

43500

FIG. 11/12

PATENTE DE INTRODUCCION

Case 41078/SM-512S

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN MANGUERAS HIDRAULICAS DIMENSIONAL-
MENTE ESTABLES Y FLEXIBLES.

Solicitante: SAMUEL MOORE & COMPANY, entidad norteamericana
residente en, Main & Orchard Streets, Mantua, Ohio 44255,
EE.UU. de A.

La presente invención se refiere en general a per-
feccionamientos en tubos compuestos y, de un modo más par-
ticular, a perfeccionamientos en la fabricación de una man-
guera reforzada, de dimensiones estables, flexible, desti-
nada a la transmisión de fluidos a presión, que posee una

5

resistencia mejorada a la acción de la temporada, aceites, disolventes y productos químicos.

5 Con anterioridad a este invento se ha propuesto fabricar una manguera destinada a la transmisión de fluidos a presión, provista de un tubo de alma de material elastó-
mero o plástico extruído, una capa de refuerzo fibrosa en-
rollada alrededor del tubo de alma y un revestimiento pro-
10 tector extruído sobre las capas fibrosas. Dichas mangueras se describen, por ejemplo, en las patentes EE.UU. 3.062.241 y 3.310.447. Las mangueras descritas tienen un tubo de alma de nylon o de poliuretano elastómero, una tren-
cilla de refuerzo de poliéster fibroso y un revestimiento de nylon o de poliuretano elastómero. Las mangueras des-
critas han demostrado ser particularmente convenientes pa-
15 ra transmitir fluidos a presión relativamente alta pero han demostrado carecer en cierto modo de flexibilidad o de características de resistencia a los productos químicos y a la temperatura.

20 Se ha propuesto reticular composiciones polímeras, por ejemplo las de polietileno, cloruro de polivinilo, polímeros de etileno-propileno, caucho de estireno-butadie-
no, neopreno y otros, por mecanismos iniciados químicamen-
te. Por ejemplo, la reticulación se ha conseguido por as-
tracción de hidrógeno de la cadena del polímero mediante
25 descomposición con peróxido o por mecanismos iónicos, por ejemplo reticulación por abstracción en cloro-cuaterniza-
ción en nitrógeno de neoprenos. Dicha reticulación de com-
ponentes de plástico de tubos compuestos ha tenido éxito. No obstante, los compuestos que contienen agentes de re-
30 ticulación químicos, por ejemplo curativos, iniciadores

y/o aceleradores, tienden a ser relativamente inestables al exponerse al calor. La extrusión de dichos plásticos ha producido un tubo intermedio que tiene el inconveniente de poseer una integridad insuficiente para poderse manejar antes de la reticulación, y después de la reticulación la presencia de productos de reacción curativos en el tubo es indeseable.

Un procedimiento para la fabricación de tubo termcontractil se describe en la patente EE.UU. 3.253.619. Este procedimiento comprende extruir un tubo de alma, colocar una trencilla alrededor del tubo de alma y extruir un revestimiento protector sobre la trencilla. Una trencilla de género de punto suelto se coloca formando un ángulo máximo de 40° con el eje longitudinal del tubo de alma para permitir la dilatación del tubo. El tubo de trencilla se calienta para que se dilate diametralmente y se enfría mientras se encuentra dilatado. Después, el tubo se puede calentar para que se contraiga en los extremos de conductores o para otros fines. El alma tubular deberá tener libertad para moverse con respecto a la trencilla y permitir su dilatación y contracción.

Por lo tanto, este invento tiene por objeto proporcionar una manguera perfeccionada destinada a transportar fluidos a presión. Otro objeto del invento es proporcionar una manguera hidráulica, flexible, de dimensiones estables, que posee resistencia mejorada a los productos químicos y a la temperatura y que tiene un tubo de alma extruido utilizando un elastómero, un material de refuerzo fibroso, tejido apretado o solapado al bias, enrollado alrededor del tubo de alma, y un revestimiento protector

que recubre al material fibroso. Un objeto más específico del invento es proporcionar un tubo compuesto o manguera flexible, de dimensiones estables, que tiene un tubo de alma elastómera reticulado y extruido, una capa de refuerzo fibroso, tejida apretada o solapada, y un revestimiento elastómero extruido, destinado a transportar fluido a presión en condiciones de temperaturas más elevadas que los tubos compuestos termoplásticos reforzados de la tecnología anterior. Otro objeto del invento es proporcionar una manguera hidráulica para transportar fluidos a presión, que es resistente al aceite, resistente a los productos químicos y está destinada a utilizarse a temperaturas elevadas. Otro objeto adicional del invento es proporcionar un procedimiento para fabricar una manguera hidráulica, de dimensiones estables, flexibles, de novedad, que tiene un tubo de alma elastómera reticulada, una capa de refuerzo fibrosa y un revestimiento protector.

Otros objetos resultarán evidentes por la descripción que sigue tomando como referencia el dibujo adjunto, en el que:

La figura 1 es una vista cortada en sentido escalonado, fragmentada, parcialmente en sección longitudinal, de una modalidad del invento.

La figura 2 es una vista tomada a lo largo de la línea de corte transversal 2-2 de la figura 1.

La figura 3 es una ilustración esquemática de una modalidad del procedimiento del invento; y

La figura 4 es una ilustración esquemática del tubo de alma reforzada de una modalidad del invento.

Los objetos anteriores y otros objetos se consiguen

con este invento, hablando en términos generales, diseñando una manguera hidráulica, de dimensiones estables, destinada a transportar fluido a presión, provista de un alma tubular elastómera polímera, reticulada por radiación por ionización, una capa fibrosa alrededor del tubo de alma, que refuerza virtualmente el alma tubular contra la dilatación a presión, y un revestimiento protector alrededor de la capa fibrosa. La capa fibrosa de refuerzo se puede aglutinar químicamente o injertarse al alma tubular por radiación de ionización que induce la reticulación entre el elastómero del tubo de alma y la capa fibrosa. El revestimiento puede ser también elastómero que se reticula cuando se expone a radiación ionizante. El invento proporciona además un procedimiento para fabricar una manguera flexible, hidráulica, de dimensiones estables, que se caracteriza porque se extruye elastómero termoplástico para formar un tubo de alma autoestable o íntegro, se teje o se envuelve un material de refuerzo alrededor del tubo de alma con tensión suficiente para limitar la expansión diametral del alma a presión a menos del 10 % y se extruye un revestimiento elastómero protector sobre la capa fibrosa. El alma tubular se expone a radiación ionizante hasta la reticulación del elastómero termoplástico con una mejora notable en la resistencia a los disolventes, al calor y a los productos químicos. Si solamente se tiene que reticular el tubo de alma elastómera, la exposición a radiación ionizante puede efectuarse antes o después de haberse colocado alrededor del mismo la capa fibrosa y/o el revestimiento. Si la capa fibrosa se tiene que aglutinar químicamente al tubo de alma, se puede formar un recubri-

miento de un compuesto donde se produzca la reticulación al exponer el tubo a radiación ionizante, entre el tubo de alma y la capa fibrosa, si así se desea, y el conjunto se expone a radiación ionizante antes o después de haberse extruído sobre el mismo el revestimiento. El tubo de alma y un revestimiento elastómero se puede reticular simultáneamente por exposición de la manguera después de su fabricación a radiación ionizante. Se puede aplicar un adhesivo sobre el material fibroso antes de la extrusión del revestimiento para mejorar el injerto del revestimiento a la capa fibrosa cuando se expone a radiación ionizante.

De un modo más específico, el invento proporciona una manguera hidráulica, de dimensiones estable, flexible, que tiene un tubo de alma elastómera extruído que se ha reticulado por irradiación con electrones ionizantes y fibras de refuerzo envueltas o tejidas al bias enrolladas apretadas alrededor del alma en direcciones opuestas y formando un ángulo en cada dirección del orden de 50° a 65°, aproximadamente, con relación al eje longitudinal del tubo de alma, y con una tensión de aproximadamente 226 a 4536 gramos por hebra. La capa fibrosa de refuerzo cubre por lo menos aproximadamente el 85 % de la superficie del alma tubular. Dicha capa de refuerzo evita que el alma tubular se expanda a presiones sobreatmosféricas y a temperaturas superiores a 20°C. La colocación de las fibras sobre el tubo de alma se ilustra esquemáticamente en la figura 4 con ángulos a y b que son los que tienen de 50 a 65°.

Se ha descubierto que las propiedades físicas de un

5 elastómero tales como, por ejemplo, su resistencia a la acción del aceite, los productos químicos y el calor, mejoran por exposición a radiación alfa, beta, gamma, neutrónica u otra radiación ionizante. El elastómero irradiado es más resistente a los disolventes y más resistente a los efectos del ataque químico. La radiación ionizante tiende a reducir las propiedades termoplásticas del elastómero hasta que finalmente tiene las propiedades normalmente asociadas con una resina termoendurecible o elastómero termoendurecible. El elastómero reticulado suele considerarse normalmente como un elastómero curado puesto que deja de ser elaborable por técnicas de elaboración termoplástica prácticas. El método actualmente preferible para efectuar la reticulación de los componentes elastómeros de una manguera hidráulica es por exposición a electrones hiperenergéticos. Cualquier fuente apropiada de electrones hiperenergéticos, como puede ser el acelerador de Van de Graff, transformador de núcleo aislante, transformador resonante o acelerador lineal pueden emplearse para proporcionar los electrones hiperenergéticos. De preferencia, la energía de los electrones deberá ser por lo menos de 100.000 electronvoltios y en ocasiones se necesitarán más de 500 millones electronvoltios. Cualquier dosificación de electrones hiperenergéticos supondrá alguna mejora en las propiedades físicas del elastómero, pero se han conseguido los mejores resultados con una radiación ionizante con una dosificación total de electrones hiperenergéticos de por lo menos aproximadamente 5 megarradios. Las propiedades físicas del elastómero suelen mejorar suficientemente con una dosificación de 15 megarradios o menos, por

lo que rara vez será necesario exponer los componentes de la manguera hidráulica a una dosificación total de más de 15 megarradios. Es preferible que la dosificación requerida se efectúe en una exposición, pero se pueden realizar exposiciones repetidas hasta haber obtenido la dosificación total deseada.

El invento ofrece la ventaja de que las composiciones elastómeras destinadas a extruirse se pueden utilizar para formar el tubo de alma o el revestimiento y las propiedades del producto extruido se pueden mejorar para alcanzar las asociadas normalmente con una resina termoendurecible simplemente sometiéndolo a radiación de electrones hiperenergéticos. Una fuente de electrones hiperenergéticos se puede instalar junto con la operación de extrusión, operación de refuerzo o extrusión del revestimiento antes de enrollar la manguera sobre un carrete. Como variante, la manguera hidráulica se puede someter a radiación algún tiempo después.

Cualquier elastómero que sea elaborable por métodos termoplásticos, por ejemplo extrusión, y que después de la irradiación con electrones ionizantes tenga las propiedades deseadas de resistencia a los productos químicos, resistencia al calor y otras propiedades, se puede emplear para la fabricación del alma tubular. Por ejemplo, se puede emplear un poliéster uretano termoplástico apropiado, un poli(alquilenéter) uretano, poli(alquilentioéter) uretano o poli(butadieno)uretano. Se puede utilizar cualquier extendedor de cadena saturado o insaturado apropiado para la preparación del poliuretano. Por ejemplo se puede utilizar tiodiglicol, 2-alquil-1,3-propanodiol, butinodiol,

trimetilolpropano monometacrilato, butenodiol o un exten-
dedor de cadena similar. El poliuretano se puede prepa-
rar por técnicas de elaboración conocidas y empleando po-
liéteres, poliésteres y poliisocianatos orgánicos clásicos
5 incluyendo los descritos, por ejemplo, en "química y tec-
nología de los poliuretanos", partes I y II de Saunders y
Frisch, publicada por Interscience Publishers, Copyrigt
1964, en el supuesto que los reactivos se elijan para pro-
porcionar un elastómero destinado a la reticulación por
10 irradiación. Un ejemplo de dicho elastómero de poliureta-
no se prepara haciendo reaccionar un poli(ξ -caprolacto-
na) diol y butenodiol con 4,4'-difenilmetano diisocianato
hasta que se forma un poliuretano sólido no poroso y se
interrumpe la reacción antes de que el poliuretano deje
15 de ser extruible. Se puede utilizar un poliéster que con-
tenga insaturación etilénica, como el que se prepara a
partir de ácidos incluyendo un ácido insaturado o uno pre-
parado con un diol insaturado. El revestimiento se puede
formar también extruyendo uno de los elastómeros de poli-
20 uretano. Se obtienen mejores resultados en la fase de re-
ticulación por irradiación si el poliuretano contiene in-
saturación etilénica o vinílica, por lo que dichos poliur-
retanos insaturados son preferibles para el alma tubular
y el revestimiento.

25 Otro elastómero termoplástico apropiado para la fa-
bricación del tubo de alma y/o el revestimiento, es una
composición de terpolímero de etileno-propileno-dieno
(EPDM). Se puede utilizar, para la preparación del ter-
polímero, cualquier dieno apropiado, por ejemplo etilden-
30 norborneno o ciclohexadieno. De preferencia, el terpolí-

mero deberá contener aproximadamente 40-90 % etileno, 50-10 % propileno y 3-5 % dieno. Los polímeros comerciales apropiados de etileno-propileno-etilidennorborneno comprenden "EPsyn" 40, "EPsyn" 40-A, "EPsyn" 55, "EPsyn" 70, "EPsyn" 70-A, "EPsyn" 4506, "EPsyn" 5508, "EPsyn" 5509 y "EPsyn" 7506, que comercializa Copolymer Rubber and Chemical Corporation.

También se puede emplear una composición elastómera de etileno-propileno-1,4-hexadieno. Las composiciones idóneas disponibles en el mercado son las que vende E.I. duPont de Nemours & Co, con la marca registrada "Nordel". Los terpolímeros elastómeros apropiados disponibles en el mercado de etileno-propileno-metilideno son los "Vistalones" que vende Enjay Chemical Company.

Un material de relleno de refuerzo, por ejemplo negro de humo, caolín, arcilla calcinada, óxido de zinc, silicato de aluminio, óxido de plomo, talco o similar se puede mezclar con el elastómero para conseguir una composición que produzca un tubo de alma o revestimiento de dimensiones estables o íntegro. De preferencia, la composición contiene aproximadamente una parte de material de relleno por una a dos partes de elastómero. La cantidad de material de relleno empleada puede variar para conseguir un tubo de alma extruido o revestimiento que tiene dimensiones estables a la temperatura ambiente. El elastómero o material de relleno deberá tener preferiblemente una dureza de por lo menos 45 Shore A y un módulo de resistencia a la tracción de por lo menos aproximadamente 21,09 kg/cm². El producto con material de relleno se puede manejar o almacenar sin sufrir una deformación sensible in-

deseable del tubo antes de exponerse a radiación. Además, se puede emplear polietileno u otro agente polimérico endurecedor y de refuerzo. También se puede incluir en la composición un plastificante o aditivo apropiado para facilitar la extrusión.

También se puede emplear una composición de polietileno halosulfonado para la fabricación del tubo de alma o el revestimiento protector en el supuesto que se mezcle con otros materiales para aumentar el módulo de resistencia a la tracción y la dureza requeridas para una estabilidad dimensional. Para esta finalidad, se puede emplear uno de los materiales de relleno citados anteriormente. Los polímeros de polietileno clorosulfonado que vende, con la marca "Hypalon", E.I. duPont de Nemours & Co., son un polímero disponible en el mercado que se puede mezclar para formar un elastómero idóneo para los fines de este invento.

La poliepiclorhidrina es otro compuesto que se puede utilizar para la fabricación del tubo de alma o revestimiento. Este poliéter se prepara por condensación de epiclorhidrina y es termoplástico pero no elastómero. Se puede combinar o mezclar con neopreno altamente cristalino, polietileno clorosulfonado, cloruro de polivinilo o material similar para producir un polímero íntegro que es elastómero y extruible.

También se puede utilizar cualquier otro elastómero extruible apropiado. Por "elastómero", según se emplea en la presente memoria, se entiende una sustancia que se pueda alargar al doble de su longitud a 68°C y que al soltarse la tensión recupere con fuerza aproximadamente su

longitud original.

5 El tubo de alma y/o revestimiento se puede adherir a la trencilla por injertos inducidos por radiación. Un adhesivo o disolvente para el tubo de alma o revestimiento se puede interponer entre el alma o revestimiento y la trencilla con el fin de obtener un íntimo contacto para la formación de injertos. Por ejemplo, el tubo de alma y la trencilla se pueden adherir aplicando un disolvente por ejemplo N-metilpirrolidona, dimetilformamida o un disolvente similar para un poliuretano termoplástico según el procedimiento descrito en la solicitud número de serie 10 18.272, presentada el 10 de Marzo de 1970, Richard A. Matthews. Como variante, el tubo de alma se puede adherir a la trencilla empleando un adhesivo según se describe en la patente EE.UU. 3.310.447. El adhesivo puede ser cualquier material que cuando se aplica entre el alma y la trencilla o entre el revestimiento y la trencilla produzca adherencia gracias a fuerzas moleculares primarias o secundarias. Puede ser uno de los adhesivos descritos en la patente EE.UU. 3.310.447. Puede ser un disolvente polar o un adhesivo que tenga, por ejemplo, grupos amida, uretano o úreas para producir fuertes enlaces secundarios o puede ser un disolvente o adhesivo que, al exponerse a radiación ionizante, produzca una especie altamente reactiva, por ejemplo radicales libres, cationes o aniones.

25 El elastómero empleado para extruir el tubo de alma o revestimiento y el adhesivo que aglutina el tubo de alma o revestimiento a la capa fibrosa, puede contener un material que lo sensibilice a la radiación ionizante. Un compuesto que contenga insaturación alifática, como puede 30

ser el dimetacrilato de dietilenglicol, trimetracrilato de trimetilolpropano, m-fenilendimaleimida, o material similar, se puede emplear como sensibilizador.

5 La presencia de insaturación alifática en el elastómero mejorará la reticulación por radiación, por lo que es preferible que el elastómero contenga insaturación alifática. Los elastómeros que no contienen insaturación se pueden reticular en cierto grado, pero la reticulación puede ser más lenta que la de un elastómero insaturado.

10 Las composiciones elastómeras de poliuretano insaturado gelifican hasta el punto en que son virtualmente insolubles en disolventes polares a una dosis de aproximadamente 10 megarradios. El módulo de 50 % y 100 % y de dureza Shore del poliuretano termoplástico insaturado aumentan

15 con la exposición a la radiación electrónica.

La capa de refuerzo fibroso puede ser cualquier hebra polímera idónea, por ejemplo filamentos de poliéster que evitan que el tubo de alma se expanda bajo la presión y/o el aumento de temperatura. Las fibras de poli(alquilentereftalato)éster tales como "Dacron" pueden emplearse con este fin. Se pueden emplear también filamentos de poliamida o nylon. Es preferible que las capas de refuerzo sean del tipo tejido, de trencilla o de punto, pero también se puede enrollar helicoidalmente un cordón

20 o filamento en capas solapadas o envueltas al bies alrededor del tubo de alma para formar el refuerzo. Si se utiliza un disolvente para el tubo de alma con el fin de formar un adhesivo in situ a partir del elastómero del tubo de alma o si se aplica una solución de un material adhesivo al tubo de alma, se produce una penetración de la ca-

25

30

pa fibrosa al menos adyacente al tubo de alma. La radiación por electrones de la manguera efectuará reticulación entre el tubo de alma y la capa fibrosa para enlazar químicamente ambos componentes entre sí.

5 Refiriéndonos ahora al dibujo, una manguera 10 tiene un revestimiento 11, un tubo de alma de paredes delgadas 13 y una capa de refuerzo fibrosa tejida 12, enrollada apretada alrededor del tubo de alma en su ángulo de aproximadamente 55° respecto al eje longitudinal del tubo
10 13. Según se ilustra en la figura 3, una composición de poliuretano termoplástico insaturado se extruye para formar un tubo de alma autoestable 13. Una trencilla fibrosa tejida de refuerzo 12 que comprende fibras de éster de poli(alquilentereftalato) se enrolla con una tensión de
15 aproximadamente 1,36 kg y un ángulo de aproximadamente 55° alrededor del tubo de alma 13 y un revestimiento 11 de la misma composición que el tubo de alma 13 se extruye sobre la trencilla 12. La manguera hidráulica resultante 10 se expone a un haz electrónico de un acelerador de electro-
20 nes que funciona a aproximadamente 5 millones de electronvoltios hasta que la dosificación es de aproximadamente 5 a 15, preferiblemente unos 10 megarradios para efectuar la reticulación del tubo de alma termoplástico y el revestimiento. El producto se enrolla sobre un carrete.

25 La temperatura a la que se lleva a cabo la fase de irradiación puede variar ampliamente. Por ejemplo, se pueden efectuar irradiaciones en la gama comprendida entre bajas temperaturas, por ejemplo de menos 80°C hasta una temperatura inmediatamente inferior a la temperatura
30 de descomposición del elastómero, por ejemplo una tempera-

tura que se puede alcanzar es 300°C. No obstante, se consiguen muy pocas ventajas empleando las temperaturas extremas, y por razones de comodidad y economía es preferible la temperatura ambiente.

5 El procedimiento de este invento se puede llevar a cabo al aire, en presencia de atmósferas inertes, por ejemplo de nitrógeno o helio o, si el sistema de reacción es suficientemente no volátil, en vacío parcial. Frecuentemente, es conveniente trabajar con vacío o al menos con
10 presión reducida, puesto que de este modo se reduce el número de colisiones de las partículas de radiación con otros gases que podrían estar presentes y, por lo tanto, se aumenta la eficacia de la irradiación.

15 Se pueden combinar composiciones elastómeras de uretano a base de poli(ϵ -caprolactona)glicol para extruirlas y formar el tubo de alma 13 o revestimiento 11, mezclando entre sí, en partes en peso, aproximadamente 56 partes de 4,4'-difenilmetano diisocianato, aproximadamente
20 14,8 partes de 1,4-butanodiol y aproximadamente 100 partes de poli(ϵ -caprolactona)glicol que tiene un peso equivalente de aproximadamente 1000 (Niax D 560 que vende Union Carbide Corp). La mezcla resultante se puede verter mientras está todavía líquida, en una bandeja, y dejarse reaccionar para formar un poliuretano destinado a elaborarse
25 por métodos termoplásticos. De un modo similar, se pueden formular composiciones donde se sustituya 1,4-butanodiol en todo o en parte por ejemplo, aproximadamente 1/2 del butanodiol, para conseguir un elastómero de uretano que es más susceptible a la reticulación por irradiación.
30 La susceptibilidad de una composición a la reticulación

5 por radiación electrónica, puede aumentar incluyendo varias cantidades de sensibilizador, por ejemplo, aproximadamente de 0,5 a 10 partes en peso de m-fenilendimaleimida, dimetacrilato de dietilenglicol, maleato de dialilo u otros sensibilizadores por 100 partes del elastómero de uretano. El sensibilizador se puede añadir a la mezcla líquida antes de la solidificación o se puede añadir a medida que se elabora el elastómero de uretano, antes de la radiación. Por ejemplo, se puede añadir sensibilizador sólido a la mezcla líquida antes de la solidificación o espolvorearse sobre el elastómero de uretano sólido en cualquier momento antes de la extrusión final.

10
15 Un material de relleno apropiado, por ejemplo negro de humo N 330 se puede mezclar con el elastómero en cantidades que alcancen hasta 40 partes por 100 partes de elastómero.

20 Un ejemplo de un método para preparar una composición de elastómero de poliuretano idónea para extrusión con el fin de formar el tubo de alma 13 o el revestimiento 11, comprende mezclar aproximadamente 100 partes en peso de poli(ξ -caprolactona)diol con un peso molecular de aproximadamente 2.000, preparado a partir de etilenglicol y ξ -caprolactona, aproximadamente 7,4 partes de 1,4-butanodiol y aproximadamente 7,3 partes de 1,4-butenodiol en condiciones prácticamente anhidras y calentando la mezcla a unos 80°C bajo nitrógeno. Aproximadamente 56 partes de 4,4'-difenilmetano diisocianato fundido se añaden rápidamente a la mezcla de dioles y la mezcla se agita vigorosamente por espacio de 10 segundos con un agitador mecánico. Las mezclas se vierte entonces en una bandeja se-

25
30

ca, calentada a unos 80°C, hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 6 mm. La mezcla de reacción se coloca entonces en un horno a 80°C por espacio de unos 20 minutos, se saca del horno y se deja enfriar a la temperatura ambiente a 20°C aproximadamente. El producto enfriado se almacena como una pastilla por espacio de una semana, bajo atmósfera de nitrógeno, para su envejecimiento. El polímero envejecido se granula para formar un producto idóneo para cargarlo en una extruidora. Se puede entonces extruir formando un tubo de alma o revestimiento a una temperatura de aproximadamente 198°C a 199°C.

El efecto de la irradiación con electrones ionizantes sobre el polímero del tubo de alma se ilustra en la tabla siguiente:

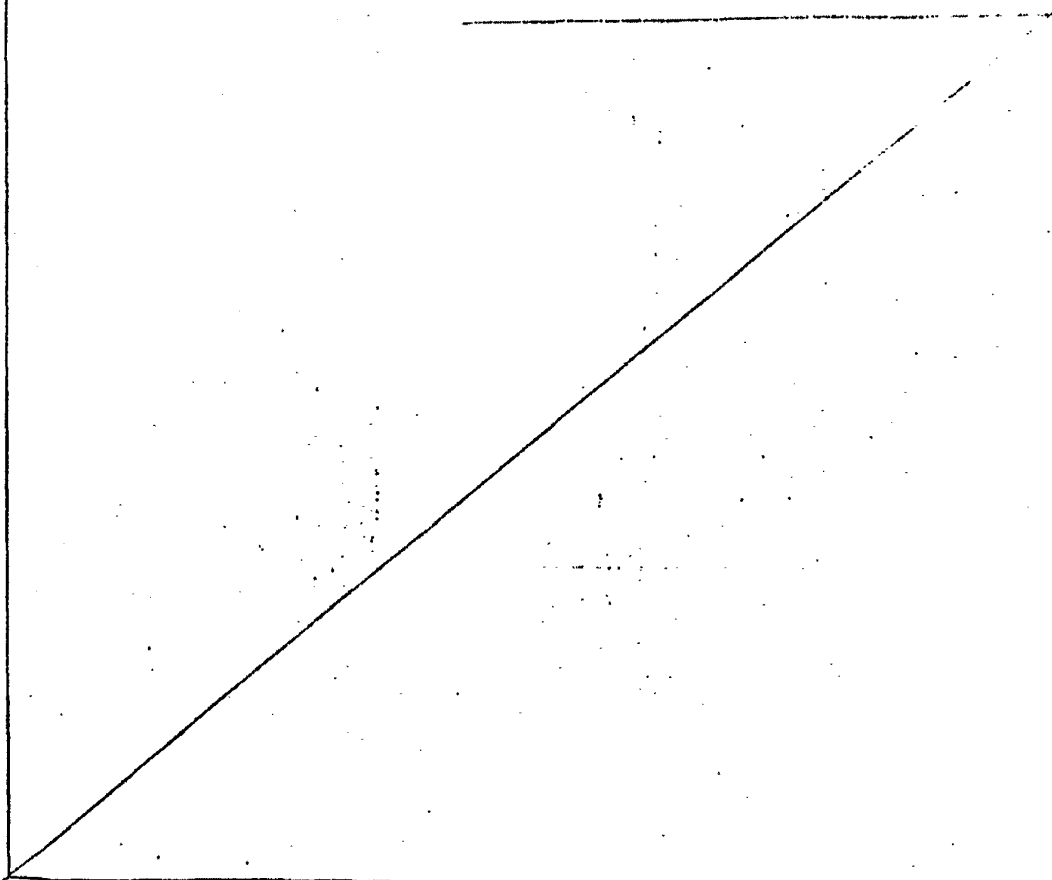


TABLA 1

	0 megarra- dios	5 megarra- dios	10 megarra- dios	15 mega- rradios
Resistencia a la tracción	587,05 kg/cm ²	645,41 kg/cm ²	636,27 kg/cm ²	506,21 kg/cm ²
Módulo al 50 %	57,57 kg/cm ²	55,60 kg/cm ²	69,24 kg/cm ²	71,35 kg/cm ²
Alargamiento	500 %	450 %	400 %	300 %
Comp. Fijación B a 100°C	100.0 %	95,5 %	92,2 %	---
Hinchado en DMF	se disuel- ve	121 %	85 %	80 %
% insoluble en DMF	0 %	74,5 %	85,7 %	87,2 %

Otra composición idónea para utilizarse para extruir un tubo de alma 13 o revestimiento 11 se puede preparar mezclando aproximadamente 100 partes en peso de poliepiclorhidrina, aproximadamente 25 partes de polímero de polietileno clorosulfonado (hypolon 45), aproximadamente 40 partes de Hi-Sil-EP (un material de refuerzo inorgánico que vende PPG Ind.), aproximadamente una parte de antioxidante poli(trimetildihidro-quinolina) ("Agerite"), aproximadamente 5 partes de óxido de magnesio, aproximadamente una parte de Silano A1100 (un agente de copulación empleado para copular Hi-Sil-EP e Hyprolon 45) y aproximadamente 5 partes de m-fenilendimaleimida, en un molino, a una temperatura de los rodillos de aproximadamente 48°C, por espacio de 15 minutos. Las propiedades físicas del polímero irradiado se ilustran en la tabla 2.

TABLA 2

	Inicial	10 megarradios
Resistencia a la tracción	36,06 kg/cm ²	137,09 kg/cm ²
Módulo al 300 %	16,30 kg/cm ²	90,68 kg/cm ²
Alargamiento al punto de rotura	450 %	450 %
Dureza-Shore A	70	80
% hinchazón en Tolueno	desintegración	53,4
% fijación de la tensión a partir del 100% de alargamiento: RT	10.2	8,0 %
68°C.	20.0	12.3 %

Un poliéster preparado a partir de un ácido dicarboxílico y un glicol, por ejemplo ácido adípico o similar, y etilenglicol o similar, o un poliéter glicol, por ejemplo poli-tetrametilenéter)glicol con un peso equivalente promedio de aproximadamente 1000, se puede utilizar para sustituir el poli(ε-caprolactona)glicol en las composiciones anteriores.

Otras composiciones apropiadas para extruir tubo de alma 13 o revestimiento 11 se pueden preparar mezclando, en partes en peso, aproximadamente 100 partes de poliepiclorhidrina o un copolímero con un óxido de propileno o con óxido de etileno (por ejemplo, "Hidrin" que vende B.F. Goodrich Co) con aproximadamente 25 partes de un neopreno altamente cristalino, aproximadamente 45 partes "HI-SIL", aproximadamente 2 partes de óxido de magnesio, aproximadamente 4 partes de óxido de zinc, aproximadamente 1 parte de estearato de zinc, con o sin aproximadamente 1,5 partes de "Silane"-172 que vende Union Carbide Corporation, y aproximadamente 1 parte de "Agerite" antioxidante de poli(trimetildihidro-quinolina) que vende R.T. Vanderbilt Company.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN MANGUERAS HIDRAULICAS DIMENSIONALMENTE ESTABLES Y FLEXIBLES ; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Perfeccionamientos en mangueras hidráulicas dimensionalmente estables y flexibles, caracterizados porque dichas mangueras se forman por un tubo de alma, elastómero, extruido, que se ha reticulado por irradiación con electrones ionizantes; capas de fibras de refuerzo, envueltas o tejidas al bias, enrolladas de forma apretada alrededor del
10 tubo de alma en cada dirección, en un ángulo de 50 a 65° aproximadamente respecto al eje longitudinal del tubo de alma, cuyas fibras cubren por lo menos el 85 % aproximadamente de su superficie y evitan la expansión del tubo de alma mientras la manguera transporta fluido a presiones sobreatmosféricas.
15

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tubo de alma es de una composición de poliuretano irradiado.

20 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las mangueras se dotan de un revestimiento, que ha sido expuesto junto con el tubo de alma, a irradiación con electrones.

25 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se dispone un adhesivo reticulado irradiado por electrones que aglutina la capa fibrosa al tubo del núcleo.

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque el adhesivo es el elastómero del tubo de alma.

30 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, ca-

racterizados porque el adhesivo es un elastómero activado por disolvente del tubo de alma.

5 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tubo de alma es un polietileno clorosulfonado.

8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho tubo de alma es un terpolímero de etileno-propileno-dieno.

10 9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tubo de alma contiene un material de relleno de refuerzo.

15 10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dichas fibras son una resina sintética y se aglutinan al tubo de alma por reticulación entre el elastómero del tubo de alma y la resina de las fibras.

20 11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el elastómero del tubo de alma contiene un material de relleno y tiene una dureza Shore A superior a 45 y un módulo de resistencia a la tracción de más de $21,09 \text{ kg/cm}^2$ aproximadamente.

12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las capas solapadas de fibras de refuerzo se forman por envoltura.

25 13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las capas solapadas de fibras de refuerzo son tejidas.

30 14.- Perfeccionamientos en mangueras hidráulicas dimensionalmente estables y flexibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrada con los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,
SAMUEL MOORE. 3 FEB. 1975

[Handwritten signature]
p. p. Firmado L. Gasia Fernández