



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 607 634

61 Int. Cl.:

**B29D 23/00** (2006.01) **B29K 105/08** (2006.01) **F16L 11/08** (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 15.11.2013 PCT/US2013/070342

(87) Fecha y número de publicación internacional: 22.05.2014 WO14078680

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 15.11.2013 E 13799446 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.10.2016 EP 2919978

(54) Título: Procedimiento de formación de un conjunto de manguera

(30) Prioridad:

16.11.2012 US 201261727490 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **03.04.2017** 

(73) Titular/es:

KONGSBERG ACTUATION SYSTEMS II, INC. (100.0%)
1 Firestone Drive
Suffield, CT 06078, US

(72) Inventor/es:

MOREAU, LEO; PAULSON, MICHAEL; HAHN, RICH y SCHIPPERS, ARJEN

(74) Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de formación de un conjunto de manguera.

#### 5 Campo de la divulgación

La presente divulgación se refiere en general a un procedimiento de formación de un conjunto de manguera para transportar fluidos y a un procedimiento de formación del conjunto de manguera.

#### 10 Antecedentes de la divulgación

Son bien conocidos los conjuntos de manguera para transportar combustible y otros fluidos corrosivos en la técnica (remítase, por ejemplo, al documento EP1857259 o a la patente US nº 4.276.908).

Estos tipos de conjuntos de manguera están expuestos a una variedad de fluidos, tales como alimentos, mezclas de combustibles, aditivos de combustibles y productos químicos además de estar expuestos a presiones, temperaturas y condiciones ambientales extremas. Además, estos conjuntos de manguera están sometidos a tensiones físicas, tales como flexión, movimientos repetidos y fuerzas. Por lo tanto, estos conjuntos de manguera deben ser resistentes a la degradación química y física.

Estos tipos de conjuntos de manguera incluyen normalmente una manguera formada por material polimérico y una o más capas de refuerzo. Las mangueras mono- o multicapa formadas por materiales poliméricos presentan generalmente baja resistencia a la tracción, lo que hace a menudo que la manguera presente baja resistencia tangencial. Por lo tanto, la manguera puede ser susceptible a retorcerse y otros problemas. Como tal, se añaden capas de refuerzo a estos conjuntos de manguera para proporcionar resistencia mecánica, durabilidad y resistencia al retorcimiento adicionales.

Sin embargo, los procedimientos de formación de conjuntos de manguera que incluyen una o más capas de refuerzo son a menudo complejos y costosos. A medida que se añade cada capa de refuerzo individual, normalmente se requiere una composición de emulsión de ligado o una capa de unión para ligar las capas de refuerzo individuales juntas. Como tal, el procedimiento incluye normalmente muchas etapas complicadas y excluye la utilización de capas de refuerzo sin aplicaciones adicionales de la composición de emulsión de ligado o capas de unión puede no facilitar una humectación constante de la manguera y las capas de refuerzo, lo que puede hacer por lo tanto que se deslamine la manguera de las capas de refuerzo, lo que puede hacer a su vez que se retuerza la manguera o incluso que se rasgue. Además, los conjuntos de manguera que incluyen una o más capas de refuerzo muestran a menudo flexibilidad, capacidad de flexión y deformación reducidas después de la exposición a temperaturas elevadas. Como tal, sigue existiendo una oportunidad de desarrollar un procedimiento eficaz y rentable de formación de un conjunto de manguera que sea resistente al retorcimiento, flexible, curvable, resistente a la deformación después de acondicionamiento térmico a mayores temperaturas y duradero, por ejemplo muestre deslaminación cohesiva/destructiva de la capa de refuerzo de la manguera.

#### Sumario de la divulgación

Se da a conocer un procedimiento de formación de un conjunto de manguera. El conjunto de manguera incluye un tubo multicapa que presenta una capa interior que comprende un primer material polimérico y una capa exterior que comprende un segundo material polimérico y define una superficie periférica exterior. El conjunto de manguera también incluye una capa de refuerzo que comprende fibras de refuerzo y está dispuesta alrededor de, e incrustada en, la superficie periférica exterior del tubo multicapa. El procedimiento comprende las etapas de extrudir el tubo multicapa, y disponer fibras de refuerzo alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa para formar un tubo multicapa reforzado. El procedimiento también incluye las etapas de calentar el tubo multicapa reforzado hasta una temperatura (T<sub>1</sub>) que es mayor que la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico para fundir al menos parcialmente la capa exterior, pero que es menor que la temperatura de fusión máxima del primer material polimérico de modo que la capa interior y la superficie periférica interior del tubo multicapa no se reblandecen y por tanto mantienen la integridad dimensional, y enfriar el tubo multicapa reforzado para solidificar la capa exterior fundida e incrustar las fibras de refuerzo en la capa exterior para formar el conjunto de manguera.

También se da a conocer un tubo multicapa reforzado para formar el conjunto de manguera. El tubo multicapa reforzado incluye el tubo multicapa. El tubo multicapa comprende la capa interior que comprende el primer material polimérico que define la superficie periférica interior del tubo multicapa, y la capa exterior que comprende un segundo material polimérico que define la superficie periférica exterior del tubo multicapa. La temperatura de fusión máxima del primer material polimérico es mayor que la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico. El tubo multicapa reforzado también incluye la capa de refuerzo que comprende fibras de refuerzo y está dispuesta alrededor de la superficie periférica exterior de dicho tubo multicapa.

65

60

20

25

30

35

El procedimiento de formación del conjunto de manguera y el tubo multicapa reforzado para formar el conjunto de manguera es eficaz y rentable. El conjunto de manguera formado con el procedimiento y el tubo multicapa reforzado es resistente al retorcimiento, flexible, curvable, resistente a la deformación después de acondicionamiento térmico a mayores temperaturas y duradero, por ejemplo muestra deslaminación cohesiva/destructiva de la capa de refuerzo de la manguera.

## Breve descripción de los dibujos

5

15

20

35

50

55

60

Se apreciarán rápidamente las ventajas de la presente divulgación a medida que se entienda mejor la misma a partir de la siguiente descripción detallada haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

La figura 1 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un conjunto de manguera que comprende un tubo multicapa y una capa de refuerzo dispuesta alrededor de, e incrustada en, una superficie periférica exterior del tubo multicapa.

La figura 2 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo que comprende fibras de refuerzo, y una única hebra de fibra ligante monofilamento envuelta en sentido contrario helicoidalmente alrededor de las cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo.

La figura 3 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo que comprende fibras de refuerzo, y dos hebras de fibra ligante monofilamento envueltas en sentido contrario helicoidalmente alrededor de las cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo.

La figura 4 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo que comprende fibras de refuerzo, y dos hebras de fibra ligante monofilamento envueltas en sentido contrario alrededor de las cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo.

La figura 5 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende tres hebras trenzadas de fibra de refuerzo monofilamento, y una hebra de fibra ligante monofilamento envuelta en sentido contrario helicoidalmente alrededor de las tres hebras trenzadas de fibra de refuerzo.

La figura 6 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende dos hebras de fibra de refuerzo monofilamento trenzadas con una hebra de fibra ligante monofilamento.

La figura 7 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende seis hebras de fibra de refuerzo monofilamento trenzadas con una hebra de fibra ligante monofilamento.

La figura 8 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de una trenza mezclada que comprende seis hebras de fibra de refuerzo multifilamento trenzadas con una hebra de fibra ligante multifilamento.

La figura 9 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un conjunto de manguera que comprende un tubo multicapa, una capa de refuerzo y una segunda capa de refuerzo.

La figura 10 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un conjunto de manguera que comprende un tubo multicapa, una capa de refuerzo y una funda de caucho de silicona.

La figura 11 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un conjunto de manguera que comprende tubo multicapa, una capa de refuerzo, una segunda capa de refuerzo y una funda de caucho de silicona.

La figura 12A es una vista en sección transversal de un tubo multicapa después de la extrusión.

La figura 12B es una vista en sección transversal de un tubo multicapa reforzado que comprende una capa de refuerzo dispuesta alrededor de una superficie periférica exterior del tubo de la figura 12A.

La figura 12C es una vista en sección transversal de un conjunto de manguera formado por el tubo reforzado de la figura 12B.

La figura 13A es una vista desde un extremo de un tubo multicapa reforzado que comprende una capa de refuerzo dispuesta alrededor de una superficie periférica exterior de un tubo de múltiples capas.

La figura 13B es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un tubo multicapa reforzado que comprende una capa de refuerzo dispuesta alrededor de una superficie periférica exterior de un tubo de múltiples capas.

La figura 13C es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un conjunto de manguera formado por el tubo multicapa reforzado de las figuras 13A y 13B.

La figura 14A es una vista desde un extremo de un tubo multicapa reforzado que comprende la trenza mezclada de la figura 2 dispuesta alrededor de una superficie periférica exterior de un tubo multicapa.

La figura 14B es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un tubo multicapa reforzado que comprende la trenza mezclada de la figura 2 dispuesta alrededor de una superficie periférica exterior de un tubo multicapa.

La figura 14C es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de un conjunto de manguera formado por el tubo multicapa reforzado de las figuras 14A y 14B.

Los dibujos son ilustrativos de la invención, y debe apreciarse que los dibujos no son necesariamente a escala y los componentes dentro de cada dibujo individual no son necesariamente a escala. Para ello, los dibujos pretenden ser descriptivos y no de naturaleza limitativa. Son posibles muchas modificaciones y variaciones de los dibujos a partir de las enseñanzas a continuación.

### Descripción detallada

5

10

15

20

25

30

35

40

65

Haciendo referencia a las figuras en las que números de referencia similares indican partes similares o correspondientes en la totalidad de las diversas vistas, un conjunto 10 de manguera se muestra de manera general en la figura 1. Tal como se describe en detalle a continuación, el conjunto 10 de manguera comprende un tubo multicapa 12 que define una superficie periférica exterior 14 y una capa de refuerzo 16 dispuesta alrededor de, e incrustada en, la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. El tubo multicapa 12 incluye una capa interior 18 que comprende un primer material polimérico que define una superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12, y una capa exterior 22 que comprende un segundo material polimérico que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. Por supuesto, el tubo multicapa 12 puede incluir una o más capas intermedias dispuestas entre las capas interior y exterior 18, 22.

El conjunto 10 de manguera se utiliza normalmente para transportar fluidos, tales como combustibles, productos químicos, etc. El conjunto 10 de manguera es particularmente adecuado para su utilización en la industria del transporte, por ejemplo en vehículos; sin embargo, ha de apreciarse que el conjunto 10 de manguera no se limita a la industria del transporte. Por ejemplo, el conjunto 10 de manguera puede utilizarse en la industria química, la industria alimentaria, y cualquier otra industria adecuada.

Haciendo referencia a la figura 1, el conjunto 10 de manguera incluye el tubo multicapa 12 que define una configuración tubular a lo largo del eje Z. El tubo multicapa 12 es resistente a la degradación química y térmica. El tubo multicapa 12 incluye la capa interior 18 que comprende el primer material polimérico que define la superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12, y la capa exterior 22 que comprende el segundo material polimérico que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. La superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12 es lisa de tal manera que se crea una turbulencia mínima a medida que fluye fluido a su través. La superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 puede ser lisa o texturizada.

El tubo multicapa 12 es ventajoso con respecto a tubos monocapa en los que las capas pueden comprender diferentes materiales, y proporcionar así ventajas asociadas con los diferentes materiales. Por ejemplo, el tubo multicapa 12 puede incluir la capa interior 18 que es térmicamente estable y la capa exterior 22 que se reblandece durante la formación del conjunto 10 de manguera de modo que la capa de refuerzo 16 se incrusta en la capa exterior 22 para proporcionar una excelente adhesión entre la capa de refuerzo 16 y el tubo multicapa 12. Como otro ejemplo, el tubo multicapa 12 puede incluir la capa interior 18 que comprende polímero de fluorocarburo que define la superficie periférica interior 20 que es resistente a la degradación química y térmica y la capa exterior 22 que comprende poliamida que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 que es duradera y proporciona una excelente resistencia a alta temperatura.

Dichas una o más capas (por ejemplo la capa interior 18, la capa exterior 22) del tubo de múltiples capas 12 están formadas por un material polimérico. Los ejemplos no limitativos adecuados del material polimérico que puede utilizarse para formar las capas del tubo multicapa 12 incluyen polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliamidas, fluoropolímeros, o copolímeros de los mismos. Los ejemplos no limitativos adecuados de fluoropolímeros particulares incluyen politetrafluoroetileno ("PTFE"), etileno-propileno fluorado ("FEP"), perfluoroalcoxilo ("PFA"), y etileno-tetrafluoroetileno ("ETFE"). Los ejemplos no limitativos adecuados de poliamidas particulares incluyen PA11, PA12, PA610, PA612, PA1010, PA6, PA66, PA1110T, PA121ZT, y combinaciones de las mismas.

Tal como se expuso anteriormente, el tubo multicapa 12 incluye la capa interior 18 que comprende el primer material polimérico que define la superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12, y la capa exterior 22 que comprende el

segundo material polimérico que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. Por supuesto, el tubo multicapa 12 puede incluir una o más capas intermedias dispuestas entre las capas interior y exterior 18, 22.

En una forma de realización, el tubo multicapa 12 incluye tres capas (presenta una capa intermedia entre la capa interior 18 y la capa exterior 22). En otra forma de realización, el tubo multicapa 12 incluye cuatro capas (presenta dos capas intermedias entre la capa interior 18 y la capa exterior 22).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En una forma de realización, la capa exterior 22 que comprende el segundo material polimérico y define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 está formada por fibras del segundo material polimérico. En esta forma de realización, las fibras que comprende el segundo material polimérico se disponen alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 mediante trenzado, enrollado helicoidal, tricotado, torsión o envoltura.

Por supuesto, los primer y segundo materiales poliméricos pueden seleccionarse de entre los ejemplos no limitativos de los materiales poliméricos anteriores. El segundo material polimérico es normalmente un polímero termoplástico semicristalino o amorfo. El segundo material polimérico comprende normalmente fluoropolímeros y copolímeros de los mismos o poliamidas y copolímeros de las mismas. Los ejemplos de fluoropolímeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, PTFE, FEP, PFA, ETFE, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de poliamidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, PA11, PA12, PA610, PA612, PA1010, PA6, PA66, PA1110T, PA1212T, y combinaciones de las mismas.

La temperatura de fusión máxima del primer material polimérico es mayor que, alternativamente por lo menos 15°C mayor que, alternativamente por lo menos 25°C mayor que, alternativamente por lo menos 50°C mayor que, alternativamente desde 1 hasta 150°C mayor que, alternativamente desde 1 hasta 100°C mayor que, alternativamente desde 1 hasta 50°C mayor que, alternativamente desde 1 hasta 25°C mayor que la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico.

Las temperaturas de fusión de inicio y máximas a las que se hace referencia en la totalidad de esta divulgación se miden según la norma ASTM D3418-12. La norma ASTM D3418-12 es un procedimiento de ensayo convencional para determinar temperaturas de transición, entalpías de fusión y la cristalización de polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido ("DSC"). La DSC mide tanto la temperatura de fusión de inicio como la temperatura de fusión máxima. La temperatura de fusión de inicio (también denominada T<sub>o</sub>) es la temperatura a la que el polímero comienza a reblandecerse. La temperatura de fusión máxima (también denominada T<sub>p</sub>) es la temperatura a la que se produce la fusión completa del polímero. La temperatura de fusión máxima tal como se utiliza en la presente memoria, y tal como se conoce en la técnica, también puede denominarse el punto de fusión. La temperatura de fusión máxima se refiere a la entalpía de la transición térmica y se ve influida por la cristalinidad del polímero.

En diversas formas de realización, el tubo multicapa 12 es eléctricamente conductor. El tubo multicapa 12 también puede incluir un conductor integral a lo largo de la longitud del tubo multicapa 12 para impedir la acumulación de carga eléctrica. A medida que fluye fluido a través del tubo multicapa 12, tienden a acumularse cargas eléctricas por la totalidad de la longitud del tubo multicapa 12. Para impedir que se acumulen estas cargas eléctricas, en diversas formas de realización, el tubo multicapa 12 presenta el conductor integral que funciona como medio conductor longitudinal integral coextensivo con la longitud del tubo multicapa 12 para conducir una carga eléctrica. En una forma de realización específica, el conductor integral es una tira conductora de negro de humo de gas natural, por ejemplo el tubo multicapa 12 presenta una tira conductora de negro de humo de gas natural. El negro de humo de gas natural es eléctricamente conductor y disipará cualquier acumulación de cargas eléctricas por el fluido. Esto se realiza utilizando negro de humo de gas natural alrededor del tubo multicapa 12. Debe apreciarse que puede utilizarse otro material conductor para formar el conductor integral. En una forma de realización específica, la capa interior 18 del tubo multicapa 12 es un tubo monocapa 12 que comprende PTFE formado por un tocho que comprende un material interno (por ejemplo, PTFE conductor) y un material externo (por ejemplo, PTFE no conductor) y por tanto la superficie periférica interior 20 del tubo monocapa 12 es conductora. Alternativamente, toda la capa interior 18 del tubo multicapa 12 puede comprender el medio conductor, por ejemplo puede estar formada por PTFE conductor. Alternativamente, el tubo multicapa 12 puede comprender una capa interior conductora 18 y una capa exterior no conductora 22. En la mayor parte de formas de realización, la capa de refuerzo 16 no es eléctricamente conductora. Como tal, los cambios eléctricos aplicados a la capa de refuerzo 16 no se conducirán por la totalidad del conjunto 10 de manguera o al fluido que pasa a través del interior del tubo multicapa 12.

Todavía haciendo referencia a la figura 1, el conjunto 10 de manguera incluye además la capa de refuerzo 16 para aumentar las propiedades de resistencia mecánica, durabilidad y flexión del conjunto 10 de manguera. La capa de refuerzo 16 está dispuesta alrededor del tubo de múltiples capas 12. La capa de refuerzo 16 comprende fibras de refuerzo 24 (normalmente en forma de hilo) que se trenzan, se enrollan helicoidalmente, se tricotan o se envuelven alrededor del tubo 12 y opcionalmente un ligante 26. La capa de refuerzo 16 cubre normalmente más del 30, alternativamente más del 40, alternativamente más del 60, alternativamente más del 70, alternativamente más del 90, alternativamente más del 95, % de la superficie periférica exterior 14 del tubo 12. En una forma de realización, la capa de refuerzo 16 normalmente cubre aproximadamente el 50% de la superficie periférica exterior 14 del tubo 12. En otra realización, la capa de refuerzo 16 normalmente cubre el aproximadamente 100% de la superficie periférica exterior 14 del tubo 12.

La capa de refuerzo 16 puede comprender uno o más tipos diferentes de fibras de refuerzo 24. Las fibras de refuerzo 24 están normalmente en forma de hilo monofilamento, multifilamento o de fibra corta (hilo de refuerzo). El hilo de refuerzo puede comprender uno o más tipos de fibras de refuerzo 24. Las fibras de refuerzo 24 comprenden normalmente un polímero, una cerámica, una fibra de vidrio, un metal, o combinaciones de los mismos. En una forma de realización, las fibras de refuerzo 24 comprenden fibra de vidrio. Los ejemplos de fibras de refuerzo de vidrio 24 adecuadas incluyen, pero no se limitan a, vidrio E (alúmina-borosilicato de calcio), vidrio S2 (aluminosilicato de magnesio), vidrio C (borosilicato de calcio), vidrio R (aluminosilicato de calcio), sílice, cuarzo, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de otras fibras adecuadas incluyen, pero no se limitan a, fibra de basalto, fibra de cerámica, fibra de aramida (por ejemplo, fibra NOMEX® y KEVLAR®), fibra de poliamida semiaromática, y combinaciones de las mismas. Por supuesto, tal como se expuso anteriormente, pueden utilizarse uno o más tipos diferentes de fibras de refuerzo 24, es decir, pueden utilizarse combinaciones de cualquiera de las fibras de refuerzo 24 descritas en la presente memoria. En una forma de realización preferida, las fibras de refuerzo 24 comprenden fibra de vidrio E. Las fibras de refuerzo 24 que comprenden fibra de vidrio proporcionan resistencia mecánica para reforzar el tubo multicapa 12 y son térmicamente estables a temperaturas elevadas, lo que es beneficioso para su utilización en entornos a alta temperatura, por ejemplo bajo el capó de vehículos.

El conjunto 10 de manguera incluye opcionalmente el ligante 26 que comprende un material polimérico. En una forma de realización típica, el ligante 26 está formado por una composición de ligante, una capa adhesiva, y/o una fibra ligante 28. Funcionalmente, el ligante 26 une los componentes del conjunto 10 de manguera (por ejemplo, el tubo multicapa 12, la capa de refuerzo 16) juntos para ligar, sellar y recubrir el conjunto 10 de manguera mejorando de ese modo la resistencia química, resistencia térmica, resistencia ambiental, durabilidad, flexibilidad, resistencia tangencial y resistencia al retorcimiento del conjunto 10 de manguera. Si se incluye, el ligante 26 incluye normalmente un polímero que es compatible con, por ejemplo, miscible con, el segundo material polimérico de la capa exterior del tubo multicapa 12. Como tal, el polímero o polímeros del ligante 26 deben ser similares al segundo material polimérico (por ejemplo, cuando el segundo material polimérico es una poliamida, el ligante 26 puede incluir una poliamida, o cuando el segundo material polimérico es un fluoropolímero, el ligante 26 puede incluir un fluoropolímero). Por supuesto, diversas formas de realización del conjunto 10 de manguera que están libres del ligante 26 se han contemplado en la presente memoria. En algunas formas de realización, la capa de refuerzo 16 incrustada en el tubo multicapa 12 proporciona suficiente durabilidad de modo que el ligante 26 no se requiere.

En una forma de realización, el conjunto 10 de manguera incluye el ligante 26 formado por una composición de ligante. La composición de ligante comprende un portador fluídico, tal como agua, que presenta uno o más polímeros dispersos en el mismo.

En esta forma de realización, la composición de ligante incluye normalmente un polímero que es resistente a la degradación química y térmica y que también es compatible químicamente con, por ejemplo, miscible con, el segundo material polimérico de la capa exterior 22 del tubo multicapa 12. Como tal, el polímero o polímeros de la composición de ligante deben ser similares al segundo material polimérico (por ejemplo, cuando el segundo material polimérico es una poliamida, la composición de ligante puede incluir una poliamida, o cuando el segundo material polimérico es un fluoropolímero, la composición de ligante puede incluir un fluoropolímero). Normalmente, el polímero es una poliamida o un polímero halogenado. En una forma de realización, el polímero es una poliamida. En otra realización, el polímero es un fluoropolímero. Los fluoropolímeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, politetrafluoroetileno (PTFE), etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), etileno-propileno fluorado (FEP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), perfluoroalcoxi-fluorocarburos (PFA) y policlorotrifluoroetileno (PCTFE). En determinadas formas de realización, el primer material polimérico es politetrafluoroetileno vendido con el nombre comercial TEFLON® 3859 y disponible comercialmente de DuPont de Wilmington, DE.

La composición de ligante también puede incluir uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos, agentes de extensión de cadena, agentes de reticulación, agentes de terminación de cadena, aditivos de procesamiento, promotores de la adhesión, antioxidantes, desespumantes, agentes de expansión, retardantes de la llama, catalizadores, agentes antiespumantes, eliminadores de agua, tamices moleculares, sílices pirogénicas, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, cargas, agentes tixotrópicos, siliconas, colorantes, pigmentos, diluyentes inertes, y combinaciones de los mismos. Si se incluyen, los aditivos pueden incluirse en la composición de ligante en diversas cantidades.

La composición de ligante se aplica a un conjunto 10 de manguera parcialmente construido y se hace pasar normalmente a través de un horno precalentado para eliminar el portador fluídico y curar el polímero para formar el ligante 26. El ligante 26 está sobre la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y disperso por la totalidad de las fibras de refuerzo de la capa de refuerzo 16.

En otra forma de realización, el ligante 26 está formado por fibras ligantes. Más específicamente, la capa de refuerzo 16 está formada por una trenza 30 mezclada que comprende las fibras de refuerzo 24 y las fibras ligantes 28. En esta forma de realización, las fibras ligantes 28 se reblandecen y/o funden para formar el ligante 26 que une (1) las fibras de refuerzo 24 dentro del hilo de refuerzo juntas, (2) las hebras del hilo de refuerzo juntas, y (3) las hebras del hilo de refuerzo a la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12.

La trenza 30 mezclada puede comprender uno o más tipos diferentes de las fibras de refuerzo 24 descritas anteriormente. La trenza 30 mezclada también comprende uno o más tipos diferentes de fibra ligante. Las fibras ligantes 28 están normalmente en forma de hebras monofilamento o hilo multifilamento. El hilo ligante puede comprender uno o más tipos de fibra ligante. Las fibras ligantes 28 comprenden normalmente uno o más polímeros seleccionados considerando sus propiedades reológicas a temperaturas elevadas así como su compatibilidad con (capacidad para ligar la capa de refuerzo 16 al tubo multicapa 12) el material de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. En una forma de realización, las fibras ligantes 28 comprenden normalmente un polímero que presenta una temperatura de fusión máxima que es próxima a (por ejemplo, dentro de 20°C) la temperatura de fusión máxima del material de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y que también es compatible con el material de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. Las fibras ligantes 28 comprenden normalmente un polímero semicristalino o amorfo.

5

10

25

50

55

60

En una forma de realización, las fibras ligantes 28 comprenden un polímero semicristalino que es resistente a la degradación química y térmica. Los ejemplos de polímeros adecuados para las fibras ligantes 28 incluyen, pero no se limitan a, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), PET, PBT, poliamida, fluoropolímero, y copolímeros de los mismos.

En otra forma de realización, las fibras ligantes 28 comprenden un fluoropolímero. Los ejemplos de fluoropolímeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, PTFE, FEP, PFA y ETFE. En aún otra realización, las fibras ligantes 28 comprenden una poliamida. Los ejemplos de poliamidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, PA11, PA12, PA610, PA612, PA1010, PA6, PA66, PA1110T, PA1212T, y combinaciones de las mismas.

Por supuesto, la trenza 30 mezclada que se utiliza para formar la capa de refuerzo 16 puede incluir diferentes tipos de fibra ligante. Por ejemplo, la trenza 30 mezclada puede incluir hilos ligantes que comprenden diferentes fibras ligantes 28 o que presentan diferentes diámetros. Para ello, las fibras ligantes 28 pueden comprender diferentes tipos de fibras ligantes 28. Por ejemplo, las fibras ligantes 28 pueden incluir fibras ligantes 28 que comprenden diferentes polímeros o que presentan diferente diámetros.

La forma de las fibras de refuerzo 24 y las fibras ligantes 28 puede tener un impacto sobre la configuración de la trenza 30 mezclada. Por ejemplo, cuando una o más hebras de fibras ligantes monofilamento 28 se incluyen en la trenza 30 mezclada, una forma de realización preferida es disponer o "envolver" las hebras de fibras ligantes monofilamento 28 alrededor del exterior de fibras de refuerzo trenzadas 24 para formar la trenza 30 mezclada. La trenza 30 mezclada de esta configuración muestra una excelente adhesión al tubo multicapa 12. Por supuesto, cuando se incluyen una o más hebras de fibra ligante monofilamento 28 en la trenza 30 mezclada, las hebras de fibra ligante monofilamento 28 pueden trenzarse con las fibras de refuerzo 24 para formar la trenza 30 mezclada. La trenza 30 mezclada de esta configuración muestra una excelente fuerza de cohesión y una excelente adhesión al tubo multicapa 12.

En otra forma de realización, cuando se incluye hilo que comprende fibras ligantes multifilamento 28 en la trenza 30 mezclada, el hilo que comprende fibra ligante multifilamento 28 puede trenzarse directamente con hebras de fibras de refuerzo 24 o disponerse o "envolverse" alrededor de la fibra ligante monofilamento 28 alrededor del exterior de la fibra de refuerzo trenzada. Debido a que el hilo multifilamento que comprende fibras ligantes 28 incluye fibra ligante que presenta normalmente un menor diámetro y está empaquetada de manera menos densa que las hebras monofilamento de fibra ligante, se cree que las fibras ligantes multifilamento 28 se funden rápidamente y proporcionan una unión robusta entre las fibras de refuerzo 24 y el tubo multicapa 12.

Tal como se describió anteriormente, las fibras ligantes 28 comprenden normalmente un polímero que es compatible con el material de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 de tal manera que las fibras ligantes 28 se funden para formar el ligante 26 que une el tubo multicapa 12 y las fibras de refuerzo 24. Se obtiene normalmente compatibilidad uniendo juntos polímeros similares. Por ejemplo, las fibras ligantes 28 que comprenden fluoropolímero son normalmente compatibles con/se adhieren bien a la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 que está formado por otro fluoropolímero. Como otro ejemplo, las fibras ligantes 28 que comprenden una poliamida son normalmente compatibles con/se adhieren bien a la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 que está formado por otra poliamida. Sin embargo, la divulgación no se limita a polímeros similares que se unen juntos. Por ejemplo, pueden utilizarse fibras ligantes 28 que comprenden un tipo de fluoropolímero, por ejemplo FEP, con el tubo multicapa 12 que presenta la superficie periférica exterior 14 formado con otro tipo de fluoropolímero, por ejemplo PTFE. Como otro ejemplo, pueden utilizarse fibras ligantes 28 que comprenden un fluoropolímero modificado funcionalmente, por ejemplo ETFE modificado funcionalmente con el tubo multicapa 12 tubo que presenta la superficie periférica exterior 14 formada por una poliamida, por ejemplo PA 6, 12. Aún como otro ejemplo, pueden utilizarse fibras ligantes 28 que comprenden poliamida, por ejemplo PA 6, 12 con el tubo multicapa 12 que presenta la superficie periférica exterior 14 formada por un fluoropolímero modificado funcionalmente, por ejemplo ETFE modificado funcionalmente.

Diversas formas de realización de la trenza 30 mezclada se comentan a continuación. En diversas formas de realización, la trenza 30 mezclada comprende desde el 55 hasta el 95, alternativamente desde el 65 hasta el 85 por

ciento en volumen de fibra de refuerzo, y desde el 5 hasta el 45, alternativamente desde el 15 hasta el 35, por ciento en volumen de fibra ligante. Alternativamente, en diversas formas de realización desde el 1 hasta el 15, alternativamente desde el 1 hasta el 8, de hebras de refuerzo, y desde el 1 hasta el 6, alternativamente desde el 1 hasta el 3, de fibra ligante monofilamento 28 puede envolverse helicoidalmente alrededor de o dentro de las fibras de refuerzo trenzadas 24 para formar la trenza 30 mezclada. Específicamente, haciendo referencia a continuación a las figuras 2 a 9, se muestran diversas formas de realización no limitativas de la trenza 30 mezclada.

5

10

15

20

25

30

45

50

55

60

65

Como se menciona anteriormente, en una forma de realización, la trenza 30 mezclada comprende fibras ligantes monofilamento o multifilamento 28 envueltas helicoidalmente alrededor del exterior de la fibra de refuerzo trenzada. En esta forma de realización, desde 1 hasta 15, alternativamente desde 1 hasta 8, hebras de refuerzo pueden trenzarse juntas, y desde 1 hasta 6, alternativamente desde 1 hasta 3, fibras ligantes monofilamento 28 pueden envolverse helicoidalmente alrededor de la fibra de refuerzo trenzada. En esta forma de realización, la fibra ligante monofilamento 28 se envuelve normalmente alrededor de las fibras de refuerzo trenzadas 24 a una frecuencia de desde 0,1 hasta 10 torsiones por pulgada, alternativamente desde 0,5 hasta 3, alternativamente desde 1 hasta 2,6, torsiones por pulgada. Por supuesto, la frecuencia de torsiones dependerá del tamaño de la fibra ligante monofilamento 28 y del número de hebras/cabos de la fibra ligante monofilamento 28 y puede variar fuera de los intervalos expuestos anteriormente.

Como ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita inmediatamente antes, la figura 2 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo que comprende las fibras de refuerzo 24, y una única hebra de fibra ligante monofilamento envuelta en sentido contrario helicoidalmente alrededor de las cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 2 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende cuatro cabos de refuerzo trenzados (por ejemplo, cabos de vidrio) que presentan un cabo ligante monofilamento envuelto en sentido contrario helicoidalmente a su alrededor.

Como otro ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita anteriormente, la figura 3 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo que comprende las fibras de refuerzo 24, y dos hebras de fibra ligante monofilamento envueltas en sentido contrario helicoidalmente alrededor de las cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 3 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende cuatro cabos de refuerzo trenzados (por ejemplo cabos de vidrio) que presenta dos cabos ligantes monofilamento envueltos en sentido contrario helicoidalmente a su alrededor.

Como aún otro ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita anteriormente, la figura 4 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo que comprende las fibras de refuerzo 24, y dos hebras de fibra ligante monofilamento 28 envueltas en sentido contrario alrededor de las cuatro hebras trenzadas de hilo de refuerzo. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 4 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende cuatro cabos de refuerzo trenzados (por ejemplo, cabos de vidrio) que presentan dos cabos ligantes monofilamento envueltos en sentido contrario a su alrededor.

Como todavía aún otro ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita anteriormente, la figura 5 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende tres hebras trenzadas de fibra de refuerzo monofilamento, y una hebra de fibra ligante monofilamento 28 envuelta en sentido contrario helicoidalmente alrededor de las tres hebras trenzadas de fibra de refuerzo. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 5 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende tres cabos de refuerzo monofilamento trenzados(por ejemplo, cabos de vidrio) que presentan un cabo ligante monofilamento envuelto en sentido contrario a su alrededor.

Como se menciona anteriormente, en una forma de realización, la trenza 30 mezclada comprende fibras ligantes monofilamento o multifilamento 28 trenzadas con torsión con fibra de refuerzo monofilamento o multifilamento. Es decir, la trenza 30 mezclada comprende las fibras de refuerzo 24 y las fibras ligantes 28 trenzadas o torcidas juntas. En esta forma de realización desde 1 hasta 15, alternativamente desde 1 hasta 8, hebras de fibras de refuerzo monofilamento o multifilamento 24 puede trenzarse con desde 1 hasta 6, alternativamente desde 1 hasta 3, hebras de fibra ligante monofilamento o multifilamento.

Como ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita inmediatamente antes, la figura 6 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende dos hebras de fibra de refuerzo monofilamento 24 trenzadas con una hebra de fibra ligante monofilamento. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 6 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende dos cabos de refuerzo monofilamento (por ejemplo, cabos de vidrio) y un cabo ligante monofilamento trenzados o envueltos juntos.

En una forma de realización similar, la trenza 30 mezclada comprende dos o más trenzas previas que comprenden las fibras de refuerzo 24 y la fibra ligante. En esta forma de realización, las trenzas previas comprenden

normalmente dos hebras (mono o multifilamento) de las fibras de refuerzo 24 y una hebra (mono o multifilamento) de la fibra ligante.

Como ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita anteriormente, la figura 7 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende seis hebras de fibra de refuerzo monofilamento 24 trenzadas con una hebra de fibra ligante monofilamento. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 7 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende seis cabos de refuerzo monofilamento (por ejemplo, cabos de vidrio) y un cabo ligante monofilamento trenzados o envueltos juntos.

5

20

25

30

35

40

45

50

- Como ejemplo de la forma de realización de la trenza 30 mezclada descrita anteriormente, la figura 8 es una vista en perspectiva en sección transversal parcial de la trenza 30 mezclada que comprende seis hebras de fibra de refuerzo multifilamento 24 trenzadas con una hebra de fibra ligante multifilamento. Alternativamente, la trenza 30 mezclada de la figura 8 puede describirse como la trenza 30 mezclada que comprende seis cabos de refuerzo multifilamento (por ejemplo, cabos de vidrio) y un cabo ligante multifilamento trenzados o envueltos juntos.
  - El conjunto 10 de manguera puede incluir una o más capas protectoras adicionales. La capa protectora puede comprender una capa de refuerzo 16, una capa de recubrimiento y/o una capa de funda. El tipo y la cantidad de capas protectoras incluidas en el conjunto 10 de manguera dependen de la utilización prevista del conjunto 10 de manguera. Las capas de refuerzo adicionales pueden estar formadas por una trenza mezclada o por diversas otras formas de realización conocidas en la técnica.
  - Por ejemplo, el conjunto 10 de manguera puede incluir capas de refuerzo adicionales. Haciendo referencia a continuación a la figura 9, se ilustra una vista en perspectiva en sección transversal parcial del conjunto 10 de manguera que comprende el tubo multicapa 12, la capa de refuerzo 16 y una segunda capa de refuerzo 32.
  - Como otro ejemplo, el conjunto 10 de manguera puede incluir una capa de silicona 34 (por ejemplo una funda 34 de caucho de silicona). Haciendo referencia a continuación a la figura 10, se ilustra una vista en perspectiva en sección transversal parcial del conjunto 10 de manguera que comprende el tubo multicapa 12, la capa de refuerzo 16 y la funda 34 de caucho de silicona. Haciendo referencia a continuación a la figura 11, se ilustra una vista en perspectiva en sección transversal parcial del conjunto 10 de manguera que comprende el tubo multicapa 12, la capa de refuerzo 16, una segunda capa de refuerzo 32 y la funda 34 de caucho de silicona.
  - La funda 34 de caucho de silicona de esta forma de realización comprende una silicona. Por supuesto, la funda 34 de caucho de silicona puede comprender uno o más tipos de silicona. En una forma de realización, la funda 34 de silicona comprende un polialquilsiloxano tal como polidimetilsiloxano ("PDMS"). En otra forma de realización, la funda 34 de silicona comprende una silicona que presenta grupos funcionales haluro (por ejemplo, una fluorosilicona). En aún otra forma de realización, la funda 34 de silicona comprende una silicona que presenta grupos funcionales fenilo (por ejemplo, fenilsilicona). La silicona puede ser silicona de vulcanización a temperatura ambiente ("RTV"), que cura a temperatura ambiente, o silicona de vulcanización a alta temperatura ("HTV"), que cura a temperaturas mayores de 100°C. En una forma de realización, la funda 34 de caucho de silicona comprende silicona HTV (o bien un caucho de alta consistencia ("HCR") o bien un caucho de silicona líquido ("LSR")). En una forma de realización preferida, la funda 34 de caucho de silicona está formada por silicona HCR que es un sólido de un componente. En cambio, LSR es un sistema líquido de dos componentes. Puede utilizarse un sistema de curado por radicales libres, tal como peróxido, o un sistema de curado por adición, tal como catalizador de platino, para formar un red de silicona reticulada tridimensional para proporcionar una funda 34 de caucho de silicona resistente a la temperatura y duradera. En una forma de realización típica, se utiliza un catalizador de peróxido de radicales libres para curar la silicona. Por supuesto, la silicona que se utiliza para formar la funda 34 de caucho de silicona puede incluir carga y otros diversos aditivos según sea necesario para mejorar las propiedades mecánicas, químicas y físicas de la funda 34 de caucho de silicona. Por ejemplo, puede añadirse un estabilizador frente al calor o modificador de caucho a la silicona para mejorar la estabilidad a alta temperatura y el rendimiento de deformación permanente por compresión.
  - Cuando se incluye en el conjunto 10 de manguera, la funda 34 de caucho de silicona presenta normalmente una dureza Shore A de desde 30 hasta 85, alternativamente desde 50 hasta 85. Además, la funda 34 de caucho de silicona presenta normalmente un grosor de desde 0,1 hasta 4, alternativamente desde 1,5 hasta 3,5, alternativamente desde 2,0 hasta 3,0 mm. En una forma de realización específica, la funda 34 de caucho de silicona está formado por HCR silicona y presenta un grosor de desde 1 hasta 3 mm. En otra forma de realización específica, la funda 34 de caucho de silicona está formada por LSR y presenta un grosor de desde 0,33 hasta 0,50 mm.
- Puede aplicarse un promotor de la adhesión de organopolisiloxano a las fibras de la capa de refuerzo 16 para mejorar (1) la adhesión de la capa de refuerzo 16 al tubo multicapa 12, (2) la adhesión de las fibras de refuerzo 24 de la capa de refuerzo 16 entre sí, y/o (3) la adhesión de la funda 34 de caucho de silicona a la capa de refuerzo 16. El promotor de la adhesión se filtra por efecto mecha a la trenza 30 mezclada y humedece las fibras de refuerzo 24 ligando de ese modo las fibras de refuerzo 24 juntas. En una forma de realización, el promotor de la adhesión comprende un organopolisiloxano. En esta forma de realización, puede utilizarse una silicona con un alto porcentaje de grupos Si-H para fines de reticulación, es decir, puede utilizarse para reticular el organopolisiloxano. Se cree que

el agente de reticulación aumenta la fuerza de cohesión del promotor de la adhesión. A medida que aumenta el grosor del promotor de la adhesión, normalmente disminuye la fuerza de cohesión del promotor de la adhesión. Como tal, se prefiere la aplicación de una cantidad mínima de promotor de la adhesión a las fibras de refuerzo 24 de la capa de refuerzo 16. En una forma de realización, el grosor del promotor de la adhesión puede minimizarse mediante dilución del promotor de la adhesión y/o con la utilización de una cuchilla de aire para retirar cualquier cantidad de promotor de la adhesión en exceso.

5

10

15

40

45

50

55

El conjunto 10 de manguera puede incluir además un acoplamiento (no representado). Normalmente, el acoplamiento está adaptado para encajar en al menos un extremo del conjunto 10 de manguera para la interconexión del conjunto 10 de manguera a una fuente de fluido, tal como tanques de combustible. Debe apreciarse que puede utilizarse cualquier acoplamiento adecuado con el conjunto 10 de manguera.

El conjunto 10 de manguera presenta un diámetro interno, un diámetro externo y una longitud. El diámetro interno, el diámetro externo y la longitud del conjunto 10 de manguera también pueden variar dependiendo de la utilización prevista del conjunto 10 de manguera. Por ejemplo, el conjunto 10 de manguera puede presentar un diámetro interno de dos pulgadas para su utilización en aplicaciones que requieren la transferencia de mayores volúmenes de fluido o un diámetro interno de media pulgada para su utilización en aplicaciones que requieren la transferencia de menores volúmenes de fluido.

20 Se da a conocer un procedimiento de formación de un conjunto 10 de manguera. El conjunto 10 de manguera incluye el tubo multicapa 12 que presenta la capa interior 18 que comprende el primer material polimérico y la capa exterior que comprende el segundo material polimérico y define la superficie periférica exterior 14. El conjunto 10 de manguera también incluye la capa de refuerzo 16 que comprende las fibras de refuerzo 24 y está dispuesta alrededor de, e incrustada en, la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. El procedimiento comprende 25 las etapas de extrudir el tubo multicapa 12, y disponer las fibras de refuerzo 24 alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 para formar un tubo multicapa reforzado 36. El procedimiento también incluye las etapas de calentar el tubo multicapa reforzado 36 hasta una temperatura (T<sub>1</sub>) que es mayor que la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico (la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12) para fundir al menos parcialmente la capa exterior 22, pero que es menor que la temperatura de fusión máxima del primer 30 material polimérico de modo que la capa interior 18 y la superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12 no se reblandecen o funden y por tanto mantienen la integridad dimensional, y enfriar el tubo multicapa reforzado 36 para solidificar la capa exterior fundida 22 e incrustar las fibras de refuerzo 24 en la capa exterior 22 para formar el conjunto 10 de manguera. Tal como se muestra en la totalidad de las figuras, durante la etapa de calentamiento, las fibras de refuerzo 24 se incrustan en el segundo material polimérico y el segundo material polimérico también fluye al interior y se filtra a través de los intersticios de trenza de la capa de refuerzo 16, formando de ese modo una unión 35 robusta entre el tubo multicapa 12 y la capa de refuerzo 16.

Haciendo referencia a continuación a las figuras 12A a 12C, se ilustran las diversas etapas del procedimiento. Específicamente, la figura 12A es una vista en sección transversal del tubo multicapa 12 después de la extrusión, la figura 12B es una vista en sección transversal del tubo multicapa reforzado 36 que comprende las fibras de refuerzo 24 dispuestas alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 (antes de la etapa de calentamiento), y la figura 12C es una vista en sección transversal del conjunto 10 de manguera que incluye una capa de refuerzo 16 que comprende las fibras de refuerzo 24 y está dispuesta alrededor de e incrustada en la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 (después de las etapas de calentamiento y enfriamiento).

Tal como se expuso anteriormente, el procedimiento incluye la etapa de extrudir el tubo multicapa 12. El tubo multicapa 12 es tal como se acaba de describir anteriormente. El tubo multicapa 12 se extrude hasta las dimensiones deseadas utilizando masa fundida, pasta, o cualquier otra técnica de extrusión conocida en la técnica. Por supuesto, en diversas formas de realización, el tubo multicapa 12 presenta dos, tres, cuatro, cinco, seis o más capas y se forma con técnicas conocidas en la técnica, tales como técnicas de coextrusión.

Tal como se expuso anteriormente, el procedimiento también incluye la etapa de disponer las fibras de refuerzo 24 alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 para formar el tubo multicapa reforzado 36, 12. Normalmente se disponen trenzas de las fibras de refuerzo 24 (en forma de la trenza 30 mezclada en algunas formas de realización) alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 mediante trenzado, enrollado helicoidal, tricotado, torsión o envoltura. El tubo multicapa 12 puede extrudirse y la trenza 30 mezclada disponerse alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 en una sola etapa (en línea) o en dos etapas independientes.

Cuando el conjunto 10 de manguera incluye el ligante 26, el procedimiento incluye la etapa de aplicar el ligante 26. La etapa de aplicar el ligante 26 puede ser mediante aplicación de la composición de ligante, la capa adhesiva de ligante y/o la fibra ligante.

Cuando el procedimiento incluye la utilización de la trenza 30 mezclada, el procedimiento incluye la etapa de formación de la trenza 30 mezclada a partir de las fibras de refuerzo 24 y las fibras ligantes 28. La trenza mezclada es tal como se acaba de describir anteriormente. Tal como se describió anteriormente, la trenza 30 mezclada puede

comprender diversas configuraciones de la fibra de refuerzo y ligante. En una forma de realización, la etapa de formación de la trenza 30 mezclada a partir de las fibras de refuerzo 24 y las fibras ligantes 28 se define además como trenzar las fibras de refuerzo 24 y las fibras ligantes 28 para formar la trenza 30 mezclada.

- Tal como se expuso anteriormente, el procedimiento también incluye la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36 hasta una temperatura (T<sub>1</sub>) que es mayor que la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico para fundir al menos parcialmente la capa exterior 22, pero que es menor que la temperatura de fusión máxima del primer material polimérico de modo que la capa interior 18 y la superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12 no se reblandecen y por tanto mantienen la integridad dimensional. T<sub>1</sub> es normalmente igual a o mayor de 190, alternativamente igual a o mayor de 220, alternativamente igual a o mayor de 250, alternativamente igual a o mayor de 280, alternativamente igual a o mayor de 310, alternativamente igual a o mayor de 340, alternativamente igual a o mayor de 370, alternativamente igual a o mayor de 400, °C.
- El tubo multicapa reforzado 36 se calienta en un horno para reblandecer o fundir el segundo material polimérico (es decir, la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12). Durante la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36 que presenta la capa de refuerzo 16 aplicado al mismo, la capa de refuerzo 16 se incrusta en la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y, una vez enfriada, la capa de refuerzo 16 forma una fuerte unión física con la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12.
- Cuando el procedimiento incluye la utilización de la trenza 30 mezclada, la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36 se define además como calentar el tubo multicapa reforzado 36 hasta una temperatura (T₁) igual a o mayor que la temperatura de fusión máxima de las fibras ligantes 28 para fundir al menos parcialmente las fibras ligantes 28, y enfriar el tubo reforzado para solidificar las fibras ligantes fundidas 28 y formar el conjunto 10 de manguera. La temperatura de reblandecimiento, la temperatura de fusión o la temperatura de descomposición de las fibras ligantes 28 es desde 200 hasta 400, alternativamente desde 215 hasta 325, alternativamente desde 210 hasta 300, °C. La temperatura de reblandecimiento, la temperatura de fusión máxima y la temperatura de descomposición de las fibras de refuerzo 24 es normalmente mayor de 100, alternativamente mayor de 150, alternativamente mayor de 200, °C mayor que la temperatura de fusión máxima de las fibras ligantes 28. Como tal, las fibras ligantes 28 se funden para formar el ligante 26 cuando se calienta el tubo reforzado, y las fibras de refuerzo 24 no se reblandecen, funden o degradan y, como tal, mantienen la integridad estructural.
  - En una forma de realización de este tipo, las fibras de refuerzo 24 comprenden fibras de vidrio o de cerámica y presentan una temperatura de reblandecimiento de al menos 100°C mayor que la temperatura de fusión máxima de las fibras ligantes 28. En otra forma de realización de este tipo, las fibras de refuerzo 24 comprenden fibra de aramida y presentan una temperatura de descomposición de al menos 100°C mayor que la temperatura de fusión máxima de las fibras ligantes 28. En aún otra forma de realización de este tipo, las fibras de refuerzo 24 comprenden poliamida y presentan una temperatura de fusión máxima de al menos 100°C mayor que la fusión máxima de las fibras ligantes 28.

35

55

60

- Cuando el conjunto 10 de manguera se calienta hasta una temperatura tal que la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 se reblandece y la capa de refuerzo 16 y las fibras de la misma se incrustan en la capa exterior 22 (en la superficie periférica exterior 14) del tubo multicapa 12, se prefiere el tubo multicapa 12 que es eléctricamente conductor. El tubo multicapa eléctricamente conductor 12 conduce el calor de manera más eficaz y facilita por tanto la fusión de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12, lo que proporciona a su vez una unión robusta entre el tubo multicapa 12 y la capa de refuerzo 16. En una forma de realización, hay una diferencia de aproximadamente 38°C en la temperatura localizada en la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 entre el tubo multicapa 12 que es conductor y el tubo multicapa 12 que es el tubo multicapa no conductor 12 (suponiendo que las temperaturas fijadas del horno son las mismas). Como tal, en diversas formas de realización del procedimiento, se utiliza el tubo multicapa conductor 12. En una forma de realización, el tubo multicapa 12 comprende una capa interior conductora 18 y una capa exterior no conductora 22 que presenta una menor temperatura de fusión máxima que la temperatura de fusión máxima de la capa interior 18.
  - El procedimiento incluye opcionalmente la etapa de presurizar una cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36 con un fluido tal como agua, un gas inerte (por ejemplo nitrógeno), o aire, a través de una entrada y una salida (cada extremo del tubo multicapa reforzado 36) durante la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36. La cavidad del tubo multicapa reforzado 36 se presuriza normalmente hasta una presión de hasta 500 (3447), alternativamente desde 5 hasta 100 (de 34,5 a 689,5), alternativamente desde 10 hasta 75 (de 68,9 a 517,1), alternativamente desde 20 hasta 60 (de 137,9 a 413,7), PSI (kPa). La etapa de presurizar el tubo multicapa reforzado 36 mantiene la integridad dimensional del tubo de múltiples capas reforzado 36 durante la etapa de calentamiento y también facilita la adhesión de la capa de refuerzo 16 al tubo de múltiples capas 12 debido a que la presión fuerza la trenza fija contra la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12.
  - La etapa de presurización también puede crear un gradiente/diferencial de temperatura entre la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y la superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12 durante la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36. Por supuesto, este gradiente de temperatura disminuye normalmente a medida que aumenta el tiempo de procesamiento, es decir, la temperatura del fluido se eleva gradualmente hacia T<sub>1</sub>.

Para ello, el fluido inyectado en la cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36 para presurizar la cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36 se inyecta normalmente a temperaturas ambientales pero puede calentarse o enfriarse antes de la inyección. No obstante, el fluido presenta normalmente una temperatura que es menor que T<sub>1</sub>. Se cree que el gradiente de temperatura creado por esta etapa facilita el reblandecimiento de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y mejora por tanto la adhesión de la capa de refuerzo 16 a la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 mientras se mantiene la integridad dimensional de la cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36.

5

30

35

40

45

50

55

60

65

En una forma de realización, la etapa de presurización se define además como hacer fluir o circular gas inerte a través de la cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36 mientras se mantiene la presurización durante la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36. En esta forma de realización, el diferencial de temperatura entre la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y la superficie periférica interior 20 del tubo multicapa 12 puede mantenerse en la totalidad de la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36. Dicho de otro modo, el gradiente de temperatura no disminuye a medida que aumenta el tiempo de procesamiento porque el fluido está fluyendo a través de la cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36. El fluido que fluye o circula a través de la cavidad interior del tubo multicapa reforzado 36 está normalmente a temperaturas ambientales, pero puede calentarse o enfriarse. No obstante, en esta forma de realización, el fluido presenta normalmente una temperatura que es menor que T<sub>1</sub>.

Tal como se expuso anteriormente, el procedimiento también incluye la etapa de enfriar el tubo multicapa reforzado 36 para solidificar la capa exterior fundida 22 e incrustar las fibras de refuerzo 24 en la capa exterior 22 para formar el conjunto 10 de manguera. La etapa de enfriamiento tiene un impacto sobre las propiedades físicas del tubo multicapa 12 al controlar la cristalinidad del material polimérico (los materiales del ligante 26 y el tubo multicapa 12) y ayuda a mantener el diámetro interno y el diámetro externo del tubo multicapa 12. Después de enfriar, el conjunto 10 de manguera formado muestra una excelente unión entre la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y la capa de refuerzo 16. Es decir, la unión es normalmente tan fuerte que la capa de refuerzo 16 no puede separarse o deslaminarse del tubo multicapa 12 sin destruir el conjunto 10 de manguera. Se cree que la resistencia mecánica de esta unión es el resultado de la incrustación de las fibras de refuerzo 24 de la capa de refuerzo 16 en la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12.

Haciendo referencia a continuación a las figuras 13A a 13C, la figura 13A es una vista desde un extremo del tubo multicapa reforzado 36 que comprende fibras de refuerzo trenzadas 24 dispuestas alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. La figura 13B es una vista en perspectiva en sección transversal parcial del tubo multicapa reforzado 36 que comprende fibras de refuerzo trenzadas 24 dispuestas alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. Las figuras 13A y 13B son antes de las etapas de calentar el tubo multicapa reforzado 36, 12 hasta una temperatura (T<sub>1</sub>) que es mayor que la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico para fundir al menos parcialmente la capa exterior 22, pero que es menor que la temperatura de fusión máxima del primer material polimérico de modo que la capa interior 18 y la superficie periférica interior 20, 14 del tubo multicapa 12 no se reblandecen y por tanto mantienen la integridad dimensional, y enfriar el tubo multicapa reforzado 36 para incrustar las fibras de refuerzo 24 de la capa de refuerzo 16 en la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 y formar el conjunto 10 de manguera.

La figura 13C es una vista en perspectiva en sección transversal parcial del conjunto 10 de manguera que comprende la capa de refuerzo 16 dispuesta alrededor de, e incrustada en, la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 que está formado por el tubo multicapa reforzado 36 de las figuras 13A y 13B (después de las etapas de calentamiento y enfriamiento).

Haciendo referencia a continuación a las figuras 14A a 14C, la figura 14A es una vista desde un extremo del tubo multicapa reforzado 36 que comprende la trenza 30 mezclada de la figura 2 dispuesta alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. La figura 14B es una vista en perspectiva en sección transversal parcial del tubo multicapa reforzado 36 que comprende la trenza 30 mezclada de la figura 2 dispuesta alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12. Las figuras 14A y 14B son antes de las etapas de calentar el tubo multicapa reforzado 36 hasta una temperatura (T<sub>1</sub>), y enfriar el tubo multicapa reforzado 36 para formar el conjunto 10 de manguera. La figura 14C es una vista en perspectiva en sección transversal parcial del conjunto 10 de manguera que comprende el tubo de múltiples capas 12 y la capa de refuerzo 16 dispuesta alrededor de la superficie periférica exterior 14 del tubo de múltiples capas 12 que está formado por el tubo de múltiples capas reforzado de las figuras 14A y 14B (después de las etapas de calentamiento y enfriamiento).

En la forma de realización de las figuras 14A a 14C, el tubo multicapa reforzado 36 se calienta normalmente hasta una temperatura (T<sub>1</sub>) que es (1) igual a o mayor que la temperatura de fusión máxima del material del segundo material polimérico (el material de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12) y (2) mayor que la temperatura de fusión máxima de las fibras ligantes 28 de la trenza 30 mezclada. Para ello, la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 es aproximadamente la misma que (dentro de 20°C de) la temperatura de fusión máxima de la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 está en o cerca de la temperatura de fusión máxima de la fibra ligante. En esta

forma de realización, el segundo material polimérico que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 , presenta una temperatura de fusión máxima de dentro de 100°C de, alternativamente dentro de 50°C de, alternativamente dentro de 20°C de, la temperatura de fusión máxima de la fibra ligante. Dentro de tal como se utiliza en la presente memoria se define como dentro de más/menos los grados especificados, por ejemplo dentro de 20°C se define dentro de más 20°C y menos 20°C (para un intervalo total de 40°C).

5

10

15

20

25

El procedimiento incluye opcionalmente la etapa de reticular el segundo material polimérico de la capa exterior 22 del tubo multicapa 12 del conjunto 10 de manguera. El segundo material polimérico puede reticularse con calor, radiación ultravioleta (UV), haz de electrones, y combinaciones de los mismos. La etapa de reticulación se lleva a cabo normalmente de manera posterior a la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36. Si la etapa de reticulación se lleva a cabo antes de la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado 36, el segundo material polimérico no fluirá bien al interior de los intersticios de trenza. En una forma de realización preferida, el segundo material polimérico de la capa exterior 22 del tubo multicapa 12 del conjunto 10 de manguera se reticula con un haz de electrones. Las propiedades físicas del primer material polimérico (y cualquier capa intermedia dentro del tubo multicapa 12) no deben degradarse durante el procedimiento de reticulación (por ejemplo, con haz de electrones). Como tal, el primer material polimérico de la capa interior 18 y el material polimérico de cualquier capa intermedia deben seleccionarse de manera apropiada. En diversas formas de realización, el primer material polimérico puede reticularse para mejorar las propiedades del primer material polimérico y también impedir la degradación de las propiedades físicas del material cuando se reticula el segundo material polimérico.

En una forma de realización, cuando el procedimiento incluye la utilización de la trenza 30 mezclada, las fibras ligantes 28 comprenden un fluoropolímero seleccionado del grupo de politetrafluoroetileno, etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxilo y etileno-tetrafluoroetileno, y el material polimérico que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 comprende un fluoropolímero. En esta forma de realización, las fibras ligantes de fluoropolímero 28 se funden para formar el ligante 26 que es compatible con, y muestra una adhesión robusta a, el material multicapa que comprende fluoropolímero.

En otra forma de realización, cuando el procedimiento incluye la utilización de la trenza 30 mezclada, las fibras ligantes 28 comprenden una poliamida seleccionada del grupo de PA11, PA12, PA610, PA612, PA1010, PA6, PA66, PA1110T y PA1212T, y el material polimérico que define la superficie periférica exterior 14 del tubo multicapa 12 comprende una poliamida. En esta forma de realización, las fibras ligantes de poliamida 28 se funden para formar el ligante 26 que es compatible con, y muestra una adhesión robusta a, el tubo multicapa 12 que comprende poliamida.

#### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para formar un conjunto de manguera, incluyendo el conjunto de manguera un tubo multicapa que presenta una capa interior que comprende un primer material polimérico y una capa exterior que comprende un segundo material polimérico y que define una superficie periférica exterior del tubo multicapa, y una capa de refuerzo que comprende unas fibras de refuerzo y está dispuesta alrededor de, e incrustada en, la superficie periférica exterior del tubo multicapa, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

extrudir el tubo multicapa;

10

5

30

45

50

disponer las fibras de refuerzo alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa para formar un tubo multicapa reforzado;

calentar el tubo multicapa reforzado hasta una temperatura (T1) que es superior a una temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico para fundir por lo menos parcialmente la capa exterior, pero que es inferior a una temperatura de fusión máxima del primer material polimérico de manera que la capa interior y la superficie periférica interior del tubo multicapa no se reblandecen y mantienen así una integridad dimensional mientras que el segundo material polimérico fluye en, y se filtra a través, de los intersticios de trenza de la capa de refuerzo para formar una unión robusta entre el tubo multicapa y las fibras de refuerzo; y

enfriar el tubo multicapa reforzado para solidificar la capa exterior fundida e incrustar las fibras de refuerzo en la capa exterior para formar el conjunto de manguera.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de fusión máxima del primer material polimérico es por lo menos 15°C superior a la temperatura de fusión máxima del segundo material polimérico.
  - 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de disponer las fibras de refuerzo alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa para formar el tubo multicapa reforzado se define además como trenzar las fibras de refuerzo alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa.
  - 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de reticular el segundo material polimérico de la capa exterior del tubo multicapa del conjunto de manguera.
- 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de disponer las fibras de refuerzo alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa para formar el tubo multicapa reforzado se define además como disponer las trenzas mezcladas que comprenden fibras de refuerzo y fibras ligantes alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa para formar el tubo multicapa reforzado, en el que una temperatura de reblandecimiento, una temperatura de fusión máxima o una temperatura de descomposición de las fibras de refuerzo es por lo menos 100°C superior a una temperatura de reblandecimiento o temperatura de fusión máxima de las fibras ligantes.
  - 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la etapa de disponer las trenzas mezcladas alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa se define además como disponer las trenzas mezcladas que comprenden desde 55 hasta 95 por ciento en volumen de fibra de refuerzo y desde 5 hasta 45 por ciento en volumen de fibra ligante alrededor de la superficie periférica exterior del tubo multicapa.
  - 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la fibra ligante presenta una temperatura de fusión máxima de desde 200 hasta 400°C y/o en el que el segundo material polimérico, que define la superficie periférica exterior del tubo multicapa, presenta una temperatura de fusión máxima hasta 100°C superior a la temperatura de fusión máxima de la fibra ligante.
  - 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de disponer una capa de silicona alrededor de la capa de refuerzo.
- 55 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de presurizar una cavidad interior del tubo multicapa reforzado con un fluido durante la etapa de calentar el tubo multicapa reforzado.
- 10. Tubo multicapa reforzado para formar un conjunto de manguera, que incluye una capa exterior que presenta una capa de refuerzo incrustada en la misma en el que un segundo material polimérico se dispersa a través de los intersticios de trenza de la capa de refuerzo, comprendiendo dicho tubo multicapa reforzado:

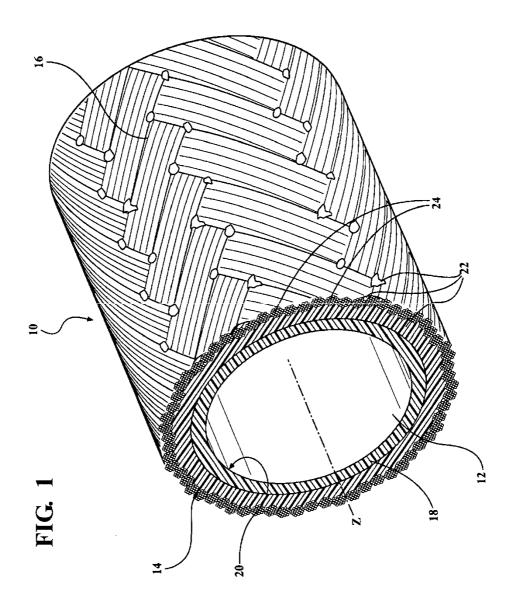
un tubo multicapa que comprende además:

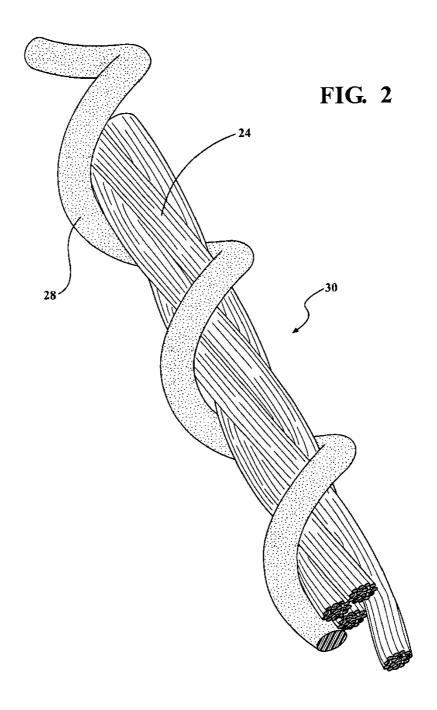
una capa interior que comprende un primer material polimérico que define una superficie periférica interior de dicho tubo multicapa, y

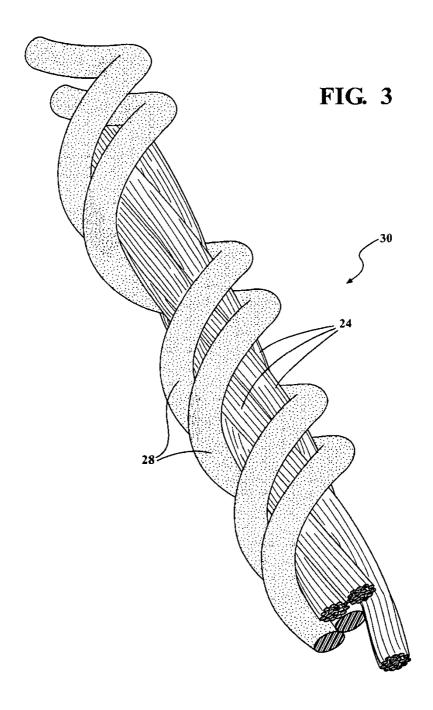
la capa exterior que comprende un segundo material polimérico que define una superficie periférica exterior de dicho tubo multicapa,

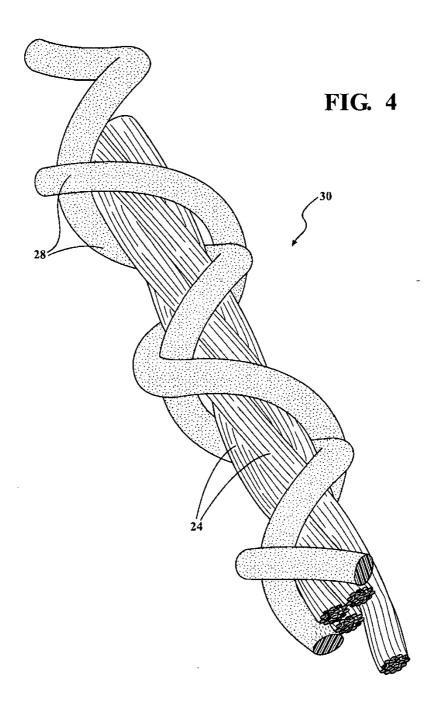
en el que la temperatura de fusión máxima de dicho primer material polimérico es superior a la temperatura de fusión máxima de dicho segundo material polimérico; y

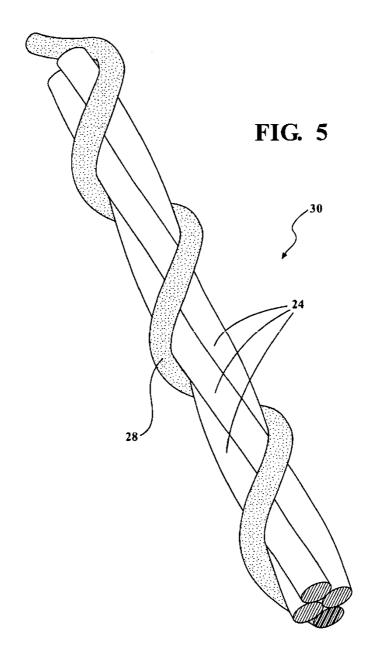
- la capa de refuerzo que comprende fibras de refuerzo y está dispuesta alrededor de e incrustada dentro de la superficie periférica exterior de dicho tubo multicapa para formar una unión robusta entre dicho tubo multicapa y dicha capa de refuerzo.
- 11. Tubo multicapa reforzado según la reivindicación 10, en el que dichas fibras de refuerzo se trenzan alrededor de la superficie periférica exterior de dicho tubo multicapa.
- 12. Tubo multicapa reforzado según la reivindicación 10, en el que dichas fibras de refuerzo se disponen alrededor de dicha superficie periférica exterior de dicho tubo multicapa en una trenza mezclada que comprende dicha fibra de refuerzo y asimismo una fibra ligante y en el que dichas fibras de refuerzo se disponen alrededor de la superficie periférica exterior de dicho tubo multicapa en una trenza mezclada que comprende desde 55 hasta 95 por ciento en volumen de dicha fibra de refuerzo y desde 5 hasta 45 por ciento en volumen de dicha fibra ligante.
- 20
  13. Tubo multicapa reforzado según la reivindicación 10 u 11, en el que dicho segundo material polimérico, que define la superficie periférica exterior de dicho tubo, presenta una temperatura de fusión máxima dentro de 100°C de la temperatura de fusión máxima de la fibra ligante.
- 25 14. Tubo multicapa reforzado según la reivindicación 12, en el que dicha fibra de refuerzo comprende fibra de vidrio E y/o dicha fibra ligante comprende un fluoropolímero seleccionado de entre el grupo de politetrafluoroetileno, etileno-propileno fluorado, perfluoroalcoxilo y etileno-tetrafluoroetileno y/o una poliamida seleccionada de entre el grupo de PA11, PA12, PA610, PA612, PA1010, PA6, PA66, PA1110T y PA1212T.
- 30 15. Tubo multicapa reforzado según la reivindicación 10 u 11, en el que la temperatura de fusión máxima de dicho primer material polimérico es por lo menos 15°C superior a la temperatura de fusión máxima de dicho segundo material polimérico.

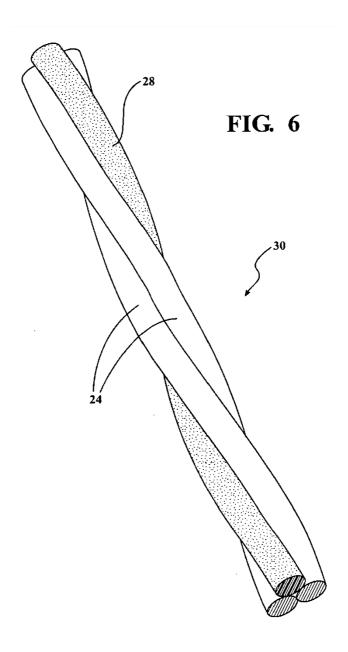


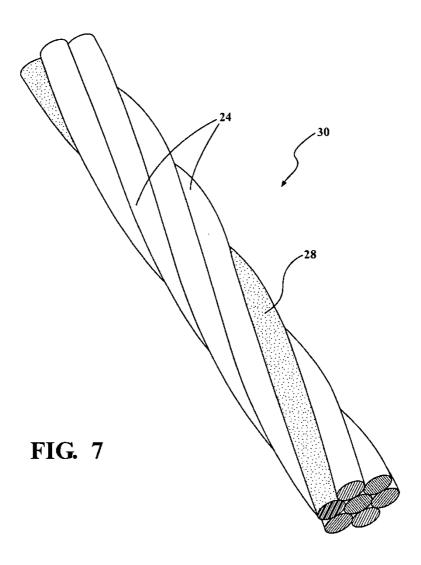


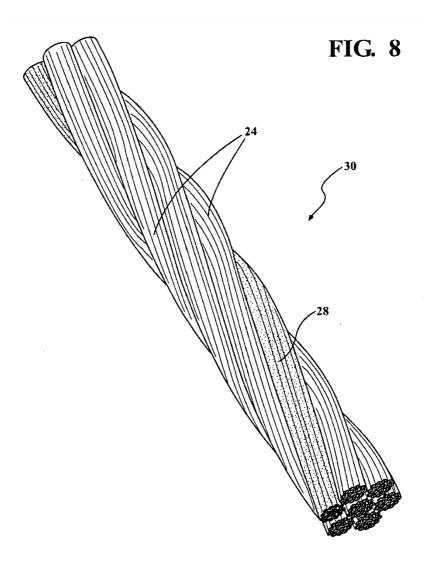


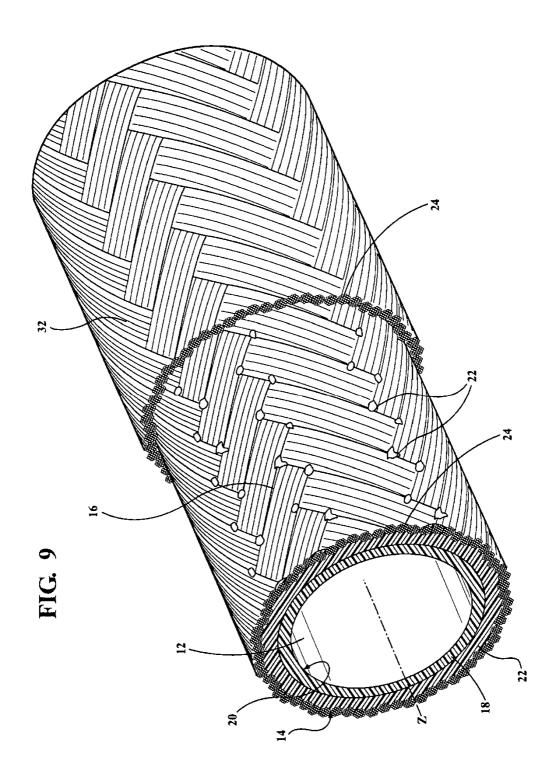


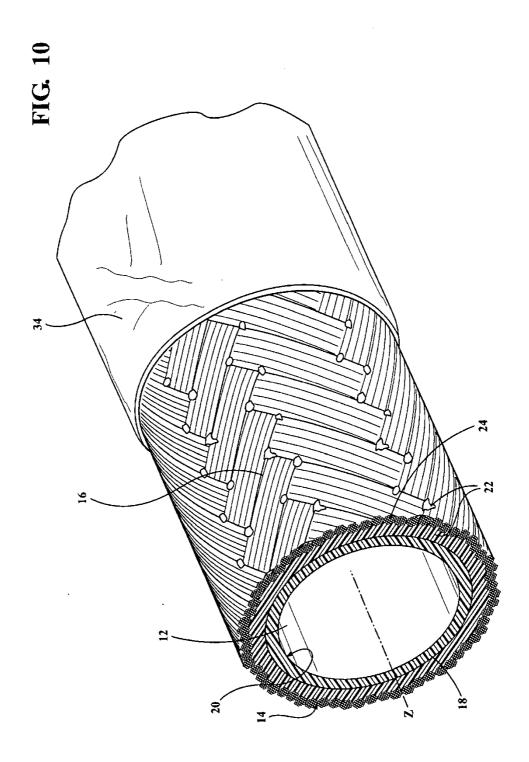


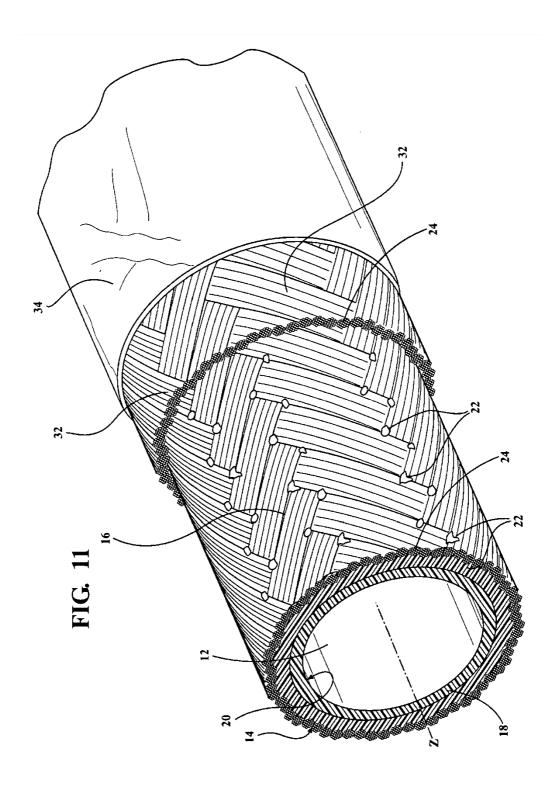


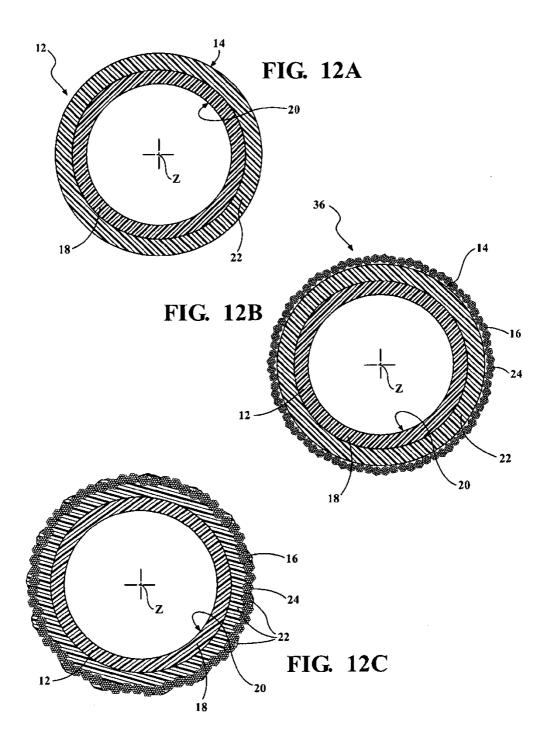


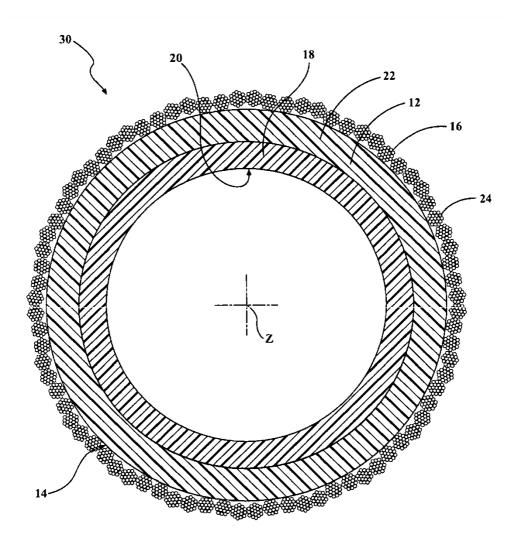




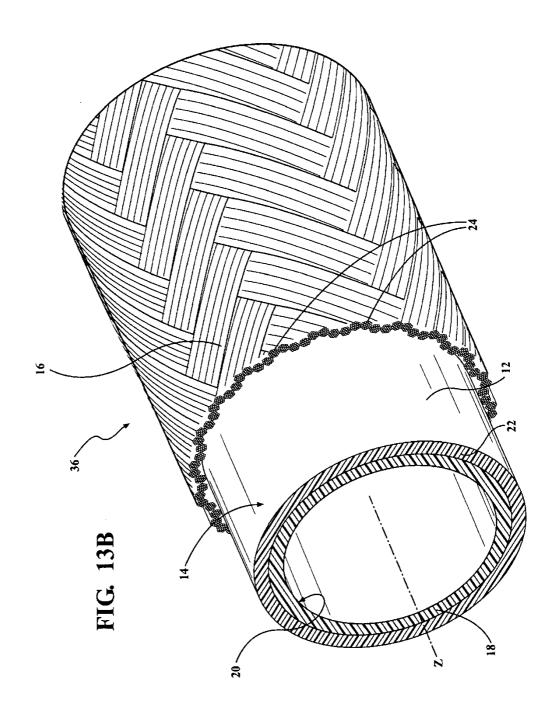


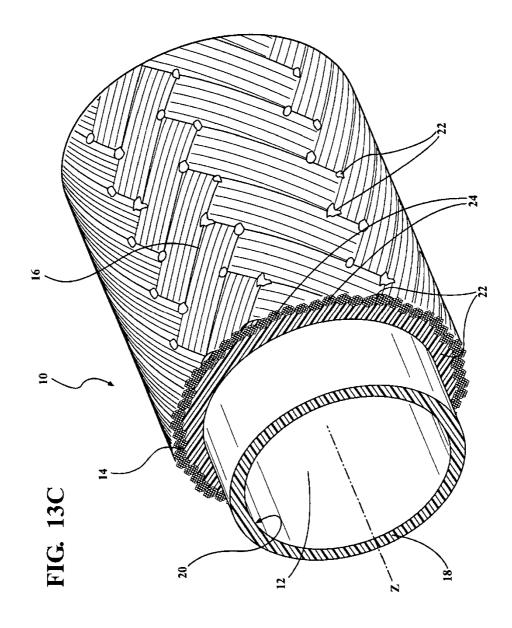


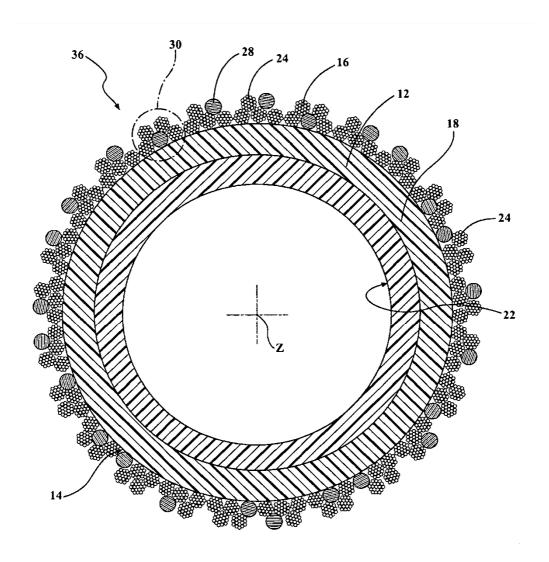




**FIG. 13A** 







**FIG. 14A** 

