



284106

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Angel HERNANDEZ LÓPEZ, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Farigola, 20, por "MÉTODO PARA UNIR TUBOS DE POLIETILENO".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo método para hacer soldaduras de tubos termoplásticos.

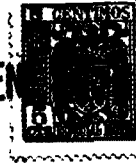
5. Un reciente descubrimiento en el arte de hacer polímeros 1-olefínicos en general y polímeros de etileno en particular ha creado nuevo y amplio interés en estos polímeros. Dicho descubrimiento estriba en un método para hacer polietileno de alto grado de cristalinidad, con las ventajas concomitantes de punto de fusión elevado, gran densidad y gran valor de resistencia a la tracción.
10. Estos polímeros tienen particular utilidad en forma de



284106

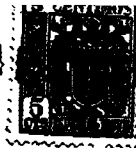
- tubos y cañerías empleados para transportar flúidos bajo diversas presiones, que llegan hasta unos 50 Kg.  $\text{cm}^2$ . Se han hecho con éxito uniones de tubo de polímero etilénico por soldadura y asimismo por medio de conexiones de bridas en que las bridas se han soldado a los extremos de las juntas de tubo y los acoplamientos se han hecho luego atornillando unas con otras las mitades de las bridas. Estos tipos de unión, sin embargo, presentan desventajas por el hecho de que ciertos usos, por ejemplo la soldadura de tubos en servicio en el campo, consumen tiempo y requieren la presencia de un experto, así como herramientas ideadas para esa aplicación particular. Como otro ejemplo, el uso de bridas consume tiempo, es caro y engorroso. Los accesorios roscados convencionales no han dado resultado en los tubos de polímero etilénico y en otros tubos plásticos en que los materiales tienen sensibilidad a la entalla y características de flujo en frío.
- En términos generales, este invento supera las dificultades anteriores haciendo un accesorio de una forma particular de polietileno. Así, el invento comprende un método para soldar tubos polietileno sólido empleando polietileno con un índice de fusión (ASTM D1238-57T) inferior a 0,2 y calentando el accesorio a temperatura superior al punto de solidificación cristalino e insertando en este acoplamiento los extremos del tubo que se ha de soldar, con lo que el calor residual en el acoplamiento une por fusión el tubo al acoplamiento. Los
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

284 106



- acoplamientos de tubo contruídos a base de polietileno con un índice de fusión inferior a 0,2 conservan su forma cuando se los calienta por encima del punto de fusión cristalino del polietileno, y esta temperatura
5. es suficientemente alta para reblandecer el polietileno que normalmente se usa en la construcción de tubos. El límite de punto de fusión que se ha dado es muy importante y debe observarse para obtener los beneficios de este invento.
10. Un procedimiento conocido comprende el poner en contacto etileno, o mezclas de etileno con otros hidrocarburos insaturados, con una suspensión de un catalizador que contenga óxido crómico en un diluente de hidrocarburo líquido, efectuándose el contacto a una
15. temperatura tal que prácticamente todo el polímero producido sea insoluble en el diluente y se halle en forma de partículas sólidas, siendo las partículas prácticamente carentes de pegajosidad y no aglutinantes en el diluente líquido.
20. El diluente de hidrocarburo líquido sirve de dispersante inerte y de medio transferidor de calor en la práctica del procedimiento. Aunque el hidrocarburo líquido es un disolvente para el etileno alimentado, el polímero, a la temperatura con que se realiza la
25. polimerización, resulta insoluble en el hidrocarburo líquido. Los hidrocarburos líquidos que pueden usarse son los que se mantienen líquidos y son químicamente inertes en las condiciones de la reacción. Pueden utilizarse

284100



- con ventaja las parafinas, tales como las que tienen de 3 a 12, y de preferencia de 3 a 8, átomos de carbono por molécula. Los ejemplos de parafinas que pueden utilizarse incluyen el propano, el n-butano, el n-pentano, el isopentano, el n-hexano, el n-decano, el 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) y análogos. Debe entenderse que algunos naftenos pueden ser tolerados en la parafina líquida, y que pueden emplearse mezclas de parafinas y/o isoparafinas. Otra clase de hidrocarburos que puede usarse son los
5. hidrocarburos nafténicos con 5 a 6 átomos de carbono en un anillo nafténico y que pueden mantenerse en la fase líquida en las condiciones de polimerización. Ejemplos de tales hidrocarburos nafténicos son el ciclohexano, el el ciclopentano, el metilciclopentano, el metilciclohexano, el etilciclohexano, los metil-etilciclopentanos, -los metil-propil-ciclohexanos y los etilpropil-ciclohexanos. Una subclase preferida de hidrocarburos nafténicos dentro de la clase general antes expuesta es la constituida por los hidrocarburos nafténicos que tienen
10. de 5 a 6 átomos de carbono en un solo anillo y de 0, a 2 grupos metilo como únicos substituyentes en el anillo. Así, los hidrocarburos nafténicos preferidos son el ciclopentano, el ciclohexano, el metilciclopentano, el metilciclohexano, los dimetilciclopentanos y los dimetil-
15. ciclohexanos. Pueden usarse mezclas de hidrocarburos para-fínicos y nafténicos.

Quando se utilizan butano y los hidrocarburos parafínicos superiores como medio de la reacción, la tem-



284100

peratura de la polimerización es por lo general del orden de unos  $116^{\circ}$  C hacia abajo. La escala de temperatura para los hidrocarburos nafténicos es de unos  $88^{\circ}$  C. hacia abajo, y de preferencia de unos  $82^{\circ}$  C. hacia abajo.

5. Si se emplean mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos, el límite superior de temperatura se halla entre  $88^{\circ}$  C. y  $116^{\circ}$  C. según sea la composición de la mezcla.

Respecto a los límites superiores de temperatura expuestos precedentemente, en el caso de los diluentes parafínicos la temperatura es de  $116^{\circ}$  C. aproximadamente

10. y en el caso de los diluentes cicloparafínicos de  $88^{\circ}$  C. aproximadamente. Existe una escala o zona de temperatura muy estrecha donde se desarrolla la transformación, o sea el paso de polímero aglomerado, pegajoso, a polímero granular, y cabe variar las condiciones de modo que cambie

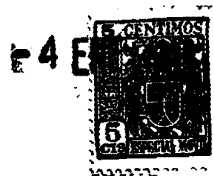
15. ligeramente el límite superior absoluto. Sin embargo, los límites superiores absolutos para las parafinas y las cicloparafinas son aproximadamente las temperaturas indicadas, y a los límites superiores preferidos el polímero

20. granular se forma en todos los casos. El límite inferior de temperatura para la práctica de este procedimiento no es crítico, pero el desarrollo de la reacción es indeseablemente lento a menos de  $60^{\circ}$  C. y no resulta práctico a

25. menos de  $100^{\circ}$  F.

Pueden utilizarse diversos sistemas de reacción,

284100



- incluidos los reactores agitados o removidos mecánicamente y los reactores agitados por turbulencia. Cuando se actúa con reactores agitados la mezcla reaccional comprende partículas sólidas de polímero que contienen catalizador, suspendidas a causa de la agitación del hidrocarburo líquido. Prácticamente todo el polímero producido tiene forma de partículas sólidas, y sólo una pequeña cantidad (de ordinario no más de 1 o 2 por ciento en peso del total de polímero) de polímero ligero está disuelta en el hidrocarburo líquido. En consecuencia, la fase continua, en las composiciones que se exponen aquí más adelante, tiene una viscosidad sólo ligeramente superior a la del medio reaccional, y la suspensión o lechada total tiene una viscosidad que es prácticamente la de la fase continua. La suspensión de viscosidad escasa permite efectuar la polimerización con una buena transferencia de calor y requerimientos relativamente bajos de potencia.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Quando se actúa a 230° F y por debajo de esta temperatura, prácticamente todo el polímero formado queda en forma de un sólido constituido por partículas pequeñas que continen el catalizador. El hidrocarburo líquido que se usa como medio de la reacción disuelve muy poco polímero, de modo que el hidrocarburo conserva su viscosidad baja. En parte a causa de esta viscosidad baja y en parte a causa de las propiedades no aglomerantes de las partículas de polímero y catalizador que se han formado, se conservan las deseables características operativas de facilidad de mezcla y buena transferencia del
- 20.
  - 25.

284106



- calor con concentraciones de polímero que alcanzar hasta al 25-30 por ciento de la mezcla reaccional. En ciertas circunstancias, el procedimiento puede llevarse a cabo con concentraciones de polímero hasta el 50 % o más de la mezcla reaccional. La facilidad de mezcla es condición importante para un gasto bajo de energía, mientras que las características de buena transferencia del calor son deseables para facilitar la regulación de la temperatura de la reacción exotérmica.
- 5.
10. De la realización de la polimerización del etileno en esta forma se derivan varias otras ventajas. Así, dado que el polímero producido en este procedimiento tiene forma de pequeñas partículas, se facilita considerablemente la separación del polímero de la mezcla reaccional.
15. El polímero puede separarse del hidrocarburo líquido fácil y cómodamente por métodos bien conocidos de filtración o decantación, o bien puede quitarse el hidrocarburo líquido del polímero simplemente inflamando el hidrocarburo. Otra ventaja importante se deriva del hecho de
20. que el hidrocarburo líquido usado para mantener la lechada disuelve poca parte del polímero y de este modo conserva su viscosidad baja. A causa de esta viscosidad baja del medio reaccional, resulta posible actuar con grandes concentraciones de polímero en la zona de reacción y obtener de ello grandes rendimientos.
- 25.

Una modificación de este procedimiento consiste en poner en contacto etileno en una zona de reacción con una suspensión de un catalizador que contenga óxido de

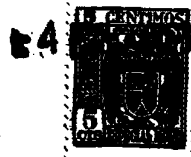
284100



- cromo en un hidrocarburo líquido elegido en el grupo constituido por los hidrocarburos parafínicos y nafténicos, efectuándose el contacto a temperatura del orden de 60 a 116° C cuando dicho hidrocarburo líquido es una parafina,
5. y a temperatura del orden de 60 a 88° C. cuando dicho hidrocarburo líquido es un hidrocarburo nafténico; de la zona de reacción se retira una mezcla de hidrocarburo líquido y polímero, y se separa el polímero de la mezcla. Más deseablemente, la polimerización se efectúa a temperatura del orden de 60 a 109° C. cuando el hidrocarburo líquido es una parafina, y del orden de 60 a 82° C. en el caso de las cicloparafinas.
- 10.

- El catalizador utilizado en este invento comprende como ingrediente esencial el óxido de cromo, que incluye una cantidad importante de cromo hexavalente. El óxido de cromo está de ordinario asociado con otro óxido por lo menos, elegido en el grupo constituido por la sílice, la alúmina, el circonio y el torio.
- 15.

- El contenido de óxido crómico del catalizador puede ser de 0,1 a 10 o más % en peso, por ejemplo hasta un 50 % o más, de ordinario 50 % o menos; pero la proporción preferida es de 2 a 6 % en peso, expresado en forma de cromo elemental. Un componente no crómico preferido es una combinación de sílice y alúmina que contiene una proporción principal de sílice y una proporción secundaria de alúmina. Aunque el método para preparar la combinación de sílice y alúmina indudablemente afecta en cierto grado a la actividad del catalizador, resulta que las combina-
- 20.
- 25.



284106

- ciones preparadas por cualquiera de los procedimientos de la práctica anterior para formar estas combinaciones de actividad catalítica, por ejemplo coprecipitación o impregnación, son ineficaces. Un método satisfactorio para producir el catalizador consiste en emplear un catalizador comercial de cracking, envejecido con vapor, que comprenda un gel coprecipitado constituido por 90 % en peso, aproximadamente, de sílice y 10 % en peso de alúmina. Este gel se impregna con una solución acuosa de un compuesto crómico que pueda convertirse por ignición en óxido de cromo. Ejemplos de estos compuestos son el trióxido de cromo, el nitrato de cromo, el acetato de cromo y el cromato de amonio. El compuesto resultante de la etapa de impregnación se seca y luego se pone en contacto durante un período de varias horas, a temperatura de unos 230 a 820° C. y de preferencia de unos 480 a unos 555° C. en condiciones no reductoras, por ejemplo, con una corriente de gas que contenga oxígeno, tal como el aire, prácticamente anhidro (punto de rocío, de preferencia 18° C. o menos). También puede emplearse con ventaja un compuesto comercial microsferoidal de sílice y aluminio, en la preparación del catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El catalizador que se emplea en el procedimiento aquí expuesto tiene la forma de un polvo relativamente fino, de modo que se le puede mantener fácilmente en suspensión o como lechada en el hidrocarburo líquido.

25.

Aunque el tamaño del catalizador no es un factor crítico, debe ser lo suficientemente pequeño para que pueda



284106

mantenerse fácilmente como lechada en el hidrocarburo líquido.

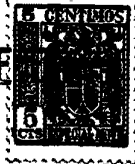
5. La concentración del catalizador en la mezcla reaccional no es crítica y depende primordialmente de la economía de aplicación específica en el procedimiento que aquí se expone; cabe afirmar que la concentración del catalizador en la zona de reacción será por lo general del orden de 0,01 a 5 % en peso, y de preferencia de 0,05 a 1,0 % en peso, en relación a la cantidad total de medio reaccional, es decir, de diluyente hidrocarburo líquido, que esté presente en la zona de la reacción.

10. El tiempo de contacto puede variar ampliamente para cualquier conjunto dado de condiciones de trabajo y dependerá también en cierto grado de las consideraciones económicas. Por ejemplo, el tiempo de contacto para cualquier conjunto particular de condiciones de trabajo no debe ser tan prolongado que permita crearse una concentración excesiva de polímero en la mezcla de reacción. Puede afirmarse que el tiempo de contacto será por lo general del orden de 0,1 a 12 horas, y de preferencia de 1 a 5 horas. La presión en el sistema sólo necesita ser la suficiente para mantener el hidrocarburo líquido prácticamente en la fase líquida y oscilará de ordinario de unas 7 a unas 50 Kg. cm<sup>2</sup>.

15. El ejemplo que sigue ayudará a comprender el invento, pero no implica limitación para éste.

EJEMPLO

Un acoplamiento de 25 mm. moldeado por compre-



284106

5. sión de polietileno preparado tal como se ha descrito antes y que tenía un índice de fusión (ASTM D1238-57T) menor de 0,01, es calentado en un horno a temperatura de 205° C. En el acoplamiento se embute firmemente y se mantiene colocados hasta que la temperatura del acoplamiento ha bajado a unos 120° C. los extremos de tubos de polietileno lineal de 25 mm., con un punto de reblandecimiento del orden de 127 a 150° C. Se obtiene una soldadura firme y sin fugas. No se produce rebaba dentro del tubo ni deformación del tubo ni del acoplamiento.

10. Cuando se use en la práctica de este invento, el polietileno ha de tener de preferencia un punto de reblandecimiento entre unos 120 y unos 138° C. y se prefiere que el tubo de polietileno tenga un índice de fusión superior a 0,2 aunque el invento puede practicarse cuando el polietileno del tubo tiene el mismo valor de índice de fusión que el polietileno del acoplamiento. Cuando el polietileno del tubo es el mismo que el del acoplamiento, o tiene la misma cifra de índice de fusión, es necesario apretar firmemente los extremos del tubo contra el rebajo del acoplamiento para realizar una soldadura sólida en dicho punto.

15. El tubo para soldar según este invento puede fabricarse a base de copolímeros, tales como los copolímeros de etileno y propileno.

20. Una característica de este invento es su aplicabilidad a tubo de polietileno de pequeño diámetro, rígido y flexible, tal como tubo de 6 mm. por el hecho de

25.

284106

- 4 E



- que puede envolverse el acoplamiento con lámina metálica y calentarlo con una cerilla o un encendedor. Las juntas de tubos, y en particular las juntas de tubos pequeños, pueden soldarse por el método de este invento con un mínimo de esfuerzo, de habilidad, de tiempo y de equipo.
- 5.

Son posibles dentro del alcance de esta exposición variaciones y modificaciones razonables sin salirse del espíritu ni de los límites del invento.

- . -

N O T A

10. Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción.

1. Método para unir tubos de polietileno, por inserción de dicho tubo en acoplamientos de polietileno y calentamiento del acoplamiento y del tubo para unirlos por fusión entre sí, caracterizado por el hecho de calentar un acoplamiento hecho de polietileno que tiene un índice de fusión menor de 0,2 a temperatura del orden de unos 150 a unos 315° C. insertar dichas juntas en el mencionado acoplamiento calentado; y mantener dichas juntas en dicho acoplamiento hasta que éste se haya enfriado a la temperatura ambiente.
- 15.
- 20.

2. Método para unir tubos de polietileno, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de calentar un acoplamiento, hecho de polietileno con un



284106

índice de fusión inferior a 0,2 y adaptado para ajuste estrecho sobre dicho tubo, a temperatura del orden de unos 150 a unos 315° C. insertar un extremo de cada una de dichas juntas de tubo en el mencionado acoplamiento calentado; y enfriar dicho acoplamiento, mientras está en contacto contiguo con dicho tubo, a temperatura inferior al punto de reblandecimiento de dicho tubo.

5.

10.

15.

3. Método para unir tubos de polietileno, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de calentar a unos 205° C. un acoplamiento de polietileno que tiene un índice de fusión inferior a 0,01, insertar un extremo de cada una de dichas juntas en el acoplamiento así calentado y mantener dichas juntas en dicho acoplamiento hasta que éste se haya enfriado a unos 120° C.

4. Método para unir tubos de polietileno.

La presente memoria consta de trece hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 4 de enero de 1963.

ANGEL HERNÁNDEZ LÓPEZ

p.a.