(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 542 607**

(51) Int. Cl.:

B32B 1/08	(2006.01)	***B32B 25/10***	(2006.01)
B32B 25/02	(2006.01)	***B32B 5/02***	(2006.01)
B32B 27/20	(2006.01)	***B32B 25/16***	(2006.01)
F16L 11/08	(2006.01)		
B32B 27/12	(2006.01)		
B32B 5/10	(2006.01)		
C08K 3/04	(2006.01)		
C08K 5/02	(2006.01)		
B32B 5/26	(2006.01)		
B32B 15/02	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2011** **E 11185615 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015** **EP 2444243**

(54) Título: **Manguera de alta temperatura resistente a fluidos**

(30) Prioridad:

19.10.2010 US 907250

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2015

(73) Titular/es:

VEYANCE TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
703 S. Cleveland-Massillon Road
Fairlawn, OH 44333-3023, US

(72) Inventor/es:

BURROWES, THOMAS GEORGE y
BATES, KENNETH ALLEN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

ES 2 542 607 T3

DESCRIPCIÓN

Manguera de alta temperatura resistente a fluidos

Antecedentes de la invención

Las mangueras reforzadas se utilizan en una multitud de aplicaciones en la industria y en productos de consumo para el transporte de una amplia variedad de productos químicos líquidos y fluidos para diversos fines. Por ejemplo, estas mangueras se utilizan en equipos pesados industriales, camiones y automóviles para el transporte de fluidos de transmisión, dirección asistida, y aire acondicionado. Es importante que la manguera empleada en una aplicación particular sea resistente al fluido que se pretende transmitir. Esto es porque la falta de una buena resistencia al fluido puede conducir a una reducción sustancial en la vida de servicio de la manguera. Por supuesto, también es crítico que la manguera exhiba una resistencia adecuada a los líquidos mientras mantiene las propiedades de flexión requeridas y la resistencia a explosiones. En los últimos años se han introducido nuevos fluidos de automoción, lo que hace que sea mucho más difícil proporcionar la combinación deseada de resistencia a los fluidos, características de flexión, y resistencia a explosiones. En consecuencia, existe una necesidad de una manguera que exhiba una resistencia mejorada a los fluidos de los automóviles modernos, manteniendo al mismo tiempo otras características físicas necesarias.

La patente de los Estados Unidos 6.376.036 divulga una manguera de aire acondicionado que comprende una capa interna, una capa de revestimiento de fricción, una capa de refuerzo intermedia, y una capa exterior, caracterizada porque: la capa interna comprende poliamida no plastificada; la capa de revestimiento de fricción comprende una mezcla de 50/50 por ciento en peso de dos cauchos de dieno de etileno propileno, los dos cauchos que tienen diferentes viscosidades Mooney, y 75 partes en peso de negro de carbono, la capa de refuerzo intermedia comprende fibras de aramida; y la capa exterior comprende una mezcla de dos cauchos de etileno acrílico con diferentes viscosidades Mooney.

La patente de Estados Unidos 6.440.512 divulga una manguera que se representa como que tiene una buena resistencia química sin sacrificar las propiedades de flexión. Esta manguera comprende (a) un núcleo interno que comprende una mezcla ternaria de (1) de 60 a 85 partes en peso de un polietileno de baja densidad; (2) de 10 a 20 partes en peso de un polietileno seleccionado del grupo que consiste en polietileno clorado, polietileno clorosulfonado y mezclas de los mismos; y (3) de 2 a 25 partes en peso de EPDM; (b) una capa de refuerzo tensada; y (c) una cubierta de elastómero.

La patente de Estados Unidos 7.614.428 divulga un conjunto de manguera de dirección asistida, que comprende: una capa de núcleo de la manguera; una primera capa de refuerzo sobre dicha capa de núcleo de la manguera, en el que dicha primera capa de refuerzo es una barrera de plástico; una capa intermedia de la manguera sobre dicha primera capa de refuerzo; una segunda capa de refuerzo sobre dicha primera capa de refuerzo, teniendo dicha segunda capa de refuerzo un patrón de trenza formado en uno de un patrón 3-sobre, 3-bajo o un patrón 2-sobre, 2-bajo; y, una capa exterior de la manguera sobre dicha segunda capa de refuerzo. La capa de núcleo de la manguera puede estar hecha de polietileno clorosulfonado, una mezcla de polietileno/polietileno clorado clorosulfonado, un caucho de nitrilo hidrogenado o un caucho de nitrilo. Además, también puede estar hecha de otro material polimérico, tal como, pero no limitado a policloropreno, polietileno clorado acrilonitrilo-budtadieno, butadieno estireno, poliisopreno, polibutadieno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polietileno clorado, o polímeros de caucho natural. Alternativamente, el material polimérico puede comprender elastómeros termoplásticos tales como propileno modificado con caucho de etileno-propileno, tales como polímeros de bloques Santoprene® disponibles por parte de Monsanto Corporation; polímeros Kraton® disponibles por parte de Shell Chemical Company; cloruro de polivinilo, etc. La patente de Estados Unidos 7.614.428 indica además que estos elastómeros se pueden componer con otro relleno, plastificantes, antioxidantes, y sistemas de curado para lograr las propiedades deseadas para aplicaciones particulares.

La patente de Estados Unidos 7.748.412 divulga una manguera que comprende: una capa de núcleo interior tubular que define un lumen con un diámetro de aproximadamente 1/4 pulgada; una capa exterior tubular; y una sola capa de refuerzo dispuesta entre dicha capa de núcleo interior tubular y dicha capa exterior tubular, formando dicha únca capa de refuerzo hilos que tienen un patrón de trenza de 3-sobre, 3-bajo, teniendo dicha manguera una expansión volumétrica no mayor de aproximadamente 0,43 cm^3/m (0,13 cc/pie), no más de aproximadamente 0,59 cm^3/m (0,18 cc/pie), y no mayor de aproximadamente 0,95 cm^3/m (0,29 cc/pie), respectivamente con aproximadamente 6,89 MPa (1000 psi), aproximadamente 10,34 MPa (1500 psi), y aproximadamente 19,99 MPa (2900 psi) de presión de fluido dentro de dicho lumen.

La patente de Estados Unidos 7.694.695 divulga una manguera de expansión controlada que comprende un tubo interior, un refuerzo textil, y una cubierta exterior; consistiendo el refuerzo esencialmente en una pluralidad de hilos de nylon y una pluralidad de hilos de poliéster, en el que dicho refuerzo textil comprende una capa de refuerzo equilibrada de hilos trenzados, en espiral o envueltos, y en el que los hilos de nylon y de poliéster están dispuestos en forma alternada en la capa equilibrada. Los materiales que se describen como útiles para el tubo, la(s) capa(s) de fricción, y/o la cubierta de estas mangueras incluyen polietileno clorosulfonado ("CSM"), elastómero de polietileno clorado ("CPE"), nitrilo, nitrilo hidrogenado, fluoroelastómeros, elastómeros de alfa-olefina de etileno (tales como

EPM, EPDM, y similares) y similares. La patente de Estados Unidos 7.694.695 indica además que estos materiales de caucho pueden combinarse para incluir diversos ingredientes adicionales bien conocidos en la técnica, tales como cargas, fibras cortas, plastificantes, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores, ayudas de proceso, extensores, promotores de adhesión, coagentes, agentes de vulcanización, agentes de curado, y similares.

La patente de Estados Unidos 2.138.192 divulga una composición de caucho sintético de cloropreno que incluye cloropreno polimerizado y una cera de parafina clorada insoluble en gasolina, que es muy resistente al hinchado en gasolina.

Sumario de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento inesperado de que la resistencia del fluido de mangueras se puede mejorar en gran medida mediante la adición de una parafina clorada a un elastómero de polietileno clorado o a un elastómero de polietileno clorosulfonado que se utiliza como la capa de núcleo interior tubular de la manguera. Mangueras hechas utilizando este enfoque ofrecen la ventaja de tener una mejor resistencia a los fluidos de automoción modernos, incluyendo fluido de dirección asistida, fluido de transmisión, y similares, sin comprometer las características de flexión o de resistencia a explosiones. En consecuencia, las mangueras de la presente invención, como se reivindica en la reivindicación 1, proporcionan una vida de servicio más larga y una mejor fiabilidad que las mangueras que utilizan tecnología convencional.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva parcialmente cortada que representa una manguera que ilustra una realización de la presente invención.

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

La figura 3 es una vista en perspectiva parcialmente en sección que representa una manguera que ilustra otra realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Estas mangueras se pueden emplear en una variedad de aplicaciones de automoción, tales como mangueras para fluido de transmisión automática, refrigerante de aire acondicionado, aceite del motor, y similares. Las dimensiones del lumen incorporado en tales mangueras, por supuesto, dependerá de la aplicación específica para la que se utilizará la manguera. En muchas aplicaciones de la manguera tendrá un lumen (un diámetro interior) que está dentro del intervalo de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 15 mm. Las mangueras de la presente invención tendrán típicamente un diámetro interior que está dentro del intervalo de 11 mm a 13 mm y que con frecuencia tienen un diámetro interior que está dentro del intervalo de 11,5 mm a 13,5 mm.

Como se representa en las figuras 1 a 3, las mangueras de la presente invención comprenden una capa 12 de núcleo interior elastomérica tubular que define un lumen 13 que es la capa más interna de la manguera 10, una capa de fricción 14 que está colocada hacia fuera desde la capa 12 de núcleo interior elastomérica tubular, y una cubierta elastomérica 30 que está posicionada hacia fuera desde la capa de fricción 14 y que forma la parte más exterior de la manguera. La capa 12 de núcleo interior elastomérica tubular se refiere con frecuencia en la técnica como simplemente el "tubo" o como simplemente como el "núcleo". La capa de fricción 14 también se conoce en la técnica como una capa de refuerzo, que normalmente incluye un hilo textil natural o sintético o refuerzo de alambre metálico. Las mangueras de la presente invención también pueden incluir capas adicionales, tales como una capa de barrera y/o capas de refuerzo adicionales, si se desea. Sin embargo, las mangueras de la presente invención pueden consistir únicamente en la capa 12 de núcleo interior elastomérica tubular, la capa de fricción 14, y la cubierta elastomérica 30.

La capa 12 de núcleo interior elastomérica tubular de las mangueras de la presente invención comprende (i) un elastómero clorado seleccionado entre el grupo que consiste en polietileno clorado y polietileno clorosulfonado, (ii) de 1 phr (partes en peso por cien partes en peso de caucho) a 50 phr de una parafina clorada, y (iii) de 30 phr a 120 phr de negro de carbono. Las parafinas cloradas que se incorporan en la capa 12 de núcleo interior tubular elastomérica tienen un grado de cloración que está dentro del nivel del 40 por ciento al 70 por ciento. La parafina clorada normalmente contendrá del 45 por ciento en peso al 65 por ciento en peso de cloro, y más típicamente contendrá del 50 por ciento en peso al 55 por ciento en peso de cloro. La parafina clorada puede ser una parafina de cadena corta que contiene aproximadamente de 10 a 13 átomos de carbono, una parafina de cadena media que contiene de 14 a 17 átomos de carbono, o una parafina de cadena larga que contiene más de 17 átomos de carbono. La viscosidad de la parafina clorada aumenta al aumentar la longitud de la cadena. Sin embargo, el nivel de cloración tiene un efecto mucho más pronunciado sobre la viscosidad que la longitud de la cadena carbono-carbono en la parafina clorada.

La parafina clorada se incorporará en el tubo 12 de las mangueras de la presente invención a un nivel que está dentro del intervalo de 1 phr a 50 phr. La parafina clorada normalmente se incorpora en el tubo 12 en un nivel que está dentro del intervalo de 5 phr a 48 phr, y que más típicamente se incorpora en el tubo 12 en un nivel que está

dentro del intervalo de 10 phr a 45 phr. La parafina clorada se incorpora preferiblemente en el tubo 12 en un nivel que está dentro del intervalo de 15 phr a 42 phr y se incorporará más preferiblemente en el tubo 12 en un nivel que está dentro del intervalo de 20 phr a 40 phr. La parafina clorada se incorporará más preferiblemente en el tubo 12 en un nivel que está dentro del intervalo de 25 phr a 35 phr.

Polietileno clorado que puede ser utilizado en la práctica de la presente invención puede estar en la forma de partículas finamente divididas que normalmente cumplen cuatro criterios de propiedades físicas. En primer lugar, el polietileno clorado tendrá típicamente un peso molecular promedio en peso que está dentro del intervalo de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 300.000. En segundo lugar, el polietileno clorado también tendrá típicamente un contenido en cloro combinado químicamente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 48 por ciento en peso de polímero. En tercer lugar, el polietileno clorado tendrá típicamente un módulo del 100 por ciento, medido de acuerdo con la prueba ASTM D-412, desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4,8 MPa. En cuarto lugar, el polietileno clorado tendrá típicamente un calor de fusión que está dentro del intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 62,8 J (15 calorías) por gramo, y tendrá preferiblemente un calor de fusión que está dentro del intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 41,9 J (10 calorías) por gramo. Polietilenos clorados comercialmente disponibles que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los obtenidos a partir de Dow Chemical Company bajo la designación Tyrin™ 3611P y Tyrin™ CM0136.

El polietileno clorosulfonado útil en la presente invención es típicamente un material que tiene de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 48 por ciento en peso de cloro y de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 3,0 por ciento en peso de azufre. Las preparaciones típicas de polietileno clorosulfonado se describen en la patente de Estados Unidos 2.586.363 y en la patente de Estados Unidos 2.503.252. Polietilenos clorosulfonados disponibles comercialmente que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, los obtenidos a partir de E I DuPont de Nemours, Inc, bajo la designación Hypalon™, tales como Hypalon 20, Hypalon 40, Hypalon 40 HS, Hypalon 4085 e Hypalon HPG 6525.

El negro de carbono se incorporará en la capa 12 de núcleo interior elastomérica tubular de las mangueras de la presente invención en un nivel que está dentro del intervalo de aproximadamente 30 phr a aproximadamente 120 phr. El negro de carbono normalmente se incorpora en el tubo 12 de las mangueras de la presente invención en un nivel que está dentro del intervalo de aproximadamente 60 phr a aproximadamente 115 phr, y será más típicamente incorporado en un nivel que está dentro del intervalo de aproximadamente 70 phr a aproximadamente 110 phr. El negro de carbono se incorpora preferiblemente en el tubo 12 en un nivel que está dentro del intervalo de aproximadamente 90 phr a aproximadamente 110 phr.

El negro de carbono utilizado en la práctica de la presente invención puede incluir cualquiera de los negros de carbono disponibles comúnmente, producidos comercialmente, pero se prefieren los que tienen un área de superficie (EMSA) de al menos 20 m^2/g y más preferiblemente de al menos 35 m^2/g hasta 200 m^2/g. Los valores de área superficial usados en esta solicitud son los determinados por la prueba ASTM D-1765 usando la técnica de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Entre los negros de carbono útiles están negro de horno, negros de canal y negros de lámpara. Más específicamente, los ejemplos de los negros de humo incluyen negros de horno de súper abrasión (SAF), negros de horno de alta abrasión (HAF), negros de horno de extrusión rápida (FEF), negros de horno (FF), negros finos, negros de horno de súper abrasión (ISAF), negros intermedios, negros de horno de semirefuerzo (SRF), negros de canal de procesamiento medio, negros de canal de procesamiento duro y negros de canal. Otros negros de carbono que se pueden utilizar incluyen negros de acetileno. Las mezclas de dos o más de los negros de carbono anteriores se pueden utilizar en la preparación de la formulación de caucho utilizada en la fabricación de los tubos de las mangueras de la presente invención. Los valores típicos para las áreas superficiales de negros de humo utilizables se resumen en la siguiente tabla.

Negro de Humo	
Designación ASTM (D-1765-82a)	Superficie (D-3765)
N-110	126 m^2/g
N-220	111 m^2/g
N-339	95 m^2/g
N-339	83 m^2/g
N-550	42 m^2/g
N-660	35 m^2/g

El tubo de las mangueras de la presente invención también puede incluir una variedad de otros ingredientes de composición que incluyen cargas (además de negro de carbono), plastificantes, agentes de refuerzo, cargas, agentes peptizantes, pigmentos, ácido esteárico, aceleradores, agentes de reticulación, antioxidantes, antiozonantes, aceites de procesamiento, activadores, iniciadores, agentes de curado, plastificantes, ceras, inhibidores de prevulcanización, aceites diluyentes y similares, que están diseñados para alcanzar las características deseadas. Por ejemplo, la formulación del tubo contendrá típicamente un sistema de curado de peróxido o un sistema de curado de tiodiazol. Sistemas de curado de peróxido se prefieren típicamente para alcanzar un mayor nivel de resistencia al calor. Cabe señalar que la formulación de caucho está típicamente vacía de compuestos de zinc.

En esos casos, cuando se utiliza la manguera para transportar fluidos inflamables, se pueden utilizar negros eléctricamente conductores. Cargas de negro sin carbono que se pueden usar incluyen talco, arcilla, carbonato de calcio, sílice y similares. Cargas de negro sin carbono, tales como sílice, se pueden usar en una cantidad que oscila desde aproximadamente 5 phr a 150 phr. El relleno de negro sin carbono preferido es sílice. Dispersiones de aceite que contiene tales cargas también se pueden usar. Organosilanos tales como 3,3' bis(trietoxisililpropil) tetrasulfuro pueden ser utilizados en cantidades que varían de 0,1 a 20 phr. Ejemplos adecuados de tales organosilanos se describen en la patente de Estados Unidos 4.128.438. Representativos de los antidegradantes que pueden estar en la composición de mezcla ternaria incluyen cera microcristalina, cera parafínica, monofenoles, bisfenoles, tiobisfenoles, polifenoles, derivados de hidroquinona, fosfitos, mezclas de fosfato, tioésteres, naftilaminas, aminas de difenol, derivados de amina sustituidos y no sustituidos de diarilo, diarilfenilenediamas, diaminas para-fenileno, quinolinas y aminas mezcladas. Los antidegradantes se usan generalmente en una cantidad que oscila desde aproximadamente 0,1 phr hasta aproximadamente 10 phr, prefiriéndose con un intervalo de aproximadamente 2 phr a 6 phr. Representativos de coadyuvantes de elaboración que pueden utilizarse en la composición de caucho de la presente invención incluyen ditio-bisbenzanilato, poli-para-dinitrosobenceno, mercaptanos xililo, resinas aromáticas alifáticas nafténicas, glicol de polietileno, estearamida de calcio, aceites de petróleo, aceites vegetales vulcanizados activos, alquitrán de pino, resinas fenólicas, aceites sintéticos, resinas de petróleo, ésteres poliméricos y colofonias. Estos aceites de tratamiento pueden utilizarse en una cantidad convencional, que varía de aproximadamente 0 phr a aproximadamente 140 phr .Ácidos grasos de cadena larga, tales como ácido esteárico, son ejemplos representativos de iniciadores que pueden ser utilizados. Los iniciadores se utilizan generalmente en una cantidad convencional que varía de aproximadamente 1 phr a 4 phr. Aditivos adicionales que pueden ser utilizados como parte del paquete de curado incluyen óxido de calcio y óxido de magnesio. Estos aditivos se utilizan convencionalmente en cantidades que van desde 0,1 phr a 25 phr. Agentes reticulantes tales como trialilisocianurato y materiales a base de triazina se pueden usar en cantidades que varían de 0,25 phr a 6 phr.

Los peróxidos que se pueden utilizar en la práctica de la presente invención incluyen aquellos que se utilizan normalmente en la industria. Por ejemplo, peróxidos tales como peróxido de dicumilo, α,α'-bis (t-butilo) diisopropilbenceno, peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, 1,1-bis (t-butilperoxi) 3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-bis (t-butilperoxi) hexano, 2,5-dimetil-2,5-bis (t-butilperoxi) hexino-3, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, p-mentano, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo y n-butilo 4,4-bis (t-butilperoxi) valerato. El agente de curado de peróxido más preferido es el peróxido de dicumilo. De 1 a aproximadamente 10 phr de peróxido se utilizan típicamente.

La capa de fricción 14 en las mangueras de la presente invención es esencialmente una capa de elementos de refuerzo tensados 16 y 18. Dicho refuerzo se conoce por los expertos en la técnica y puede consistir en refuerzo en espiral, tejido, de punto, trenzado o cableado. Tales refuerzos se derivan típicamente de algodón, poliéster, nylon, metal, rayón o aramida y tienen un valor denier que está dentro del intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 2.000. Cuando el refuerzo es de metal, puede ser de acero, de acero latonado,-zinc revestido o acero galvanizado. El refuerzo está preferiblemente enrollado en espiral o hilos trenzados bajo tensión suficiente para mejorar la resistencia de la estructura de la manguera. En otra realización de la presente invención, el refuerzo es una tela tejida. Si el refuerzo está enrollado en espiral, la capa de refuerzo está envuelta en espiral preferiblemente en ángulo, de tal manera que la flexión de la manguera no dará lugar a colapso o retorcimiento. Un ángulo tal como desde 0º a 89,9º con respecto a la línea central de la manguera puede ser utilizado. Lo más preferiblemente, un ángulo neutro de 54º 44' o por debajo, se utiliza para las envolturas en espiral. Cuando el refuerzo es una tela, es convencionalmente en forma de un tejido de caucho impregnado. Se pueden usar combinaciones de dos o más tipos de refuerzos.

El tercer elemento requerido en la manguera de la presente invención es una cubierta elastomérica 30. Esta cubierta elastomérica 30 puede estar extrudida o envuelta en espiral sobre la capa subyacente, que puede ser la capa de fricción 14, o varias otras capas opcionales. Los elastómeros que pueden ser utilizados para formar la cubierta de la manguera de la presente invención incluyen los conocidos por los expertos en la técnica, tales como polietileno clorosulfonado, polietileno clorado, caucho de acrilonitrilo-butadieno/mezclas de PVC, epiclorohidrina, EPDM, cloropreno, EVA y EVM. Preferiblemente, el elastómero utilizado en la cubierta es polietileno clorado, EPDM o una mezcla de NBR/PVC. El espesor de la cubierta elastomérica 30 depende, obviamente, de las propiedades deseadas de la manguera y el elastómero que se utiliza. En general, el espesor de la cubierta elastomérica 30 variará de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 4,0 mm, con un intervalo de 1,0 mm a 2,5 mm, que se prefiere.

Además del tubo 12, la capa de fricción 14, y la cubierta elastomérica 30, las mangueras de la presente invención también pueden contener otras capas opcionales. Por ejemplo, una capa de barrera opcionalmente se puede incorporar en la manguera 10 en el exterior del núcleo interno 12. Dicha capa de barrera puede comprender una o más capas de películas. Tales capas de barrera pueden ser películas que comprenden polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno copolímero, polipropileno homopolímero y mezclas de los mismos. Materiales adicionales que pueden utilizarse como películas de barrera incluyen fluorados y fluoropolímeros, que incluyen, por ejemplo, la familia TEFLON® y TEFZEL® de fluoroplásticos y fluoropolímeros, tales como TEFLON PTFE (politetrafluoroetileno), TEFLON FEP (etileno-propileno fluorado), TEFLON PFA (perfluoroalcoxi), TEFLON AF y polímeros Tefzel. Otra clase de materiales poliméricos que se pueden usar opcionalmente en las capas de barrera incluye terpolímero derivado de tetrafluoroetileno, herafluoropropileno y fluoruro de vinilideno (THV). THV está disponible comercialmente por parte de 3M Company bajo las designaciones THV 200, THV 300, THV 400 y THV 500. El espesor de tales capas de barrera opcionales está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 0,025 a 0,30 mm, prefiriéndose un espesor de 0,1 a 0,2 mm.

Dispersa en el exterior de la capa de barrera puede haber una primera capa de otro polímero. Este polímero puede comprender la misma mezcla ternaria de polímeros como se utiliza el núcleo interno. El espesor de esta primera capa que interactúa directamente con la capa de barrera puede variar. En general, el espesor de esta primera capa estará en el intervalo de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 4,0 mm, con un intervalo de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 0,8 mm, que se prefiere.

La figura 1 y la figura 2 ilustran una realización de la presente invención en la que el primer y segundo elementos de refuerzo 16, 18 de la única capa de refuerzo 14 se trenzan en un patrón tal que cada primer elemento de refuerzo 16 cruza sobre un segundo elemento de refuerzo 18 envuelto de manera opuesta, y a continuación, pasa por debajo de una un elemento de refuerzo 18 envuelto de manera opuesta en sucesión. Este patrón de trenza se denomina aquí como patrón de trenza 1-sobre, 1-bajo. El primer y segundo elementos de refuerzo 16, 18 pueden envolverse, por ejemplo, usando hilos que tienen valores de denier de aproximadamente 1500, con cuatro extremos y 24 portadores de la máquina de trenzado giratoria para definir así un refuerzo total proporcionado por la única capa de refuerzo 14 de aproximadamente 144 000 denier. Otras combinaciones de valor denier de los hilos, número de extremos y número de portadores se contemplan alternativamente para producir una única capa de refuerzo 14, que proporciona un refuerzo total de no más de aproximadamente 144.000. El patrón de trenza resultante de la única capa de refuerzo 14 puede producir una cobertura total de la superficie subyacente (por ejemplo, la capa de núcleo interior 12) en el intervalo aproximadamente del 75% a aproximadamente el 100%.

La disposición específica de los hilos del primer y segundo elementos de refuerzo 16, 18 en un patrón de trenza 1-sobre, 1-bajo permite la formación de una única capa de refuerzo 14 que tiene una apariencia sustancialmente lisa. Este aspecto liso, a su vez, produce una apariencia lisa de la manguera 10. Además, la disposición específica impide, o al menos minimiza, el purgado de cualquiera de las capas adyacentes de la manguera 10 a través de la única capa de refuerzo 14. Por ejemplo, la disposición elegida de una única capa de refuerzo 14 puede evitar, o minimizar, el purgado a través de un material extrudido a base de caucho sobre la única capa de refuerzo 14. La disposición escogida, por otra parte, determina otras propiedades, tales como la cantidad de flexibilidad de la manguera 10 resultante.

La manguera 10 puede incluir además una capa exterior 30 formada sobre la única capa de refuerzo 14, por ejemplo, mediante la extrusión de la capa exterior 30 sobre la única capa de refuerzo 14. La capa exterior 30 protege la manguera 10 y está formada de un material adecuado para su uso en una aplicación para la que se utilizará la manguera 10. Como un ejemplo no limitativo, la capa exterior 30 puede estar formada de cualquiera de los diversos materiales descritos anteriormente para la capa 12 de núcleo interior. El espesor de la capa exterior 30 se elige adecuadamente para una aplicación específica. Por ejemplo, y sin limitación, la capa exterior 30 puede tener un espesor en el intervalo de aproximadamente 1,2 mm a aproximadamente 1,5 mm. El espesor de la capa exterior 30, junto con las dimensiones de la capa de núcleo interior 12 y las de la única capa de refuerzo 14, define un diámetro exterior de la capa exterior 30. Por ejemplo, y sin limitación, la capa exterior 30 puede tener un diámetro externo en el intervalo de aproximadamente 11,5 mm a aproximadamente 12,5 mm.

La figura 3 ilustra otra realización de la presente invención, en la que la capa de fricción 14 comprende una primera capa de hilo 17 que está en espiral sobre el tubo desde una dirección y una segunda capa de hilo 19 que está en espiral sobre la primera capa de hilo desde la otra dirección. En las capas de fricción de este tipo, los elementos de refuerzo 17 y 19 están simplemente enrollados en espiral sobre el tubo 12 de la manguera 10 sin trenzarse. Por una variedad de razones, este tipo de capa de fricción 14 se prefiere normalmente en las mangueras de la presente invención.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que son meramente para el propósito de ilustración y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la invención o de la manera en que puede practicarse. Salvo que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes se dan en peso.

Ejemplos 1-4

En esta serie de experimentos, diferentes formulaciones de caucho para la capa de núcleo interior elastomérica

tubular para las mangueras de la presente invención se formularon, se curaron y se probaron. Estas formulaciones se prepararon mezclando primero diversos ingredientes en una etapa de mezcla no productiva. En el procedimiento utilizado 85 phr de un elastómero de polietileno clorado (contenido de cloro del 30 por ciento), 15 phr de acetato de etilvinilo, 95 phr de negro de carbono, un éster plastificante en la cantidad mostrada en la Tabla 1, 20 phr de óxido de magnesio, 3,10 phr de cera de polietileno, 0,30 de trimetil quinolin antioxidante, 1,00 phr de un antioxidante fenólico impedido, y la cantidad de parafina clorada indicada en la Tabla 1 se mezclaron juntos. Como se puede apreciar, la cantidad total de plastificante éster añadido se redujo cuando la cantidad de parafina clorada se aumentó para mantener una dureza constante del vulcanizado. A continuación, la mezcla no productiva se mezcló adicionalmente con 7,90 phr de peróxido de dicumilo (60% activo) y 2,65 phr de coagente de cianurato de trialilo (72% activo) en una fase de mezcla productiva. Las muestras compuestas productivas se curaron a una temperatura de 160ºC (320ºF) durante un periodo de tiempo de curado de 40 minutos.

A continuación, la resistencia inicial a la tracción, la elongación, y la dureza Shore A de las muestras curadas se midió y muestras adicionales se sumergieron entonces en fluido de Chrysan Tipo A a 275ºF (135ºC) y se mantuvo a esa temperatura durante 168 horas. Entonces, se midieron y se compararon con propiedades originales las propiedades físicas de las muestras envejecidas. La resistencia a la tracción y el alargamiento se midieron de acuerdo con ASTM D-412 y la dureza Shore A se midió de acuerdo con ASTM-2240. Los resultados de esta prueba también se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	4
Nivel de parafina clorada (phr)	Ninguno	10,0	20,0	30,0
Ester plastificante (phr)	45,0	35,0	25,0	15,0
Resistencia a la tracción (MPa) ((psi))	8,2 (1186)	12,3 (1781)	13,5 (1951)	15,5 (2248)
Elongación	97%	164%	173%	185%
Dureza Shore A	67	60	63	64
% Cambio en la resistencia a la tracción	-52%	-23%	-17%	-7%
% Cambio en la elongación	-55%	-27%	-19%	-11%

Como se puede apreciar en la Tabla 1, la incorporación de la parafina clorada en las formulaciones de caucho para la capa de núcleo interior elastomérica tubular para las mangueras de la presente invención dio como resultado cambios mucho más bajos en la resistencia a la tracción y en la elongación después de envejecerse en el fluido a una temperatura elevada. Esto es indicativo de que las mangueras de la presente invención que tienen una parafina clorada en la capa del tubo ofrecen una mejor resistencia al fluido y, por consiguiente, una mejor vida de servicio.

Ejemplos 5-8

En esta serie de experimentos se formularon, curaron y ensayaron varias formulaciones de caucho para la capa de núcleo interior elastomérica tubular para las mangueras de la presente invención. Estas formulaciones se prepararon mezclando primero diversos ingredientes en una etapa de mezcla no productiva. En el procedimiento utilizado 75 phr de un polietileno clorosulfonado (contenido de cloro del 36 por ciento), 25 phr de un polietileno clorosulfonado (contenido de cloro del 30 por ciento), 75 phr de negro de carbono, 25 phr de arcilla de caolín, un plastificante de éster en la cantidad mostrada en Tabla 2, 20 phr de óxido de magnesio, 3,0 phr de cera de polietileno, 0,30 de trimetil dihidroquinolina antioxidante, el nivel de un antioxidante fenólico impedido que se muestra en la Tabla 2, y la cantidad de parafina clorada indicada en la Tabla 2 se mezclaron juntos. Como se puede apreciar, la cantidad total de plastificante de éster añadido se redujo como la cantidad de parafina clorada aumentó para mantener una dureza constante del vulcanizado. Después, la mezcla no productiva se mezcló adicionalmente con 5,00 phr de peróxido de dicumilo (60% activo) y 5,60 phr de un coagente de cianurato de trialilo (72% activo) en una fase de mezcla productiva. Las muestras compuestas productivas se curaron a una temperatura de 160ºC (320ºF) durante un tiempo de curado de 40 minutos.

A continuación, la resistencia inicial a la tracción, la elongación, y la dureza Shore A de las muestras curadas se midió y muestras adicionales se sumergieron entonces en flujo Chrysan de Tipo A a 275ºF (135ºC) y se mantuvieron a esa temperatura durante 168 horas. Entonces, se midieron y se compararon con las propiedades originales las

propiedades físicas de las muestras envejecidas. La resistencia a la tracción y la elongación se midieron de acuerdo con ASTM D-412 y la dureza Shore A se midió de acuerdo con ASTM D-2240. Los resultados de esta prueba también se presentan en la Tabla 1.

Tabla 2

Ejemplo	5	6	7	8
Nivel de parafina clorada (phr)	Ninguno	15	25	25
Antioxidante fenólico impedido* (phr)	Ninguno	Ninguno	Ninguno	1
Plastificante de éster (phr)	25,0	10,0	0,0	10,0
Resistencia a la tracción (MPa) ((psi))	13,4 (1938)	17,0 (2471)	188,4 (2661)	17,8 (2581)
Elongación	80	113	134	130
Dureza Shore A	76	76	76	76
% Cambio en la resistencia a la tracción	-26,2%	-10,8%	-5,6%	-2,2%
% Cambio en Elongación	-46,9%	-29,7%	-17,1%	-22,8%
Cambio de dureza (pts)	-4	-4	-6	-5
* Antioxidante fenólico impedido Irganox® MD1024 N, N'-bis-β- (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenol) propionil hidrazida fabricado por Ciba Specialty Chemicals.				

Como se puede apreciar en la Tabla 2, la incorporación de la parafina clorada en las formulaciones de caucho para la capa de núcleo interior elastomérica tubular para las mangueras de la presente invención dio como resultado cambios mucho más bajos en la resistencia a la tracción y en la elongación después de envejecerse en el fluido a una temperatura elevada. Esto es indicativo de que las mangueras de la presente invención que tienen una parafina clorada en la capa de tubo ofrecen una mejor resistencia al fluido y, por consiguiente, una mejor vida de servicio.

Aunque ciertas realizaciones y detalles representativos se han mostrado para el propósito de ilustrar la presente invención, será evidente para los expertos en esta técnica que varios cambios y modificaciones se pueden hacer en la misma sin apartarse del ámbito de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una manguera que incluye (1) una capa de núcleo interior elastomérica tubular que define un lumen, (2) una capa de fricción, y (3) una cubierta elastomérica, **caracterizada porque** la capa de núcleo interior elastomérica tubular comprende (i) un elastómero de polietileno clorado, (ii) 1 phr a 50 phr de una parafina clorada, y (iii) 30 phr a 120 phr de negro de carbono.

2. Una manguera que incluye (1) una capa de núcleo interior elastomérica tubular que define un lumen, (2) una capa de fricción, y (3) una cubierta elastomérica, **caracterizada porque** la capa de núcleo interior tubular elastomérica comprende (i) un elastómero de polietileno clorosulfonado, (ii) 1 phr a 50 phr de una parafina clorada, y (iii) 30 phr a 120 phr de negro de carbono.

3. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la parafina clorada tiene un contenido en cloro del 40 por ciento en peso al 70 por ciento en peso.

4. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la parafina clorada está presente en la capa de núcleo interior tubular elastomérica en un nivel que está dentro del intervalo de 5 phr a 48 phr.

5. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el negro de carbono está presente en un nivel que está dentro del intervalo de 60 phr a 115 phr.

6. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la capa de fricción comprende 2 capas de hilo enrollado en espiral.

7. La manguera de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** la parafina clorada tiene un contenido en cloro del 50 por ciento en peso al 70 por ciento en peso, en el que la parafina clorada está presente en la capa de núcleo interior tubular elastomérica en un nivel que está dentro del intervalo de 10 phr a 45 phr, y en el que el negro de carbono está presente en un nivel que está dentro del intervalo de 70 phr a 110 phr.

8. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la parafina clorada tiene un contenido en cloro del 50 por ciento en peso al 55 por ciento en peso.

9. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la parafina clorada está presente en la capa de núcleo interior tubular elastomérica en un nivel que está dentro del intervalo de 15 phr a 42 phr.

10. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el negro de carbono está presente en un nivel que está dentro del intervalo de 90 phr a 100 phr.

11. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la capa de núcleo interior tubular elastomérica es curada con un agente de curado de peróxido.

12. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** la capa de núcleo interior tubular elastomérica es curada con un sistema de curado de tiodiazol.

13. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la capa de núcleo interior tubular elastomérica está desprovista de compuestos de zinc.

14. La manguera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la capa de fricción comprende hilos trenzados.

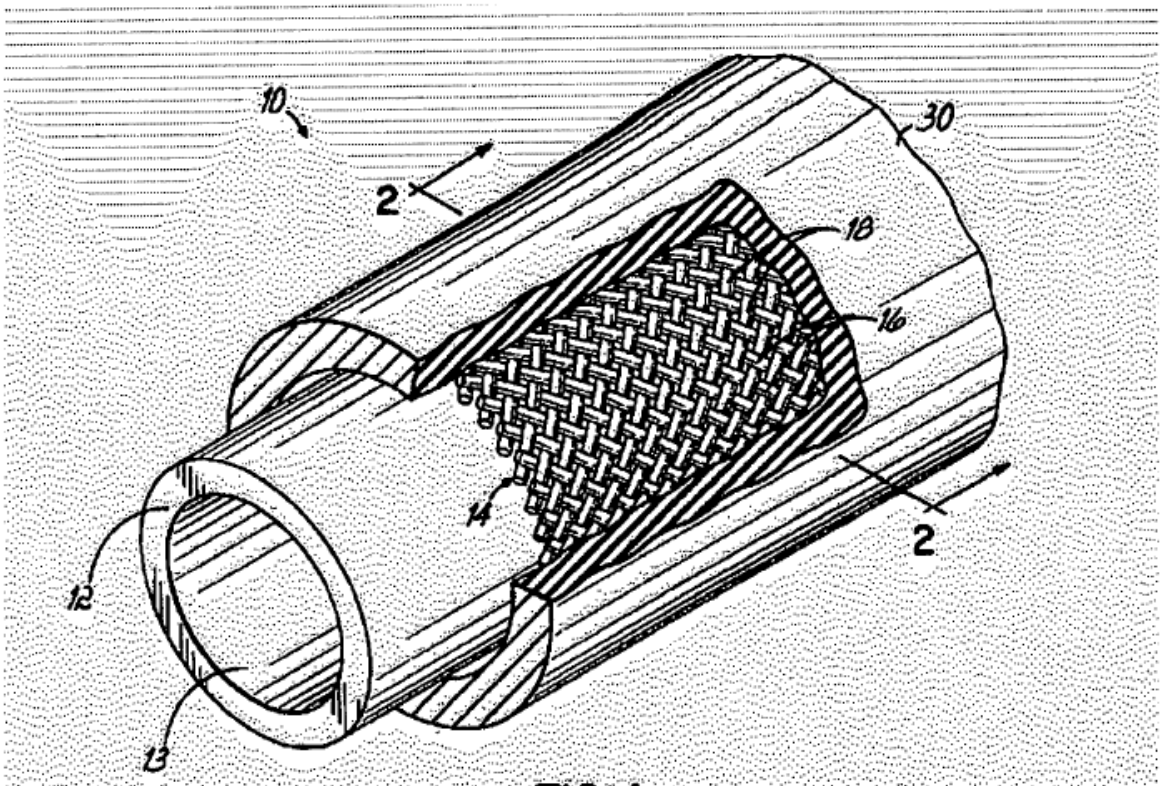


FIG. 1

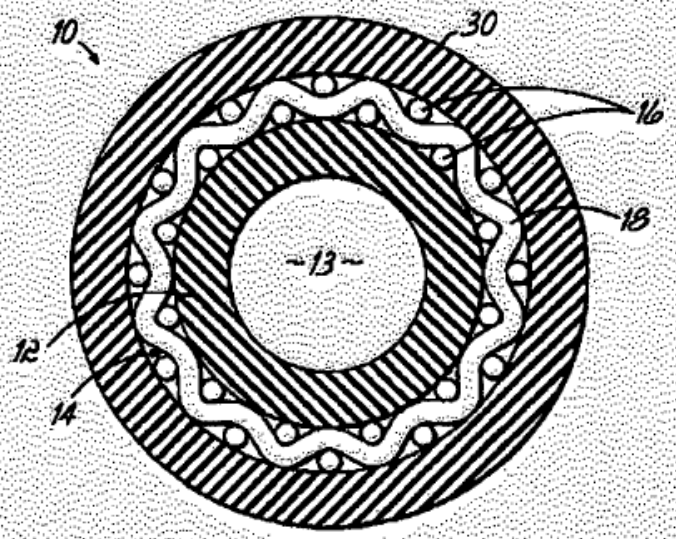
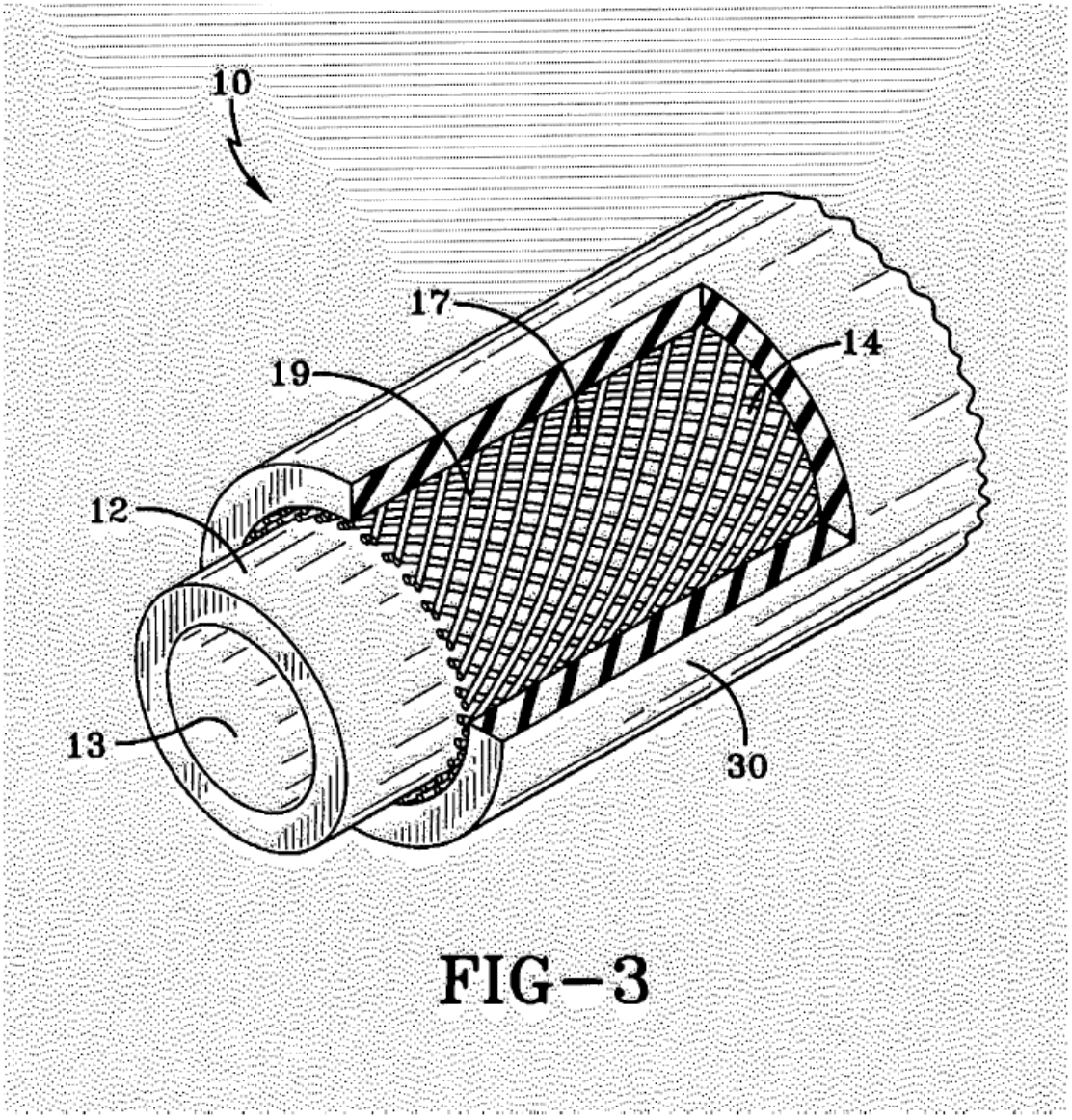


FIG. 2



FIG–3