

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242444 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432609**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.17**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.09.21 BUP 20/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.20 WUP 08/2023**

(51) MKP:

B32B 25/08 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

B32B 7/10 (2006.01)

B05D 3/14 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

B32B 37/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**GUMAT SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ SPÓŁKA
KOMANDYTOWA, Sędziszów Małopolski, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**JACEK PAWLIKOWSKI,
Sędziszów Małopolski, PL
KRZYSZTOF LALIK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
Włodzimierz Januskiewicz, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób laminowania elastomeru warstwą politetrafluoroetyleny

PL 242444 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób laminowania elastomeru warstwą politetrafluoroetyleny (PTFE), zwłaszcza elementów wykonanych z silikonu albo gumy typu o-ring.

Elementy typu o-ring wykonane z elastomerów są przykładami bardzo sprężystych uszczelk zdolnych do tworzenia trwałego uszczelnienia. Jednakże elementy elastomerowe nie mają odporności na przenikanie cieczy i gazów. Dlatego pożądanym jest laminowanie materiałem poprawiającym tą odporność, np. warstwą PTFE. Problemem jest najczęściej osiągnięcie trwałego i niezawodnego połączenia warstwy PTFE z podłożem, w tym przypadku elastomerem. W tym celu stosowane są różne metody, w tym klejenie, albo zgrzewanie. W przypadku klejenia istotnym czynnikiem wpływającym na jakość i trwałość połączenia tych materiałów jest odpowiednie przygotowanie powierzchni podłoża. Zazwyczaj trwałe wiązanie związków modyfikujących powierzchnię z organicznymi lub nieorganicznymi podłożami wymaga odpowiedniej aktywacji powierzchni podłoża. Znane są metody polegające na osadzaniu jonów, utlenianie powierzchni, albo oddziaływanie na podłoże środkiem redukującym lub plazmą. Po wprowadzeniu reaktywnej grupy funkcyjnej na powierzchnię podłoża reaguje ona ze związkiem modyfikującym powierzchnię, który tworzy wiązanie kowalencyjne. Alternatywnie aktywowana powierzchnia reaguje ze związkiem łączącym, który służy jako łącznik między powierzchnią podłoża a związkiem modyfikującym powierzchnię. Niestety wiele łączników i rozpuszczalników stosowanych w tych procesach nie jest kompatybilnych z dużymi ilościami materiału polimerowego. Proces aktywacji powierzchni zwiększa również koszt i czas wytwarzania takiego elementu, a także niektóre procesy aktywacji powierzchni polimeru powoduje jego aktywację tylko w niewielkiej części.

W amerykańskim opisie patentowym nr US4133927 ujawniono materiał kompozytowy zawierający podłoże z elastomeru gumowego i folię lub arkusz z żywicy politetrafluoroetylenowej o porowatości od 20 do 95% objętościowych i laminowany na co najmniej jednej części podłoża z elastomeru gumowego, gdzie elastomer gumowy jest wulkanizowany porowatą folią lub arkuszem żywicy politetrafluoroetylenowej w temperaturze i ciśnieniu wystarczającym do przeprowadzenia wulkanizacji.

Znany z amerykańskiego opisu patentowego nr US20080157486 kompozytowy materiał uszczelniający z gumy/żywicy zawiera materiał podstawowy – gumowy elastomer oraz film fluorożywicowy o grubości do 50 μm przyklejony do materiału podstawowego za pomocą kleju.

W amerykańskim opisie patentowym nr US6565099B1 została ujawniona wielowarstwowa, płaska uszczelka o rdzeniu wykonanego z tworzywa sztucznego lub elastomeru wzmocnionego włóknami i/lub wypełniaczami, albo miki, albo grafitu, odpornego na temperatury co najmniej 150°C oraz pokrycia wykonanego m.in. z folii politetrafluoroetylenowej, odpornej również na taką temperaturę. Połączenie tych materiałów realizowane jest za pomocą prasy tłoczącej z możliwością jej podgrzania.

W opisie patentowym nr WO2004071755 ujawnione są uszczelki o niskiej przenikalności i niskim wskaźniku przepuszczalności płynów, w których rdzeń jest wykonany z elastomeru, a warstwa barierowa może składać się z politetrafluoroetyleny (PTFE), zagęszczonego ePTFE, fluorowanego etylenpropyleny (FEP), perfluoroalkoksyalkanu (PFA), tetrafluoroetyleny, heksafluoro-fluoropolimeru (THV), chloro-trifluoroetyleny etyleny (ECTFE), fluorku poliwinylidenu (PNDF) i kopolimeru etylen/tetrafluoroetyleny (ETFE). Połączenie uzyskuje się po przyłożeniu stosunkowo niskiego obciążenia na elementy łączone lub przy pomocy modyfikatorów powierzchni, albo kleju, albo poddaje się połączone warstwy obróbce cieplnej powyżej temperatury topnienia materiału barierowego, co powoduje stopienie nakładających się warstw barierowych. Inne modyfikacje powierzchni mogą obejmować obróbkę plazmową, obróbkę płomieniem, albo obróbkę koronową. Twórcy nie opisują szczególnych warunków zastosowanych metod, ograniczając się do opisu procesu klejenia, w którym następuje czyszczenie powierzchni elastomeru ręcznikami papierowymi zwilżonymi alkoholem izopropylowym.

W amerykańskim opisie patentowym nr US4312693 opisana jest metoda klejenia poliuretanu do gumy silikonowej pod niskim ciśnieniem i w temperaturze otoczenia w celu poprawy przyczepności powłoki poliuretanowej do gumy silikonowej, gdzie guma poddana jest ekspozycji plazmy gazowej, wykorzystując do produkcji gazu tlen, azot, dwutlenek węgla, powietrze lub hel, który to gaz jest podawany przez dowolny, znany generator zasilany energią w celu wytworzenia wyładowania o częstotliwości radiowej od 10 Watów do 200 Watów, korzystnie od 25 do 150 Watów, ciśnienia od 0,1 tora do 100 torów i wystawiony na działanie gazu od 10 sekund do 20 minut.

W amerykańskim opisie patentowym nr US6488992 ujawniono sposób wykonania uszczelki elastomerowej pokrytej polimerem silanowym w kształcie pierścienia z wykorzystaniem techniki polimery-

zacji plazmowej na powierzchni elastomeru, co powoduje zwiększenie odporności na zużycie i odporności na środowisko bez zmiany właściwości fizycznych elastomeru, gdzie folia polimerowa jest nakładana poprzez osadzanie plazmowe pod niskim ciśnieniem w reaktorze mikrofalowym z podwójnym źródłem energii o częstotliwości radiowej/mikrofalowej uzyskując trawienie polimeryzowanej plazmowo warstwy na powierzchni elastomerowego podłoża w celu jej zagęszczenia. Reaktor mikrofalowy jest dużą hermetyczną komorą, w której następuje wstępne wytrawianie plazmą argonową, a po oczyszczeniu powierzchni opróżnia się reaktor, a następnie napełnia tlenem, a plazma jest wzbudzana przez wpuszczanie mikrofal do reaktora. Cząsteczki monomeru i związki wzbudzone, takie jak wolne rodniki, uderzają w elastomer, tworząc ciekłą warstwę o grubości w zakresie od 300 Å do 3000 Å na powierzchni elastomeru. Temperatura elastomeru może zmieniać się podczas osadzania w zakresie od 20°C do 300°C. Heksametylodi-silazan (HMDSZ) i tetrametoksylsilan (TMOS) są dodatkowymi monomerami, które można zastosować do utworzenia błony polimerowej. Zastosowanie tlenu jako gazu nośnego pozwala korzystnie monomerowi na całkowite pozbycie się grup metylowych i utworzenie gęstej, usieciowanej struktury „Si-O-Si”. Może być również stosowane powietrze jako tańszy i łatwiejszy do uzyskania gaz nośny niż źródło czystego tlenu. Po etapie osadzania w reaktorze mikrofalowym, film polimerowy na podłożu wytrawia się w plazmie tlenowej albo argonowej w reaktorze o częstotliwości radiowej co zapewnia dobrą odporność na zużycie. Reaktor o częstotliwości radiowej wykorzystuje źródło energii o częstotliwości 13,56 MHz i jest w stanie wytwarzać wysoką energię jonów, a zatem uzyskać wysokie szybkości wytrawiania.

W ujawnionych opisach patentowych metoda była opisana w sposób ogólnikowy, bez wskazania jakie parametry końcowe mają uzyskane wyroby.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowana metoda aktywacji powierzchni wyrobów silikonowych i gumowych poprawiła jego własności tribologiczne i umożliwiła zmniejszenie warstwy zewnętrznej PTFE do 90 µm przy zachowaniu współczynnika tarcia pomiędzy miejscem mocowania elementu typu o-ring a jego powierzchnią na poziomie 0,08, bez użycia elementów smarnych.

Sposób laminowania elastomeru warstwą politetrafluoroetyleny według wynalazku polega na aktywacji powierzchni elastomeru plazmą tlenową przy ciśnieniu 10–15 Pa w czasie 8–15 minut przy zastosowaniu mocy generatora 20W, a następnie wyroby poddano procesowi oczyszczania i odtłuszczenia ultradźwiękowego przez okres 5–10 minut przy pomocy myjki ultradźwiękowej o częstotliwości pracy 100kHz i medium w postaci alkoholu izopropylowego, po czym na powierzchnię wyrobu nałożono warstwę kleju metakrylowego o grubości 5,2–6,0 µm, po czym laminowano warstwę PTFE o grubości 70–100 µm przy docisku o sile 3000N w temperaturze 165–175°C.

Sposób według wynalazku jest pokazany w przykładzie wykonania.

Przykład.

Laminowanie elastomeru warstwą PTFE:

- a) aktywacja powierzchni elastomeru plazmą tlenową:
 - ciśnienie 10Pa
 - moc generatora 20W
 - czas 10 min.

Aktywacja powoduje utworzenie na jego powierzchni struktury porów o średnicy od 0,8 do 9 µm

- b) oczyszczanie i odtłuszczenie ultradźwiękowe:
 - częstotliwości pracy myjki ultradźwiękowej 100kHz
 - medium: alkohol izopropylowy
 - czas 7 minut
- c) klejenie
 - warstwę kleju metakrylowego o grubości 5,7 µm
- d) laminowanie
 - nałożenie warstwy PTFE o grubości 80 µm
 - docisk: 3000N
 - temperatura 168°C.

Otrzymany produkt ma współczynnik tarcia 0,08.

Otrzymany produkt według przykładu wykonania z wykorzystaniem plazmy tlenowej porównano z produktem, w przypadku którego proces laminacji nie został poprzedzony aktywacją powierzchni. Produkt otrzymany według przykładu wykonania charakteryzował się współczynnikiem tarcia na poziomie 0,08, natomiast produkt bez aktywacji plazmą tlenową miał współczynnik tarcia ślizgowego na poziomie 0,14.

Wyroby otrzymane sposobem według wynalazku mają lepsze własności tribologiczne, umożliwiła otrzymanie cienkiej warstwy zewnętrznej PTFE na poziomie 90 μm , przy zachowaniu współczynnika tarcia pomiędzy miejscem mocowania elementu typu o-ring a jego powierzchnią na poziomie 0,08.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób laminowania elastomeru warstwą politetrafluoroetyleny poddany procesowi aktywacji powierzchni elastomeru plazmą tlenową, oczyszczania i odtłuszczania ultradźwiękowego i laminowany klejoną warstwą PTFE, **znamienny tym**, że aktywacja plazmą tlenową powierzchni elastomeru generatorem o mocy 20W następuje przy ciśnieniu 10–15 Pa w czasie 8–15 minut, a po oczyszczeniu i odtłuszczeniu w myjce ultradźwiękowej o częstotliwości pracy 100kHz przez okres 5–10 minut w medium w postaci alkoholu izopropylowego nakładana jest warstwa kleju metakrylowego o grubości 5,2–6,0 μm , po czym laminowana jest warstwą PTFE o grubości 70–100 μm przy docisku o sile 3000N w temperaturze 165–175°C.