

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	447527	10	A3
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INTRODUCCION

47) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29H
-------------------------	-----------------------------------------

64) TITULO DE LA INVENCIÓN  PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS HUECOS EN ELASTOMERO VULCANIZADO.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------

65) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente francesa nº 73 39726 de 8 de noviembre de 1.973.
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------

71) SOLICITANTE (ES) RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa.
---------------------------------------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, Avenue Montaigne, 75-PARIS 8e, Francia.
--------------------------------------------------------------------------

72) INVENTOR (ES)
-------------------

73) TITULAR (ES)
------------------

74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO
----------------------------------

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de cuerpos huecos en elastómero silicona vulcanizado y más especialmente aquellos cuyo orificio es demasiado estrecho para permitir el moldeo por inyección alrededor de un núcleo; por ejemplo botellas y frascos diversos.

La fabricación de piezas en elastómeros silicona es habitualmente realizada por técnicas tales como el moldeo por rotación, o la inyección. Sin embargo, no se puede obtener por esta última técnica, que industrialmente es la más interesante, más que pinzas de forma simple que tienen huecos en contra-incidencia poco importantes.

Para diversas aplicaciones, en particular en el campo del embalaje no convencional y en el campo paramédico, se tiene necesidad de los cuerpos huecos tales como definidos más arriba en elastómero silicona que no pueden ser utilizados por las técnicas habitualmente utilizadas: por ejemplo bolsas para la conservación a muy baja temperatura de la sangre o de otros líquidos biológicos, depósitos para líquido de perfusión.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cuerpos huecos en elastómero a partir de composiciones vulcanizables en caliente, en particular siliconas, caracterizado porque se introduce a presión la composición fría, no vulcanizada, en una extrusora, se extrusiona en frío, con preferencia por debajo de 50°C, una preforma tubular (paraisón), que es recibida o transportada en un molde calentado a una temperatura que permite la vulcanización, se conforma el objeto en el molde calentado hasta el grado de vulcanización deseado y después se desmoldea

el cuerpo hueco. Generalmente el molde es calentado entre 100 y 250°C, variando el tiempo de estancia de 1 a 10 minutos para 100°C de 5 a 30 segundos para 250°C.

5 El dispositivo que permite la puesta en práctica del procedimiento según la invención comprende esencialmente una extrusionadora que incluye un dispositivo de alimentación a presión en continuo, una hilera anular y un molde adaptado a la insuflación en caliente.

10 Toda extrusionadora adaptada para el trabajo de un elastómero puede resultar conveniente. Sin embargo esta extrusionadora tiene ventajosamente una longitud comprendida entre 10 y 25 veces el diámetro del tornillo.

15 Esta extrusionadora trabaja a temperatura ambiente sin aportación de calorías con eventualmente un dispositivo de enfriamiento, no debiendo sobrepasar la temperatura de la materia los 50°C.

20 El perfil del tornillo o de los tornillos en el caso de extrusionadora de tornillos múltiples no es crítico; comprende habitualmente una zona cilíndrica de alimentación, una zona cónica de compresión y una zona cilíndrica de homogeneización. Preferentemente, la profundidad de los filetes de la zona de alimentación es relativamente importante, en virtud de la presentación del producto que habitualmente está bajo la forma de bloque o de mecha.

25 La extrusionadora es alimentada por dispositivos a tornillo, con pistón o con roldana rellena. Dichos dispositivos se describen en particular en la solicitud alemana 2.141.421 o en la solicitud francesa 2.087.546.

30 Cuando la extrusionadora es horizontal, una cabeza de escuadra es necesaria para que la preforma sea

extrusionada verticalmente. Esta cabeza de escuadra puede comprender, después del porta-punzón, una zona de recompresión que permitirá ocultar las trazas dejadas en el flujo de materia por las aletas de fijación del porta-punzón.

5 Una hilera anular, cuya sección depende de la forma y de las dimensiones del objeto a fabricar, finaliza la cabeza de escuadra.

La preforma que sale de la extrusionadora es entonces tomada entre las dos coquillas de un molde metálico que es calentado por cualesquiera medios adecuados: fluido térmico, resistencias alojadas en la masa o barras calentadoras, a una temperatura que depende de la materia extrusionada pero que se sitúa generalmente entre 100 y 250°C.

10 La duración de extrusión de una preforma generalmente es más breve que la duración de vulcanización, por lo que resulta ventajoso montar un conjunto de moldes en un dispositivo con movimiento alterno o rotativo de eje vertical u horizontal.

15 Según una variante del procedimiento, que permite obtener objetos de grandes dimensiones y de formas más o menos complejas, se transporta mecánica o manualmente cada preforma en un molde calentado totalmente de modo independiente del funcionamiento de la extrusionadora.

20 Los moldes tienen ventajosamente una superficie interna no lisa, enarenada, por ejemplo, para evitar los aprisionamientos de aire y permitir a la preforma aplicarse sobre toda la superficie del molde.

25 Un dispositivo de insuflación tal como tobera, tubo o aguja de insuflación, que puede por su parte o no ser calentada a una temperatura comprendida entre 100 y

30

200°C, permite introducir el gas que puede o no ser, por su parte, precalentado.

La presión de este gas generalmente está comprendida entre 1 y 10 bares. La velocidad de insuflación debe ser suficientemente lenta para evitar desgarrar la pre-  
5 forma, cuyas propiedades mecánicas son muy débiles.

Habitualmente se utiliza aire comprimido como gas de insuflación.

El objeto conformado permanece en el molde durante una duración de tiempo que varía según la temperatura del molde y según el espesor del objeto realizado. El tiempo necesario para la vulcanización del elástómero silicona va-  
10 ría generalmente entre 5 y 30 segundos a 250°C (por ejemplo 15 segundos) y 1 a 10 minutos a 100°C (por ejemplo 5 minutos).

El molde es a continuación abierto y el cuerpo hueco es extraído de allí por medios apropiados, auto-  
15 máticos o manuales. En el caso de piezas de grandes dimensiones y de forma compleja, para las que se debe operar manualmente, puede resultar ventajoso enfriar el molde al menos par-  
20 cialmente antes de retirar la pieza moldeada.

En el procedimiento según la invención se puede utilizar por ejemplo composiciones siliconas que vulcanizan en caliente que comprenden habitualmente en peso, para 100 partes, gomas diorgano-polisiloxánicas, de viscosi-  
25 dad superior a 1000 poises a 25°C, constituidas esencialmente de motivos diorganosiloxilas y bloqueadas en cada porción extrema de su cadena por un grupo triorganosiloxilo, hidróxilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono:

- 5 a 100 partes en peso de cargas mine-  
30 rales tratadas o no por compuestos organosilícicos (por ejem-

plo según la patente francesa 1.234.245);

- 0 a 20 partes de agente antiestructura organosilícico;

5 - 0 a 20 partes de pigmentos y/o de estabilizantes;

- 0,2 a 5 partes de agente de vulcanización.

Las gomas diorganopolisiloxánicas comprenden habitualmente como radicales orgánicos ligados a los átomos de silicio los elegidos en el grupo constituido por los radicales alcoholos inferiores, fluorados o no tales como metilo, etilo, propilo, trifluoro-3,3,3 propilo, o radicales vinilo o fenilo.

15 Los procedimientos de fabricación de estas gomas son bien conocidos. Se puede utilizar, por ejemplo, el que consiste en polimerizar diorganopolisiloxanos lineales y/o cíclicos, de poco peso molecular, con ayuda de catalizadores alcalinos o ácidos y en presencia de una cantidad apropiada de agua, de alcoholes o de compuestos organosilícicos a fin de ajustar el peso molecular por bloqueo de las porciones extremas de las cadenas (patente USA 2.954.357, 20 patentes francesas 1.108.764, 1.134.005, 1.198.749, 1.226.745).

25 Como cargas se utiliza generalmente sílices de combustión o de precipitación, negro de carbono, sílices de diatomeas, cuarzo triturado, óxidos de hierro o de titanio, carbonato de calcio.

30 Como agente anti-estructura (o plastificante) se utiliza preferentemente silanos de grupos hidrolizables o aceites diorganopolisiloxánicos hidroxilados o alcoxi-  
lados, de poca viscosidad.

Eventualmente la composición puede todavía comprender pigmentos clásicos, como los óxidos de cromo o las ftalocianinas, y/o estabilizantes como los octoatos de hierro, de cerio o de manganeso.

5 Como agentes de vulcanización se puede emplear los peróxidos orgánicos usuales, por ejemplo el peróxido de cumilo, el peróxido de benzoilo, el perbenzoato de terciobutilo, el peróxido de terciobutilo, el peróxido de dicloro-3,4 benzoilo.

10 El procedimiento según la invención presenta un cierto número de ventajas entre las que se pueden citar:

- posibilidades de obtener ritmos de producción elevados con una instalación adaptada;

15 - posibilidad de obtener cuerpos huecos de grandes dimensiones y sin eje de revolución que no pueden ser obtenidos por otra técnica.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención.

EJEMPLO 1

20 Fabricación de un biberón (peso 42g, volumen  $550 \text{ cm}^3$ , diámetro 60 mm, altura 220 mm).

Se dispone de una extrusionadora equipada de una cabeza de escuadra y de un dispositivo de alimentación adaptado a los elastómeros.

25 El tornillo tiene un diámetro de 40 mm y una longitud de 800 mm. Su paso es de 40 mm. El tornillo es cilíndrico en 36 cm que corresponden a una zona de alimentación, y después es cónico en 24 cm que corresponden a una zona de compresión y por último es de nuevo cilíndrico en 20 cm que  
30 corresponden a una zona de homogeneización. La profundidad de

los filetes a la entrada es de 6 mm. El tornillo gira a 20 r.p.m. El grado de compresión es próximo de 2,4.

5 La cabeza de escuadra comprende, después del porta-punzón, una zona de recompresión necesaria para ocultar las trazas dejadas por las aletas de la cabeza. El diámetro del punzón es de 20 mm. Una hilera anular de 24,2 mm de diámetro exterior finaliza la cabeza de escuadra.

10 En la extrusionadora se introduce la composición vulcanizable presentada bajo la forma de una morcilla que tiene 7 cm aproximadamente de diámetro por medio de un acumulador que permite forzar la materia a presión-

15 Este dispositivo es un tubo cilíndrico que tiene un diámetro de 7 cm y una altura de 35 cm. Un pistón de aire comprimido permite empujar la materia en el tornillo a una presión de 40 a 50 bares aproximadamente.

20 Un sistema de ventilación impide que la temperatura, de la extrusionadora a la hilera, ascienda por encima de los 50°C. La preforma extrusionada en continuo es tomada entre las dos partes de un molde calentado y regulado a 180°C por cuatro barras calentadoras de 750 vatios dispuestas simétricamente con respecto a la impresión. La preforma es cortada al ras de la hilera por arrancamiento.

25 El molde viene entonces a ponerse en contacto con un tubo de insuflación que sirve para calibrar el gollete del objeto y para asegurar la entrada de aire al interior de la preforma, y que es calentado a 180°C por una barra calentadora de 500 vatios. El aire es inyectado a una presión de 6 bares.

30 El objeto permanece 20 segundos en el molde, tiempo durante el cual la reticulación del elastómero

silicona es efectuada. El objeto es a continuación eyectado del molde por chorro de aire comprimido.

La composición vulcanizable comprende (en peso):

5 - 100 partes de una goma diorganopolisiloxánica de viscosidad 20.000.000 cPo a 25°C constituida por una cadena de 99,7% de motivos  $-(CH_3)_2SiO-$  y de 0,3% de motivos

10  $-(CH_3)_3SiO_{0,5}$ , bloqueada en cada porción extrema por un motivo  $-(CH_3)_3SiO_{0,5}$ .

- 36 partes de una sílice de combustión de gran superficie específica ( $300\text{ m}^2/\text{g}$ ) tratada por octametilciclotetrasiloxano.

15 - 1 parte de un aceite dimetilpolisiloxánico hidroxilado de viscosidad 50 cPo a 25°C, que contiene 10% en peso de grupos hidróxilos ligados a los átomos de silicio.

20 - 1,6 partes de una pasta al 50% en peso de peróxido de dicloro-2,4 benzoilo en un aceite dimetilpolisiloxánico de viscosidad 1000 cPo a 25°C, bloqueado en cada porción extrema de su cadena por un motivo  $(CH_3)_3SiO_{0,5}$ .

La duración total del ciclo de fabricación de un biberón es inferior a 30 segundos.

25 El ciclo de producción es totalmente automático.

#### EJEMPLO 2

30 Se utiliza la misma composición silicona y la misma extrusionadora que en el ejemplo anterior, para la hilera extrusiona un tubo que tiene un diámetro exterior de 35 mm y un diámetro interior de 27 mm. Se dispone de un molde

donde la impresión tiene la forma de un tubo en U que tiene un diámetro de 74 mm y una longitud desarrollada de 500 mm.

5 Se coloca manualmente la preforma que tiene una longitud de 520 mm en este molde y se bloquea el molde tomando fuertemente las dos porciones extremas de la preforma. Se inyecta aire comprimido a 6 bares por un tubo de insuflación no calentado.

10 Se calienta el molde a 150°C y se deja 3 minutos a esta temperatura. Se detiene el calentamiento y se abre el molde. Se retira una bolsa que tiene un volumen de aproximadamente 2 litros, utilizable como depósito para un líquido de perfusión.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

#### REIVINDICACIONES

20 1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos huecos en elastómero vulcanizado, en particular elastómero silicona, por extrusión insuflación a partir de una composición vulcanizable en caliente, caracterizado porque se introduce a presión la composición fría no vulcanizada en una extrusionadora, se extrusiona en frío una preforma que es recibida o transportada a un molde calentado a una temperatura que permite la vulcanización, se conforma el objeto por insuflación de gas en el interior de la preforma, se deja el objeto en el molde hasta el grado de vulcanización deseado y después se desmoldea el cuerpo hueco.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición vulcanizable en caliente

comprende una mezcla de gomas de cadenas diorganopolisiloxánicas bloqueadas en cada porción extrema por grupos triorganosilóxilos, hidróxilos o alcoxilos con 1 a 4 átomos de carbono, de viscosidad superior a 1000 poises a 25°C, y de agente de vulcanización.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el molde es calentado entre 100 y 250°C, estando comprendido el tiempo de estancia entre 1 a 10 minutos a 100°C y 5 a 30 segundos a 250°C.

10

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas es inyectado a través de un dispositivo de insuflación calentado entre 100 y 200°C.

15

5.- Procedimiento para la obtención de cuerpos huecos en elastómero vulcanizado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 Abr. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES

J. GOMEZ AGERO Y MODET

P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

