

435407

-7 MAR. 1975

P.- 59.901

43-51-0944A

SP Div.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de MONSANTO COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl. B 29D // F 16L

establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri 63166, Estados Unidos de América.

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA MANGUERA
EXTRUIDA".

(Clase Internacional F16L)

3.3.75

14 JUL. 1976

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se sabe que en una estructura mixta de matriz reforzada con fibra que tiene la fibra orientada substancialmente en una sola dirección, la resistencia y el módulo de la estructura mixta es mayor en la dirección de orientación. Se sabe también que la extrusión de una estructura mixta que comprende una matriz y fibra tiende a orientar la fibra en la dirección de flujo, es decir, las fibras se orientan paralelas al eje de la extrusión. Sin embargo, es a menudo deseable producir productos extruidos que tengan las fibras orientadas en otras direcciones diferentes a aquella paralela al eje de la extrusión.

Por ejemplo, debido a que las fuerzas de reventamiento en una manguera bajo presión son mayores alrededor de la circunferencia que a lo largo del eje, es necesario que una manguera posea propiedades físicas adecuadas en la dirección circunferencial para cuyo propósito es deseable una orientación substancial de la fibra en la dirección circunferencial.

La manguera y los artículos huecos o parcialmente huecos, similares, se forman comunmente forzando una corriente de material plástico sobre un mandril de un dado a manera de dividir y desviar la

corriente a un canal formado entre el mandril y un miembro de dado externo. Para obtener orientación fuera del eje, la patente de los Estados Unidos 3,279,501, de Donald, propone reforzar la fibra y la matriz plástica a través de un canal que tenga dados paralelos formados entre cilindros concéntricos mientras se hacen girar los cilindros. La rotación proveyó patrones helicoidales opuestos de orientación de fibra con respecto a las superficies interna y externa del tubo. Cessna, patente de los Estados Unidos 3,651,187, logró mejoras mediante el empleo de un dado cónico, rotatorio. Estableció ya que la velocidad circunferencial cambia a medida que la distancia de las superficies de rotación se incrementa en el sistema sugerido por Donald, las fibras fueron impulsadas dentro de superficies cilíndricas de velocidad circunferencial constante pero que, excepto en las superficies de formación, había poca orientación fuera del eje. Mediante el empleo de un dado cónico rotatorio, la velocidad circunferencial se pudo variar longitudinalmente así como radialmente. Después de transformarse en superficies cilíndricas de velocidad circunferencial constante, como antes, la fibra en una superficie de agua, si no era perpendicular al eje longitudinal del canal, se sometía a velocidades circunferenciales variables a lo largo de su longitud, de manera que el líquido de movimiento

más rápido tendía a arrastrar la fibra a su plano, para orientar así la fibra en un sólo plano longitudinal y anular. Una mejora adicional sugerida fué ahusar los lados de un canal divergente de manera que las áreas de salida y de entrada fueron substancialmente constantes. Extendiendo la longitud de la abertura en el frente del extrusionador e incrementando simultáneamente el área de sección transversal de la abertura, de conformidad con la patente de los Estados Unidos 2,332,829 de Parsons y otros hay tendencia a voltear las partículas más o menos perpendiculares al eje de extrusión en una dirección radial.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora que, al dividir una mezcla de fibra y material de matriz y forzarla a través de un canal de dado que diverge del eje del dado, resultan propiedades circunferenciales mejoradas simplemente de incrementar substancialmente la relación del área de salida al área de entrada. La extrusión tendrá usualmente un perfil anular pero puede asumir otras formas, por ejemplo, forma de herradura. En general, el área en la salida debe ser dos o más veces mayor que el área en la entrada. En el caso de un canal de anchura

5 constante que tiene la forma de un anillo, el incremento en el área requiere inherentemente que se incremente el radio medio aproximadamente en la misma proporción debido a que en un dado que tenga una anchura constante de canal, $\frac{A_o}{A_i}$ es aproximadamente igual a R_o/R_i , en donde A_o y A_i son el área de salida y el área de entrada del canal, respectivamente, y R_o y R_i son los radios medios (distancia del eje al centro del canal) de la salida y la entrada del canal, respectivamente. La proporción de fibra orientada en la dirección circunferencial o anulares entonces una función del valor de, ya sea A_o/A_i o R_o/R_i . La entrada se considera como el punto inmediatamente corriente arriba de donde el canal empieza a divergir. La extrusión a través de un canal divergente de una anchura de canal esencialmente constante, formada por miembros de dado estacionarios de manera que el área de salida sea por lo menos dos o más veces el área de entrada del canal de dado, efectúa una mejora substancial en las propiedades físicas en la dirección anular.

20 Un "canal divergente", según se utiliza en la presente, contempla el hecho de que las superficies tanto interna como externa del canal divergen del paralelismo respecto al eje de simetría del dado de tal manera que incrementan el radio en la salida. Sin embargo, las
25 dos superficies no necesariamente necesitan divergir en

el mismo grado, sin afectar significativamente las propiedades de la extrusión, la anchura de un canal divergente formado por superficies de los miembros de dado interno y externo, puede variar algo de la entrada a la salida del dado, en cuyo caso la relación entre la expansión de radio promedio y la expansión de área, por supuesto, variará. Cuando se utiliza un canal divergente ahusado, puede requerirse una expansión radial diferente para obtener la misma mejora de propiedades físicas en la dirección anular, que aquella obtenida de un canal divergente de anchura uniforme. La orientación en la dirección anular puede lograrse con una expansión de área algo menor que 2 si la expansión radial es suficientemente grande. Inversamente, una expansión radial inferior requiere una expansión de área correspondientemente mayor. En particular, si

$$\sqrt{\frac{A_o}{A_i} + \frac{R_o}{R_i} \left(\frac{A_o}{A_i} - 1 \right)}$$

es igual o mayor que 2, resulta una mejora substancial en las propiedades circunferenciales. Deseablemente, la relación de radio es por lo menos la mitad de la relación de área. A medida que el cambio de espesor de canal se incrementa, puede alcanzarse un punto, especialmente

en canales de espesor creciente, en el cual el flujo es inestable y el canal no se llena uniformemente. El ahumamiento debe ser confinado entre los límites que provean flujo estable de la fibra-matriz particular que va a extruirse.

5

Por supuesto, se comprende que la orientación variará algo dependiendo de los factores diferentes de la geometría del dado. Por ejemplo, los factores tales como el tamaño de la fibra, la carga de la fibra, la viscosidad de la matriz y las condiciones de extrusión, tales como temperatura y rapidez de alimentación, afectarán la orientación de la fibra. Una extrusión que sale del dado, que retiene su configuración, indica que todas estas variables están dentro de límites satisfactorios. Sin embargo, sobre una escala amplia de tamaño de fibra, carga de fibra, propiedades de matriz y condiciones de extrusión, la geometría del canal (es decir, el incremento de área) es el factor dominante. Se comprende también que la orientación de la fibra en la garganta del dado debe influir en la orientación lograda a medida que la estructura mixta pasa a través del dado. Usualmente, la orientación es axial en la garganta. Sin embargo, el procedimiento de la invención es aplicable a otras orientaciones en la garganta y a fibra aleatoriamente dispuesta.

10

15

20

25

Una amplia escala de anchuras de canal es

aplicable para la práctica de la invención. Son anchuras de canal representativas, pero no limitativas, aproximadamente 0,79 mm. a aproximadamente 13.7 mm. También, es aplicable una amplia escala de diámetros de la extrusión. Son representativos, pero no limitativos, diámetros de aproximadamente 6.35 mm. a aproximadamente 60.96 cm. y mayores, preferiblemente de alrededor de 12.7 mm. a aproximadamente 20.32 cm. El tipo de extrusionador no parece ser significativo, aunque es a menudo ventajoso un extrusionador ventilado.

La longitud del canal a lo largo del eje de simetría derivado de la entrada en donde empieza la expansión del área al punto en el cual cesa la expansión del área, es variable. Por ejemplo, la longitud puede ser de varios diámetros de la salida o puede ser esencialmente de cero como en el caso en el cual el canal de dado gira radialmente respecto al eje del dado (perpendicular a la dirección de extrusión) y después se voltea para quedar paralelo al eje, después de que se obtiene la expansión de área deseada. Sin embargo, se apreciará que un canal largo incrementa la caída de presión a través del dado. Las paredes del canal tienden así a orientar la fibra paralela a su superficie, en la dirección de extrusión. Generalmente, el ángulo formado por el canal de dado y el eje del dado está comprendido entre 15 y 90°, prefirién-

dose ángulos de aproximadamente 45º a aproximadamente 90º.

Puede emplearse cualquier fibra discontinua. Las fibras que refuerzan matrices incluyen generalmente fibras que tienen una relación promedio de aspecto de 10-3000 y más comunmente son fibras que tienen una relación promedio de aspecto de 20-1000. Una relación de aspecto preferida es de 20-350, siendo particularmente deseable una relación de aspecto de 50-200. Son adecuados varios tipos de fibras discontinuas, orgánicas e inorgánicas, ya sea en la forma de monofilamento o trenzada (incluyendo fases de fibras unidas juntas para hacer un sólo elemento que sirve como una fibra individual en el sentido de orientación y refuerzo). Son ejemplos ilustrativos de fibras discontinuas satisfactorias nylon, rayon, poliéster, algodón, celulosa de madera, vidrio, carbón, acero, titanato de potasio, boro, alúmina y asbesto.

La carga de fibra está limitada únicamente por la susceptibilidad al tratamiento de la mezcla de fibra y matriz. La concentración de fibra tratable o trabajable depende de la relación de aspecto de la fibra, del claromínimo a través del dado y las propiedades visco-elásticas de la matriz. La cantidad de fibra dispersada en la matriz está generalmente entre 5-200 partes en peso

por 100 partes en peso de matriz, prefiriéndose cantidades de 10-75 partes en peso por 100 partes en peso de matriz. Se prefieren aún en mayor grado de 10-40 partes en peso y 15-40 parece ser aproximadamente lo óptimo. La carga de fibra anteriormente mencionada se calcula considerando todos los otros ingredientes de la composición (polímero, pigmentos, antioxidantes, agentes de unión, etc.) además de la fibra, como la matriz y no deben confundirse con la carga de fibra expresada en partes en peso por 100 partes en peso de polímero que se hace a menudo para conveniencia en la formulación. Las proporciones de la fibra caerán usualmente dentro de la escala de 20-150 partes expresadas como partes en peso por 100 de polímero. Algunas formulaciones de hule sintético contienen normalmente proporciones mucho mayores de otros ingredientes que las formulaciones de hule natural.

Debe notarse también que la formación de una manguera de matriz reforzada con fibra imparte ventajas de manufactura significativas debido a que el refuerzo sirve para soportar la configuración de la extrusión y evitar de tal manera la necesidad de aplicar presión de aire u otros medios para mantener la forma.

El método de la invención es aplicable a cualquier material de matriz en el cual puedan dispersar-

se las fibras. Una clase de materiales de matriz adecuados es la de plásticos, particularmente polímeros termoplásticos tales como acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, polímeros de poliéster, por ejemplo tereftalato de polietileno, poliamidas, por ejemplo nylon, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y copolímeros de ABS. Los plásticos termofraguables son también adecuados, por ejemplo resinas fenólicas tales como resinas de fenol aldehído. Los materiales de matriz inorgánicos son también adecuados, por ejemplo cemento o arcilla. Una clase preferida de materiales de matriz es aquella que consiste de elastómeros, particularmente elastómeros diénicos vulcanizables con azufre. Son satisfactorios ya sea el hule natural o hule sintético, o mezclas de los mismos. Incluyen ejemplos ilustrativos de hules sintéticos, adecuados, 4-cispolibutadieno, hule butilo, neopreno, terpolímeros de etileno y propileno, polímeros de 1,3-butadieno, polímeros de isopreno, y copolímeros de 1,3-butadieno con otros monómeros, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, isobutileno, y metacrilato de metilo.

Los materiales de matriz, además de la fibra pueden contener otros ingredientes encontrados comúnmente en los mismos, y especialmente aquellos ingredientes necesarios para lograr las propiedades deseadas de la com-

posición de estructura mixta. Tales materiales pueden incluir, por ejemplo, plastificadores, aceites extendedores, antidegradantes, pigmentos reforzadores y no reforzadores tales como óxido de zinc, óxido de bario, óxido de estroncio, óxido de fierro, sílice, negro de humo y pigmentos orgánicos, agentes aglutinantes, agentes de vulcanización tales como azufre, y aceleradores de la vulcanización. Las composiciones elastoméricas preferidas son una composición de fibra de celulosa de madera-elastómero descrita en la patente de los Estados Unidos 3,697,364 y composiciones de fibra mixta, discontinua-elastómero, descritas en la patente de los Estados Unidos 3,709,845, ambas descripciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia.

15

DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una vista lateral de una sección de un dado cortado a lo largo de un plano a través de su eje, el cual dado tiene una entrada anular y un canal que diverge de la dirección de extrusión.

20

La figura 2 es una vista lateral de una sección de un dado cortado a lo largo de un plano a través de su eje, el cual dado tiene una entrada cilíndrica y un canal que diverge de la dirección de extrusión.

25

La figura 3 es una representación gráfica de una manguera reforzada que tiene fibras orientadas en la misma y de las secciones (b) o (e) de dicha manguera cortada paralela al eje de la manguera y de las secciones (c) o (f) de dicha manguera cortadas circunferencialmente con respecto al eje de la manguera.

La figura 4 es una representación gráfica de un miembro interno de un dado que forma un canal de configuración de herradura.

La figura 5 es una vista lateral de una sección de un dado cortado a lo largo de un plano a través de su eje, el cual dado tiene una entrada cilíndrica y un canal que divergen radialmente de la dirección de extrusión.

La figura 6 es una representación gráfica de la relación del módulo de Young de una manguera en las direcciones anular o circunferencial y longitudinal, como una función de la relación de las áreas de salida y de entrada de un dado.

DESCRIPCION DETALLADA

Haciendo referencia a la figura 1, se ilustra un dado típico de la invención que comprende un miembro de dado externo 2, un miembro de dado interno 3, los

cuales miembros están colocados para formar un canal 5 que diverge de la dirección de extrusión. Se alimenta una matriz que contiene una fibra discontinua, a través de la entrada 6 y se descarga de la salida 4 una extrusión que contiene fibras orientadas. Ya que la dirección de extrusión es de izquierda a derecha, la alimentación de la extrusión se restringe a medida que se aproxima a la entrada 6.

La figura 2 muestra un dado que comprende un miembro de dado externo 10 y el miembro de dado interno 11, el cual miembro está soportado por medios de sujeción 16 que atraviesan en el canal 14 justamente corriente arriba de la entrada 15. Por supuesto, se comprende que los medios de soporte 16 cubren sólo un área pequeña del canal 14 y son preferiblemente aerodinámicos para reducir cualquier interrupción del flujo de matriz a través del canal. En esta modalidad, la alimentación de la extrusión no se restringe a medida que se aproxima a la entrada 15, sino que se divide a medida que es forzada sobre el vértice del miembro de dado interno 11. Se descarga de la salida 12 una extrusión que contiene fibras orientadas.

Haciendo referencia a la figura 3, se ilustra una manguera 20 que contiene secciones transversales b y c formadas mediante extrusión de una matriz que con-

tiene fibra discontinua a través de un dado típico de la invención. La sección b o e es una sección cortada a lo largo del eje de la manguera y la sección c o f es una sección cortada transversalmente al eje de la manguera. Las secciones b y c ilustran gráficamente secciones de una manguera que tiene fibras predominantemente orientadas en la dirección anular (circunferencialmente). Las secciones e y f ilustran gráficamente secciones de una manguera que tiene fibras orientadas predominantemente en la dirección axial (extrusión). La anisotropía de las secciones b y c o e y f es una medida de la orientación de la fibra de una manguera.

La figura 4 ilustra otra modalidad de la invención que comprende controlar la orientación de fibra mediante extrusión de una matriz que contiene una fibra discontinua, a través de un canal de forma de herradura, y muestra el perfil de un miembro de dado interno. El perfil 21 define la pared interna del canal de entrada y el perfil 22 define la pared interna del canal de salida. La forma de los perfiles 21 y 22 es determinada por las distancias variables de la superficie al punto medio de la base. Las longitudes 26 y 27 ilustran la distancia mínima a la pared interna en la entrada y la salida del canal, respectivamente, y las longitudes 28 y 29 ilustran la distancia máxima a la pared interna en la entrada y la

salida del canal, respectivamente. En el caso de un canal de anchura constante, la pared externa del canal comprende un miembro de dado externo que tiene perfiles similares a 21 y 22. Aunque los perfiles 21 y 22 según se ilustra en la figura 4 se detienen en el plano de los radios 26 y 27, se comprende que los perfiles pueden extenderse más allá del plano si se desea, con el fin de hacer un dado que dará extrusiones de una configuración diferente.

La figura 5 ilustra otra modalidad de la invención, que comprende controlar la orientación de la fibra forzando una matriz que contiene fibra discontinua a través de un canal que diverge radialmente (perpendicular al eje de dado) de la dirección de extrusión. La figura 5 muestra un dado que comprende un miembro de dado externo 30 y un miembro de dado interno 31, los cuales miembros se colocan para formar el canal 33 que diverge radialmente de la dirección de extrusión. Se alimenta una matriz que contiene fibra discontinua a través de la entrada 34, y se descarga de la salida 32 una extrusión que contiene fibras orientadas. Suponiendo una anchura de canal constante, la cantidad de orientación anular o circunferencial es comprobada variando la longitud del canal 33. Aunque esta modalidad ilustra una entrada cilíndrica a través de la cual se alimenta la matriz haciendo que el mate-

rial se divida a medida que es forzado sobre el miembro interno 31, se comprende que una porción del miembro interno 31 puede extenderse a través de la entrada 34 para soportar el mandril. Si la extensión es cilíndrica y concéntrica con las paredes de la entrada, no ocurre restricción de la alimentación de extrusión al dado. Por otra parte, la alimentación puede pasar a través de una zona de restricción según se muestra en la figura 1. Alternativamente, el mandril 31 puede ser soportado según se muestra en la figura 2. En otra modalidad más, la extrusión en la salida 32 puede ser dividida por cuchillas que sirven también como soporte para el mandril. Se prefiere sin embargo, que no se encuentre colocado ningún soporte u otra extrusión en el canal propio debido a que algunos de los materiales elastoméricos se retejen con dificultad.

La figura 6 demuestra la relación entre el incremento de área de la entrada a la salida del dado y la anisotropía del módulo de Young de una manguera reforzada con 75 partes de fibra por 100 partes de elastómero producido mediante el procedimiento de la invención, utilizando un dado que tiene anchura substancialmente constante. La gráfica muestra que la relación del módulo de Young en la dirección anular y circunferencial E_C y el módulo de Young en la dirección axial E_A es una función

predominantemente de la relación del área de salida del canal A_0 y el área de entrada del canal A_1 . Los datos indican que la diferencia en los valores del módulo en las dos direcciones se incrementa directamente con el incremento en la relación de área.

El área de salida es el área de sección transversal de la extrusión, despreciando los efectos de hinchamiento. El área de salida de un canal anular es el área del círculo formado por la superficie de la pared del miembro de dado externo en la salida, menos el área del círculo formado por la superficie de la pared del miembro de dado interno en la salida. El área de entrada del canal es el área a través de la cual pasa la extrusión inmediatamente corriente arriba de donde el canal empieza a divergir. En la figura 2 el área de entrada se forma mediante la superficie de la pared del miembro de dado externo y tiene su centro en el vértice del cono que comprende el miembro de dado interno. En la figura 1, el área de entrada es el anillo de entrada formado entre la pared del miembro de dado externo y la pared del miembro de dado interno en el punto de restricción mínima. Ya que la cantidad de orientación de fibra en la dirección anular o circunferencial está directamente relacionada a la expansión de área de la entrada a la salida del canal, se hace sencillo construir un dado con la expansión de área

deseada para extruir una manguera que tenga cualquier proporción deseada de fibras orientadas en la dirección anular o circunferencial.

5 En una modalidad de la invención, el control de orientación de fibra en una manguera formada por extrusión de una matriz que contiene fibra discontinua, se logra por medio de un dado que tiene un canal anular de anchura substancialmente constante, el cual ca
10 nal diverge de la dirección de extrusión a modo de proveer un área de anillo de salida de dos o más veces el área de entrada del canal. Cuando la expansión de área a través del dado es aproximadamente de dos, la rigidez en la dirección es circunferencial y longitudinales de apro
15 ximadamente igual. Cuando la expansión de área a través del dado es de tres o más, la rigidez en la dirección circunferencial es de aproximadamente dos o más veces la rigidez en la dirección longitudinal. De tal manera, el
20 paso de una matriz que contiene fibra discontinua a través de dicho canal anular de anchura aproximadamente cons tante que tiene un área de salida de aproximadamente el
25 doble del área de entrada, da una extrusión en la cual se orientan cantidades iguales de fibra en las direcciones tanto circunferencial como longitudinal (extrusión). El paso de una matriz que contiene fibra discontinua de la misma carga de fibra a través de un canal similar de an-

chura aproximadamente constante, pero que tiene un área de salida de aproximadamente tres o más veces el área de entrada, da una extrusión en la cual la cantidad de fibra orientada en la dirección circunferencial es mayor que la cantidad de fibra en la dirección longitudinal. El paso de una matriz a través de un canal similar de anchura de canal aproximadamente constante, pero que tiene una expansión de área aún mayor, da una extrusión que tiene cantidades aún mayores de fibra orientada en la dirección circunferencial. En todas estas modalidades, el flujo es estable.

Se observa que la orientación de la fibra es substancialmente uniforme alrededor de la circunferencia de una manguera formada forzando una matriz que contiene fibra discontinua a través del canal formado por un dado cónico que provee una expansión de área suficiente para orientación significativa en la dirección circunferencial. Similarmente, un canal ovalado, simétrico, de anchura constante, provee orientación uniforme de fibra alrededor de su periferia. Si la forma cambia de la entrada a la salida o si la entrada y la salida no son concéntricas, la orientación de la fibra diferirá alrededor de la circunferencia de la manguera.

Las extrusiones que comprenden matriz elastomérica vulcanizable se curan por procedimientos

convencionales mientras que las extrusiones que comprenden una matriz termoplástica no requieren curación y desarrollan propiedades físicas superiores meramente por enfriamiento. En una modalidad de la invención, la extrusión se cura continuamente operando el extrusionador en tándem con una unidad de curación de microondas, la cual unidad comprende generalmente un horno de microondas y un horno de aire caliente o un medio de curación líquido. La curación continua es particularmente útil para hacer manguera de una longitud indefinida.

En otra modalidad de la invención, la orientación de la fibra en una extrusión que tiene un perfil de forma de herradura se controla variando la cantidad que se expande el canal en cualquier sección particular del perfil de extrusión, Por ejemplo, considerando la extrusión de forma de herradura como teniendo una sección transversal de una llanta neumática, si se desea una orientación uniforme de la fibra alrededor del contorno de la herradura, entonces la expansión de área se mantiene constante a lo largo del contorno. Si se desean diferentes grados de orientación de fibra alrededor del contorno, por ejemplo, mayor orientación circunferencial en las paredes laterales que en la corona, entonces se provee una expansión de área mayor en las porciones del canal que forman las paredes.

Obviamente, puede aplanarse una extrusión de forma de herradura para formar una lámina de material reforzado con fibra, que tiene las fibras orientadas en la dirección deseada, o, en el caso de una manguera, la manguera puede dividirse y tenderse aplanada para formar una lámina. Mediante el procedimiento de esta invención, se obtienen láminas reforzadas con fibra que tienen una mayor proporción de fibras orientadas transversalmente a la longitud de la lámina que aquellas obtenidas mediante procedimiento de extrusión previos, o se obtienen láminas con varias cantidades de fibras orientadas en la dirección transversal en diferentes sitios a través de la anchura de la lámina, el cual tipo de orientación no ha sido obtenido hasta ahora por técnicas de extrusión. Las secciones de láminas reforzadas con fibra orientada, obtenidas mediante el procedimiento de esta invención, son útiles como miembros de capa de banda reforzadores, tales como en la manufactura de llantas neumáticas o bandas de transmisión de potencia, por ejemplo como una capa debajo de la capa de cuerdas continua de una banda de V.

Las propiedades físicas de una extrusión se determinan mediante métodos normales de medición de propiedades de esfuerzo-deformación con un probador de tensión siguiendo los procedimientos D-638 de la ASTM. La resistencia a la tensión, el módulo y el alargamiento de

muestras de prueba se calculan de los datos de esfuerzo-deformación. La orientación de la fibra de una muestra de una extrusión se determina tratando en el dado muestras de prueba en las direcciones tanto longitudinal (extrusión) como circunferencial (anular) inhibiendo las propiedades físicas por el método anteriormente descrito. La relación de las propiedades físicas de la muestra en la dirección circunferencial a las propiedades físicas de la muestra en la dirección longitudinal, indica una orientación relativa de fibra. Por ejemplo, una relación de uno en el módulo de Young de la muestra, se toma para indicar que se orientan cantidades iguales de fibra en ambas direcciones. Cuando se orientan más fibras en la dirección circunferencial, la relación del módulo de Young de la muestra es mayor que uno y proporcionalmente mayor, dependiendo del número de fibras orientadas en la dirección particular. Por simplicidad, la orientación de fibra se discute en términos de la dirección de la fibra con respecto a las direcciones axial y circunferencial de la manguera, sin embargo, se comprende que algunas fibras están orientadas a varios ángulos con respecto al eje y que la orientación de la fibra basada en las mediciones de módulo incluye la contribución de aquellas fibras dispuestas a un ángulo con respecto a la dirección de medición.

10

15

20

25

Un método conveniente para determinar la

relación del módulo de una manguera comprende medir el porcentaje de alargamiento y la expansión del diámetro de una manguera bajo presión. La relación de módulo (Módulo circunferencial/Módulo longitudinal), es igual al doble del alargamiento dividido por la expansión. Una ventaja del método de alargamiento es que incrementando la presión hasta la falla, puede determinarse la capacidad máxima de la manguera.

DESCRIPCION DE MODALIDADES PREFERIDAS

Para ilustrar la invención, se extruye una composición de estructura mixta que comprende fibra de celulosa y hule vulcanizable, por medio de un extrusionador Royle a través de dados que tienen anchura de canal constante pero que tienen diferentes expansiones de área para formar una manguera de 3.81 cm. de diámetro externo que tiene aproximadamente 0.18 cm. de espesor de pared. La extrusión se corta para proveer mangueras de cualquier longitud deseada. Las mangueras no curadas se vulcanizan ya sea en un autoclave o en un molde. Cuando se hace manguera conformada, tal como una manguera para radiadores, se prefiere la vulcanización en un molde. La conformación de la manguera por curación en un molde no afecta significativamente la orientación de la

fibra.

El material de alimentación de estructura mixta se prepara incorporando 75 partes de fibra de celulosa de madera tratada para reducir la interacción de fibra a fibra por 100 partes de elastómero en la siguiente composición de hule que incluye ingredientes aglutinantes.

		<u>Partes en peso</u>
	Hule de estireno-butadieno	50
	Hule natural	50
10	Negro de humo FEF	50
	Sílice	5
	Oxido de zinc	3
	Acido esteárico	2
	Antidegradante de fenilendiamina	2
15	Polímero de alquilen resorcinol	5
	Hexametoximetilmelamina	2
	Aceite de tratamiento	20
	Azufre	2
	Acelerador de sulfonamida	1
20	TOTAL	<hr/> 192

La estructura mixta se extruye a través de dados designados de conformidad con la figura 1. Los dados tienen anchura de canal constante de 1.78 mm., longitud de plataforma de 11.43 mm, y las siguientes dimensiones indicadas (todas las dimensiones en milímetros). El canal diverge

del eje en un ángulo de aproximadamente 60°. La relación de área es la relación del área del orificio de salida dividida por el área del orificio de entrada.

Dado Nº	Miembro de dado interno		Miembro de dado externo		$\frac{A_o}{A_i}$
	Diámetro, mm.		Diámetro, mm.		
	Entrada	Salida	Entrada	Salida	
B-19	34,54	34,54	38.1	38.1	1
B-18	16.26	34.54	19.94	38.1	2
B-9	7.32	34,54	10.87	38.1	4
B-39	4.27	34,54	7.82	38.1	6

Las condiciones de operación del extrusor son: Temperatura de barril de aproximadamente 36-52°C, velocidad del gusano de aproximadamente 45 rpm, temperatura de cabezal de aproximadamente 65-72°C, y rapidez de alimentación de aproximadamente 400-500 g. por minuto (aproximadamente 1.52-3.05 metros/minutos). La extrusión sale del dado a una temperatura de aproximadamente 60-72°C y tiene una resistencia suficiente para retener su forma. Las secciones de las mangueras no curadas se vulcanizan calentando a aproximadamente 160°C durante 42-60 minutos en un autoclave. Las propiedades físicas de las mangueras curadas se determinan según se describió previamente. Los valores promedios de la resistencia a la tensión final, RTP, el módulo de Young (U%) y el alargamiento final (E) obtenido sobre un número de muestras extruidas con cada dado,

se indican en seguida.

Dado No.	Circunferencial (anular)			Axial			Relación de anisotropía	
	RTF	E	$\xi u\%$	RTF	E	$\xi u\%$	$\frac{E_C}{E_A}$	$\frac{A_i}{A_o}$
	Unidades en Kg/cm ²			Unidades en Kg/cm ²				A_i
5	B-19	57.70	277 35	85.1	837.4	20	0.3	1
	B-18	77.3	395.8 35	59.1	419.7	31	0.9	2
	B-9	79.4	510.4 28	38.0	179.3	65	2.8	4
	B-39	130.8	1164 19	50.6	246.8	55	4.7	6

Los datos demuestran que la cantidad de orientación de fibra en la dirección circunferencial o angular se incrementa directamente con la relación del área.

Se preparan varias mangueras utilizando el dado B-9 que tiene la expansión de área de 4:1 y una composición de hule similar, como antes. La cantidad de fibra de celulosa de madera en la estructura mixta se varía. Las condiciones de operación del extrusionador son: Velocidad de gusano de aproximadamente 30 rpm, temperatura de barril de aproximadamente 63°C, temperatura de extrusión que sale del dado 75-85°C, y rapidez de alimentación de la estructura mixta de aproximadamente 300 g. por minuto excepto por la muestra de baja carga de fibra que cuya rapidez de alimentación es de aproximadamente 540g. por minuto. La cantidad de fibra de celulosa de madera se da en partes por 100 partes de elastómero. Las mangueras se vulcanizan en un autoclave como antes. Las propiedades físi-

cas se indican en seguida.

	Carga de fibra	Circunferencial (anular)			Axial			Relación de anisotropía
		RTF	E	$\xi_u\%$	RTF	E	$\xi_u\%$	E_C/E_A
		Unidades en Kg/cm ²			Unidades en Kg/cm ²			
5	25	86.5	139.9	130	60.5	106.9	127	1.3
	75	116.7	590.6	47	56.2	223.6	57	2.6
	125	111.8	961.1	18	47.1	334.0	36	2.9

Los datos demuestran que la orientación de la fibra en la dirección circunferencial es influenciada por la carga de la fibra, la orientación circunferencial incrementándose con una carga superior. Aun a la menor carga, la mayor parte de las fibras está orientada en la dirección circunferencial. Si se desea mayor orientación circunferencial con la menor carga, se requiere un dado que tenga una expansión de área mayor.

Se preparan varias mangueras utilizando el dado B-9 y la composición de hule anterior conteniendo 75 partes de fibra de celulosa de madera por 100 partes de elastómero, mientras se varían las temperaturas de extrusionador y las rapidezces de alimentación para ilustrar sus efectos sobre la orientación de la fibra. Las mangueras no curadas se vulcanizan como antes.



3.3.75

Muestras	Velocidad de gusano, rpm.	Temperatura de salida del gusano, °C.	Temperatura de extrusión, °C.	Rapidez de alimentación, g/minuto.	Relación anisotrópica, E_C/E_A	
	1	30	65	75	301	2.6
	2	45	67.22	78.89	400	2.6
5	3	60	67.22	87.22	468	2.7
	4	30	125	82.78	155	2.9
	5	45	122.78	87.78	219	3.0
	6	60	122.78	93.89	289	3.2

10 Los datos demuestran que la velocidad del gusano, la rapidez de alimentación y la temperatura pueden variarse sobre límites amplios sin afectar la orientación de la fibra en forma significativa.

15 Para ilustrar la invención con una estructura mixta que comprende una matriz termoplástica, se prepara una estructura mixta mezclando los siguientes componentes en un mezclador de Banbury, a una temperatura lo suficientemente alta para fundir el material termoplástico.

20

25

3.3.75

	<u>Partes en peso</u>
Homopolímero de cloruro de polivinilo	100.0
Plastificador (Santicizer 711)	48.8
5 Aceite de soya epoxidado	3.5
Estabilizador de Ba/Cd	1.4
Carbonato de calio	20.8
Pulpa de madera dura laminada en seco	<u>62.0</u>
10 TOTAL	236.5

La estructura mixta se extruye por medio de un extrusionador Royle a través del dado No. B-20, un dado de anchura de canal constante con $A_o/A_i = 4$ y que tienen las mismas dimensiones que el dado No. B-9 excepto por una longitud de plataforma mayor, de 20.96 mm. Las condiciones de operación del extrusionador son: Temperatura de barril de aproximadamente 193°C, temperatura de cabezal de aproximadamente 215°C y temperatura de extrusión de aproximadamente 160°C. La extrusión que sale del dado tiene una superficie lisa y suficiente resistencia para mantener su perfil. Después de enfriamiento, se obtiene un tubo rígido, reforzado con fibra. Se cortan secciones del tubo, se abren forzadamente y se transforman a una lámina aplicando calor y presión pero sin deformar las dimensiones de la sección. Se troquelan muestras de prueba

de las láminas en direcciones tanto longitudinal como circunferencial. Las propiedades físicas de dichas muestras de prueba son:

5	Circunferencial (anular)			Axial			Relación de anisotropía $\frac{E_C}{E_A}$
	RTF	E	$\xi u\%$	RTF	E	$\xi u\%$	
	Kg/cm ²			Kg/cm ²			
	127.3	1617.1	15	73.8	654.6	25	2.5

10 Se preparan varias mangueras mediante extrusión de una estructura mixta que comprende la composición de hule anterior que contiene 75 partes de fibra de celulosa de madera por 100 partes de elastómero, a través de dados del diseño de la figura 1, que tienen canales divergentes pero con paredes convergentes, es decir, la anchura de canal disminuye en la sección de canal divergente a medida que se aproxima a la salida. De tal manera, el ángulo de la pared interna es de 60° como antes, pero el ángulo de la pared externa es de 54.5°. Los dados tienen una anchura de orificio de salida de 1.78 mm, una longitud de plataforma de 11.43 mm y las siguientes dimensiones de entrada y de salida. La anchura entre los miembros de dado permanece constante a través de toda la longitud de la plataforma.

15

20

25

3.3.75

Dado No.	Miembro de dado interno, mm		Miembro de dado externo, mm		A_o/A_i
	Diámetro		Diámetro		
	Entrada	Salida	Entrada	Salida	
B-29	14.61	34.54	20.96	38.1	1.1
B-30	5.89	34.54	12.34	38.1	2.2

5

La velocidad del gusano es de 30 rpm y las mangueras se curan como antes. Las propiedades físicas se muestran en el cuadro.

Dado No.	Circunferencial (anular)			Axial		Relación de anisotropía
	A_o/A_i	RTF	E	RTF	E	E_C/E_A
		Kg/cm ²		Kg/cm ²		
B-29	1.1	28.1	84.4	45.0	250.3	0.3
B-30	2.2	111.1	554.0	72.4	348.0	1.6

10

15

Los datos demuestran que la expansión de área de 2.2 es suficiente para orientar la mayor porción de la fibra en la dirección circunferencial o anular.

20

Se prepara una manguera de 76.2 mm. de diámetro externo, que tiene aproximadamente 1.78 mm. de espesor de pared y cantidades aproximadamente iguales de fibra orientada en las direcciones axial y circunferencial, mediante extrusión de una composición mixta que contiene 75 partes de fibra de celulosa de madera, utilizando un extrusionador Monsanto de 88.9 mm. a través de un dado de las dimensiones indicadas.

25

3.3.75

Dado No.	Diámetro del miembro de dado interno, mm.		Diámetro del miembro de dado externo, mm.		A_o/A_i
	Entrada	Salida	Entrada	Salida	
B-23	35.4	72.6	39.0	76.2	2

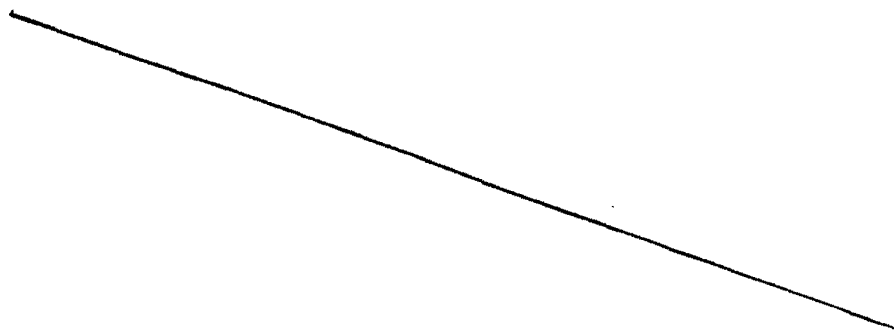
5 La manguera no curada se cura con vapor a 160°C durante 20 minutos, para dar las siguientes propiedades:

Circunferencial (anular)			Axial			Relación de anisotropía	
RTF	E	$\xi u\%$	RTF	E	$\xi u\%$	E_C/E_A	
Kg/cm ²			Kg/cm ²				
10	70.3	333.2	36	44.3	273.5	40	1.2

15 Se prepara un número de mangueras de un diámetro interno de 19.05 mm. teniendo aproximadamente 2.54 mm. de espesor de pared, mediante extrusión de varias composiciones mixtas, utilizando un extrusionador de Monsanto de 88.9 mm, a través de un dado que tiene una anchura de canal constante y una expansión de área de 3.5. Las mangueras se vulcanizan en un autoclave durante los tiempos indicados por los datos de reómetro para obtener curación óptima.

20

25



3.3.75

Tipo de elastómero	Carga de fibra de celulosa, pc	Circunferencial (anular)						Relación de anisotropía
		RTF	E	$\xi u\%$	RTF	E	$\xi u\%$	
	Kg/cm ²	Kg/cm ²						

5	Mezcla de hule natural-SBR	75	71.7	361.3	36	41.5	159.6	65	2.3
	Hule de EPDM	75	78.0	289.7	48	54.1	144.8	66	2.0
	Hule de estireno-butadieno	40	82.3	236.9	70	50.6	137.8	95	1.7

10 Las mangueras anteriormente descritas, sometidas a una presión neumática, revientan a aproximadamente 14.1 Kg/cm².

15 Se preparan también mangueras de propiedades circunferenciales mejoradas, de la composición de hule anteriormente descrita, conteniendo 75 partes de fibra de celulosa o madera por 100 partes de elastómero, utilizando un dado similar a aquel ilustrado en la figura 1 pero con paredes divergentes, es decir, la anchura del canal en la sección de expansión se incrementa a medida que se aproxima a la salida y después permanece constante a través de la plataforma. Así, el ángulo de la pared exterior es de 60° con respecto al eje de dado y el ángulo de la pared interior es de 56.5°. En la salida, el diámetro del miembro de dado interno es de 34.54 mm. y el diámetro del miembro de dado externo de 38.1 mm, dando una anchura de orifi-

3.3.75

5 cio de 1.78 mm. En la entrada, el diámetro del miembro de
 dado interno es de 8.18 mm, y el diámetro del miembro de
 dado externo es de 9.98 mm. dando una anchura de orificio
 de 8.89 mm. De tal manera, $A_o/A_i = 8$, $R_o/R_i = 4$ y la rela
 ción de anchura de orificio en la salida a anchura de ori
 ficio en la entrada es de 2.

10 En otra modalidad de un dado similar en di-
 seño a la figura 1 pero de nuevo que tiene paredes de ca-
 nal ahusadas, el ángulo de la pared del canal externo es
 de 60° con respecto al eje del dado y el ángulo de la pa-
 red interna es de 54°15'. con respecto al eje del dado. En
 la salida, el diámetro del miembro de dado interno es de
 34.54 mm y el diámetro del miembro de dado externo es de
 38.1 mm, dando una anchura de canal en la salida de 1.78
15 mm. En la entrada, el diámetro del miembro de dado inter-
 no es de 17.27 mm y el diámetro del miembro de dado ex-
 terno es de 19.05 mm, dando una anchura de canal en la en
 trada de 0.89 mm. De tal manera, en el dado anteriormente
 mencionado, identificado como B-62, $R_o/R_i = 2$, $A_o/A_i = 4$
20 y la relación de la anchura de canal en la salida a la an
 chura de canal en la entrada es de 2. La longitud de pla-
 taforma es de 10.67 mm. La composición de hule anteriormen
 te descrita, que contiene 75 partes de fibra de celulosa
 de madera por 100 partes de elastómero, se fuerza a través
25 del canal por medio de un extrusionador de hule operado a

a una temperatura de barril de 79°C y 30-60 rpm. La temperatura del miembro de dado interno y la extrusión es de 80°C y la extrusión se cura por calentamiento durante 30 minutos a 160°C en vapor, para dar las siguientes propiedades.

5

Circunferencial (anular)			+ Axial			Relación de anisotropía
RTF	E	$\xi u\%$	RTF	E	$\xi u\%$	E_C/E_A
Kg/cm ²			Kg/cm ²			
84.4	312.2	49%	45.0	178.6	128%	1.75

10

Se prepara una manguera de 19.05 mm de diámetro interno, de longitud indefinida, teniendo aproximadamente 4.19 mm. de espesor de pared, mediante extrusión de una estructura mixta de elastómero vulcanizable con azufre, que comprende hule de EPDM conteniendo 75 partes de fibra de celulosa de madera dura por 100 partes de hule, empleando un extrusionador Monsanto de 88.9 mm, a través de un dado que tiene una anchura de canal constante y $A_o/A_i = 3.5$. Debido a que la presencia de agua es dañina para la curación a baja presión y a alta temperatura, tal como curación por microondas, el material de alimentación mixto se seca bien antes de la extrusión. La manguera no curada que contiene fibra orientada en la dirección circunferencial se alimenta continuamente a medida que sale del dado directamente a una unidad de curación por microondas. La unidad

15

20

25

de curación por microondas se opera de manera que la extrusión esté a aproximadamente 148-233°C, preferiblemente a aproximadamente 182-205°C, con un tiempo de residencia total en el horno de microondas y la unidad de curación posterior, de aproximadamente 1 a 5 minutos, preferiblemente entre 1 a 3 minutos. De la unidad sale una manguera reforzada, vulcanizada. Una sección de dicha manguera sometida a presión neumática, revienta a aproximadamente 19.7 Kg/cm².

Una estructura mixta que comprende una mezcla de hule natural-SBR y 75 partes de fibra de celulosa de madera, se extruye a través de un dado D-13 que tiene un canal radialmente divergente según se ilustra en la figura 5. Desde el miembro interno se extiende una barra a través de la abertura en el miembro externo del dado, para soportar el mandril, y formar una entrada anular. El anillo de entrada tiene un diámetro interno de 7.32 mm y un diámetro externo de 10.87 mm. El anillo de salida tiene un diámetro interno de 34.54 mm. y un diámetro externo de 38.1 mm. Además, las esquinas agudas formadas por el canal divergente y la porción de plataforma del dado según se muestra en la figura 5 se elimina en el dado D-13 maquinando las superficies que unen las porciones divergentes de plataforma del canal, en la forma de un arco uniforme. El radio del arco del miembro de dado interno es de

0.762 mm. y el radio del arco del miembro de dado externo es de 2.54 mm. dando una anchura de canal constante de 1.78 mm. a todo lo largo. Las mangueras se vulcanizan en un autoclave como antes. Los valores promedio de las propiedades físicas obtenidas sobre un número de mangueras se indican en seguida :

Dado No.	A_o/A_i	Circunferencial (anular)			Axial			Relación de anisotropía E_C/E_A
		RTF	E	$\epsilon u\%$	RTF	E	$\epsilon u\%$	
		Kg/cm ²			Kg/cm ²			
D-13	4	112.5	582,8	33	52.7	195.5	70	3.0

Se prepara un número de mangueras de un diámetro externo de 38.1 mm, teniendo aproximadamente 1.78 mm. de espesor de pared, mediante extrusión de una estructura mixta que comprende una mezcla de hule natural-SBR y 75 partes de fibra de rayón de varias longitudes a través de dados con anchura de canal constante y una expansión de área de 4. El diámetro de las fibras de rayón es de aproximadamente 10 a 15 micras. Las longitudes de fibra mostradas más adelante son las longitudes iniciales de la fibra utilizada para preparar la estructura mixta, pero sin embargo, ocurre alguna trituración de la fibra mientras se prepara la estructura mixta. Las mangueras se vulcanizan en un autoclave y se miden las propiedades físicas.

25

3.3.75

Dado No.	A_o/A_i	Longitud de fibra de rayón, mm.	Circunferencial (anular)			Axial			E_C/E_A	
			RTF	E	$\xi u\%$	RTF	E	$\xi u\%$		
			Kg/cm ²			Kg/cm ²				
5	B-9	4	3.18	95.5	659.5	27	55.5	176.5	69	3.7
	B-20	4	6.35	106.2	590.6	29	54.1	189.1	71	3.1
	B-20	4	12.7	117.4	679.2	28	49.2	178.6	63	3.8

10 Aunque la invención ha sido ilustrada por ejemplos típicos, no está limitada a los mismos. Por ejemplo, el procedimiento de esta invención es aplicable a sistemas de extrusión más complejos, tales como extrusiones de cabeza transversal en donde se extruyen simultáneamente dos mangueras y una manguera envuelve a la otra. Pueden hacerse cambios y modificaciones de los ejemplos de la invención aquí seleccionados para propósitos de extrusión, 15 que no constituyan un alejamiento con respecto al espíritu y alcance de la invención.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Diciembre de 1973, bajo el N^o 428.219, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

3.3.75

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva,
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Perfeccionamientos introducidos en
una manguera extruida, caracterizados porque la manguera
comprende una matriz que contiene fibra discontinua que
tiene un módulo en la dirección circunferencial de por
lo menos el doble del módulo en la dirección longitudi-
nal.

15 2ª.- Perfeccionamientos de conformidad con
la reivindicación 1ª, caracterizados además porque la can-
tidad de fibra está comprendida entre 10 a 75 partes en
peso por 100 partes en peso de matriz.

20 3ª.- Perfeccionamientos de conformidad con
la reivindicación 2ª, caracterizados además porque la rela-
ción de aspecto de fibra es de 50 a 200.

25 4ª.- Perfeccionamientos de conformidad con
la reivindicación 1ª, caracterizados además porque com-
prende hule diénico que se vulcaniza y se refuerza con
fibra ligada al hule.

5*.- Perfeccionamientos de conformidad con la reivindicación 4*, caracterizados porque se vulcaniza haciéndola pasar a través de una unidad de curación por microondas.

5 6*.- Perfeccionamientos de conformidad con la reivindicación 4*, caracterizados además porque la fibra es celulosa de madera.

7*.- PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA MANGUERA EXTRUIDA.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

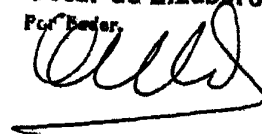
15

Madrid,

- 7 MAR. 1975

P. A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



20

25

3.3.75

JMM/.

435.407

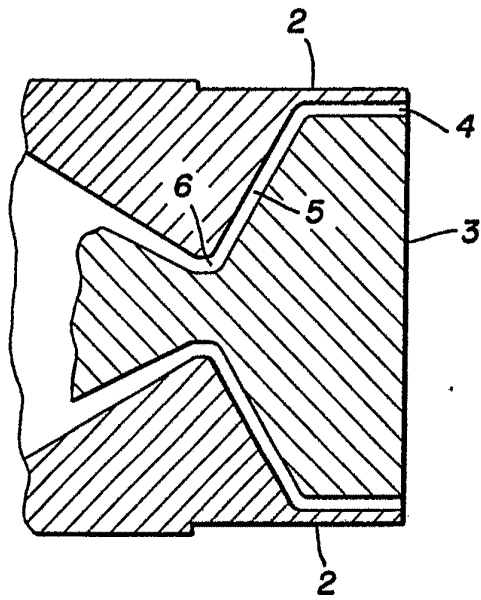


FIG. 1.

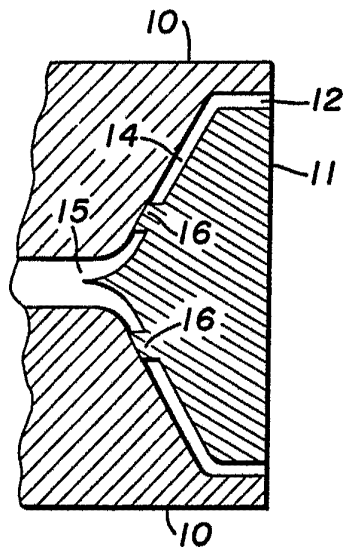


FIG. 2.

George H. H. H. H.
Pat. 1000

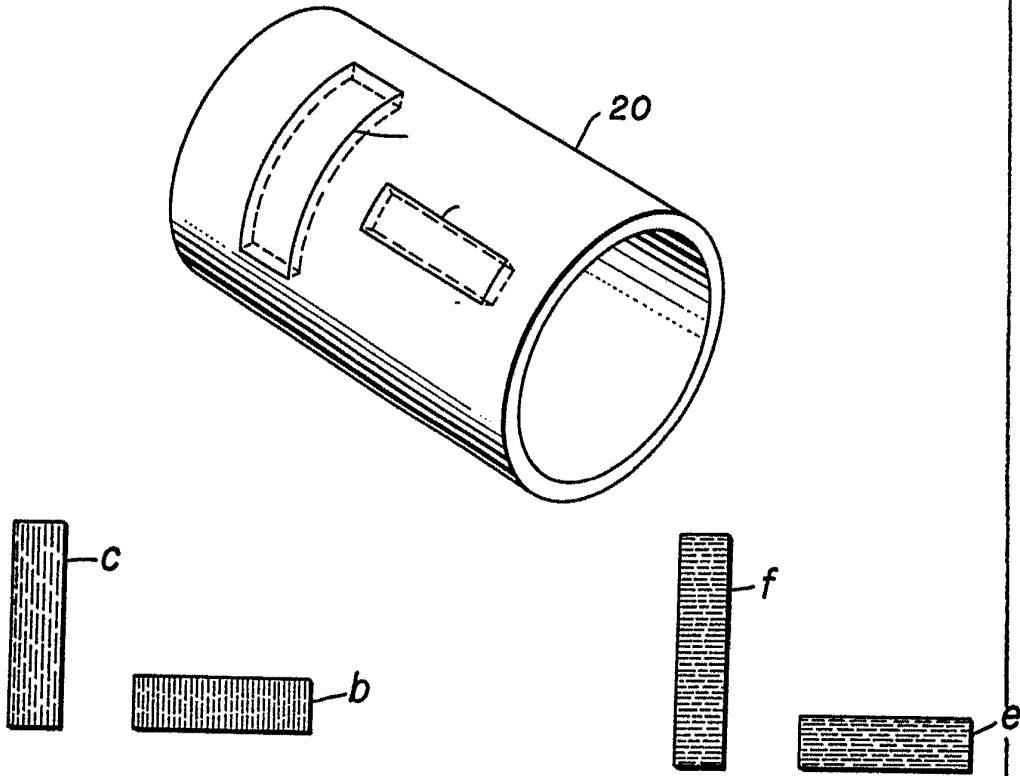


FIG. 3.

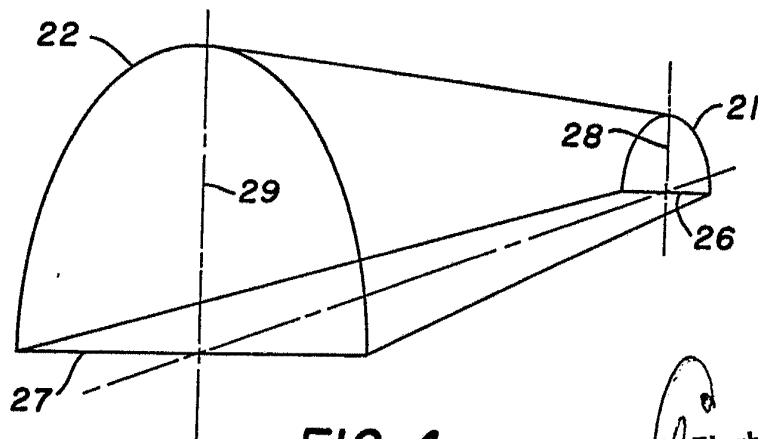


FIG. 4.

Oscar de Elzaburu
Por Poder

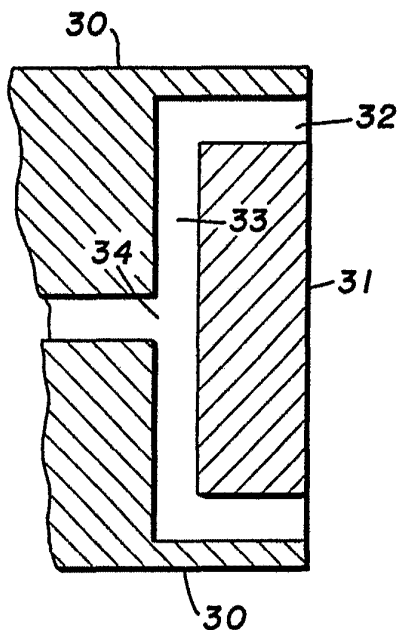
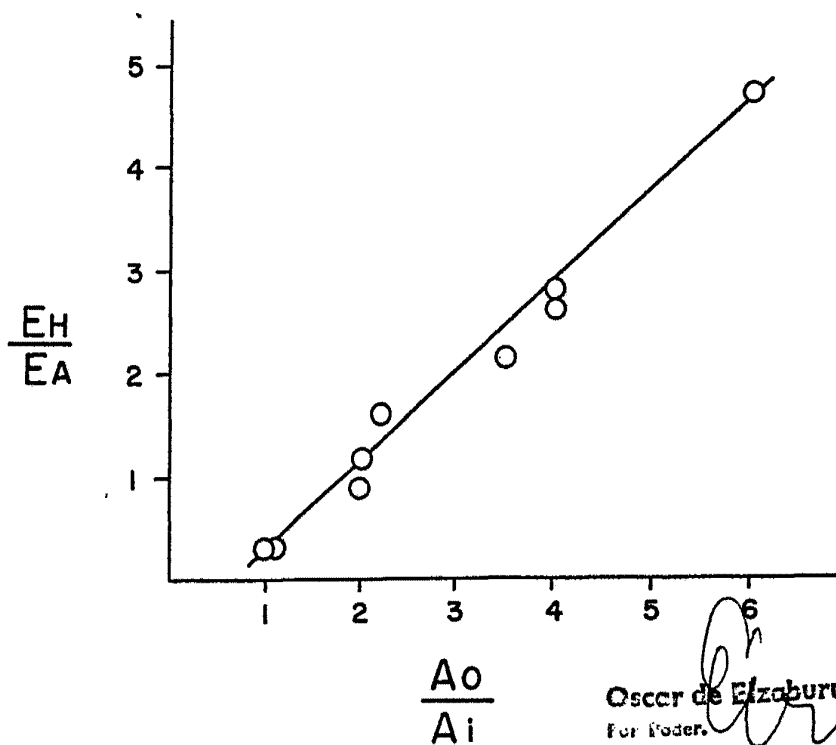


FIG. 5.



Oscar de Elzaburu
For Pader.

FIG. 6.