

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 958**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 9/02</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)
<b>C08L 21/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/06</b>	(2006.01)
<b>B32B 1/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/02</b>	(2006.01)
<b>B32B 25/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 25/02</b>	(2006.01)
<b>B32B 25/10</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2016 PCT/EP2016/072574**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055168**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016 E 16770022 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3317344**

54 Título: **Caucho y manguera hidráulica que comprende un tubo interno hecho del material de caucho**

30 Prioridad:

**30.09.2015 IN 3143DE2015**  
**12.11.2015 GB 201519958**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.03.2019**

73 Titular/es:

**EATON INTELLIGENT POWER LIMITED (100.0%)**  
**30 Pembroke Road**  
**Dublin 4, IE**

72 Inventor/es:

**SINGH, DIPAK GOPAL y**  
**SCHMIDT, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 704 958 T3**

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).

**DESCRIPCIÓN**

Caucho y manguera hidráulica que comprende un tubo interno hecho del material de caucho

5 La presente solicitud de patente está relacionada con una composición vulcanizante, una composición de caucho sin vulcanizar que comprende la composición vulcanizante, un caucho vulcanizado que se puede obtener mediante la vulcanización de la composición de caucho sin vulcanizar, y un método para vulcanizar la composición de caucho sin vulcanizar. Por último, está relacionada con una manguera hidráulica que comprende un tubo interno elaborado con el caucho vulcanizado.

10 Una manguera hidráulica transfiere fluido bajo presión desde un lugar a otro. En general, las mangueras están hechas de un material o una combinación de muchos materiales diferentes. El material de la manguera empleada depende en gran medida de la aplicación y del desempeño que se requiere de la manguera. Algunos de los materiales comunes incluyen, nailon, poliuretano, polietileno, PVC o cauchos naturales o sintéticos. Para lograr una mejor resistencia a la presión, las mangueras se pueden reforzar con fibras o alambres de acero inoxidable. Algunos métodos de refuerzo comúnmente usados incluyen trenzado, espiralado, tejido y envoltura. Las variaciones en la manguera se pueden deber a su tamaño, a la temperatura nominal, al peso, al número de capas de refuerzo, al tipo de capas de refuerzo, a la presión de trabajo nominal, a la flexibilidad y a razones económicas.

15 Generalmente, una manguera hidráulica se puede describir como una estructura compuesta principalmente hecha con capas alternadas de caucho y acero. Por ejemplo, una manguera puede consistir principalmente en tres capas, a saber: tubo, refuerzo y recubrimiento.

20 Las mangueras hidráulicas se emplean en una variedad de industrias como la extracción de gas y petróleo, la agricultura, la construcción, en equipos mineros, maquinaria pesada, aplicaciones domésticas, etc. Las mangueras hidráulicas fallan debido a varios factores tales como la tracción, la abrasión, la torsión de capas de alambre debido a múltiples planos de doblado, las condiciones de operación, etc. Las condiciones de operación de la manguera determinan su vida útil. Por ejemplo, las temperaturas extremas aceleran el envejecimiento, las fluctuaciones extremas y frecuentes de presión aceleran la fatiga en la vida de la manguera.

25 Por ejemplo, los tiempos de actividad/inactividad desempeñan un importante rol en el segmento de la minería. En minería, un conjunto típico de manguera tiene una duración aproximada de 3.000 horas a 8.000 horas, luego el tubo interno se vuelve quebradizo y deja de funcionar. Esto significa para la aplicación 1 a 2 años, pero con una gran variación, es decir, que la manguera podría fallar algunas veces inclusive antes, lo que se traduce en la inactividad de una excavadora a cielo abierto. Si una excavadora a cielo abierto sale de servicio la mina completa permanece inactiva.

30 Una estrategia para mejorar la maximización del tiempo de uso de las mangueras en los campos de aplicación mencionados ha sido elaborar la capa interior con caucho de nitrilo y butadieno hidrogenado (HNBR, por sus siglas en inglés) que tiene resistencia física y retención de propiedades después de la exposición al calor, al aceite y a los productos químicos durante tiempo prolongado.

No obstante, el HNBR posee una alta tendencia a la deformación plástica. Además, el HNBR es muy costoso.

35 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar composiciones de caucho mejoradas para las aplicaciones de mangueras hidráulicas.

40 El objeto mencionado anteriormente se ha logrado al proporcionar una composición vulcanizante para caucho según la reivindicación 1, una composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2, una composición de caucho vulcanizado según la reivindicación 9, una manguera hidráulica que comprende un tubo hecho con la composición de caucho vulcanizado según la reivindicación 10 y un método para producir la composición de caucho vulcanizado según la reivindicación 13.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición vulcanizante para caucho que comprende:

45 -un co-agente metálico seleccionado del grupo que consiste en diacrilato de cinc y metacrilato de cinc y mezclas de los mismos

-un peróxido orgánico

-azufre

-un compuesto de hidrotalcita.

50 La composición vulcanizante anterior es un sistema híbrido que comprende el co-agente metálico anterior junto con un peróxido orgánico y azufre. Esta combinación produce dos clases diferentes de enlaces en la matriz de caucho lo que da por resultado características físicas mejoradas de la composición de caucho vulcanizado. Esto permite, por ejemplo, producir un nuevo tubo interior de NBR (caucho de acrilonitrilo y butadieno, por sus siglas en inglés) que es adecuado para una manguera hidráulica que tiene un costo razonable y excelente desempeño en condiciones de alta

presión y alta temperatura en ensayos de impulso. La combinación de estos agentes de vulcanización en la composición vulcanizante según la presente invención brinda las propiedades óptimas requeridas para una manguera hidráulica en aplicaciones exigentes.

Cabe destacar que el reticulado con un peróxido orgánico solamente resultaría en la formación de un enlace covalente como se muestra en la Figura 1. Este enlace carbono-carbono es bastante rígido y estable y explica la baja resistencia a la tensión y a la rotura de los materiales vulcanizados con peróxido en comparación con los vulcanizados con azufre. La buena estabilidad al calor de este enlace covalente también explica las características superiores de envejecimiento térmico de los sistemas vulcanizados con peróxido. Por el contrario, la reticulación de (poli)sulfuro como se muestra en la Figura 2 formada en el vulcanizado con azufre es térmicamente débil pero es móvil bajo tensión y puede deslizarse a lo largo de la cadena de hidrocarburos. Esta movilidad se ha usado para explicar la superior resistencia a la tensión y a la rotura en materiales vulcanizados con azufre. No obstante, el caucho vulcanizado con azufre está sujeto a degradación cuando se expone al calor.

Contrariamente, sin quedar ligados a una teoría específica, se cree que el enlace de la reticulación entre el co-agente metálico y el peróxido es "iónico" como se muestra en la Figura 3. Este enlace iónico exhibe buena estabilidad durante el envejecimiento térmico y la capacidad de deslizarse a lo largo de la cadena de hidrocarburos y reformarse.

Por lo tanto, este sistema incorpora las características de ambos sistemas de reticulación, con peróxido y azufre, proporcionando alta resistencia a la tensión y a la rotura y excelentes propiedades de envejecimiento térmico.

Los peróxidos orgánicos normalmente usados en la industria plástica o del caucho se pueden usar como el peróxido orgánico en la composición vulcanizante del primer aspecto de la presente invención. Generalmente, el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano-3, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, t-butil peroxibenzoato, 2,5- dimetil-2,5-di(benzoilperoxi) hexano y 1,3-di(t-butilperoxiisopropil)benzeno y mezclas de los mismos. Preferentemente se emplean peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo o mezclas de los mismos. Con mayor preferencia se emplea peróxido de dicumilo debido a su precio razonable y disponibilidad.

El co-agente metálico se selecciona del grupo que consiste en diacrilato de cinc y metacrilato de cinc y mezclas de los mismos. Estos co-agentes metálicos crean enlaces adherentes extremadamente fuertes entre una variedad de cauchos y sustratos metálicos sin tratamiento. Los co-agentes metálicos se mezclan fácilmente con el material de caucho donde estos se reticulan con el caucho cuando se vulcanizan con peróxidos. Por lo tanto, funcionan como promotores de adherencia, como así también como reticulantes para mejorar las propiedades mecánicas y de adherencia del caucho vulcanizado. El diacrilato de cinc es el mejor co-agente para adherencia, pero el metacrilato de cinc es una buena alternativa cuando se necesita mejorar la resistencia a la abrasión y la resistencia a la rotura además de la adherencia.

La composición vulcanizante según la presente invención además contiene azufre. Al añadir azufre, aumentan la resistencia a la tensión y a la rotura del caucho vulcanizado. Además, mejora la adherencia con superficies metálicas sin tratar. La adherencia del alambre es extremadamente importante ya que conduce a la facilidad del ensamble y muchas teorías también sugieren que ayuda a lograr una transferencia de carga efectiva cuando se aplican impulsos. Esto es especialmente cierto en el caso de alambres de acero recubiertos con latón. Sin quedar ligados a una teoría específica, se cree que el último efecto técnico se debe al entrecruzamiento de enlaces de azufre del caucho reticulado con una capa de CuS formada sobre el acero recubierto con latón (CuZn). Por lo tanto, el caucho vulcanizado que se puede obtener mediante el uso de la composición vulcanizante según el primer aspecto de la presente invención es muy adecuado para producir mangueras hidráulicas donde la capa más interna hecha con caucho vulcanizado mediante la composición vulcanizante según el primer aspecto de la presente invención está en contacto directo con una capa de refuerzo hecha de acero recubierto con latón. Como resultado, dicha manguera hidráulica exhibe muy escasa deformación plástica y se aumenta su longevidad.

Finalmente, la composición vulcanizante según el primer aspecto de la presente invención también comprende un compuesto de hidrotalcita para absorción irreversible del ácido. En su forma de origen natural, la hidrotalcita se extrae en pequeñas cantidades en Rusia y Noruega. Las formas sintéticas producidas en cantidades comerciales generalmente se pueden describir mediante la fórmula (I)



Por lo tanto, la hidrotalcita sintética como se describe en la fórmula (I) puede incluir una mezcla de varios compuestos dentro del rango dado de x. Las formas sintéticas de hidrotalcita están disponibles de diversas fuentes, que incluyen DHT-4A2® y Alcamizer® de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., Sorbacid® 911 de Sud-Chemie AG, Hycite® 713 de Ciba Specialty Chemicals, y Hysafe® de Huber. Preferiblemente, se usa un compuesto de hidrotalcita deshidratada, tal como DHT-4A2-2® de Kyowa, debido a su estabilidad térmica mejorada.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de caucho no vulcanizado que

comprende una matriz de caucho y la composición vulcanizante según se describe en la composición vulcanizante del primer aspecto de la presente invención.

5 En una realización preferida de la presente invención la matriz de caucho se selecciona del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo y butadieno, caucho de nitrilo y butadieno hidrogenado, polietileno clorosulfonado, caucho de estireno y butadieno, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la matriz comprende caucho de acrilonitrilo y butadieno. El caucho de acrilonitrilo y butadieno (NBR, por sus siglas en inglés) es una familia de copolímeros insaturados de 2-propenonitrilo y varios monómeros de butadieno (1,2-butadieno y 1,3-butadieno). Aunque sus propiedades físicas y químicas varían según la composición del polímero de nitrilo, esta forma de caucho sintético es inusual en cuanto a que generalmente es resistente al aceite, al combustible y a otros productos químicos (cuánto más nitrilo contiene el polímero, mayor es la resistencia a los aceites pero menor es la flexibilidad del material). Más preferiblemente, el caucho de acrilonitrilo y butadieno se combina con un caucho seleccionado del grupo que consiste en polietileno clorosulfonado, caucho de estireno y butadieno, nitrilo hidrogenado y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención comprende 2 a 15 partes de co-agente metálico por cien partes de caucho.

15 Preferiblemente, la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención comprende 2 a 15 partes de peróxido orgánico por cien partes de caucho.

Preferiblemente, la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención comprende 0,5 a 2,0 partes de azufre por cien partes de caucho.

20 Preferiblemente, la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención comprende 2 a 20 partes de compuesto de hidrocalcita por cien partes de caucho.

Preferiblemente, la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención comprende 5 a 20 partes de caucho de nitrilo y butadieno hidrogenado por cien partes de caucho.

25 La composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención preferiblemente comprende un antiozonante. Se puede usar como antiozonante cualquier compuesto con la capacidad de descomponer ozono en su superficie en oxígeno. Por ejemplo, la alúmina funciona efectivamente como un antiozonante para polímeros tales como cauchos. Esto se denomina descomposición catalítica del ozono, y esta reacción generalmente se produce a temperaturas inferiores a las de la descomposición térmica. Por lo tanto, al usar un antiozonante, se pueden suprimir la generación y el crecimiento de grietas y el astillado del caucho resultante del deterioro del ozono

30 La composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención preferiblemente comprende un antioxidante. Los ejemplos de antioxidantes incluyen, entre otros, derivados de amina tales como antioxidantes de difenilamina, antioxidantes de p-fenilendiamina, y antioxidantes de naftilamina; derivados de quinolina; derivados de hidroquinona; fenoles (monofenoles, bisfenoles, trisfenoles, fenoles impedidos, polifenoles, tiobisfenoles); benzimidazoles; tioureas; fosfitos; y tioatos orgánicos.

35 Los ejemplos de antioxidantes de difenilamina incluyen p-isopropoxidifenilamina, p-(p-toluensulfonilamida)difenilamina, N,N-difeniletildiamina, y difenilamina octilada.

40 Los ejemplos de antioxidantes de p-fenilendiamina incluyen: N-(1,3-dimetilbutil)-N'fenil-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1 etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N-4-metil-2-pentil- N'-fenil-p-fenilendiamina, N,N'-diaril-p-fenilendiaminas, diaril-p-fenilendiaminas impedidas, fenil-hexil-p-fenilendiamina, y fenil-octil-p-fenilendiamina.

Los ejemplos de antioxidantes de naftilamina incluyen fenil- $\alpha$ -naftilamina, fenil-  $\beta$ -naftilamina, y aldol-a-trimetil 1,2-naftilamina.

45 Los ejemplos de antioxidantes de quinolina (derivados de quinolina) incluyen polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina y 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

Los ejemplos de antioxidantes de hidroquinona (derivados de hidroquinona) incluyen 2,5-di-(ter-amil) hidroquinona y 2,5-di-ter-butilhidroquinona.

50 En cuanto a los antioxidantes de fenol (fenoles), los ejemplos de antioxidantes de monofenol incluyen 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-etilfenol, 2,6-di-ter-butilfenol, 1-oxi-3-metil-4-isopropilbenceno, hidroxianisol butilado, 2,4-dimetil-6-ter-butilfenol, propionato de n-octadecil-3-( 4'-hidroxi-3',5' -di-terbutilfenilo) y fenol estirenado. Los ejemplos de antioxidantes de bisfenol, trisfenol y polifenol incluyen 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ter-butilfenol), 2,2'-metilen-bis( 4-etil-6-ter-butilfenol), 4,4'-butiliden-bis(3- metil-6-ter-butilfenol), 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, y tetrakis [metilen-3-(3',5'-di-ter-butil-4'-hidroxifenil) propionato]metano. Los ejemplos de antioxidantes de tiobisfenol incluyen 4,4'-tiobis-(6-ter-butil-3-metilfenol), y 2,2'-tiobis-(6-ter-butil-4-metilfenol).

Los ejemplos de antioxidantes de benzimidazol (benzimidazoles) incluyen 2-mercaptometil benzimidazol. Los ejemplos de antioxidantes de tiourea (tioureas) incluyen tributiltiourea. Los ejemplos de antioxidantes de fosfito (fosfitos) incluyen fosfito de tris(nonilfenilo). Los ejemplos de antioxidantes orgánicos de tioato (tioatos orgánicos) incluyen tiodipropionato de dilaurilo.

- 5 Entre estos, en términos de mejorar de forma destacada la resistencia al ozono, se prefieren antioxidantes de p-fenilendiamina, y es más preferida la N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina.

En la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención, la cantidad total combinada del antiozonante para polímeros y el antioxidante que se ha de añadir por 100 partes en masa del componente de caucho es preferiblemente 1,5 partes en masa o más, y más preferiblemente 2,2 partes en masa o más. Si la cantidad combinada total es menor que 1,5 partes en masa, es posible que el efecto de prevenir el deterioro por ozono no se obtenga de forma suficiente. Además, la cantidad combinada total preferiblemente es 25 partes en masa o menor, y más preferiblemente 23 partes en masa o menor. Si la cantidad combinada total es mayor que 25 partes en masa, los parámetros de resistencia a la tensión se pueden reducir y esto puede provocar una decoloración marrón.

- 15 La composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención preferiblemente incluye cera que conduce a una mejora en la resistencia al ozono.

Los ejemplos de cera incluyen cera de petróleo tal como cera de parafina, y cera vegetal tal como cera carnauba, cera de arroz, cera candelilla, cera de Japón, cera urushi, cera de caña de azúcar y cera de palma. Entre estas, se prefiere la cera de petróleo y la cera de parafina es más preferida, porque proporcionan una excelente resistencia al ozono.

- 20 La cantidad de cera que se ha de añadir por 100 partes en masa del componente de caucho preferiblemente es 0,1 partes en masa o más, y más preferiblemente 0,5 partes en masa o más. Si la cantidad es menor que 0,1 partes en masa, es posible que no se forme una capa efectiva a partir de esta. La cantidad preferiblemente es 5 partes en masa o menor, y más preferiblemente 3 partes en masa o menor. Si la cantidad es mayor que 5 partes en masa, es posible que no se suprima suficientemente la decoloración de la superficie del caucho.

- 25 La composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención preferiblemente incluye óxido de cinc. El óxido de cinc funciona efectivamente como un acelerador de la reacción de descomposición de ozono del antiozonante. El óxido de cinc no está particularmente limitado y puede ser uno comúnmente empleado en la industria del caucho.

- 30 La cantidad de óxido de cinc que se ha de añadir por 100 partes en masa del componente de caucho preferiblemente es 1 parte en masa o más, y más preferiblemente 2 partes en masa o más. Si la cantidad es menor que 1 parte en masa, entonces es posible que el óxido de cinc no funcione suficientemente como el acelerador para la descomposición de ozono. La cantidad preferiblemente es 10 partes en masa o menor, y más preferiblemente 5 partes en masa o menor. Si la cantidad es más que 10 partes en masa, entonces es menos probable que el óxido de cinc se disperse y se puede reducir la energía de ruptura.

- 35 La composición de caucho resistente al ozono de la presente invención preferiblemente incluye un material de carga tal como negro de carbón o dióxido de titanio que conducen a mejorar la resistencia del caucho.

- 40 La cantidad de material de carga que se ha de añadir por 100 partes en masa del componente de caucho preferiblemente es 10 partes en masa o más, y más preferiblemente 30 partes en masa o más. Si la cantidad es menor que 10 partes en masa, la energía de ruptura y el desempeño de adherencia tienden a reducirse. La cantidad de material de carga preferiblemente es 100 partes en masa o menor, y más preferiblemente 70 partes en masa o menor. Si la cantidad es mayor que 100 partes en masa, la dispersabilidad tiende a reducirse.

- 45 Además de los ingredientes anteriores, la composición de caucho sin vulcanizar según el segundo aspecto de la presente invención apropiadamente puede contener un agente de mezcla comúnmente usado en la preparación de una composición de caucho, tal como sílice, un agente de acoplamiento de silano, aceite, ácido esteárico, y un acelerador de vulcanizado.

- Según el tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un caucho vulcanizado que se puede obtener vulcanizando la composición de caucho sin vulcanizar según se describe en el segundo aspecto de la presente invención. Generalmente, la composición de caucho sin vulcanizar se vulcaniza mediante la aplicación de calor. La vulcanización se puede realizar por métodos conocidos, y no está limitada en particular. Por ejemplo, la vulcanización se puede realizar combinando entre sí la composición de caucho sin vulcanizar, óxido de cinc como agente vulcanizante, negro de carbón como un refuerzo, un acelerador de vulcanización, etc., formando la composición obtenida como una lámina o en cualquier forma deseada, y llevando a cabo un moldeo por compresión de la misma. Las condiciones de calentamiento para la reacción de vulcanización no están particularmente limitadas, y, por ejemplo, la vulcanización se puede efectuar a una temperatura de 130 a 210°C durante un período de aproximadamente 5 a 60 minutos.

Según el cuarto aspecto de la presente invención se proporciona una manguera hidráulica que comprende un tubo hecho con el caucho vulcanizado según se describió en el tercer aspecto de la presente invención.

5 Generalmente, la manguera hidráulica comprende tres capas: la capa más interna o tubo, la capa de refuerzo, y la capa de recubrimiento. El refuerzo permite a la manguera manejar las presiones del fluido y los picos de presión, y evita la rotura prematura de la manguera cuando se la usa adecuadamente. Este determina la presión de trabajo de la manguera. Las mangueras con bajas presiones de trabajo normalmente usan refuerzos de fibra textil, mientras que las que manejan presiones más altas generalmente usan alambre de acero de alta resistencia.

10 Las mangueras reforzadas con acero, a su vez, se dividen en dos categorías: trenza y espiral. La manguera con alambre trenzado maneja presiones de trabajo de 41.368 kPa (6.000 psi), según el tamaño, con una o dos capas de trenzado. La manguera espiral, que generalmente maneja presiones altas en diámetros grandes, tiene alambre en espiral alrededor del tubo en diagonal, con capas sucesivas puestas en ángulos opuestos. Generalmente son cuatro o seis capas de refuerzo de acero. En la manguera con trenza o espiral, capas de caucho separan capas de envoltura de acero para asegurar una correcta adherencia en toda la pared de la manguera.

15 El recubrimiento protege al tubo y al refuerzo del calor, la abrasión y la corrosión, como así también del deterioro ambiental por calor, frío, luz UV y ozono. Los recubrimientos están hechos de caucho sintético, trenzado de fibras o un envoltorio de tejido, según la aplicación.

20 Preferiblemente, la manguera hidráulica comprende una capa más interna hecha con el caucho vulcanizado y una capa de refuerzo. La capa de refuerzo preferiblemente comprende o consiste en metal, preferiblemente acero. Más preferiblemente, la capa de refuerzo comprende alambre de acero en espiral o trenzado. Particularmente se prefiere usar acero recubierto con latón a fin de mejorar la adherencia con la capa de caucho más interna.

Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un caucho vulcanizado, que comprende:

-proporcionar una composición de caucho sin vulcanizar según se describe en el segundo aspecto de la presente invención

25 -tratar térmicamente la composición de caucho sin vulcanizar.

En las Figuras adjuntas:

La Figura 1 muestra un enlace covalente causado por el vulcanizado con un peróxido orgánico en caucho.

La Figura 2 muestra mono o poli enlaces de azufre en caucho.

30 La Figura 3 muestra enlaces iónicos en caucho causados por la combinación de coagentes metálicos con peróxido orgánico.

Las Figuras 4 y 5 muestran la resistencia a la tensión y elongación en ensayos de rotura de un tubo hecho con la composición de caucho de la invención en comparación con dos tubos hechos con caucho de diferentes composiciones del mercado después de calentamiento a 121°C en aire.

35 Las Figuras 6 y 7 muestran la resistencia a la tensión y elongación en ensayos de rotura de un tubo hecho con la composición de caucho de la invención en comparación con dos tubos hechos con caucho de diferentes composiciones del mercado después de calentamiento a 121°C en aceite.

La Figura 8 muestra el endurecimiento por compresión de un tubo hecho con la composición de caucho de la invención en comparación con dos tubos hechos con caucho de diferentes composiciones del mercado después de calentamiento a 100°C en aire.

40 A continuación, se demostrará la presente invención sobre la base de un ejemplo de trabajo y ejemplos comparativos.

Ejemplo de trabajo (Muestra 31449)

Se realizó una composición de caucho como sigue:

31449 es el código de la muestra para el nuevo tubo interior y su composición se basa principalmente en una matriz de NBR y el nuevo vulcanizante híbrido según se describe en la sección de reivindicaciones.

45 Se mezcla 31449 en una mezcla interna y luego se emplea en una extrusora para formar el tubo. La extrusión es un proceso usado para crear objetos con un perfil con una sección transversal fija. Se empuja un material a través de una hilera con la sección transversal deseada. Para realizar el tubo de la manguera hidráulica en un proceso de extrusión se extrude un tubo cilíndrico continuo. Este tubo se emplea para hacer una manguera trenzada o espiralada.

Ejemplo comparativo 1 (K4890)

## ES 2 704 958 T3

Se tomó como ejemplo comparativo 1 K4890 que es un sistema de vulcanización eficiente con azufre.

Ejemplo comparativo 2 (AS2831)

Se tomó como ejemplo comparativo 2 AS2831 que es un sistema de vulcanización con azufre convencional.

Ejemplo comparativo 3 (ML3792-1)

- 5 ML3792-1 es similar a 31449 pero sin azufre.

### **Ensayo de tensión y ensayo de alargamiento de rotura**

- 10 Se realizó un cambio de tensión y alargamiento dependiente del tiempo en el caucho vulcanizado (1) 31449 (2) K4890 y (3) AS2831 en aire caliente y aceite IRM903 a 121°C. En el caso de aire caliente e IRM903, la muestra 31449 mostró menor caída en tensión y alargamiento comparada con K4890 y AS2831. El ensayo se realizó según la norma ASTM (Por sus siglas en inglés: Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales) D573 (Método de ensayo estándar para determinar el deterioro de caucho en un horno de aire) y ASTM D471 (Método de ensayo estándar para determinar las propiedades del caucho - Efecto de los líquidos). Ver Figs. 4 - 7. Las Figs. 4 y 5 muestran el cambio en la tensión y el alargamiento de compuestos de caucho vulcanizado a 121°C en aire caliente y las Figs. 6 -7 muestran el cambio en la tensión y el alargamiento de compuestos de caucho vulcanizado a 121°C en aceite IRM903.

- 15 **Ensayo de endurecimiento por compresión**

Se realizó el endurecimiento por compresión dependiente del tiempo en el caucho vulcanizado (1) 31449 (2) K4890 y (3) AS2831 a 100°C según ASTM D395 (Métodos de ensayo estándar para determinar las propiedades del caucho - Endurecimiento por compresión). La muestra 31449 mostró menor endurecimiento. Ver Fig. 8.

### **Ensayo de adherencia de alambres**

- 20 Se realizó una comparación de la adherencia del caucho al alambre de acero recubierto con latón en el caucho vulcanizado (1) 31449 y (2) ML3792-1 según ASTM D1871 (Método de ensayo estándar para determinar la adherencia entre alambre de talón de neumático y caucho). La muestra 31449 mostró mucha mayor adherencia a 39,46 kgf (87 lbf) mientras que la muestra ML3792-1 mostró mucha mayor adherencia a 3,58 (7,9 lbf).

**REIVINDICACIONES**

1. Composición vulcanizante para caucho que comprende
  - co-agente metálico seleccionado del grupo que consiste en diacrilato de cinc y metacrilato de cinc
  - peróxido orgánico
- 5
  - azufre
  - compuesto de hidrotalcita.
2. Composición de caucho sin vulcanizar que comprende una matriz de caucho y la composición vulcanizante de la reivindicación 1.
- 10 3. Composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2, donde la matriz de caucho se selecciona del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo y butadieno, caucho de nitrilo y butadieno hidrogenado, polietileno clorosulfonado, caucho de estireno y butadieno, o mezclas de los mismos.
4. Composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2 o 3, donde el peróxido orgánico está presente en 2 a 15 partes por cien partes de caucho.
- 15 5. Composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2 o 4, donde el co-agente metálico está presente en 2 a 15 partes por cien partes de caucho.
6. Composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2 o 5, donde el azufre está presente en 0,5 a 2,0 partes por cien partes de caucho.
7. Composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2 o 6, donde el compuesto de hidrotalcita está presente en 2 a 20 partes por cien partes de caucho.
- 20 8. Composición de caucho sin vulcanizar según la reivindicación 2 o 7, donde el caucho de nitrilo y butadieno hidrogenado está presente en 5 a 20 partes por cien partes de caucho.
9. Caucho vulcanizado que se puede obtener mediante la vulcanización de la composición de caucho sin vulcanizar según se define en una de las reivindicaciones 2 a 8.
- 25 10. Manguera hidráulica que comprende un tubo realizado con el caucho vulcanizado según se define en la reivindicación 9 y una capa de refuerzo.
11. Manguera hidráulica según la reivindicación 10, donde la capa de refuerzo comprende acero recubierto con latón y está en contacto directo con la capa más interna.
12. Manguera hidráulica según una de las reivindicaciones 10 u 11, donde la capa de refuerzo está hecha con refuerzos de alambre en espiral o trenzado.
- 30 13. Un método para producir un caucho vulcanizado que comprende:
  - proporcionar una composición de caucho sin vulcanizar según se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8
  - tratar térmicamente la composición de caucho sin vulcanizar.

Figura 1

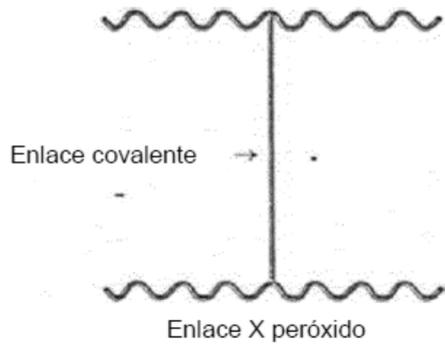


Figura 2



Figura 3

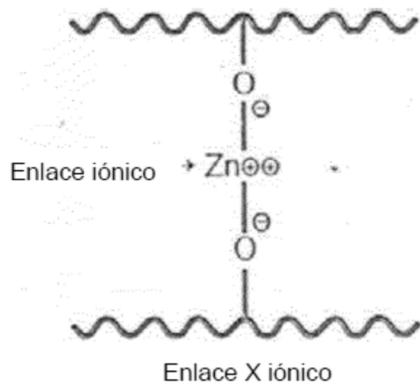


Figura 4

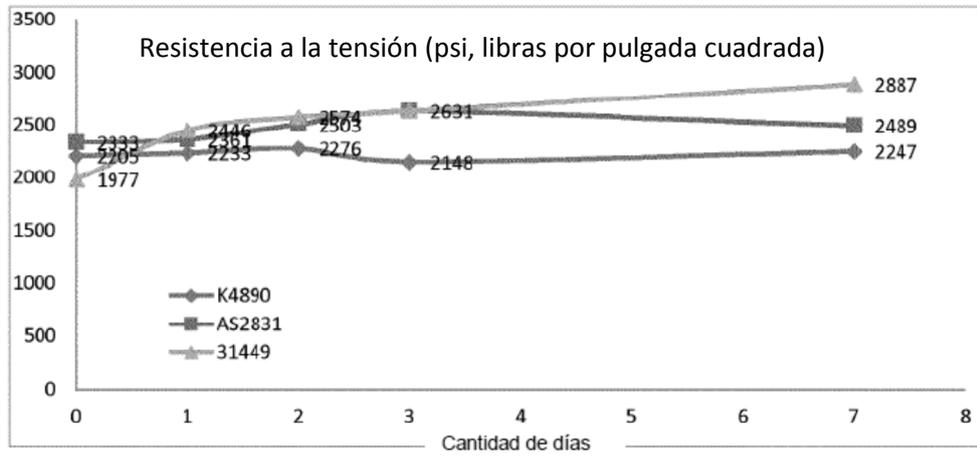


Figura 5

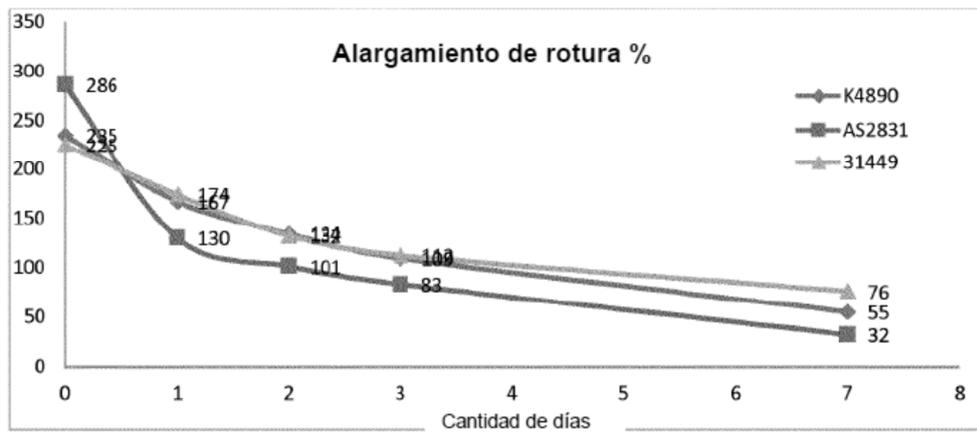


Figura 6

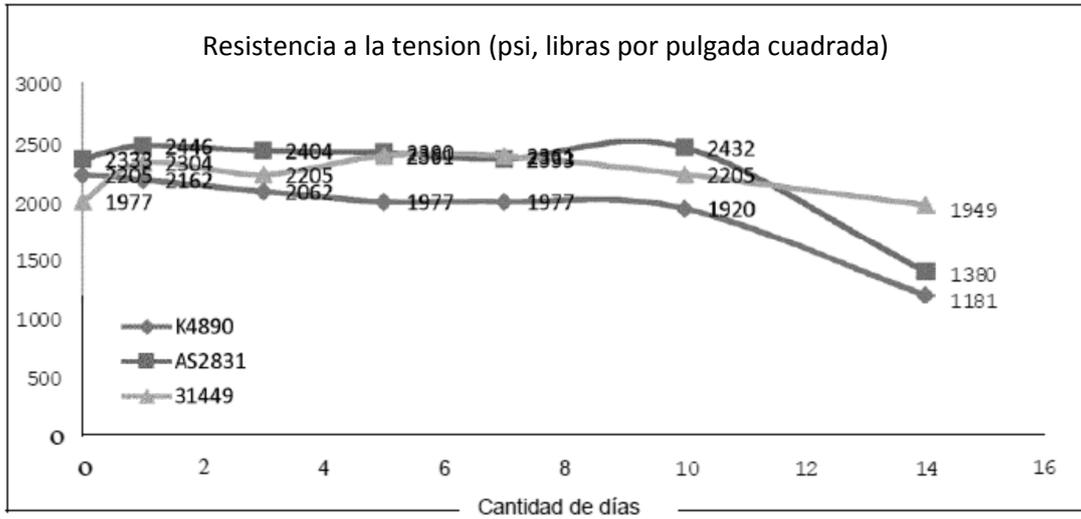


Figura 7

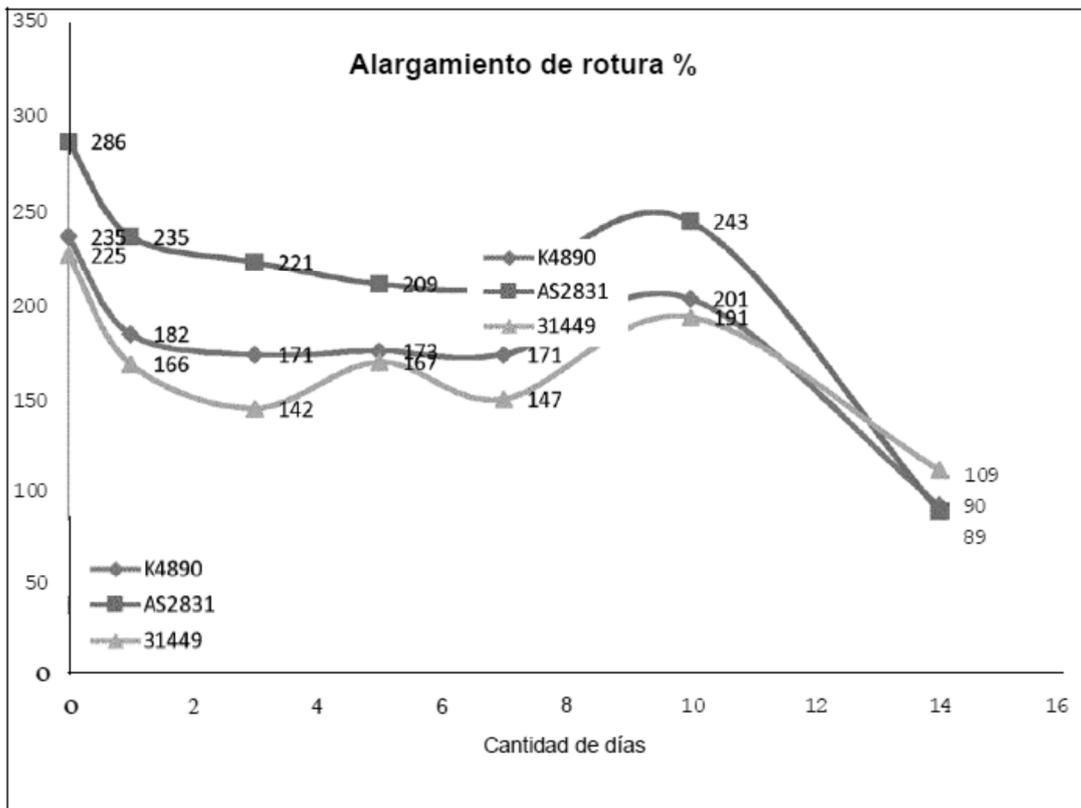


Figura 8

Ensayo de endurecimiento por compresión

