

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	<b>472622</b>	
(22) FECHA DE PRESENTACION		
	21-7-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**20 ENE. 1978**

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
26192 A/77	27-7-1977	ITALIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"METODO Y APARATO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION DEL CLORURO DE VINILO CON ALTA PRODUCTIVIDAD"

(71) SOLICITANTE (ES)
ANIC S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
PALERMO (Italia), Via M. Stabile 216

(72) INVENTOR (ES)
Francesco CARLIN

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un método y aparato para la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo con alta productividad y, más particularmente, a un método para aumentar la productividad específica de los reactores más comúnmente empleados en la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo.

Es sabido que la velocidad de polimerización del cloruro de vinilo aumenta considerablemente a medida que progresa la reacción, y que los iniciadores de baja velocidad de descomposición (a las temperaturas industriales de  $50 \div 60^\circ\text{C}$ ) hacen este fenómeno particularmente evidente en tal modo que casi siempre las velocidades máximas de reacción superan en un 50 % a los correspondientes valores medios.

Este particular comportamiento cinético y la disminución en el transcurso del tiempo del coeficiente global de intercambio (debido al ensuciamiento de las paredes del reactor y al aumento de viscosidad de la masa reactiva) impiden aprovechar plenamente la capacidad de intercambio del reactor durante al menos  $3/4$  partes del tiempo total de reacción.

Actualmente, el empleo de iniciadores con tiempo de semitransformación de 1 hora, o fracciones de hora, (acetilciclohexanosulfonil peróxido y peroxidicarbonatos), de tecnologías antiincrustación y de agua para diluir la masa reactiva, ha reducido notablemente estos problemas, pudiéndose conseguir de este modo una cinética y capacidades de intercambio casi constantes en el transcurso del tiempo.

El reciente desarrollo hacia reactores de notables dimensiones (superiores a  $100 \text{ m}^3$ ) se ha hecho posible gracias al

empleo combinado de tales tecnologías y de sistemas adicionales de intercambio térmico (condensadores de recaída, paletas rompeolas refrigeradas, fluidos de enfriamiento de bajas temperaturas), y la relación entre los costos de instalación y la productividad por metro cúbico se ha convertido de esta manera en favorable a los reactores de grandes dimensiones, incluso aunque la productividad específica se haya reducido a 190 toneladas/m<sup>3</sup>.año, en los reactores de 130 m<sup>3</sup>, respecto a las 250 toneladas/m<sup>3</sup>.año en los reactores de 20 m<sup>3</sup>.

Sin embargo, el desarrollo generalizado hacia reactores de grandes dimensiones topa actualmente con una serie de inconvenientes:

- las instalaciones basadas en grandes reactores requieren, en general, costos adicionales para garantizar una gran constancia de calidad entre carga y carga y para hacer mínimos los riesgos de error (lavados alcalinos y destilaciones del cloruro de vinilo, controles automáticos mediante ordenador de las cargas de ingredientes, de los sistemas de enfriamiento, etc.);

- el desarrollo de estas tecnologías de polimerización requiere un notable empleo de tiempo y dinero, siendo prácticamente imposible utilizar criterios teóricos a diferente escala en relación con las características morfológicas del producto: los experimentos suelen realizarse generalmente en unidades industriales convenientemente equipadas (grupos agitadores con paletas y número de revoluciones variables, rompeolas móviles, etc.);

- los costos operacionales vienen recargados por las operaciones de tratamiento del cloruro de vinilo, de refrigeración de los fluidos de enfriamiento, de mantenimiento de los condensadores de recarga;
- 5       - la tendencia a mercados más sofisticados requiere una flexibilidad de producción que no presentan los grandes reactores.

Por consiguiente, de cuanto se ha expuesto más arriba resulta evidente la importancia de un fuerte aumento de la productividad específica de reactores de dimensiones más  
10       pequeñas ( $25 \div 70 \text{ m}^3$ ), que actualmente son los más comúnmente empleados, a fin de aproximarse a la productividad anual de los reactores de grandes dimensiones sin los inconvenientes arriba citados.

15       Es también sabido que la agitación en un reactor para producir cloruro de polivinilo (PVC) en suspensión no puede superar ciertos límites (definidos por las características geométricas del agitador), más allá de los cuales se producen fenómenos incontrolados de aglomeración. La adopción de bajas  
20       velocidades de agitación, por otra parte, hace extremadamente difícil obtener una rápida y homogénea solubilización de los ingredientes iniciales (por ejemplo el catalizador en el cloruro de vinilo) y mantener una homogénea dispersión de las fases y del calor durante el curso de la reacción (debido  
25       a que cambian continuamente las características físicas de las fases); especialmente más allá del 70 % de conversión, el aumento de viscosidad de la masa provoca sobrecalentamientos locales que ejercen una gran influencia nociva

sobre la calidad del producto (presencia de geles y de partículas degradadas). Tales fenómenos tienden a acentuarse si se reduce el tiempo de reacción, por lo que, en reacciones de duración inferior a las 8 horas, la calidad del producto constituye una gran limitación al aumento de productividad.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente, y ello constituye el objeto de la presente invención, que es posible aumentar considerablemente (al menos en un 20 %) la productividad de un reactor para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, obteniéndose simultáneamente productos exentos de partículas fundidas o de bajísima porosidad (inclusiones visibles) si antes del 70 % de conversión se hace recircular la suspensión por un tubo externo dotado de camisa de enfriamiento.

Problemas de ensuciamiento o de oclusión de los tubos son evitados mediante adopción de métodos antiincrustantes bien conocidos (formulaciones específicas, pasivación y decapado, revestimiento, etc. en el caso de tubos de acero inoxidable, esmaltes con elevadas características de antiadherencia, etc.) e imprimiendo a la suspensión velocidades superiores al metro por segundo.

La composición de la fase orgánica que entra en el tubo puede variar del 100 % hasta el 5 % en peso de cloruro de vinilo, entendiéndose con ello que la circulación puede iniciarse en un momento cualquiera de la polimerización, sin embargo antes de llegar al 70 % de conversión, y ser continuada hasta el final de la reacción, y que el tubo puede

también ser empleado como alimentador al reactor de una suspensión de cloruro de vinilo en agua, preformada en un recipiente adecuado, o como alimentador de una suspensión parcialmente prepolimerizada.

5           Se ha descubierto además sorprendentemente que si el caudal de recirculación es tal que garantice un tiempo de permanencia en el reactor inferior a los 30 minutos, es posible reducir notablemente, o incluso eliminar totalmente, la agitación durante la recirculación, sin efecto apreciable  
10 alguno sobre la calidad del producto, aparte de la necesidad de un modesto enriquecimiento de agentes de suspensión en la formulación.

Otra finalidad de la presente invención consiste en proporcionar un aparato para la producción de PVC en suspensión,  
15 estando constituido dicho aparato por un reactor para la polimerización del cloruro de vinilo, al cual es aplicado un tubo cilíndrico para la recirculación de la suspensión en circuito cerrado al reactor, mediante una bomba adecuada para la transferencia de las suspensiones.

20           Particularmente adecuada para sistemas no agitados ha resultado ser un conducto (ilustrado en la Fig. 1) de perfil modificado, que a igualdad de caudal y velocidad media garantiza, respecto a los conductos lisos, un intercambio térmico más elevado y un menor consumo de agentes de suspensión.

25           La modificación del perfil se obtiene aplicando a la pared interna del tubo una pluralidad de elementos sólidos, cada uno de los cuales se obtiene idealmente cortando una superficie cónica con un plano y con la superficie del tubo,

determinando el plano un ángulo  $\alpha$  respecto al eje de dicho cono de modo que  $\alpha$  sea mayor o igual a  $3 \alpha'$ , significando  $\alpha'$  la mitad del ángulo en el vértice del cono. El eje del cono es paralelo al eje del tubo y yace sobre la pared del tubo o es exterior a la misma. Tales elementos se disponen en espiral a lo largo del tubo con desplazamientos angulares de  $90^\circ$  entre uno y otro sobre la sección transversal del tubo.

Con referencia a la Fig. 1, con 1 se designa la pared del tubo, con 2 se designa la superficie cónica del elemento y con 3 se designa la superficie plana del elemento incidente bajo el ángulo  $\alpha$ ; resultados apreciables pueden obtenerse con las siguientes condiciones geométricas:  $\alpha \geq 3 \alpha'$ ;  $\alpha' \geq 10^\circ$ ;  $b \geq D_T/6$ ;  $R \geq D_T/6$ ;  $d \leq L$ , donde  $\alpha'$  representa la mitad del ángulo en el vértice del cono,  $D_T$  es el diámetro interno del tubo,  $L$  es la longitud del elemento que modifica la superficie cilíndrica del tubo,  $d$  es la distancia entre dos elementos sucesivos,  $R$  es el máximo radio de curvatura del elemento cónico y  $b$  es el máximo espesor del elemento.

La presente invención se aplica a suspensiones de cloruro de vinilo en agua formuladas según criterios bien conocidos por los entendidos en la materia, estando basados tales criterios sobre el empleo de los ingredientes que se citan a continuación, a sólo título de ejemplo y sin limitación alguna a ellos:

- agentes de suspensión primarios, tales como éteres e hidroxietéres hidrosolubles de la celulosa, alcoholes polivinílicos con número de saponificación inferior a

270, polivinilpirrolidona, copolímeros del anhídrido maléico, gelatina, etc;

- 5 - agentes de suspensión secundarios, tales como agentes tensioactivos iónicos del tipo de sulfonatos y sulfatos de alquilos de larga cadena, agentes tensioactivos no iónicos de la categoría de los derivados del polioxietileno, alcoholes polivinílicos con número de saponificación comprendido entre 270 y 550, etc.;
- 10 - agentes tampón, tales como el bicarbonato de sodio;
- 15 - aditivos con función específica de antiincrustación, tales como sustancias naturales del tipo de caolín o bentonita, hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, ácidos mono y policarboxílicos y sus sales (ácido cítrico, ácido oxálico, etc.), oxidantes inorgánicos, tales como permanganatos, dicromatos, ácido nítrico, etc., sustancias orgánicas fuertemente polares, tales como la anilina, etc.;
- 20 - iniciadores peroxídicos, tales como los alquilperésteres, diacilperóxidos, peroxidicarbonatos, acilperóxidos de alquil o cicloalquilsulfonilo e iniciadores diazóticos. Tales iniciadores pueden ser introducidos en el sistema reactivo tal cual o ser producidos directamente en el reactor de polimerización;
- 25 - agentes reguladores del peso molecular, tales como  $\alpha$ -olefinas, derivados clorurados de alquilos o alquenos, mercaptanos, etc.

La presente invención se aplica a la producción de homopolímeros en polvo de cloruro de vinilo o de copolímeros de

cloruro de vinilo con todos los monómeros conocidos como copolimerizables con el cloruro de vinilo, y para composiciones iniciales conteniendo hasta un 20 % en peso de comonómeros; entre éstos últimos pueden citarse, a título  
5 no limitativo, el cloruro de vinilideno, el acetato y el butirato de vinilo, los acrilatos de metilo, butilo, isotilo, los metacrilatos de metilo y hexilo, el dietilmaleato, el dipropilfumarato, el dialilftalato, el dialilmaleato, el estirolo, el etileno, el propileno, el buteno, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el éter vinil etílico, etc.  
10

Los ejemplos citados en las Tablas 1 y 2 tienen la finalidad de ilustrar las modalidades de empleo del intercambiador externo, sin limitar, sin embargo, el campo de aplicación del mismo.

15 En la Tabla 1 se indican las condiciones de empleo del intercambiador externo, las modalidades operativas de la polimerización y la productividad anual por metro cúbico instalado.

20 En la Tabla 2 se ilustran las formulaciones empleadas y las características morfológicas del polvo y los datos analíticos relativos a los geles y las impurezas.

Las pruebas se efectuaron utilizando reactores con capacidad útil de  $23 \text{ m}^3$  y  $50 \text{ m}^3$  con superficies internas aplacadas con acero inoxidable y esmaltadas, respectivamente.

25 Para cada tipo de reactor se compararon las condiciones de polimerización sin tubo intercambiador (pruebas N<sup>o</sup> 1, 2, y 11) y con dicho tubo intercambiador.

Parte del calor se extrajo con agua a  $5^\circ\text{C}$  inyectada

directamente en la masa reactiva al alcanzar sus límites los otros sistemas de intercambio.

La prueba Nº 2 se llevó a cabo con un condensador de recaída para permitir un tiempo de reacción más reducido.

5 La mínima temperatura del fluido de enfriamiento (agua de torre) fue de 25°C; la temperatura de polimerización se mantuvo a 54°C para obtener un valor  $K = 70$ , medido en una solución de 1 g de cloruro de polivinilo en 100 cc de ciclohexanona a 25°C.

10 En algunas pruebas se redujo o eliminó la agitación durante el funcionamiento del intercambiador (pruebas Nº 6, 7, 8, 9, 10). En la Tabla 1 se indican la conversión al inicio de la recirculación y el tiempo de permanencia en el reactor en el momento de la variación de agitación; las pruebas  
15 Nº 1, 2 y 3 se llevaron a cabo en ausencia de ingredientes antiensuciamiento, por lo que al final de la reacción el autoclave y el tubo se presentaron recubiertos de una película de PVC fuertemente adherida a las paredes, mientras que en  
20 la prueba Nº 4, por el contrario, habiéndose empleado agentes antiincrustación, el tubo se presentó limpio y listo para la sucesiva polimerización después de un breve lavado con agua desmineralizada.

En la práctica se ha comprobado que en presencia de  
25 agentes antiincrustación el intercambiador es utilizable para un muy elevado número de cargas (más de 100) sin que sea preciso intervenir para su limpieza; en esta serie, solamente en la prueba Nº 5 se constataron acumulaciones locales de PVC a causa de la velocidad de recirculación excesiva-

mente baja de la suspensión.

En las pruebas con reactores de 50 m<sup>3</sup> útiles se emplearon tubos esmaltados que dieron resultados análogos a los de las conducciones aplacadas con acero inoxidable, incluso sin empleo de agentes antiincrustación.

TABLA 1

<u>Ejemplo Nº</u>		1	2	3	4	5	6	7	
	<u>Intercambiador</u>	Unidad de medida							
10	- Tipo tubo	-		I	I	I	I	I	
	- Diámetro tubo	mm		200	200	200	100	100	
	- Longitud tubo	metros		50	50	50	150	100	
15	- Caudal	m <sup>3</sup> /hora		230	140	90	30	40	
	- Velocidad	metros/segundo		2	1,2	0,8	1,1	1,4	
	- Tipo reactor		PI	PI	PI	PI	PI	PI	
	- Volumen reactor	m <sup>3</sup>	23	23	23	23	23	23	
20	<u>Condiciones de polimerización</u>								
	- Agitación	Rpm	120	120	120	120	120/0	120/60	
	- Conversión al inicio								
25	- recirculación	%		11,3	11,7	12,7	13	11,3	
	- Tiempo de permanencia a la variación de agitación	minutos					36	32	
30	- Volumen agua inyectada	m <sup>3</sup>	3,8	6	2,8	6	7,4	7,5	4,6
	- Carga agua	Tm	11,5	10,6	11,5	11,1	10,3	10,0	11,5
	- Carga CVM	Tm	9,2	8,5	9,2	8,9	8,2	8,0	9,2

	- Conversión final	%	90	91	89	88	91	90	92
	- Duración reacción	horas	10	6,8	5	4,8	5	4,9	5,2
5	- Duración ciclo	horas	12	9	7	6,9	7	7	7,3
	- Producción específica anual	Tm/m <sup>3</sup> .año	215	265	365	355	333	321	362
10	<u>TABLA 1 (Continuación)</u>								
	Ejemplo No		8	9	10	11	12	13	
	<u>Intercambiador</u>	Unidad de medida							
	- Tipo tubo	-	I	I	PM/I		S	S	
15	- Diámetro tubo	mm	100	100	200		300	200	
	- Longitud tubo	metros	150	150	50		100	100	
	- Caudal	m <sup>3</sup> /hora	50	60	140		500	120	
20	- Velocidad	metros/segundo	1,8	2,1	1,3*		2	1,1	
	- Tipo reactor		PI	PI	PI	S	S	S	
	- Volumen reactor	m <sup>3</sup>	23	23	23	50	50	50	
25	<u>Condiciones de polimerización</u>								
	- Agitación	Rpm	120/0	120/0	120/0	100	100	100	
	- Conversión al inicio recirculación	%	11,3	11,3	11,8	8,7	6,9	8,7	
30	- Tiempo de permanencia a la variación de agitación	minutos	25	22	9				
35	- Volumen agua inyectada	m <sup>3</sup>	5	2,8	5,6	17	15,7	20,2	

	- Carga agua	Tm	11,5	11,5	11,1	20,3	25,5	20,3
	- Carga CVM	Tm	9,2	9,2	8,8	16,2	20,4	16,2
	- Conversión final	%	88	87	91	90	88	90
5	- Duración reacción	horas	5	5	4,8	9,9	5	5,1
	- Duración ciclo	horas	7,1	7	6,9	11,8	7	7,1
10	- Producción específica anual	Tm/m.año	356	357	362	175	364	291

Nota referente a la Tabla 1

	I	acero inoxidable
	PI	aplacado con acero inoxidable
15	S	esmaltado
	PM	perfil modificado
	(*)	valores medios a lo largo del tubo

Ejemplo 2 con condensador de recaída

TABLA 2

<u>Ejemplo No</u>	1	2	3	4	5	6	7
<u>Formulación</u>							
Metilcelulosa	0,082	0,082	0,082	0,09	0,1	0,1	0,18
Alcohol polivinílico N.S.450	0,094	0,094	0,094	0,1	0,12	0,12	0,18
25 NaHCO <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,02	-	-	-	-
Mg (OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,12	0,12	-
Bentonita (Ultragel 300)	-	-	-	0,045	-	-	0,045
Iniciador 1 (terbutil perneodecanoato)	0,035	0,06	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088
30 Iniciador 2 (dilauroil peróxido)	0,012	0,015	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Distribución granulométrica								
Densidad aparente (gr / cc)		0,48	0,490	0,487	0,471	0,493	0,480	0,515
5	Superior a 315 $\mu$ (%)					3,4		
	" " 250 " "					5,2		0,4
	" " 200 " "	0,4	-	0,8	0,2	6,7		4,6
	" " 160 " "	8,6	7,4	10,2	6,4	10,4		15,8
	" " 100 " "	70,3	68,4	65,1	75,3	52,8		44,6
10	" " 71 " "	15,4	18,2	17,0	16,1	15,8	1 mm	20,6
	Inferior	5,3	6,0	6,9	2,0	5,7		14,0
	Velocidad absorción plastificante	2',55"	3',20"	3',00"	3',05"	3',45"	$\Delta$	4',00"
15	PVC 100/DOP 50 (minutos primeros y segundos)						Producto	
	x inclusiones visibles (número/10 cm <sup>2</sup> )	1	>100	5	2	1	>100	30
TABLA 2 (Continuación)								
20	Ejemplo No	8	9	10	11	12	13	
	Formulación							
	Metilcelulosa	0,12	0,13	0,09	0,09	0,08		0,09
	Alcohol polivinílico N.S.450	0,14	0,14	0,1	0,10	0,09		0,10
25	NaHCO <sub>3</sub>	-	-	-	0,02	0,02		0,02
	Mg (OH) <sub>2</sub>	0,12	0,12	-	-	-		-
	Bentonita (Ultragel 300)	-	-	0,045	-	-		-
	Iniciador 1 (terbutil perneodecanoato)	0,088	0,088	0,088	0,033	0,085		0,085
30	Iniciador 2 (dilauroil peróxido)	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02		0,02

Distribución granulométrica							
Densidad aparente (gr / cc)		0,490	0,485	0,479	0,465	0,480	0,484
5	Superior a 315 $\mu$ (%)						
	" " 250 " "		0,2				
	" " 200 " "	0,8	0,6	0,8	0,2	0,6	0,4
	" " 160 " "	12,3	11,4	10,7	3,4	7,4	8,2
	" " 100 " "	71,8	69,3	70,8	68,8	65,3	70,2
10	" " 71 " "	12,4	15,8	15,4	22,0	18,5	15,0
	Inferior	2,7	2,7	2,3	5,6	8,2	6,2
	Velocidad absorción plastificante	3',10"	3',05"	3',00"	2',50"	3',00"	3',05"
15	PVC 100/DOP 50 (minutos primeros y segundos)						
	x inclusiones visibles (número/10 cm <sup>2</sup> )	1	2	1	5	1	3

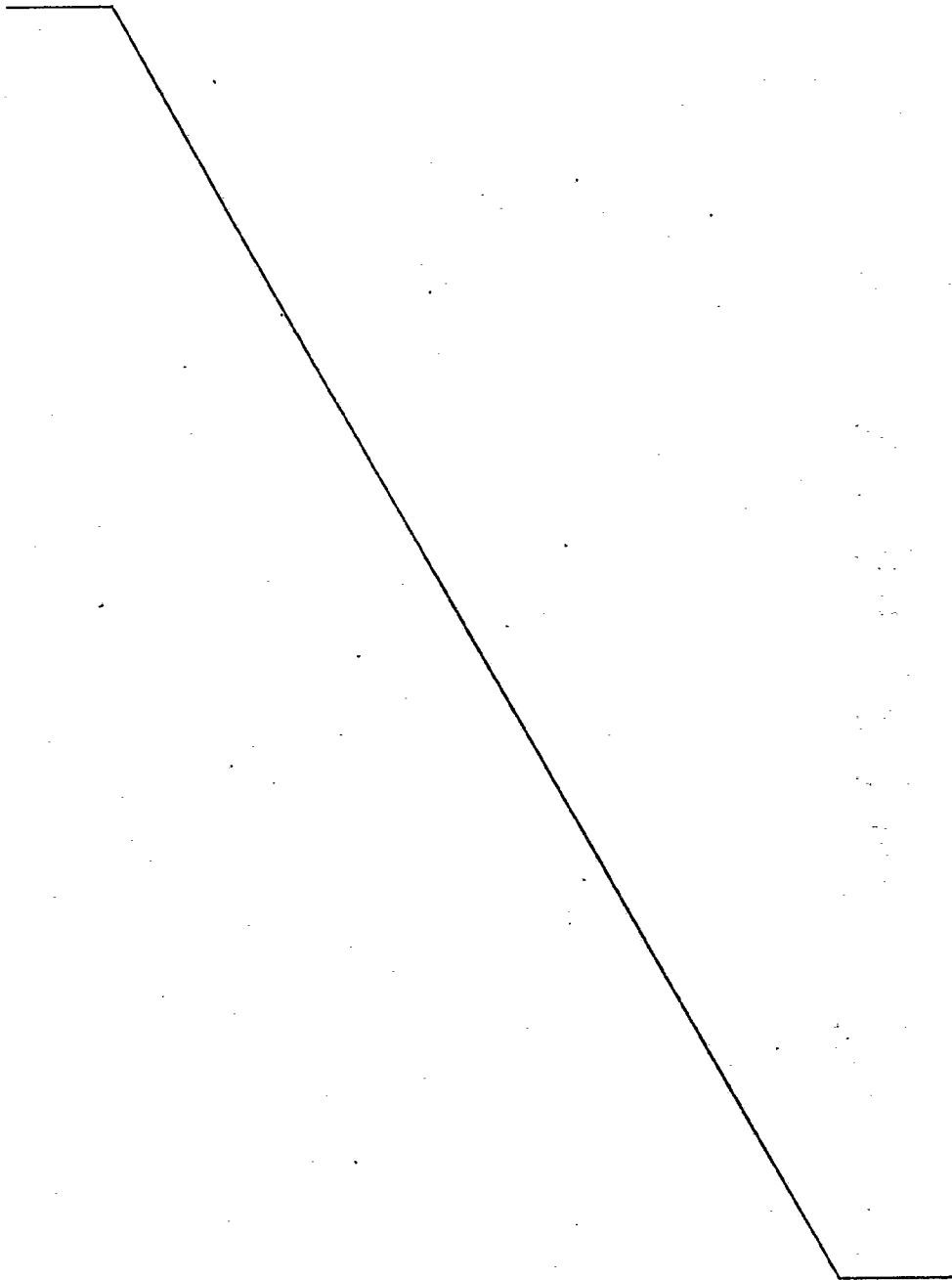
20 NOTA: Las cantidades de formulación están indicadas en partes por 100 partes de cloruro de vinilo.

x: Formulación con plastificante y negro de humo. Se cuentan los puntos transparentes sobre una lámina de 10 cm<sup>2</sup> extraída después de 5' de un mezclador de cilindros.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 26192 A/77, depositada en Italia

30 en 27 de Julio de 1977, cuya prioridad se reivindica de

acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Método para la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo con alta productividad, caracterizado porque a la salida del reactor de polimerización se hace  
5 recircular la suspensión al mismo reactor a través de una zona tubular externa dotada de sistema de enfriamiento, iniciándose la recirculación antes de haberse alcanzado el 70 % de conversión.

2<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la agitación del reactor se reduce o interrumpe durante  
10 la recirculación si el caudal de recirculación es tal que garantice un tiempo de permanencia en el reactor no superior a 30 minutos.

3<sup>a</sup>.- Método según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la zona tubular empleada para la recirculación de la suspensión consiste en un tubo cilíndrico de perfil  
15 modificado.

4<sup>a</sup>.- Método según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fase orgánica, constituida por cloruro de vinilo más cloruro de polivinilo, de entrada en el  
20 tubo contiene del 100 % hasta el 5 % en peso del cloruro de vinilo.

5<sup>a</sup>.- Método según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la zona tubular externa se emplea como  
25 alimentador al reactor de una suspensión de cloruro de vinilo en agua, preformada en un recipiente adecuado, o como alimentador de una suspensión parcialmente prepolimerizada.

6<sup>a</sup>.- Aparato para la realización del método para la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo con alta productividad según la reivindicación 1<sup>a</sup>, comprendiendo un reactor para la polimerización, caracterizado porque

5 al reactor está asociado un tubo cilíndrico de perfil interiormente modificado, a través del cual se hace recircular la suspensión en circuito cerrado al reactor, obteniéndose dicho perfil modificado mediante aplicación sobre la pared

10 interna del tubo de una pluralidad de elementos sólidos, cada uno de los cuales es obtenido idealmente cortando un cono con la superficie del tubo y con un plano determinante de un ángulo  $\alpha$  con el eje del propio cono, siendo dicho eje mantenido paralelo al eje del tubo y yacente sobre la pared del tubo o exteriormente a ésta, estando dispuestos

15 dichos elementos sucesivamente en espiral a lo largo del tubo con desplazamiento angular de  $90^\circ$  entre uno y otro sobre la sección transversal del tubo y cumpliendo las siguientes condiciones geométricas:  $b \gg D_T/6$ ;  $R \gg D_T/6$ ;  $d \leq L$ ;  $\alpha > 3 \alpha'$ ;  $\alpha' \geq 10^\circ$ , donde  $D_T$  es el diámetro interno

20 del tubo,  $L$  la longitud del elemento que modifica la superficie cilíndrica del tubo,  $d$  la distancia entre dos elementos sucesivos,  $R$  el máximo radio de curvatura del elemento cónico,  $b$  el máximo espesor del elemento y  $\alpha'$  la mitad del ángulo en el vértice del cono.

25 7<sup>a</sup>.- METODO Y APARATO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION DEL CLORURO DE VINILO CON ALTA PRODUCTIVIDAD, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de dieciocho hojas mecanografiadas por

una sola cara y una lámina de dibujos.

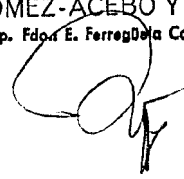
BARCELONA, 21 de Julio de 1978.

ANIC S.p.A.

P.P.

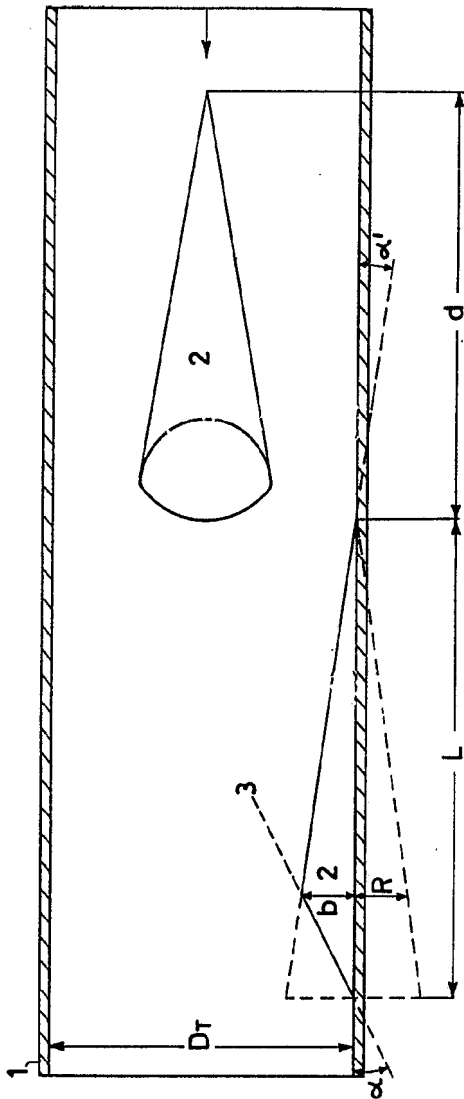
J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO

p. p. Edon E. FerrogDela Colón

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J.M. Gomez-Acebo y Pombo', written over the typed name and address.

ESCALA VARIABLE

**Fig.1**

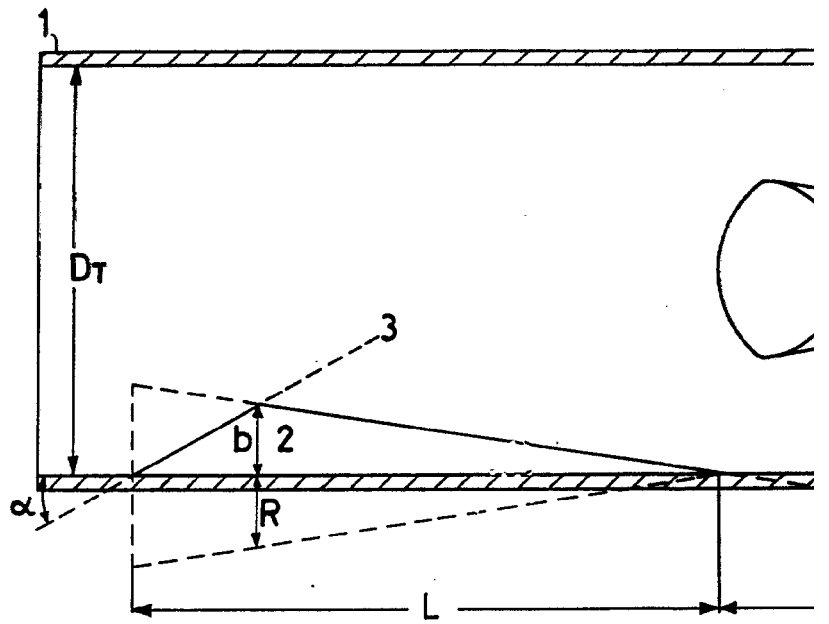


BARCELONA, 21 de Julio de 1978  
ANIC S.p.A.  
P.P.

MIZ-ACEBO Y POMEY  
Ingenieros

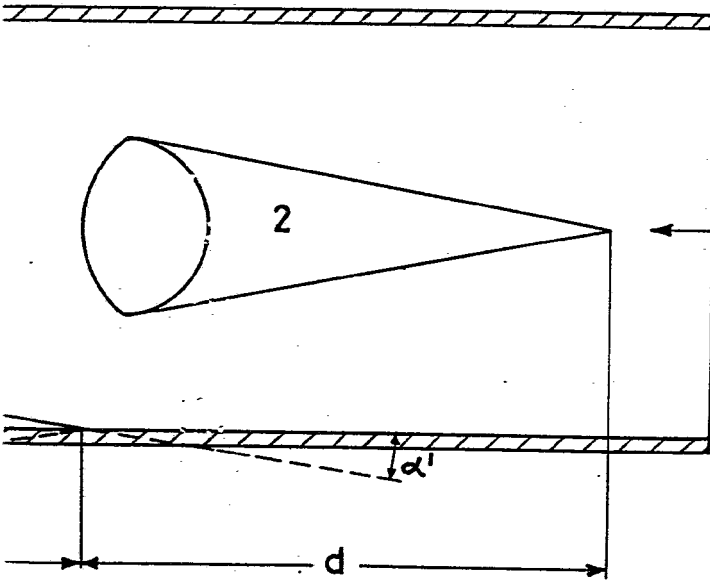
3. Ferragó a Colón

Fig.1



ESCALA VARIABLE

.1



BARCELONA, 21 de Julio de 1978  
ANIC S.p.A.

P.P.

SCMEZ-ACEBO Y POMBO

3. Fda. E. Ferragüela Colón