo sledováno skenovacím elektronovým mikroskopem TESCAN Vega 3 s EDS analyzátozem BRUKER X-FLASH. Na vyobrazení bylo patrné rovnoměrné rozložení TiO₂.

- 15 Skenovací elektronový mikroskop Zeiss SEM-FIB CrossBeamAuriga byl použit pro analýzu vzorku v řezu po metalografickém výbrusu. Na vzorku bylo patrné rozložení jednotlivých identifikovaných prvků s jasným největším množstvím hliníku z povlakovaného podkladu. Rovněž byly identifikovány prvky Al, Si, Mg, Mn, Fe jako složky podkladového materiálu, F, C, O jako složky teflonového povlaku a Ti a O jako přidané nanočástice. Ca se může označit jako nečistota zachycená na vzorku při jeho manipulaci.

- 20 Pro další analýzu byl vybrán další druh elektronového mikroskopu typ Thermo Scientific Q250 Analytical SEM, který ukázal stejná data. Ze snímku povlaku bylo možné usuzovat rovnoměrné rozložení teflonu s nanočásticemi. Byla provedena EDS analýza a grafické znázornění obsažení jednotlivých prvků.

25

Průmyslová využitelnost

Technologie tvorby povlaku s přídavkem nanočástic je uplatnitelná u vulkanizace pryžových materiálů na slitinách typu Al-Si a Al-Mg. Konkrétně lze jako příklad uvést výrobu pneumatik.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Povlak forem z hliníkových slitin, pro vulkanizaci gum pro výrobu pneumatik, na bázi PTFE, **vyznačující tím**, že je tvořen vrstvou zirkonového pasivačního prostředku, na které je vrstva PTFE s 0,5 až 50 % obj. nanočástic TiO_2 , přičemž celková tloušťka povlaku je 20 až 25 μm .
2. Způsob výroby povlaku forem z hliníkových slitin podle nároku 1, při kterém se povrch forem odmastí a odmoří v lázni o teplotě 50 až 55 °C s pH 11,0 až 12,5 po dobu 2 až 3 minut, opláchne v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C, **vyznačující tím**, že se povrch forem dále povlékne v lázni s obsahem do 0,5 % hmotn. kyseliny hexafluorozirkoničité o teplotě 25 až 30 °C s pH 4,8 až 5,2 po dobu 1 až 2 minuty, načež se opláchne v demineralizované vodě o teplotě 20 až 30 °C a suší při teplotě 110 až 115 °C po dobu 20 až 25 minut, poté se povlékne v lázni s polytetrafluorethylenovou disperzí s obsahem rozemletých nanočástic TiO_2 na vodné bázi rozptýlitelnou na vodě s obsahem do 5 % hmotn. neionogenní povrchově aktivní látky o teplotě 60 až 65 °C s pH 7,5 až 8,5 po dobu 15 až 16 minut a bez oplachu se suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 30 až 40 minut.