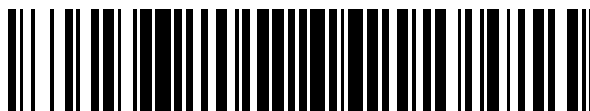


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 906**

51 Int. Cl.:

B29C 59/14 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C23C 16/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011 E 11725680 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2585274**

54 Título: **Tratamiento superficial de caucho utilizando plasma a baja presión**

30 Prioridad:

25.06.2010 EP 10167306

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.10.2015

73 Titular/es:

**MÜNCH CHEMIE INTERNATIONAL GMBH
(100.0%)
Viernheimer Str. 70-76
69469 Weinheim, DE**

72 Inventor/es:

RONLAN, ALVIN

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 548 906 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tratamiento superficial de caucho utilizando plasma a baja presión.

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al tratamiento superficial de sustancias utilizando plasma a baja presión y, en particular, al tratamiento de las superficies de caucho para modificar la superficie a fin de obtener ciertas propiedades pretendidas de la superficie según la reivindicación 1, así como a un objeto según la reivindicación 8.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En la fabricación de todos los tipos de neumáticos para vehículos se dispone una pieza en bruto de neumático o "neumático crudo" que comprende diversas capas de compuestos de caucho sin vulcanizar en un molde de metal que proporciona el contorno exterior, es decir, el perfil, la forma geométrica de la pared lateral y la huella de la banda de rodadura del neumático. Para presionar la pieza en bruto de neumático sin vulcanizar en el contorno del molde de metal se dispone una cámara moldeadora dentro del neumático crudo y se presuriza con vapor caliente. Mediante vapor caliente a presión, la cámara moldeadora presiona el neumático crudo en la cavidad del molde y calienta el neumático crudo lo que, de este modo, provoca que se vulcanice. En general, la cámara moldeadora está
20 constituida por caucho. En función del tamaño y el tipo de neumático este proceso puede tardar aproximadamente entre 20 y 30 minutos.

25 A fin de evitar que el neumático crudo se adhiera a la cámara moldeadora durante el proceso de vulcanización, se aplica un antiadherente a la superficie de la cámara moldeadora que entra en contacto con el neumático crudo. Si no se aplica antiadherente o se aplica en una cantidad insuficiente a la cámara moldeadora, puede resultar difícil o imposible separar la cámara moldeadora de la cubierta vulcanizada. Se puede utilizar una cámara moldeadora en la producción de aproximadamente 400 a 600 neumáticos, tras lo que por motivos de resistencia y envejecimiento, se sustituye y se desecha.

30 Se utilizan con frecuencia antiadherentes que comprenden silicona o talco. En la práctica, se deberá aplicar de nuevo el antiadherente tras unas pocas vulcanizaciones, por ejemplo entre 4 y 6, ya que una parte del antiadherente que se encuentra sobre la cámara moldeadora se transfiere al interior (revestimiento interior) del neumático resultante.

35 El antiadherente que permanece en el interior de un neumático puede provocar problemas, en particular si por ejemplo, se pretende aplicar posteriormente una sustancia o pieza al revestimiento interior.

Los ejemplos de dichas sustancias son productos de obturación destinados a reparar y sellar pinchazos. Ello funciona únicamente si no hay antiadherente en el revestimiento anterior.

40

Otro ejemplo lo constituyen los equipos de medición, por ejemplo, los destinados a medir la temperatura del neumático.

45 Por lo tanto, la superficie del revestimiento interior se limpia utilizando procesos costosos y que consumen mucha energía y detergentes contaminantes. Pero incluso el lavado funciona únicamente con ciertos antiadherentes y, a pesar de ello, de un modo insatisfactorio.

50 Otro ejemplo consiste en que algunos fabricantes de automóviles adhieren tiras de protección acústica de espuma en el revestimiento anterior a fin de reducir el ruido del neumático. Ello actualmente solo resulta posible si el área a la que se pega la espuma presenta rugosidad mecánica, lo que puede dañar el revestimiento interior.

55 El presente solicitante ha desarrollado métodos y sustancias, por ejemplo, gelatina o sustancias tixotrópicas, para aplicarse al revestimiento interior de un neumático con el objetivo de equilibrar el neumático y/o la rueda en la que se ha montado el neumático. Para aislar dichas sustancias, se aplican unos nervios al revestimiento interior y es necesario limpiar el revestimiento anterior y eliminar cualquier antiadherente antes de aplicar los nervios.

Se han probado y aplicado diversas medidas tales como

- 60 - limpiar con disolventes
- limpiar con un limpiador a alta presión
- aplicar una capa de imprimación
- raspar mecánicamente el revestimiento interior.

Se conoce el tratamiento con plasma de materiales termoplásticos y elastómeros. Sin embargo, con el propósito de modificar las superficies de tal modo que otros materiales tales como pinturas y otros tratamientos superficiales se adhieran muy bien posteriormente. Un ejemplo típico lo constituye la industria del automóvil en la que, por ejemplo, piezas de la carrocería tales como los parachoques se tratan con plasma a baja presión para obtener una buena adherencia de la pintura a la pieza de la carrocería. Dichos parachoques se realizan normalmente de PP o EPDM y ningún otro material se adhiere bien a dichos materiales, y los parachoques realizados con dichos materiales normalmente no se pueden pintar de un modo duradero. Mediante un tratamiento con plasma a baja presión se modifican sus superficies de tal modo que la pintura se adhiere bien. Dichas modificaciones se realizan normalmente en plasma de oxígeno.

La patente US n. 6.488.992 da a conocer que los sellos elastoméricos, entre ellos las juntas tóricas, pueden presentar películas finas químicamente resistentes aplicadas mediante la técnica de polimerización por plasma a la superficie del elastómero, mejorando la resistencia al desgaste y resistencia al medio ambiente sin cambiar las propiedades físicas del elastómero. Las películas pueden ser un polímero de silano aplicado mediante la deposición de plasma en un reactor de doble fuente de energía de radiofrecuencia / microondas.

La patente US n. 5.198.033 da a conocer un aparato de tratamiento de plasma destinado a tratar material en tiras, tal como tuberías, alambres, telas y similares, desplazando el material en tiras a través de una zona de tratamiento con plasma del aparato de tal modo que se proporciona una mayor uniformidad en el tratamiento superficial si se mantiene la tensión en el material dentro de un intervalo predeterminado.

La solicitud de patente US n. 2009/289396 da a conocer un método destinado a reciclar materiales poliméricos, en particular caucho curado, tal como se puede obtener a partir de neumáticos y similares, comprendiendo la obtención de material polimérico sólido en forma de partículas obtenido a partir de un artefacto o producto anterior. Las partículas poliméricas se exponen a un medio de tratamiento fluido que modifica químicamente las superficies de las partículas para proporcionar unas superficies de las partículas activadas químicamente, al mismo tiempo que se mantienen las propiedades del polímero en los interiores de las partículas. Las partículas poliméricas con la superficie activada se combinan con un aglutinante fluido o material de matriz. A continuación, el aglutinante o matriz se cura, se seca o se pone en contacto íntimo con las partículas poliméricas con las superficies activadas para formar un cuerpo de material que incorpora las partículas poliméricas recicladas con las superficies unidas al material o matriz curado, seco o aglutinado. De este modo, se puede reciclar una gran parte del material en partículas en nuevos productos que presentan un buen rendimiento, por ejemplo, un buen rendimiento elastomérico.

La patente US n. 4.214.014 describe el tratamiento de superficies para lentes de contacto hidrófilas duras o deshidratadas, a fin de reducir el depósito de impurezas sobre las mismas, que comprende someter la lente, tras conformarla y pulirla, a una descarga de gas, por ejemplo, en una atmósfera de oxígeno.

El documento WO 00/01528 A1 proporciona unos métodos destinados a modificar químicamente superficies particulares utilizando una modificación de la superficie con plasma. Un método para la preparación de calzado que presenta por lo menos dos componentes implica modificar químicamente la superficie de un componente modificando la superficie con plasma. A continuación se adhiere la superficie del componente modificado a una superficie de otro componente. Los grupos funcionales que se incorporan a la superficie del componente mediante dicha técnica comprenden los grupos funcionales cloro, oxígeno y amina. Se mejora la adherencia de un sustrato mediante la modificación química de una superficie del sustrato modificando la superficie utilizando plasma para incorporar los grupos funcionales cloro y oxígeno, grupos funcionales cloro y amina o grupos funcionales amina y oxígeno.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para modificar la superficie de las cámaras moldeadoras y las superficies de otros objetos que comprenden un material de caucho utilizando plasma a baja presión. Para producir el plasma a baja presión se utiliza preferentemente un gas de flúor, tal como el tetrafluometano y el hexafluoruro de azufre a baja presión, por ejemplo, como 0,3 mbar.

Este método proporciona a la superficie de caucho unas propiedades muy repelentes en lo que se refiere al contacto con otros materiales. En particular, se puede tratar una cámara moldeadora de caucho para utilizar en la producción de neumáticos para vehículos utilizando el método de la presente invención a fin de obtener unas propiedades muy repelentes de tal modo que cuando entre en contacto con la mezcla de caucho del revestimiento interior de los neumáticos crudos se produzca poca o ninguna adherencia y se pueda separar la cámara moldeadora del neumático vulcanizado.

Puesto que el gas flúor se utiliza como gas de plasma, se desactiva la superficie del material de caucho de tal modo que no se adhieren otros materiales. Dichas modificaciones de la superficie mediante gases de plasma son posibles

únicamente en una capa superficial muy delgada, normalmente un espesor de capa de escala nanométrica. Los experimentos demuestran, sin embargo, que dichos espesores resultan suficientes por lo menos en el tratamiento de la superficie de una cámara moldeadora destinada a la fabricación de neumáticos para vehículos. Se realizaron pruebas de vulcanización con los parámetros de producción habituales y se descubrió que todavía se producía el mismo efecto repelente incluso tras 500 vulcanizaciones de prueba, lo que corresponde al tiempo de vida de una cámara moldeadora.

Al utilizar cámaras moldeadoras tratadas mediante el método de la presente invención, los fabricantes de neumáticos evitarán el proceso manual repetido de recubrir las cámaras moldeadoras con antiadherentes aproximadamente cada cinco neumáticos producidos. De este modo, la presente invención ahorra mano de obra y tiempo, y evita el uso de antiadherentes. Y no se produce contaminación del lugar de trabajo ni de la máquina de fabricación así como del medio ambiente. Se evitan asimismo los complejos procesos de eliminación de antiadherente del revestimiento interior, que a veces pueden resultar insatisfactorios.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La figura representa esquemáticamente un sistema utilizado para aplicar el método de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A lo largo de la presente memoria la palabra "comprender", o variaciones tales de la misma como "comprende" o "que comprende", se entenderá que implican la incorporación de un elemento, número entero o etapa indicados, o un grupo de elementos, números enteros o etapas, pero no la exclusión de cualquier otro elemento, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas.

En la figura se representa un sistema 10 con una cámara hermética 11 que presenta un volumen que resulta suficiente para recibir uno o más objetos a tratar. Se acopla a la cámara 11 una bomba de vaciamiento 12 y se puede controlar para vaciar la cámara 11. Se proporciona un suministro de gas, por ejemplo, en forma de recipiente metálico 13, para suministrar un gas que es susceptible de formar un plasma, a través de una válvula de admisión de gas controlable 14 a la cámara 11. Se puede controlar un generador de alta frecuencia 15 para generar una señal eléctrica de alta frecuencia y para alimentar la señal eléctrica de alta frecuencia a un electrodo 16 dentro de la cámara 11 a fin de provocar que el gas de la cámara forme un plasma. Se dispone y mantiene una baja presión del gas apto para formar y mantener el plasma en la cámara 11 mediante el funcionamiento apropiado de la bomba de vaciamiento 12 y/o la válvula de entrada de gas 14. Se dispone una válvula de admisión de aire 17 para permitir que el aire atmosférico entre en la cámara 11.

Un ejemplo de sistema 10 que se puede utilizar para aplicar el método de la presente invención es el sistema TETRA-150-LF-PC disponible en Diener electronic GmbH + Co. KG, Nagolderstrasse 61, D-72224 Ebhausen, Alemania. Para las piezas más pequeñas se puede utilizar su sistema de la serie TETRA 30. Por supuesto, se pueden utilizar asimismo aparatos de plasma a baja presión o aparatos de otros proveedores.

Otro ejemplo de sistema 10 que se puede utilizar para aplicar el método de la presente invención es su sistema de TF 5000 PC.

La figura representa asimismo un objeto 20 que se va a tratar en el sistema. El objeto 20 representado es una cámara moldeadora para utilizar en un procedimiento destinado a fabricar neumáticos para vehículos. La cámara moldeadora comprende un material de caucho con una superficie que se debe tratar para obtener las propiedades repelentes pretendidas a fin de evitar la adherencia al revestimiento interior de los neumáticos que se producen utilizando la cámara moldeadora. Se pueden tratar asimismo otros objetos de caucho para obtener las propiedades repelentes.

Cuando se dispone el objeto 20 en la cámara 11, se controla la bomba de vaciamiento 12 para vaciar el aire de la cámara. Cuando se obtiene una baja presión apta en la cámara, se controla la válvula de admisión de gas 14 para abrir y dejar que el gas pase desde el recipiente de suministro de gas 13 a la cámara 11. En este ejemplo en que el objeto 20 que se debe tratar es una cámara moldeadora que comprende un material de caucho, el gas comprende un gas de flúor tal como tetrafluometano o hexafluorometano o una mezcla de los mismos, y la presión debe ser baja, por ejemplo, 0,3 mbar.

Otro gas puede comprender un gas de flúor tales como tetrafluometano o hexafluorometano, trifluoruro de nitrógeno (NF₃) o una mezcla de los mismos. La presión debe ser baja, por ejemplo, comprendida aproximadamente entre 0,3 mbar y 0,5 mbar.

A continuación se controla el generador de alta frecuencia 15 para generar una señal eléctrica de alta frecuencia que se alimenta hacia el electrodo 16 dentro de la cámara 11 y se generará un campo electromagnético en la cámara. La frecuencia de la señal eléctrica de alta frecuencia es apta para provocar que el gas de flúor de la cámara forme el plasma y se puede encontrar en la escala de kHz, MHz o GHz.

5 La duración del tratamiento depende del resultado pretendido y de la fuerza del campo electromagnético. El plasma de gas de flúor modifica la superficie del objeto en un espesor de escala nanométrica. En el caso de que el objeto sea una cámara moldeadora se prefiere obtener un espesor de la capa superficial modificada que pueda durar la vida útil esperada de la cámara moldeadora en las condiciones de trabajo esperadas. Las pruebas realizadas con muestras que corresponden a cámaras moldeadoras utilizadas comercialmente han indicado que resulta posible obtener unas propiedades repelentes duraderas que tendrán una duración de varios cientos de vulcanizaciones de neumáticos para vehículos, es decir, correspondientes a la vida útil de las cámaras moldeadoras de uso comercial. Ello significa que la cámara moldeadora no necesita ningún tratamiento repetido o "de repaso" durante su vida útil esperada y que únicamente será necesario un tratamiento inicial. Las pruebas en un sistema comercial tal como se ha mencionado anteriormente indican que será suficiente un período de tratamiento inferior a una hora.

Otras pruebas indican que será suficiente un período de tratamiento de 45 minutos.

20 Puesto que se inflará la cámara moldeadora plasma tratada, ello significa que se distiende durante el proceso de producción de neumáticos, la zona tratada con plasma a baja presión de la cámara moldeadora se distiende demasiado y se hace más delgada debido a dicha distensión. En este caso, una mejora consiste en tratar con plasma la cámara moldeadora en una posición distendida y ello supone disponer la cámara moldeadora en una forma distendida en la cámara 11 y ejecutar el proceso de tratamiento con plasma con la cámara moldeadora distendida. Se puede realizar la distensión con medios mecánicos. En este caso, se debe utilizar un dispositivo de distensión mecánico, que distiende la cámara moldeadora del mismo modo o de uno similar al que sucede con la cámara moldeadora durante el proceso de fabricación de neumáticos. Se puede realizar asimismo la distensión mediante presión de aire o de gas dentro de la cámara moldeadora. En este caso, se deben cerrar las aberturas de la cámara moldeadora mediante los dispositivos de cierre. Con una entrada de aire en los dispositivos de cierre, se puede aplicar presión de aire o gas a la cámara moldeadora para distender la cámara moldeadora del mismo modo que sucede con la cámara moldeadora durante el proceso de fabricación de neumáticos.

35 Otra posibilidad para distender la cámara moldeadora comprende poner un tubo de goma dentro de la cámara moldeadora, inflar el tubo con presión de aire o gas y distender la cámara moldeadora con el tubo inflado del mismo modo o de uno similar a como sucede con la cámara moldeadora durante el proceso de fabricación de neumáticos.

En lo que se refiere a la cantidad de presión de aire dentro de la cámara moldeadora o en el tubo antes del tratamiento a baja presión, debe tenerse en cuenta que se produce una insuflación adicional debido a la baja presión de la cámara de vacío.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Método para tratar una superficie de un objeto que comprende un material de caucho, en el que el objeto es una cámara moldeadora para utilizar en un procedimiento destinado a fabricar un neumático para vehículo, comprendiendo el método:
- 10
- someter la superficie a un gas a una presión baja a la que el gas es susceptible de formar un plasma, en el que el gas es un gas de flúor y
 - provocar que el gas forme un plasma.
- 15
2. Método según la reivindicación 1, en el que el gas flúor contiene tetrafluometano y/o hexafluoretano.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el objeto es una cámara moldeadora para utilizar en un procedimiento destinado a fabricar neumáticos para vehículos.
- 20
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza el tratamiento hasta que se obtiene una capa superficial del material de caucho con unas propiedades modificadas mediante el tratamiento que presenta una vida útil esperada correspondiente a la vida útil esperada del objeto.
- 25
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, en el que se realiza el tratamiento hasta que se obtiene una capa superficial del material de caucho con unas propiedades modificadas mediante el tratamiento que presenta una vida útil esperada correspondiente a la vida útil esperada del objeto y en el que la cámara moldeadora se encuentra en una posición distendida durante el tratamiento con plasma.
- 30
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza la distensión con medios mecánicos.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza la distensión mediante presión de aire o gas dentro de la cámara moldeadora.
- 35
8. Objeto que comprende un material de caucho, en el que el objeto es una cámara moldeadora para utilizar en un procedimiento destinado a fabricar un neumático para vehículos, que presenta una superficie obtenida utilizando un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 40
9. Objeto según la reivindicación 7, siendo el objeto una cámara moldeadora obtenida utilizando el método según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6.
10. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el que se realiza la distensión mecánicamente de tal modo que se distiende la cámara moldeadora del mismo modo o de uno similar al que sucede con la cámara moldeadora durante el proceso de fabricación de neumáticos.
- 45
11. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el que se realiza la distensión neumáticamente utilizando aire o gas comprimido de tal modo que se distiende la cámara moldeadora del mismo modo o de uno similar al que sucede con la cámara moldeadora durante el proceso de fabricación de neumáticos.

