

432437

17 DIC. 1974

P.- 59.044

DCR-B-FMX-PKT/NW

S.73/65

MEMORIA DESCRIPTIVA

MEM. CIA	B29D//F17D

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de SOLVAY & CIE

Sociedad anónima belga

con domicilio en 33, rue du Prince Albert, B-1050
Bruselas, Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TUBOS
DESTINADOS AL TRANSPORTE DE COMBUSTIBLES GASEO
SOS"

(Clase Internacional C08f, B29d)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de tubos y de canalizaciones destinados al transporte de combustibles gaseosos, a partir de polímeros de cloruro de vinilo.

5 Las materias plásticas, y en particular el poli(cloruro de vinilo), se han apropiado de una parte importante del mercado de los materiales para canalizaciones diversas tales como canalizaciones para traída de aguas y de gas así como canalizaciones de desagüe, y por lo general
10 son bastante satisfactorias para estas aplicaciones.

No obstante, se ha comprobado recientemente que las canalizaciones de distribución de combustibles gaseosos en poli(cloruro de vinilo) no ofrecen todas las garantías de seguridad que les habían sido atribuidas inicialmente.
15

Se ha constatado, en efecto, que canalizaciones de poli(cloruro de vinilo) que han transportado gas natural durante varios años, presentan defectos de fisuración. Esta fisuración, que entraña una fragilización, es probablemente imputable a las condiciones de funcionamiento particularmente severas de estas canalizaciones, las cuales están sometidas a la acción conjugada de las tensiones resultantes de deformaciones mecánicas diversas -tales como las provocadas por el hundimiento de los suelos o por los
20 movimientos del terreno- y de los agentes químicos presentes
25

5 en el gas natural. La gravedad de este defecto es evidente cuando se piensa en la toxicidad de los gases combustibles y de las impurezas y aditivos que transportan los mismos, y en los riesgos de explosión que pueden entrañar las eventuales fugas de gas.

Por tanto, era deseable reemplazar el poli(clo
ruro de vinilo) por un material que presente a la vez una resistencia al choque así como una resistencia a la fisuración en presencia de agentes químicos mejorados.

10 La Sociedad Solicitante ha descubierto ahora que el empleo de ciertos polímeros del cloruro de vinilo permite la fabricación de tubos y a partir de éstos de canalizaciones que garantizan una mayor seguridad de empleo para el transporte de combustibles gaseosos.

15 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de tubos destinados al transporte de combustibles gaseosos por extrusión de polímeros del cloruro de vinilo obtenidos por polimerización del cloruro de vi
nilo en presencia de un polímero que tiene propiedades se
mejantes al caucho obtenido por polimerización de una o
20 varias alfa-olefinas, conteniendo dichos polímeros de 2,5 a 15% en peso de polímero tronco y de 97,5 a 85% en peso de cloruro de vinilo en estado polimerizado.

25 Polímeros semejantes al caucho de una o varias alfa-olefinas que son particularmente convenientes para

la fabricación de los polímeros utilizados en el procedi-
miento que constituye el objeto de la invención, son los
copolímeros amorfos del etileno con el propileno y el bu-
teno-1, y los terpolímeros de las mismas alfa-olefinas
5 con una diolefina no conjugada tal como el dicitropenta-
dieno, los alcoholiden-norbornenos, el hexadieno-1,4,
etc. Los copolímeros etileno-propileno constituyen los po-
límeros semejantes al caucho preferidos.

Si es bien sabido que los polímeros del cloru-
10 ro de vinilo obtenidos por polimerización del cloruro de
vinilo en presencia de polímeros olefínicos semejantes al
caucho -técnica que lleva consigo un injertado más o menos
importante del cloruro de vinilo sobre el polímero de par-
tida- presentan una resistencia al choque mejorada, esta
15 propiedad no basta para obtener tubos que presenten cuali-
dades suficientes para la aplicación de que se trata. La
Sociedad Solicitante ha comprobado, en efecto, que otras
composiciones a base de poli(cloruro de vinilo), pese a
estar fuertemente reforzadas contra el choque, no son con-
20 venientes para la fabricación de tubos destinados al trans-
porte de combustibles gaseosos; dichas composiciones pre-
sentan, en efecto, una resistencia a la fisuración clara-
mente insuficiente en las condiciones prácticas de utili-
zación.

25 Este no es el caso de los polímeros a base de

cloruro de vinilo y de elastómeros olefínicos cuyo empleo constituye la característica esencial del procedimiento de la invención. La Sociedad Solicitante ha descubierto, en efecto, que estos polímeros presentan una resistencia excelente a la fisuración bajo tensión en presencia de los agentes químicos generalmente presentes, a concentraciones diversas, en los combustibles gaseosos, es decir, particularmente, de los hidrocarburos ramificados de 7 a 15 átomos de carbono, de los hidrocarburos aromáticos de la serie del benceno y del tetrahidrotiofeno.

El contenido de polímero olefínico semejante al caucho del polímero de cloruro de vinilo utilizado no es particularmente crítico. Sin embargo, con el fin de asegurar la obtención de canalizaciones que presenten resistencias al choque y a la fisuración bajo tensión suficientes para la utilización que se considera, se recomienda utilizar polímeros que contengan al menos 2,5% en peso de polímero olefínico. La utilización de cantidades más importantes de polímero olefínico permite mejorar todavía estas propiedades.

Sin embargo, para no gravar inútilmente el precio de los polímeros utilizados conforme a la invención, se recomienda no sobrepasar un contenido de 15% en peso de polímero olefínico.

La invención está orientada más particularmente

a la utilización de polímeros de cloruro de vinilo que contienen 5% en peso de polímero olefínico semejante al caucho constituido por un copolímero etileno-propileno.

5 El modo de obtención de los polímeros de cloruro de vinilo utilizados conforme a la invención no es crítico. La polimerización del cloruro de vinilo puede efectuarse de cualquier manera apropiada. Así, se puede operar en suspensión acuosa o en emulsión acuosa, a temperaturas comprendidas por ejemplo entre 50 y 100°C, con
10 ayuda de catalizadores solubles en el monómero tales como los peróxidos orgánicos, o de catalizadores solubles en el agua tales como el agua oxigenada, las persales alcalinas o alcalino-térreas, y los sistemas rédox.

Un método apropiado consiste en disolver el polímero tronco en el monómero y efectuar luego la polimerización del cloruro de vinilo en medio acuoso.
15

Los polímeros así obtenidos se transforman en tubos por extrusión de acuerdo con las técnicas clásicas bien conocidas por el experto en la técnica. Las canalizaciones destinadas al transporte de combustibles gaseosos se obtienen por ensamblaje estanco de los tubos así obtenidos, por ejemplo mediante soldadura y/o pegado.
20

Con el fin de enjuiciar la resistencia a la fisuración bajo tensión en presencia de agentes químicos de las composiciones descritas en los ejemplos que se
25

dan a continuación, se han utilizado los ensayos siguientes:

5 Para cada ensayo, se extruye en una extrusora de doble tornillo un tubo que tiene un diámetro exterior de 50 mm y un diámetro interior de 46 mm en el que se cortan anillos que tienen una longitud de 20 mm.

Estos anillos se ovalizan por deformación en una plantilla en U que presenta una anchura interior de 48 mm.

10 En una primera serie de ensayos, se someten anillos bajo tensión en la plantilla a la acción de los vapores saturantes (23°C) de condensados separados en instalaciones de transporte de gas natural que contienen aproximadamente 5% en peso de hidrocarburos alifáticos de 8 a 15 átomos de carbono y aproximadamente 5% en peso de hidrocarburos aromáticos de la serie del benceno.

15 En una segunda serie de ensayos, se someten anillos bajo tensión en la plantilla a la acción del tetrahidrotiofeno diluido en nitrógeno a razón de 80 mg por m³. El tetrahidrotiofeno es la sustancia odorizante que se incorpora por lo general al gas natural.

20 A intervalos regulares a lo largo de un período de tiempo que se prolonga en total durante aproximadamente 1000 horas, se retiran anillos y se examina la aparición y la evolución de un eventual defecto de fisuración.

25

5

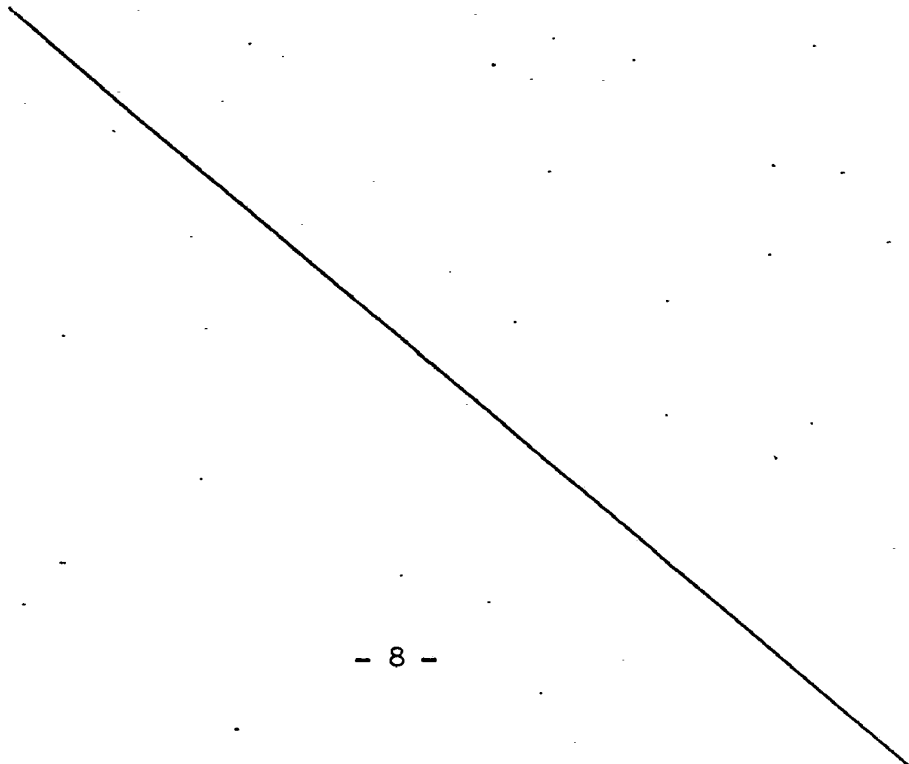
Este examen se hace por vía microscópica sobre cortes microtómicos transversales practicados en el corazón del anillo de las zonas sometidas a una tensión máxima, es decir, las zonas interiores de aplastamiento máximo. El examen microscópico lleva consigo el recuento del número de fisuras así como la evaluación de su profundidad.

Ejemplos

10

En la tabla que sigue se indican las diversas composiciones preparadas, así como los resultados de las medidas microscópicas efectuadas sobre los cortes microtómicos.

15



T A B L A

Composiciones	Ejemplos	R_1	2	R_3	4
Poli(cloruro de vinilo) denominado K 65 (en ciclohexanona a 25°C) obtenido por polimerización en suspensión acuosa, partes en peso		100	-	100	-
Polímero obtenido por polimerización en suspensión acuosa de cloruro de vinilo en presencia de un copolímero etileno-propileno (95 partes en peso del cloruro de vinilo y 5 partes en peso del copolímero), partes en peso		-	100	-	100
Fosfito tribásico de plomo		1,5	1,5	1,5	1,5
Estearato dibásico de plomo, partes en peso		1,5	1,5	0,7	0,7
Estearato de calcio, partes en peso		0,5	0,5	0,5	0,5
Acido esteárico, partes en peso		0,4	0,4	0,3	0,3
Cera de polietileno, partes en peso		-	-	0,1	0,1
Oxido de titanio, partes en peso		-	-	0,5	0,5
Carbonato de calcio precipitado		-	-	0,5	0,5
Antioxidante		-	-	-	0,2

Continuación

Examen microscópico	Ejemplos					R ₁	2	R ₃	4			
Anillos ovalizados sometidos a la acción de los vapores saturantes de condensados												
Duración de los ensayos, días	5	17	33	41	5	17	33	41	10	18	28	38
Número de fisuras detectadas en el corte microtómico	7	5	3	5	0	0	0	0	1	1	4	10
Profundidad de las fisuras, micras	20	30	50	100	-	-	-	-	12	40	40	60
Anillos ovalizados sometidos a la acción del tetrahidrotiofeno												
Duración de los ensayos, días	10	17	25	44	10	17	25	44	10	18	28	38
Número de fisuras detectadas en el corte microtómico	7	7	4	2	0	0	0	0	0	5	7	5
Profundidad de las fisuras, micras	10	50	30	40	-	-	-	-	-	100	50	-

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, el 27 de Diciembre de 1973, bajo el número 139.265, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de tubos destinados al transporte de combustibles gaseosos por extrusión de polímeros de cloruro de vinilo, caracterizado por el hecho de que se utiliza como polímero del cloruro de vinilo un polímero obtenido por polimerización del cloruro de vinilo en presencia de un polímero de propiedades semejantes al caucho obtenido por polimerización de una o varias alfa-olefinas, conteniendo dichos polímeros de cloruro de vinilo de 2,5 a 15% en peso de polímero olefínico.

20
25

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el polímero olefínico semejante al caucho es un copolímero amorfo del etileno con el propileno o un terpolímero de las mismas alfa-olefinas con una diolefina no conjugada.

3ª.- Un procedimiento para la fabricación de tubos destinados al transporte de combustibles gaseosos.

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,

P.A.

17 DIC. 1974

Oscar de Elizaburu
For Poder.