

339302

P.- 34.746

6630 Span.Dr. Kni./Sch



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

16 FEB. 1909

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, establecida en Troisdorf Bez. Köln, República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA CONSTRUCCION DE PIEZAS DE APARATOS DE INSTALACIONES QUIMICAS EXPUESTAS A LA CORROSION"

El objeto del invento (debido a los Srs.Dr.Karl Hass, Dr.- Ing.; Walter Kolhagen, Dipl.- Químico; Günther Czehovsky, Dipl.- Ing.; Dr. Hans Ewald Konermann, Dipl.- Químico) es la utilización de tipos especiales de poli (cloruro de vinilo) clorado ulteriormente, o posteriormente, como material de construcción autosoportante para piezas de aparatos de instalaciones químicas, expuestas a la corrosión, especialmente instalaciones de electrólisis.

Es conocido, hacer frente al ataque de productos químicos corrosivos o agresivos, especialmente bajo solicita-



ciones térmicas adicionales, utilizando materiales no metálicos, tales como material cerámico, vidrio o materiales sintéticos.

5 Las desventajas de los materiales conocidos consisten principalmente en que el material cerámico y el vidrio son apreciablemente estables químicamente, pero exhiben solo una resistencia a la rotura y una estabilidad frente a los cambios de temperatura relativamente pequeñas. Los materiales sintéticos empleados hasta ahora son, desde luego, más resistentes a la rotura que el material cerámico y el vidrio, pero están muy limitados en su empleo en instalaciones químicas, especialmente en instalaciones de electrolisis, por la estabilidad química más pequeña y por la estabilidad dimensional, más pequeña en caliente. Para la
10 utilización como material de construcción autosoportante en funcionamiento continuo en instalaciones químicas, especialmente en instalaciones de electrolisis, son condiciones indispensables una suficiente estabilidad dimensional en caliente y una estabilidad química, que aseguren por su
15 parte una estabilidad dimensional y una larga duración. La estabilidad dimensional es especialmente necesaria en conducciones tubulares, en las cuales la expansión térmica debe ser compensada mediante elementos intercalables desplazables.

25 Se ha encontrado ahora, en el ensayo en funcionamiento comparativo de diversos materiales sintéticos, que evitando las desventajas antes indicadas, hidrocarburos polímeros de alto peso molecular, especialmente insolubles en acetona, con un contenido de cloro de 60 a 70%, preferiblemente entre 65 y 69%, que contienen el cloro dispuesto
30

330300



entre un 50 y un 90%, preferiblemente entre un 60 y un 80%,
en unidades de 1,2-dicloroetileno, y cuyas viscosidades
relativas, medidas en solución al 0,5% en peso en orto-di
clorobenceno a 85°C, están situadas en el margen de 1,3 a
5 25, pueden ser utilizados convenientemente como material
de construcción autosoportante para piezas de aparatos de
instalaciones químicas, especialmente instalaciones de elec-
trólisis, expuestas a la corrosión y sometidas a solicita-
ciones térmicas.

10 Hidrocarburos polímeros de alto peso molecular,
en el sentido del presente invento, con el contenido de
cloro indicado y la distribución del cloro descrita, son
materiales que pueden ser obtenidos por homopolimerización
o copolimerización de monómeros que contienen cloro y sub-
15 siguiente cloración ulterior, o por homopolimerización o
copolimerización de monómeros exentos de cloro con even-
tualmente monómeros que contienen cloro, y cloración. Como
monómeros, son apropiados, además del cloruro de vinilo,
también el 1,2-dicloroetileno y el etileno. La cloración
20 ulterior del poli(cloruro de vinilo) o polietileno puede
tener lugar en suspensión acuosa o en estado seco, pero no
en solución, ya que la cloración en solución conduce a pro-
ductos de cloración inestables, solubles en disolventes or-
gánicos, especialmente en acetona, con pequeña estabilidad
25 dimensional en caliente.

Las ventajas de la utilización, según el invento,
de los polímeros que contienen cloro descritos, residen en
la buena estabilidad o resistencia a la rotura, la excelen-
te estabilidad química y la alta estabilidad dimensional
30 en caliente. Estas propiedades hacen posible el extenso em-

339302



pleo de los polímeros que contienen cloro descritos, como material de construcción autosoportante en instalaciones químicas, especialmente en instalaciones de electrólisis. A partir del material descrito se pueden fabricar, entre
5 otras cosas, conducciones tubulares, recipientes, ventiladores, reactores, etc. Otras ventajas del material utilizado según el invento, como material de construcción autosoportante, son la excelente aptitud para ser soldado, la buena aptitud para ser pegado y también la aptitud, posi-
10 ble incluso ulteriormente, para ser mecanizado con levantamiento de viruta. El material de construcción de acuerdo con el invento puede contener los agentes auxiliares de transformación usuales en la transformación de materiales sintéticos.

15 Los semiproductos utilizados para su empleo como materiales de construcción autosoportantes pueden ser fabricados también según procedimientos, de por sí conocidos, de transformación de materiales sintéticos. Algunos valores característicos y aditivos de transformación de
20 los materiales polímeros de alto peso molecular que contienen cloro, utilizados según el invento en los siguientes ejemplos de realización, están reunidos en la siguiente tabla:

339302



TABLA 1

Material	a	b	c	d	e
Material base	Poli(cloruro de vinilo) clorado en suspensión acuosa				
Contenido de cloro, %	66,6	67,2	65,5	66,8	67,4
5 Viscosidad relativa (medida en orto-diclorobenceno a 85°C, como solución al 0,5% en peso)	2,56	2,29	2,43	1,98	2,02
Estabilidad dimensional según Vicat (°C)	122	124	120	118	120
10 Unidades de 1,2-dicloroetileno (%) por medición de resonancia nuclear	66	69	72	70	67
Aditivo estabilizador (laurato de Ba-Ca) (% en peso)	3	3	3	3	3
15 Aditivo lubricante (estearato de Ca) (% en peso)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cera-E (E-Wachs) ⁺ (% en peso)	2	2	2	0,5	0,5
Temperatura de transformación o tratamiento (°C)	195	195	195	185	210

+ Cera-E o E-Wachs (designación comercial), es un ácido de montana esterificado con 1,3-butilenglicol, de la firma Gersthofen.

25 La utilización de acuerdo con el invento de estos polímeros que contienen cloro descritos, es ilustrada mediante los siguientes ejemplos:

30 Ejemplo 1. Un tubo de 40 x 3,4 mm, fabricado a partir de poli (cloruro de vinilo), clorado ulteriormente en suspensión acuosa (material a de la tabla 1), fué expuesto a 80°C, durante 6 meses, a cloro húmedo y a una so-

339302



lución de $ClNa$ saturada con cloro. El control de las dimensiones de los tubos no mostró ninguna variación comensurable. Además, la superficie de la pieza tubular, sometida o expuesta a sollicitaciones químicas, fué torneada escalonadamente en espesores de 0,1 mm cada vez, y se determinó el contenido de cloro de las diversas capas. Los valores de análisis seguidamente indicados no muestran sorprendentemente ningún contenido de cloro elevado, causado por modificación química, en la capa exterior

10	Capa N ^o .1	0,0 - 0,1 mm	66,3 % Cl
	Capa N ^o .2	0,1 - 0,2 mm	66,2 % Cl
	Capa N ^o .3	0,2 - 0,3 mm	66,6 % Cl
	Capa N ^o .4	0,3 - 0,4 mm	66,6 % Cl

Ejemplo 2. A título de ensayo, en una electrolisis de cloruro alcalino, se substituyó por distintos tubos de material sintético a una conducción de hierro revestida con goma, de diámetro interior nominal 250, que conducía, a aproximadamente 80°C, cloro húmedo y solución de $ClNa$ saturada con cloro.

Los tubos de hierro revestidos con goma, utilizados usualmente en el transporte de medios húmedos que contienen cloro, tienen la desventaja de que el revestimiento de goma no tiene ninguna estabilidad química duradera, y se puede desprender de la base o substrato metálico. Además, los tubos de hierro en instalaciones químicas están sometidos o expuestos desde el exterior a considerables ataques corrosivos, y deben estar aislados eléctricamente entre si por sectores, por ejemplo en la electrolisis de cloruros alcalinos. Estas desventajas desaparecen fundamentalmente al utilizar tubos de material sintético.

339302



Entre los materiales termoplásticos conocidos no entran en consideración para tales utilizaciones ni el polietileno ni el policloruro de vinilo) a causa de la pequeña estabilidad dimensional en caliente. Como comparación, junto con un material tubular de 250 x 6,5 mm, fabricado a partir de poli (cloruro de vinilo) clorado ulteriormente (material b de la tabla 1), se empleó un material tubular de polipropileno correspondiente, usual en el comercio. Después de un funcionamiento ininterrumpido de 5 meses se dieron las siguientes evaluaciones:

Tabla 2

Material	Superficie	Exfoliación	Estanqueidad de juntas soldadas	Estanqueidad de juntas encoladas
Polipropileno	Con ampollas	+	-	no es posible
Poli(cloruro de vinilo) clorado ulteriormente	lisa	ninguna	+	+

A partir de la precedente evaluación se desprende que, en contraposición con el polipropileno, el poli(cloruro de vinilo) clorado ulteriormente, con las características de acuerdo con el invento, es apropiado de modo especial para el empleo como material de construcción autosoportante en tales medios químicamente agresivos.

Ejemplo 3. Una conducción de barra hueca o tubo de pared gruesa de poli (cloruro de vinilo) de 63 x 20 mm., calada con hierros angulares, que servía para el transporte de una solución metanólica de metilato de potasio (al 25%) a una temperatura de 75°C, fue sustituida por una conduc-

339302



ción tubular de 32 x 2,5 mm., de pared delgada, de poli(clo-
ruro de vinilo) clorado ulteriormente (material c de la Ta-
bla 1), prescindiendo de cualquier construcción o estructu-
ra de soporte. Después de un funcionamiento de 16 meses, no
5 se pudieron comprobar ni variaciones de las dimensiones ni
un ataque químico perceptible.

Ejemplo 4. A título de ensayo, se fabricó una
columna o aparato de almacenamiento, para fracciones de elua-
to consistentes en carbonato de potasio o de amonio a una
10 temperatura de 80°C., de una instalación de cambio de iones
que servía para la fabricación de soluciones concentradas
de carbonato de potasio, a base de cada uno de los materia-
les polipropileno y poli(cloruro de vinilo) clorado ulterior-
mente (material d de la tabla 1) con las características de
15 acuerdo con el invento. Este aparato o columna de almace-
namiento consistía en una disposición en forma anular o de co-
rona (diámetro exterior 3.500 mm.) de 100 celdas situadas
una junto a otra, con una base de aproximadamente 100 x 100
mm, y 300 mm de altura. Como válvula de evacuación o esca-
20 pe del fondo servía un tubo de material idéntico insertado
a través de la placa de fondo y soldado de manera estanca.
Esta disposición de celdas en forma anular o de corona fue
colocada sobre una base a modo de bastidor, sin construc-
ciones o estructuras de apoyo laterales. Después de corto
25 tiempo de funcionamiento, la corona de celdas de polipropi-
leno se deformó en forma de un ensanchamiento del reborde o
canto superior del radio de la corona de celdas, de tal ma-
nera que para sujetar el aparato se debía disponer en el
canto o reborde superior exterior de la corona un anillo
30 de hierro angular y soportes adicionales. La corona de celdas

339302



de poli (cloruro de vinilo) clorado ulteriormente no mostr6 ninguna deformaci6n, incluso despu6s de un funcionamiento de 12 meses.

5 Ejemplo 5. Una caja o cubeta de lavado de amalgama, consistente en hierro revestido con goma, utilizada en la electr6lisis de cloruros alcalinos, que es atravesada por amalgama y salmueras que contienen cloro a una temperatura de 75°C, y que sirve para la separaci6n de amalgamas no alcalinas, fu6 sustituida por una caja o cubeta
10 de lavado correspondiente, ejecutada a base de poli(cloruro de vinilo) clorado ulteriormente (material e de la tabla 1). Las ventajas de dicha realizaci6n, con relaci6n al hierro revestido con goma son: construcci6n m6s acomodada o ajustada a la funci6n y m6s ligera, ninguna necesidad de aislamiento el6ctrico adicional, ya que el material es aislante
15 por si mismo, y alta resistencia contra la corrosi6n desde el interior y desde el exterior.

Ejemplo 6. Varios materiales termopl6sticos fueron sometidos a un ensayo comparativo de estabilidad en salmuera de electr6lisis de cloruros alcalinos y ClNa saturada
20 con cloro, a una temperatura de 80°C. Despu6s de una duraci6n del experimento de 30 dias, la evaluaci6n de probetas o cuerpos de ensayo de 250 x 25 x 4 mm. (los cuerpos de ensayo o probetas fueron provistos con aditivos de transformaci6n,
25 an6logamente a los materiales d y e de la tabla 1, y fueron moldeados a 195°C), present6 el siguiente cuadro:

339302



TABLE 3

	Material de partida	Cloración en	% en Cl	η_{rel}	disuelto en acetona	superfi- cie
5	I Poli(cloruro de vinilo)clo- rado	Suspensión acuosa	67,9	1,99	-	lisa
	II Polietileno clorado	Suspensión acuosa	64,6	2,51	-	lisa
	III Poli(cloruro de vinilo)clo- rado	Disuelto en tetracloro- etano	64,0	2,20	+	irregu- lar.
10	IV Polipropileno	-	-	-	-	exfolia- da
	V Polietileno	-	-	-	-	Con am- pollas

15 La tabla precedente ,muestra que materiales con las características indicadas son apropiados especialmente para su empleo en instalaciones químicas expuestas o sometidas a corrosión y a sollicitaciones térmicas.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana el 16 de abril de 1.966 núm. D 49.868 IVc/39b, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

339302



1.- Mejoras introducidas en la construcción de piezas de aparatos de instalaciones químicas expuestas a la corrosión, especialmente para instalaciones de electrólisis caracterizadas por utilizar, como material autosoportante, hidrocarburos polímeros de alto peso molecular, que contienen cloro, insolubles en acetona, con un contenido de cloro de 60 a 73%, preferiblemente 65 a 69%, que contiene el cloro dispuesto entre un 50 y un 90%, preferiblemente entre un 60 y un 80%, en unidades de 1,2-dicloroetileno y exhiben una viscosidad relativa de 1,3-25, medida en solución al 0,5 % en peso en orto-diclorobenceno a 85°C.

2.- Mejoras introducidas en la construcción de piezas de aparatos de instalaciones químicas expuestas a la corrosión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 FEB. 1968
P.A.

Alberto de Echeburu
16 FEB. 1968

339302

15.2.68 TRR/-