

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

7 FEB. 1975

(10) ES (11) (12) 442.529 (13) A1
(14) 11.11.75

PATENTE DE INVENCION

(15) PROPRIETARIO EXTRANJERO 522.624	(16) FECHA 11 de Noviembre de 1.974	(17) PAIS EE.UU.de A.
--	--	--------------------------

(18) FECHA DE PUBLICIDAD	(19) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29D // F16L	(20) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(21) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR MANGUERAS HIDRAULICAS, ESTABLES, DIMENSIONALMENTE Y FLEXIBLES.

(22) SOLICITANTE (S)  
SAMUEL MOORE & COMPANY, entidad norteamericana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
1199 South Chillicothe Road, Aurora, Ohio, EE.UU.de A.

(23) INVENTOR (ES)  
HANS A. JOHANSEN.  
DAVID D. RUSSELL.

(24) TITULAR (ES)

(25) AGENCIA DE PATENTES  
GOMEZ-ACEBO

UNIF. A. 4. MODELO 100

UTILIZARSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

BAD ORIGINAL

PATENTE DE INVENCION

=====

File No. 41213/SM.512B.

=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR MANGUERAS HIDRAULICAS, ESTABLES  
DIMENSIONALMENTE Y FLEXIBLES.

=====

*Solicitante:* SAMUEL MOORE & COMPANY, entidad norteamericana, resi-  
dente en 1199 South Chillicothe Road, Aurora, Ohio,  
EE.UU. de A.

=====

5                    Esta invención se relaciona con un procedi-  
miento para fabricar tubos compuestos y, más particularmen-  
te para fabricar una manguera reforzada, flexible, estable  
dimensionalmente, adaptada para la transmisión de fluidos  
bajo presión, y que tiene una resistencia mejorada, así

como una resistencia mejorada a las temperaturas, aceite, disolventes y productos químicos.

Hasta el presente, se ha propuesto fabricar mangueras adaptadas para la transmisión de fluidos bajo presión que tienen un tubo de núcleo, elastomérico o plástico extruido, una capa de refuerzo fibroso enrollada alrededor del tubo de núcleo y una vaina protectora extruida sobre las capas fibrosas. Dichas mancheras se describen, por ejemplo, en las patentes USA nº 3.062.241 y 3.310.447. Las mangueras descritas tienen un tubo de núcleo de nylon o de un poliuretano elastomérico, un trenzado de refuerzo fibroso de poliéster y una vaina de nylon o poliuretano elastomérico. Las mangueras descritas han resultado ser particularmente ventajosas para la transmisión de fluidos bajo presiones relativamente altas, pero se ha encontrado que carecen en cierto grado de flexibilidad o de características de resistencia a los productos químicos y a las temperaturas elevadas.

Se ha propuesto reticular composiciones poliméricas, tales como de polietileno, cloruro de polivinilo, polímeros de etileno-propileno, caucho de estireno-butadieno, neopreno y similares, mediante mecanismos químicamente iniciados. Por ejemplo, se ha conseguido la reticulación por sustracción de hidrógeno de la cadena polimérica mediante descomposición de peróxidos o mediante mecanismos iónicos como en la sustracción de cloro-reticulación de neoprenos por cuaternización de nitrógeno. Dicha reticulación química de componentes plásticos de tubos compuestos, es posible, pero los compuestos que contienen los agentes de reticulación químicos, tales como agentes curantes, iniciadores y/o aceleradores, tienden a ser relativamente inestables tras la exposición al calor. La extrusión de tales plásticos ha producido

un tubo intermedio que tiene la desventaja de una integridad insuficiente al ser manipulado antes de la reticulación y después de la reticulación resulta indeseable la presencia de productos de reacción de curación en el tubo.

5 Las patentes USA nº 3.253.618 y 3.253.619, describen artículos conformados tubularmente, termo-contráctiles. El proceso descrito para la fabricación de artículos tubulares termo-contráctiles de la patente USA nº 3.253.619, comprende extruir un tubo de núcleo, aplicar un trenzado al-  
10 rededor del tubo de núcleo y extruir una vaina protectora sobre el trenzado. Se aplica un trenzado tejido por punto de forma suelta, en un ángulo máximo de 40° con el eje longitudinal del tubo de núcleo, para permitir la expansión del tubo. El tubo trenzado se calienta para expandirlo diametralmente  
15 y se enfria mientras se encuentra así expandido. Posteriormente, el tubo se puede calentar para contraerle alrededor de los extremos de conductores o para otras finalidades. El tubo de núcleo debe tener movimiento libre con respecto al trenzado para permitir la expansión y contracción.

20 Los artículos tubulares termo-contráctiles descritos en la Patente USA No. 3.253.618 se fabrican a partir de materiales que tienen una memoria elástica en el sentido de que son dimensionalmente inestables al calor. Se puede proporcionar un refuerzo de tejedura por punto sobre la superficie  
25 interna, sobre la superficie externa o como un refuerzo interno. El núcleo, el refuerzo de tejedura por punto saturado con un adhesivo y la camisa, se reticulan por irradiación. El producto reticulado se calienta, se expande y se enfría para formar un material de memoria elástica que puede contraerse  
30 mediante recalentamiento. El ángulo entre el eje del tubo y el eje del punto de malla es de 15 a 90° para proporcionar el

cambio radial máximo. Dicho producto no se puede utilizar como una manguera hidráulica.

Por lo tanto, un objeto de esta invención consiste en proporcionar una manguera mejorada, adaptada para transportar fluidos bajo presión. Otro objeto de la invención consiste en proporcionar una manguera hidráulica, flexible, estable dimensionalmente, que tiene una resistencia mejorada a los productos químicos y a las temperaturas y que tiene un tubo de núcleo extruido a partir de un elastómero, un material de refuerzo fibroso enrollado tensamente o solapado de forma descentrada, envuelto alrededor del tubo de núcleo, y una vaina protectora que cubre al material fibroso. Un objeto más específico de la invención consiste en proporcionar un tubo o manguera compuesta, flexible, estable dimensionalmente, que tiene un tubo de núcleo elastomérico, reticulado, extruido, una capa de refuerzo fibroso enrollada o solapada tensamente y una vaina elastomérica extruida, adaptada para transportar fluidos bajo presión en condiciones de temperaturas superiores a las soportadas por los tubos compuestos termoplásticos, reforzados, de la técnica anterior. Otro objeto de la invención consiste en proporcionar una manguera hidráulica para transportar fluidos bajo presión, que es resistente al aceite y productos químicos y está adaptada para utilizarse a temperaturas elevadas. Asimismo, otro objeto de la invención consiste en proporcionar un método para fabricar una nueva manguera hidráulica, flexible, estable dimensionalmente, que tiene un tubo de núcleo elastomérico reticulado, una capa de refuerzo fibroso y una vaina protectora.

Otros objetos serán evidentes a partir de la siguiente descripción con referencia al dibujo adjunto, en el

cual:

La figura 1 es una vista en sección, fragmentada, escalonada, parcialmente en sección longitudinal, de una forma de realización de la invención.

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

La figura 3 es una ilustración esquemática de una forma de realización del proceso de la invención.

10 La figura 4 es una ilustración esquemática del tubo de núcleo reforzado de una forma de realización de la invención.

En la solicitud No. de serie 328.367, se describe una manguera hidráulica estable dimensionalmente, adaptada para transportar fluidos bajo presión, que tiene un tubo de núcleo de elastómero polimérico, reticulado por radiación ionizante, una capa fibrosa alrededor del tubo de núcleo que refuerza sustancialmente al tubo de núcleo contra la expansión bajo presión y una vaina protectora alrededor de la capa fibrosa. En dicha solicitud, se describen composiciones de poliuretanos, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, poli-etileno halosulfonado y poliepiclorhidrina, como ejemplos específicos de los elastómeros ampliamente contemplados para la fabricación de una manguera hidráulica que tiene un tubo de núcleo y/o camisa reticulados por irradiación.

25 Se ha encontrado ahora que, además de los elastómeros descritos en dicha solicitud anterior, se puede utilizar, para fabricar el tubo de núcleo y/o camisa, una composición de copolímero elastomérico de poli(butadieno-acrilonitrilo) o de terpolímero elastomérico de poli(butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico). Copolímeros de poli(butadieno-acriloni-

30

trilo) y terpolímeros de poli(butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico) adecuados, son descritos por Morrill en un artículo titulado "Nitrile and Polyacrilate Rubbers", que comienza en la página 302 en Rubber Technology (copyright 1972) publicado por Litton Publishers. Puede ser deseable mezclar en esta composición varias resinas tales como los citados poliuretanos, un polímero de cloruro de polivinilo, neopreno, polietileno o similares, con el fin de mejorar las propiedades elastoméricas de la composición antes del curado por irradiación. Para fabricar el tubo de núcleo y/o camisa, se puede emplear también una composición elastomérica de polietileno halogenado que contiene de 5 a 60 % en peso aproximadamente de halógeno y que prácticamente está libre de azufre. Polietilenos halogenados, elastoméricos, adecuados, son descritos por Guy y Sollberger en su artículo titulado "Chlorinated Polyethylene Elastomers" presentado a la American Chemical Society, Rubber Division, Mayo 1970 y en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" volumen 6, páginas 431-442, publicado por Interscience Publishers, copyright 1967. Esta invención contempla, de este modo, una manguera hidráulica estable dimensionalmente, adaptada para transportar fluidos bajo presión, que tiene un tubo de núcleo elastomérico, polimérico, reticulado por radiación ionizante, una capa fibrosa alrededor del tubo de núcleo que sustancialmente refuerza al tubo de núcleo contra la expansión bajo presión y una vaina o camisa protectora alrededor de la capa fibrosa, en donde la composición del tubo de núcleo y/o camisa contiene una composición de copolímero elastomérico de poli(butadieno-acrilonitrilo) o de un terpolímero elastomérico de poli(butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico) o de un halopolietileno, preferiblemente cloropolietileno, conteniendo de

5 a 60 % en peso de halógeno aproximadamente.

Las capas de refuerzo fibroso pueden estar unidas o injertadas químicamente entre sí y/o al tubo de núcleo por medio de la reticulación inducida por radiación ionizante entre el elastómero del tubo de núcleo y la capa fibrosa. La vaina puede ser también un elastómero que reticula cuando se expone a radiación ionizante. La invención proporciona además un método para fabricar una manguera hidráulica, flexible, estable dimensionalmente, en donde uno de los elastómeros termoplásticos, contemplados por la invención, se extruye para formar un tubo de núcleo auto-soportante o integral, se enrolla o solapa un material de refuerzo fibroso alrededor del tubo de núcleo bajo una tensión suficiente para limitar la expansión diametral del tubo de núcleo bajo presión a un valor inferior al 10 %, y se extruye una vaina elastomérica protectora sobre la capa fibrosa. El tubo de núcleo se expone a radiación ionizante hasta la reticulación del elastómero termoplástico con una mejora significativa en la resistencia a disolventes, calor y productos químicos. En el caso de que solamente se reticule el tubo de núcleo elastomérico, la exposición a la radiación ionizante se puede efectuar antes o después de haberse dispuesto alrededor del mismo la capa fibrosa y/o vaina. Si la capa fibrosa ha de estar químicamente unida al tubo de núcleo o las capas fibrosas adyacentes han de estar unidas entre sí, se puede colocar un revestimiento de un compuesto, en el cual tendrá lugar la reticulación tras la exposición a radiación ionizante, entre el tubo de núcleo y la capa fibrosa o entre las capas, exponiéndose el conjunto a radiación ionizante antes o después de haberse extruido la vaina. El tubo de núcleo y la vaina elastomérica se pueden

reticular simultaneamente por exposici3n de la manguera, des-  
pu3s de su fabricaci3n, a la radiaci3n ionizante. Se puede  
aplicar un adhesivo sobre el material fibroso, antes de la  
extrusi3n de la vaina, para realzar la uni3n de la vaina a  
5 la capa fibrosa cuando se expone a radiaci3n ionizante.

M3s especifcamente, la invenci3n proporciona  
una manguera hidr3ulica, flexible, estable dimensionalmente,  
que tiene un tubo de n3cleo elastom3rico, extru3do, que ha  
sido reticulado por irradiaci3n con electrones ionizantes y  
10 fibras de refuerzo, dispuestas de forma descentrada, solapa-  
das o enrolladas, tensamente enrolladas alrededor del tubo  
de n3cleo en direcciones opuestas y en un 3ngulo, en cada  
direcci3n, de 50 a 653 aproximadamente con el eje longitudi-  
nal del tubo de n3cleo, a una tensi3n aproximada de 0,225 a  
15 4,5 kg por cabo, aproximadamente. Para lograr una resistencia  
m3xima, la capa fibrosa de refuerzo deber3 cubrir como m3nimo  
un 85 % aproximadamente de la superficie del tubo de n3cleo.  
Dicha capa de refuerzo evita que el tubo de n3cleo se expanda  
bajo una presi3n superior a la atmosf3rica y a temperaturas  
20 superiores a -403C. La colocaci3n de las fibras en el tubo de  
n3cleo se ilustra esquem3ticamente en la Figura 4, en donde  
los 3ngulos a y b son aquellos que han de tener un valor de  
50 a 653.

Las propiedades f3sicas de los elast3meros con-  
templados por la invenci3n, tales como, por ejemplo, resisten-  
25 cia al aceite, productos qu3micos y al calor, se mejoran me-  
diante exposici3n a radiaci3n alfa, beta, gamma, neutrones  
u otra radiaci3n ionizante. El elast3mero irradiado es m3s  
resistente a los disolventes y m3s resistente a los efectos  
30 del ataque qu3mico. La radiaci3n ionizante tiende a reducir

las propiedades termoplásticas del elastómero hasta que por último posee las propiedades asociadas normalmente con una resina o elastómero termoendurecible.

5 El elastómero reticulado se denomina frecuentemente elastómero curado puesto que ya no es procesable mediante las técnicas de procesamiento termoplástico convencionales. El método actualmente preferido para llevar a cabo la reticulación de los componentes elastoméricos de una manguera hidráulica, consiste en la exposición a electrones de alta energía. Para proporcionar los electrones de alta energía, se puede utilizar cualquier fuente adecuada de los mismos, tal como un 10 acelerador Van de Graff, un transformador de núcleo aislante, un transformador resonante o un acelerador lineal. Preferiblemente, la energía de los electrones deberá ser de por lo menos 100.000 electronvoltios aproximadamente y raramente será superior a 15.000.000 de electronvoltios. Cualquier dosis de electrones de alta energía llevará a cabo cierta mejora en las propiedades físicas del elastómero, si bien se han obtenido los mejores resultados con una radiación ionizante con una 15 dosis total de electrones de alta energía de como mínimo 5 megarads aproximadamente. Las propiedades físicas del elastómero se mejoran normalmente de modo suficiente con una dosis de 15 megarads o menos y raramente será necesario exponer los componentes de la manguera hidráulica a una dosis total superior a 15 megarads. Es preferible que la dosis requerida se 20 efectue en una sola exposición, si bien pueden hacerse exposiciones repetidas hasta obtener la dosis total deseada.

La invención proporciona la ventaja de que se pueden emplear composiciones elastoméricas, adaptadas para su 30 extrusión, para formar el tubo de núcleo o vaina, pudiéndose

mejorar las propiedades del producto extruido para aproximarse a las asociadas normalmente con una resina termoendurecible, mediante una simple exposición a radiación de electrones de alta energía. Se puede instalar una fuente de electrones de alta energía en combinación con la extrusión del núcleo, operación de refuerzo o extrusión de la vaina, antes de enrollar la manguera en un carrete. Alternativamente, la manguera hidráulica se puede someter a irradiación cierto tiempo más tarde.

De acuerdo con la invención descrita en nuestras solicitudes anteriores se puede emplear, para fabricar el tubo de núcleo, cualquier elastómero que sea procesable por métodos termoplásticos, tal como extrusión, y que, después de la irradiación con electrones ionizantes, tenga la resistencia química, resistencia térmica y otras propiedades deseadas. Por ejemplo, se puede utilizar una composición termoplástica de poliesteruretano, un poli(alquilenéter)uretano, poli(alquilentioéter)uretano o poli(butadieno)uretano. En la preparación del poliuretano, se puede utilizar cualquier extendedor de cadenas, saturado o insaturado, apropiado. Por ejemplo, se puede emplear tiodiglicol, 2-alil-1,3-propanodiol, butinodiol, monometacrilato de trimetilolpropano, butenodiol o cualquier extendedor de cadenas similar. El poliuretano se puede preparar mediante técnicas de procesado conocidas y utilizando poliéteres, poliésteres y poliisocianatos orgánicos convencionales, incluyendo aquellos descritos, por ejemplo, en "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Partes I y II por Saunders y Frisch, publicado por Interscience Publishers. Copyright 1964, siempre y cuando los reactantes se elijan para proporcionar un elastómero adaptado para su reticulación por irradiación. Un ejemplo de dicho elastómero de poliuretano se prepara haciendo reaccionar un poli( $\epsilon$ -caprolactona)diol y butenodiol

con 4,4'-difenilmetano-diisocianato, hasta que se forma un poliuretano sólido, no poroso, e interrumpiendo la reacción antes de que el poliuretano deje de ser extruible. Se puede utilizar un poliéster que contiene insaturación etilénica, tal como el preparado a partir de ácidos que incluyen un ácido insaturado y el preparado con un diol insaturado. La vaina se puede formar también por extrusión de uno de los elastómeros de poliuretano. Se obtienen mejores resultados en la etapa de reticulación por irradiación, si el poliuretano contiene insaturación etilénica o vinílica, por lo que los poliuretanos insaturados se prefieren como tubo de núcleo y vaina.

Otro elastómero termoplástico, adecuado para fabricar el tubo de núcleo y/o vaina, es una composición de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). En la preparación del terpolímero, se puede utilizar cualquier dieno adecuado, tal como etilidennorborneno o ciclohexadieno. Preferiblemente, el terpolímero debe contener de 40 a 90 % aproximadamente de etileno, de 50 a 10 % aproximadamente de propileno y de 3 a 5 % aproximadamente de dieno. Polímeros de etileno-propileno-etilidennorborneno, comerciales, adecuados, incluyen "EPsyn" 40, "EPsyn" 40-A, "EPsyn" 55, "EPsyn" 70, "EPsyn" 70-A, "EPsyn" 4506, "EPsyn" 5508, "EPsyn" 5509 y "EPsyn" 7506 vendidos por Copolymer Rubber and Chemical Corporation.

Igualmente, se puede emplear una composición de terpolímero elastomérico de etileno-propileno-1,4-hexadieno. Composiciones disponibles en el comercio, adecuadas, son las vendidas por E. I. duPont de Nemours & Co., con la marca registrada "Nordel". Terpolímeros elastoméricos, disponibles en el comercio, de etileno-propileno-metilideno, son

los "Wistalons" vendido por Enjay Chemical Company.

5                   Con el elastómero, se puede mezclar un material  
de carga de refuerzo tal como, por ejemplo, negro de humo,  
arcilla caolínica, arcilla calcinada, óxido de zinc, silicato  
de aluminio, óxido de plomo, talco o similares, para propor-  
10                   cionar una composición que producirá un tubo de núcleo o vaina,  
integral, estable dimensionalmente. Preferiblemente, la compo-  
sición contiene una parte de carga por 1 a 2 partes de elastó-  
mero aproximadamente. La cantidad de carga empleada se puede  
15                   variar para proporcionar un tubo de núcleo o vaina extruída que  
es estable dimensionalmente a temperatura ambiente. Preferi-  
blemente, el elastómero cargado deberá tener una dureza de como  
mínimo Shore A 45 y un módulo de tracción de como mínimo 21  
kg/cm<sup>2</sup>. El producto cargado se puede manipular o almacenar sin  
15                   distorsión indeseable sustancial del tubo, antes de que se  
exponga a la radiación. En adición, se puede utilizar poli-  
etileno u otro agente polimérico de endurecimiento y refuer-  
zo. También se puede incluir en la composición, para facili-  
20                   tar la extrusión, un plastificante o auxiliar de procesado  
adecuado.

                  Para fabricar el tubo de núcleo o vaina protec-  
tora, se puede emplear también una composición de polietileno  
halosulfonado, a condición de que se combine con otros mate-  
25                   riales para incrementar el módulo de tracción y dureza nece-  
sarios para la estabilidad dimensional. Para esta finalidad,  
se puede emplear una de las cargas anteriores. Los polímeros  
de polietileno clorosulfonados, vendidos con la marca regis-  
trada "Hypalon" de E.I. duPont de Nemours & Co., constituyen  
30                   polímeros disponibles en el comercio que se pueden combinar  
para formar un elastómero adecuado útil en esta invención.

La poliepiclorhidrina es otro compuesto que se puede usar en la fabricación del tubo de núcleo o vaina. Este poliéter se prepara por condensación de epiclorhidrina y es termoplástico pero no elastomérico. Se puede mezclar o  
5 combinar con neopreno altamente cristalino, polietileno clorosulfonado, cloruro de polivinilo o similares, para producir un polímero integral que es elastomérico y extruible.

Se puede emplear cualquier otro elastómero extruible adecuado. El término "elastómero" tal como se utiliza  
10 en esta memoria, es una sustancia capaz de extenderse al doble de su longitud a 68°C y recuperar, tras la liberación de la tensión, su longitud original aproximadamente.

Como se ha indicado anteriormente, para la fabricación del tubo de núcleo y/o vaina o camisa, se pueden emplear polietileno halogenado, elastómeros de poli(butadieno-  
15 acrilonitrilo) y terpolímeros de poli(butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico).

El tubo de núcleo y/o vaina se puede unir a las capas de refuerzo fibroso por medio de injertos inducidos por  
20 radiación. Entre el núcleo o vaina y el material de refuerzo fibroso, se puede interponer un adhesivo o un disolvente para el tubo de núcleo o vaina, para obtener un contacto íntimo para la unión. Por ejemplo, el tubo de núcleo y el trenzado se pueden unir aplicando un disolvente, tal como N-metilpirrolidona,  
25 dimetilformamida o un disolvente similar para un poliuretano termoplástico, según el proceso descrito en la solicitud No. de serie 18.272, presentada el 10 de marzo de 1.970 por Richard A. Matthews. Alternativamente, el tubo de núcleo se puede unir adhesivamente al material de refuerzo fibroso con  
30 un adhesivo como se describe en la Patente USA No. 3.310.447.

En adición, el adhesivo se puede incluir entre dos capas de material de refuerzo fibroso para proporcionar la unión de las capas entre sí mediante injerto.

5 El adhesivo puede ser cualquier material que, cuando se aplica entre el núcleo y material de refuerzo fibroso, entre la vaina y material de refuerzo fibroso o entre dos capas de material de refuerzo fibroso, causará la adherencia por medio de fuerzas moleculares primarias o secundarias. Puede ser uno de los adhesivos descritos en la Patente  
10 USA No. 3.310.447. Puede ser un disolvente polar o un adhesivo que tiene, por ejemplo, grupos amida, uretano o urea, para producir fuertes uniones secundarias, o puede ser un disolvente o adhesivo que, tras la exposición a radiación ionizante, produce especies altamente reactivas tales como radicales  
15 libres, cationes o aniones.

El elastómero empleado para extruir el tubo de núcleo o vaina y el adhesivo que une el tubo de núcleo o vaina a la capa fibrosa, puede contener un material que sea sensible a la radiación ionizante. Como sensibilizador se puede  
20 utilizar un compuesto que contenga insaturación alifática tal como dimetacrilato de dietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, m-fenilendimaleimida o similares.

La presencia de insaturación alifática en el elastómero mejora la reticulación por radiación, por lo que  
25 se prefiere que el elastómero contenga insaturación alifática. Los elastómeros que no contienen insaturación se pueden reticular en cierto grado, pero dicha reticulación puede ser más lenta que la de un elastómero insaturado. Las composiciones elastoméricas de poliuretano insaturado, adecuadas, gelifican hasta el punto en el cual son prácticamente insolubles  
30

en disolventes polares, a una dosis de 10 megarads aproximadamente. El módulo al 50 % y 100 % y la dureza Shore del poliuretano termoplástico insaturado, incrementan con la exposición a radiación electrónica.

5 El material de refuerzo fibroso puede ser cualquier material en cabos, polimérico, adecuado, como los descritos en "Man Made Fibers: Science and Technology" por Mark, Atlas y Cernia, publicado por McGraw Hill Publishing Company, los cuales evitarán que el tubo de núcleo se expanda bajo presión y/o incremento de temperatura. Se puede utilizar fibras de poliéster tales como fibras de poli(tereftalato de alquileño), por ejemplo "Dacron". Se pueden emplear filamentos de poliamida o nylon. Preferiblemente, las capas de refuerzo son del tipo tejido o trenzado pero se puede enrollar helicoidalmente un  
10 cordón o filamento en capas solapadas descentradamente alrededor del tubo de núcleo, para formar el refuerzo. Si se emplea un disolvente para el tubo de núcleo, para formar un adhesivo in situ a partir del elastómero del tubo de núcleo o si se aplica a este último una solución de un material adhesivo, existirá la penetración de la capa fibrosa como mínimo en  
15 puntos adyacentes al tubo de núcleo. La radiación electrónica de la manguera llevará cabo la reticulación entre el tubo de núcleo y la capa fibrosa para unir químicamente ambos.

20 Con el fin de proporcionar la máxima resistencia y resistencia a temperaturas elevadas, se puede emplear, para el material de refuerzo, un filamento o fibra polimérica que tiene una tenacidad de por lo menos 12 g por denier aproximadamente hasta 25 g por denier aproximadamente y un alargamiento a la rotura de 2 a 7 % aproximadamente. Se puede emplear  
25 cualquier filamento o fibra polimérica sintética que tenga di-

cha tenacidad y alargamiento, tal como, por ejemplo, una fibra de poliamida aromática vendida por E.I. duPont de Nemours & Co. con la marca registrada "Kelvar" y conocida en el mercado diversamente como "Fibra B" y como filamento de aramida.

5 Las fibras hiladas a partir de poliamida aromática "Kelvar" tienen un elevado módulo y resistencia a la temperatura y están compuestas sustancialmente de estructuras de poliamidas aromáticas tales como las preparadas por reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos y una diamina aromática tal como anhídrido de ácido tereftálico y  $\beta$ -fenilendiamina. Alternativamente, la poliamida aromática puede ser un ácido aminocarboxílico aromático, tal como, por ejemplo; ácido 4-aminobenzoico. La tenacidad de un filamento se determina por la ecuación:

15 
$$\text{tenacidad} = \frac{\text{resistencia a la rotura del filamento en gramos}}{\text{denier}}$$

Haciendo referencia ahora al dibujo y como se indica en nuestra solicitud anterior, una manguera 10 tiene una vaina 11, un tubo de núcleo de pared delgada 13 y una 20 capa de refuerzo fibroso, tejida, 12, enrollada tensamente alrededor del tubo de núcleo, en un ángulo de aproximadamente 55° con el eje longitudinal del tubo 13. Como se ilustra en la Figura 3, se extruye (1) una composición termoplástica de poliuretano insaturado para formar un tubo de núcleo auto-soportante 13. Un trenzado fibroso tejido, de refuerzo, 12, que comprende 25 fibras de poli(tereftalato de alquileño), se enrolla (2) en una tensión de aproximadamente 1,35 kg y en un ángulo de 55° aproximadamente, alrededor del tubo de núcleo 13 y se extruye (3) una vaina 11 de la misma composición del tubo de núcleo 13, sobre 30 el trenzado 12. La manguera hidráulica resultante 10 después de enfriar (4), se expone a un rayo electrónico (5) de un acelerador

de electrones que funciona a un millón de electronvoltios aproximadamente hasta que la dosis es de 5 a 15 aproximadamente, con preferencia de 10 megarads aproximadamente, para efectuar la reticulación del tubo de núcleo y vaina termoplásticos. El producto se enrolla(6) en un carrete.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la etapa de irradiación, puede variar ampliamente. Por ejemplo, las irradiaciones pueden efectuarse en una gama de bajas temperaturas, tal como de -80°C hasta justo por debajo de la temperatura de descomposición del elastómero, por ejemplo a una temperatura tan elevada como 300°C. Sin embargo, existen pequeñas ventajas en el empleo de temperaturas extremas y, por razones de conveniencia y economía, se prefiere la temperatura ambiente.

El procedimiento de esta invención se puede efectuar en aire, en presencia de atmósferas inertes tal como nitrógeno o helio, o, si el sistema de reacción es suficientemente no volátil, se puede efectuar en un vacío parcial. Con frecuencia es deseable operar en vacío o al menos bajo presión reducida, ya que esto disminuye el número de colisiones de las partículas de radiación con otros gases que podrían estar presentes, incrementando con ello la eficacia de la irradiación.

Las composiciones elastómeras de uretano, a base de poli(ε-caprolactona)glicol, para la extrusión y formación del tubo de núcleo 13 o vaina 11, se pueden combinar mezclando conjuntamente, en partes en peso, aproximadamente 56 partes de 4,4'-butanodiol y aproximadamente 100 partes de poli(ε-caprolactona)glicol que tiene un peso equivalente de 1.000 aproximadamente (Niax D560 vendido por Union Carbide Corp.).

La mezcla resultante se puede verter mientras está aun líquida en una bandeja y permitir que reaccione para formar un poliuretano adaptado para ser procesado por métodos termoplásticos. Las composiciones en las cuales el 1,4-butenodiol se emplea total o parcialmente, por ejemplo en la mitad, en lugar del butanodiol, se pueden formular similarmente para proporcionar un elastómero de uretano que es más susceptible a la reticulación por irradiación. La susceptibilidad de la composición a la reticulación por radiación electrónica, se puede incrementar incluyendo varias cantidades de sensibilizador, por ejemplo de 0,5 a 10 partes en peso de m-fenilendimaleimida, dimetacrilato de dietilenglicol, maleato de dialilo u otro sensibilizador, 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 el elastómero de uretano es procesado antes de la radiación. Por ejemplo, se puede añadir un sensibilizador sólido a la mezcla líquida, antes de la solidificación, o espolvorearse sobre el elastómero sólido de uretano en cualquier momento antes de la extrusión final.

Se puede mezclar una carga adecuada, tal como negro de humo N 330, con el elastómero, en cantidades de hasta 40 partes por 100 partes de elastómero.

Un ejemplo de un método de preparación de una composición elastómera adecuada de poliuretano, para su extrusión y formación del tubo del núcleo 13 o vaina 11, comprende mezclar aproximadamente 100 partes en peso de un poli( $\epsilon$ -caprolactona)diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000, preparado a partir de etilenglicol y  $\epsilon$ -caprolactona, aproximadamente 7,4 partes de 1,4-butanodiol y

aproximadamente 7,3 partes de 1,4-butenodiol, bajo condiciones sustancialmente anhidras, y calentando la mezcla a unos 80°C bajo nitrógeno. A la mezcla de dioles se añaden rápidamente 56 partes aproximadamente de 4,4'-difenilmetanodiiisocianato fundido y la mezcla se agita vigorosamente durante unos 10 segundos con un mezclador mecánico. A continuación, se vierte la mezcla en una bandeja seca calentada a unos 80°C, para formar un espesor de 6,35 mm aproximadamente. La mezcla de reacción se coloca entonces en un horno a 80°C durante unos 20 minutos, se extrae del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente (unos 20°C). El producto enfriado se almacena como una zamarra durante una semana aproximadamente, bajo nitrógeno, para proceder al envejecimiento. El polímero envejecido se granula para formar un producto adecuado para su carga en un extruder. A continuación, se puede extruir en un tubo de núcleo o vaina a una temperatura aproximada de 193 a 199°C.

En la siguiente tabla, se ilustra el efecto de la irradiación con electrones ionizantes sobre el polímero del tubo de núcleo:

TABLA 1

	0 Mrad	5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad
Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	584,5	642,6	633,5	504
Módulo al 50% (kg/cm <sup>2</sup> )	57,33	55,37	68,95	71,05
Alargamiento	500 %	450 %	400 %	300 %
Deformación a la compresión B a 100°C	100,0 %	95,5%	92,2%	---
Hinchamiento en DMF	disuelto	121%	85 %	80%
% insolubles en DMF	0%	74,5%	85,7%	87,2%

5  
10

Otra composición adecuada para utilizarse en la extrusión de un tubo de núcleo 13 o vaina 11, se puede preparar mezclando unas 100 partes en peso de poliepiclorhidrina, unas 25 partes de polímero de polietileno clorosulfonado (Hypalon 45), unas 40 partes de Hi-Sil-EP (un material de refuerzo inorgánico vendido por PPG Ind.), aproximadamente 1 parte de antioxidante poli(trimetildihidroquinolina) ("Agerite"), unas 5 partes de óxido de magnesio, 1 parte aproximadamente de silane A1100 (un agente de acoplamiento utilizado para acoplar Hi-Sil-EP y Hypalon 45) y unas 5 partes de N-fenilendimaleimida, en un molino, a una temperatura de cilindros de aproximadamente 49°C, durante 15 minutos aproximada-



5 unas 4 partes de óxido de zinc, una parte aproximadamente de estearato de zinc, con o sin 1,5 partes aproximadamente de "Silane"-A-172 vendido por Union Carbide Corporation y una parte aproximadamente del antioxidante poli(trimetil-dihidro-quinolina) "Agerite" vendido por R.T. Vanderbilt Company.

10 Como antes se ha mencionado, la manguera 10 proporcionada por la invención puede tener un tubo de núcleo 13 extruido, reticulado por irradiación, de cloropolietileno elastomérico, copolímero de poli(butadieno-acrilonitrilo) o terpolímero de poli(butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico), una capa de refuerzo fibroso 12 de fibras de poli(tereftalato de alquileo), nylon o similares, enrolladas tensamente alrededor del tubo de núcleo en un ángulo de aproximadamente 55° con el eje longitudinal del tubo 13, y una vaina 11, extruida, 15 reticulada por irradiación, de poliuretano. La extrusión del tubo de núcleo y vaina, la aplicación de la capa de refuerzo fibroso 12 y la irradiación para lograr la reticulación, se pueden efectuar como anteriormente se ha descrito con referencia a otros tubos de núcleo, elastoméricos, capas de refuerzo y 20 vainas. Una manguera preferida tiene una capa de refuerzo 12 que comprende fibras sintéticas que poseen una tenacidad de 12 a 25 g por denier aproximadamente y un alargamiento a la rotura de 2 a 7 % aproximadamente, tal como "Kevlar".

25 Una composición adecuada para la extrusión de tubo de núcleo 13, contiene los siguientes componentes:

	<u>Partes en peso</u>
NySyn 30-50	100
Hi-Sil EP	50
Paraplex G62	20
30 Agerite Resin D	1,5

Oxido de cadmio	3
Oxido de magnesio	5
HVA-2	3
vinilsilano	1,5

5 NySyn 30-50 es un copolímero de poli(butadieno-  
 acrilonitrilo) que contiene 30 % de acrilonitrilo y que posee  
 una viscosidad Mooney de 50 ML<sub>4</sub>, vendido por Copolymer Cor-  
 poration, Baton Rouge, La., Hi-Sil EP es una sílice de fino  
 tamaño de partículas vendida por PPG Ind., Pittsburgh, Pa.,  
 10 Paraplex G62 es un aceite de soja epoxidado vendido por Rohm  
 and Hass, Philadelphia, Pa., Agerite es un antioxidante  
 de hidroquinolina polimerizado vendido por R. T. Vanderbilt  
 y HVA-2 es una m-fenilendimaleimida vendida por E.I. duPont  
 de Nemours & Co.

15 A continuación se indican los ensayos físicos  
 realizados sobre tubos de núcleo extruídos a partir de esta  
 composición, con las dosis mostradas:

	0 MRAD	3 MRAD	5 MRAD	10 MRAD
Resistencia a la trac- ción, kg/cm <sup>2</sup>	5,25	105	140	175
20 Módulo al 100 %	7	14	32,2	45,85
Alargamiento, %	50	700	475	225
Deformación por compresión, %	95	40	-	-

Una composición de polietileno clorado ade-  
 cuada contiene los siguientes ingredientes:

	Partes en peso
25 Polietileno clorado	100
Admex 760	20
Oxido de plomo	3
Resina Agerite D	0,5
30 HVA-2	5
Negro FBP	60

Un tubo de núcleo fabricado por extrusión de la composición anterior, tiene las siguientes características físicas:

	0 MRAD	5 MRAD	10 MRAD	15 MRAD
5 Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>	168	161	245	231
Módulo al 100 %	12,95	24,85	35	42,7
Alargamiento, %	950	600	500	400
% hinchamiento en MCB	Inf.	270	190	160

MCB es monoclorobenceno.

10 Esta invención contempla una manguera en donde el tubo de núcleo y la vaina se curan con electrones y una manguera en donde solo el tubo de núcleo o solo la vaina se curan con electrones. Por ejemplo, la manguera puede tener un tubo de núcleo extruido a partir de una resina o similar  
15 que no se reticulará cuando se irradie y una vaina que será reticulada por irradiación. Alternativamente, la manguera puede tener un tubo de núcleo y una vaina que son reticula-  
bles, pero solo la vaina será reticulada por irradiación tal como, por ejemplo, usando una dosis de electrones ionizantes  
20 que reticulará la vaina pero no penetrará la manguera para reticular el tubo de núcleo.

N O T A

=====

25 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en  
30 Norteamérica con el No. de Serie 522.624 de 11 de noviembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conve-

den los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR MANGUERAS HIDRAULICAS ESTABLES DIMENSIONALMENTE Y FLEXIBLES; caracterizándose por lo siguiente:

5  
10  
15  
20  
25

1.- Procedimiento para fabricar mangueras hidráulicas, estables dimensionalmente y flexibles, que comprende extraer un tubo de núcleo elastomérico auto-soportante, rodear el tubo de núcleo con fibras de refuerzo y extraer una vaina elastomérica sobre las fibras, caracterizado porque comprende enrollar tensamente un material de refuerzo fibroso, solapado, descentrado, sobre la superficie del tubo de núcleo para proporcionar una capa de refuerzo, enrollándose dichas fibras alrededor del tubo de núcleo para formar un ángulo de 50 a 65º aproximadamente con el eje longitudinal del tubo de núcleo con lo que se evita una expansión sustancial del tubo de núcleo bajo presión a temperaturas elevadas, e irradiar la manguera con electrones de ionización hasta que el tubo de núcleo o vaina ya no sea termoplástico y tenga resistencia mejorada a disolventes, productos químicos y al calor; comprendiendo dicho tubo de núcleo o vaina, antes de su irradiación, una composición termoplástica, extruible, de polietileno halogenado, copolímero de poli(butadieno-acrilonitrilo) o terpolímero de poli(butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico) que reticulará al someterse a irradiación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se irradia el tubo de núcleo con electrones antes de extraer la vaina alrededor del conjunto.

30

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se reticula la vaina por irradiación sin reticular el tubo de núcleo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se enrolla el material de refuerzo fibroso alrededor del tubo de núcleo para cubrir por lo menos un 85 % del mismo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la manguera hidráulica resultante, con una vaina de protección elastomérica, se irradia con electrones hasta que ambos, la vaina y el tubo de núcleo, dejan de ser sustancialmente termoplásticos y tienen resistencia química y al calor mejoradas.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tubo de núcleo, antes de su irradiación, contiene un material que sensibiliza la composición a la reticulación por irradiación con electrones de ionización.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se extruye un polietileno clorado para formar el tubo de núcleo.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se extruye una composición de poli(butadieno-acrilonitrilo) para formar un tubo de núcleo.

9.- Procedimiento para fabricar mangueras hidráulicas estables dimensionalmente y flexibles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 FEB. 1976

SAMUEL MOORE & COMPANY

M. GOMEZ ACEBO Y BARRANT

El F. Firmado: L. Gesta Fernández

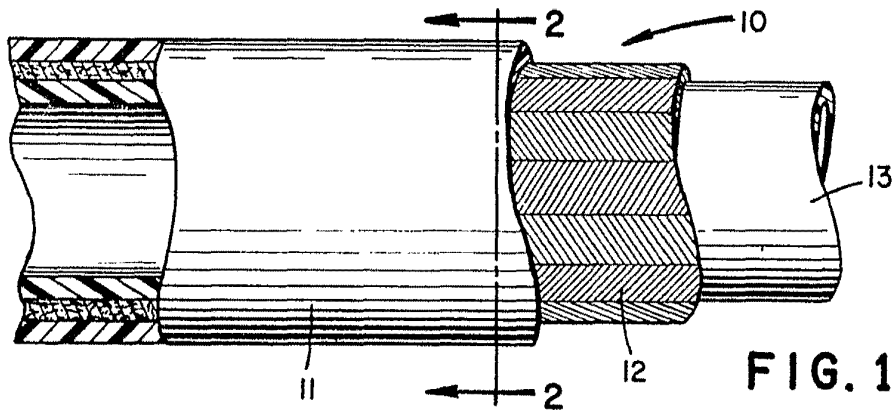


FIG. 1

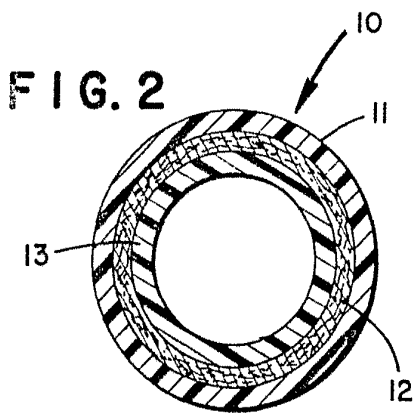


FIG. 2

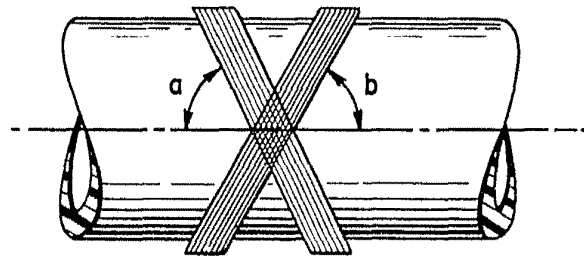


FIG. 4

ESCALA  
VARIABLE

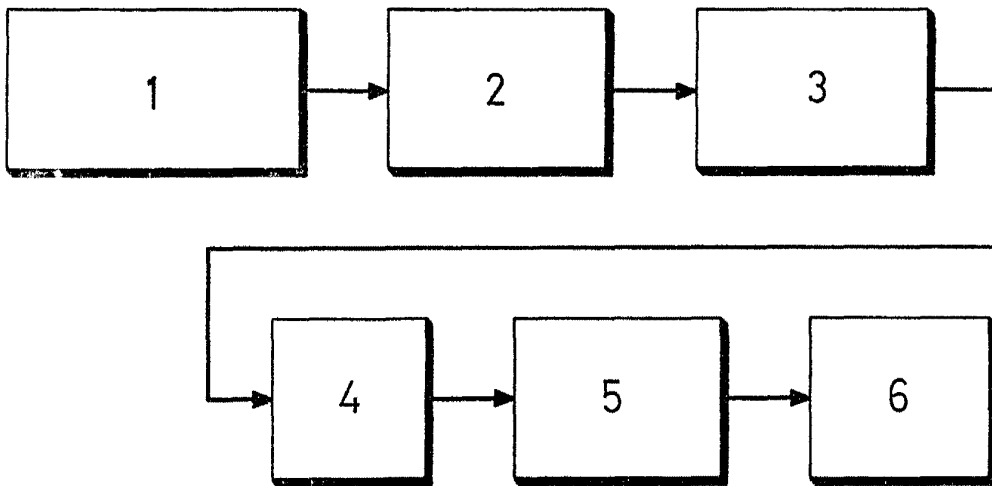


FIG. 3

10 FEB. 1976  
*Samuel Moore & Company*