

MP/.

342293

24 JUL



memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

un Certificado de Adición,

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

Chemische Werke München Otto Bärlocher GmbH.
(sociedad alemana)

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

8000 München 54 (Alemania)
Riesstrasse, 16

OBJETO

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
nº 335.129 por: "Procedimiento para la granulación de
materias pulverulentas difícilmente solubles o insolubles
en agua, como sales metálicas y semejantes".

- - 9 - -

PRIORIDAD:

Solicitud Patente alemana C 41.719 IVc/39b del día 9
de Marzo de 1967.

- - - - -



342293

1 El objeto de la solicitud de la patente principal N° 335.129 es un procedimiento que permite granular sustancias químicas difícilmente solubles o bien insolubles en agua, que propenden a originar polvo, dispersables en agua, como sales metálicas, especialmente jabones metálicos y pigmentos, haciendo según el invento, precipitarse las sustancias de su suspensión en un medio acuoso con temperaturas por encima de aproximadamente 60°C, en presencia de compuestos orgánicos difícilmente solubles respectivamente insolubles en agua con un peso molar por encima de 150, preferentemente superior a 200, y de un punto de ablandamiento inferior a 100°C, y aislando y secando el precipitado. Los agentes granuladores auxiliares exhiben frecuentemente un resto alifático de cadena más larga.

15 Como agentes granuladores auxiliares aquí han dado resultados buenos particularmente ésteres de alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, ésteres alquídicos, ceras estéreas, amidas de ácidos grasos y alquilolamidas de ácidos grasos, nitrilos de ácidos grasos, alquifenoles, cetonas grasas, mezclas de aceites minerales y de parafinas líquidas con jabones metálicos, anhídridos de ácidos grasos y mezclas que contienen aceites minerales o parafinas líquidas y que exhiben un punto de ablandamiento inferior a 100°C. Según el invento, también éteres de alcoholes grasos pueden ser empleados como agentes granuladores auxiliares. Entre los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes son particularmente apropiados alquilenoglicol-ésteres inclusive los polialquilenoglicolésteres, siendo el radical alquileno la mayoría de las veces etileno. Una ventaja del procedimiento consiste en el



24

342293

- 2 -

1 empleo de tales ésteres que dan propiedades especial al producto acabado, como, por ejemplo, una estabilidad superior.

5 Una manera sencilla para poner en práctica el procedimiento consiste en que los agentes granuladores auxiliares, en cuya presencia las sustancias quedan precipitadas, se agregan con agitación a una suspensión acuosa de las sustancias, la cual tiene una temperatura superior a 60°C. De caso en caso también puede ser ventajoso realizar el calentamiento solamente después de adición del agente granulador auxiliar.

10 Por lo general los agentes granuladores auxiliares se emplearon en una cantidad del 3 hasta el 25%, con preferencia del 10 hasta el 20 % en peso, con relación a la sustancia que ha de granularse.

15 Ahora se ha hallado además, que la granulación, según el procedimiento previsto por el invento, puede acelerarse y realizarse con una temperatura inferior, si se añaden durante la granulación, además de los agentes granuladores auxiliares, ya conocidos por la solicitud de la patente 335.129 disolventes orgánicos insolubles en agua.

20 Eso es el objeto de la solicitud de la patente alemana C 39 506 IVa/12g (Suplemento a la solicitud de la patente alemana C 37 672 IVa/12 g). Se trata de un procedimiento para granular sustancias químicas difícilmente solubles o bien insolubles en agua, pero dispersables, y que propenden
25 a originar polvo, caracterizado porque se granulan estas sustancias con auxilio de apropiados agentes granuladores auxiliares orgánicos, que contienen un resto de hidrocarburo y cuyo punto de fusión es superior a 40° C, junto con disolventes orgánicos



342293

1 insolubles en agua con puntos de ebullición de hasta 135° C ó
 con disolventes que resultan volátiles con vapor de agua, sus-
 pendiendo la substancia, que ha de granularse, los agentes granu-
 5 ladores auxiliares y los disolventes en agua, calentando bajo
 agitación, hasta que se haya formado un precipitado granuloso,
 luego se separa por filtración, eventualmente se lava bien y se
 seca.

Como disolventes entran en considera-
 ción, por ejemplo, hidrocarburos insolubles en agua aromáticos,
 10 alifáticos o clorados, alcoholes, éteres, ésteres o cetonas con
 puntos de ebullición de hasta 135°C, con preferencia sin embar-
 go inferiores a 100°C, pero también disolventes con puntos de
 ebullición más elevados, que resultan volátiles con vapor de agua;
 en particular resultan apropiados como disolventes, por ejemplo,
 15 bencinas alifáticas con puntos de ebullición de 80 hasta 100°C,
 cloruro metilénico, tricloroestileno, tetraclorcarbono, benceno,
 toluol, xilol, ciclohexanol, ciclohexanona y nitrobenzol.

El procedimiento brinda una serie de
 ventajas : la granulación se puede llevar a efecto a temperaturas
 20 inferiores a las dadas a conocer en la solicitud de patente
 335.129. Aquí como temperatura más baja ya no se necesitan 60°C
 sino sólo aproximadamente 40°C.

El tiempo de granulación se reduce, en
 promedio por la mitad, por la adición de los disolventes.

25 Los granulados se hacen más uniformes
 y su diámetro oscila normalmente entre 0,1 y 1 mm. En el caso de
 mayores porciones de disolventes, se pueden también obtener gra-
 nulados de 5 mm de diámetro o más, inversamente aumentando la ve-



342293

1 locidad de agitación, se puede disminuir el diámetro de los granulados.

Este procedimiento puede emplearse con éxito para granular resinas sintéticas como polialquilinos, por ejemplo polietileno, pero especialmente cloruro de polivinilo y sus copolímeros.

Ahora ha encontrado además que es posible granular polímeros, particularmente halogenuros polivinílicos, meramente con adición de plastificantes y/o disolventes.

10 El objeto de la solicitud de la patente alemana O 40 148 IVc/39B es un procedimiento para granular polímeros que contienen halógenos, caracterizado porque se disuelve una parte de los polímeros a temperatura aumentada en plastificantes y/o disolventes, suspendiendo en agua el resto de los polímeros a temperatura baja, incorporando por agitación la solución de los polímeros en la suspensión acuosa y después de ello se calienta lentamente hasta que se produzca la granulación. Entonces la agitación se para, se agrega nuevamente agua y se calienta durante breve tiempo a una temperatura de 80 hasta más de 15 100°C. En el caso de un empleo simultáneo de disolventes, éstos se evaporan con el agua.

Como plastificantes resultan apropiados todos los plastificantes usuales, en particular plastificantes de ftalato, pero también ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido adipínico, plastificantes de fosfato y no por último plastificantes de polímero.

Como disolventes se emplean los que exhiben puntos de ebullición entre 30 y 200°C, preferentemente entre 60

24 JUN 1967



342293

- 5 -

1 y 110°C, y aquellos disolventes que resultan volátiles con va-
por de agua. Pueden citarse : hidrocarburos aromáticos, preferen-
temente benzol, toluol, xilol, hidrocarburos alifáticos, ésteres,
como butil-acetato, cetonas, como ciclohexanona, éteres, como
5 dibutiléter o también mezclas de disolventes, como por ejemplo
de toluol y acetona. Los hidrocarburos clorados, como tetraclor-
carbono, dan buenos resultados en la granulación de cloruro de
polivinilo de emulsión.

Ahora se ha encontrado de modo sorpren-
dente que también es posible granular polímeros, que contienen
10 halógenos con disolventes y/o plastificantes sin disolver previa-
mente una parte del polímero en los plastificantes y/o disolven-
tes.

El objeto de la presente solicitud de
15 certificado de adición es, por tanto, un procedimiento para gra-
nular polímeros que contienen halógenos, caracterizado por el he-
cho de que se diluyen con agua las resinas polímeras, que se en-
cuentran en suspensión o emulsión, se agregan por agitación a es-
ta dilución disolventes y/o plastificantes, y después se agita
20 hasta que se produzca la floculación y después se continúa la
agitación a temperatura ambiente o bajo ligero calentamiento has-
ta aproximadamente 40°C hasta formarse un precipitado granuloso.

Para granular cloruro de polivinilo
de emulsión, en particular, antes de la adición de los disolven-
25 tes y/o plastificantes se mezcla con 0,1 - 2 %, preferentemente
0,25 - 1,25 %, con relación a la resina, de una sal del grupo de
los álcalis térreos, del aluminio o de los metales pesados, cal-
culada como sal sólida, bajo forma de una solución acuosa.

24



342293

- 6 -

1

Como disolventes para granular cloruro de polivinilo de emulsión según el procedimiento del invento sirven preferentemente los que se hinchan con cloruro de polivinilo de emulsión respectivamente gelatinizan el cloruro de polivinilo de emulsión, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, como benzol, toluol, xilol o hidrocarburos clorados, como por ejemplo tetraclorcarbono.

5

10

Pero también resultan apropiados, para granular cloruro de polivinilo de emulsión, disolventes que no se gelatinizan, por ejemplo ésteres, como butilacetato, cetonas, como ciclohexanona, éteres, como dibutitéter, alcoholes, como n-butanol o hidrocarburos alifáticos, como éter de petróleo, también pueden utilizarse mezclas de los disolventes citados.

15

Por la elección de los disolventes se puede influir en la dureza de los granulados. Cuanto más fuertemente se forma gel por el disolvente en el cloruro de polivinilo, tanto más duros se hacen los granulados.

20

25

Para granular cloruro de polivinilo de emulsión, libre de plastificantes, se usan de 10 hasta más de 400 partes de disolventes sobre 100 partes de cloruro de polivinilo, sin embargo, preferentemente 100 - 200 partes. Cuanto menor sea la cantidad de disolvente empleada, tanto menor será el tamaño de los granulados duros, y cuanto mayor la cantidad de disolvente empleada, tanto mayor será el tamaño de los granulados. También la temperatura, a la cual se agregan los disolventes, puede influir en la forma de los granulados. Así se obtienen, por ejemplo, granulados muy finos, cuando se emplean disolventes que se hinchan con cloruro de polivinilo, y cuando se



24

342293

- 7 -

1 agregan éstos a temperaturas aumentadas, preferentemente de 80
90°C. Las temperaturas empleadas deben ser forzosamente infe-
riores al punto de ebullición del agua y superiores al punto de
ebullición del disolvente usado.

5 La velocidad de agitación y el tipo
del agitador igualmente pueden influir en la forma de los gra-
nulos. Se ha descubierto, por ejemplo, que una intensidad me-
nor de agitación y mecanismos agitadores con un menos aletas pro-
ducen granulos más uniformes, que en el caso de agitación más
10 rápida y con mecanismos agitadores con más aletas.

En ocasiones la adición de un poco
de ácido graso, preferentemente 0.5 % del ácido estearínico, con
relación al cloruro de polivinilo puede actuar favorablemente
sobre el tacto de los granulos.

15 Como plastificantes en granulos
de cloruro de polivinilo de emulsión que contienen plastifican-
tes, según el procedimiento del invento, resultan apropiados to-
dos los plastificantes usuales, en particular plastificantes de
ftalato, pero también ésteres de ácido sebácinico, ésteres de
20 ácido adipínico, plastificantes de fosfato, plastificantes de
polímero ó bien ésteres de ácidos grasos y de alcoholes con 4 -
22, preferentemente 4 - 8 átomos de carbono. También cloropara-
finas por sí solas o juntas con otros plastificantes resultan
apropiadas para el procedimiento reivindicado. Las cantidades
25 de los plastificantes pueden elegirse a voluntad y se encuentran
comprendidas entre 10 y 100 partes por cada 100 partes de resi-
na, preferentemente 30-80 partes.

Los plastificantes pueden emplearse
por sí solos ó junto con los disolventes para granular el clo-

24



342293

1 ruro de polivinilo de emulsión. También en este caso valen las
mismas reglas que para los disolventes. Los granulados se hacen
tanto más duros, cuanto más fuertemente forman gel los plastifi-
cantes en el cloruro de polivinilo de emulsión.

5 Los plastificantes de ftalato produ-
cen por lo tanto granulados más duros que por ejemplo, los éste-
res de ácidos grasos, como hexilestearato, Cuanto mayor sea la
cantidad de plastificante empleada, tanto mayor será el tamaño
de los granulados. Las mezclas ablandadas producen por lo tanto
10 granulados mayores que las mezclas con una cantidad menor de plas-
tificante. Por consiguiente, cuando se desean granulados de un
tamaño mayor con mezclas relativamente endurecidas, por ejemplo,
20 partes de dioctilftalato por 100 partes de cloruro de polivi-
nilo, la cantidad de plastificante es demasiado pequeña y debe
15 completarse por la incorporación adicional de disolventes.

Por la incorporación de disolventes
al plastificante, por lo tanto, puede controlarse el tamaño de
los granulados. Por adición creciente de disolventes, puede aumen-
tarse el tamaño de los granulados, hasta alcanzar el tamaño de
20 unos guisantes. El tamaño de los granulados depende también de
la proporción existente del plastificante y/o disolvente respec-
to al agua.

Cuanta más agua se emplee para poner
en dispersión la resina, tanto menores se harán los granulados.

25 Teniendo en cuenta esas relaciones des-
cubiertas, el procedimiento según el invento permite obtener gra-
nulados de un diámetro medio de 0,1 mm hasta 10 mm., preferente-
mente de 1 hasta 2 mm.



342293

1

De la misma manera y aprovechando las mismas reglas que en la granulación de cloruro de polivinilo de emulsión sin plastificante, se granula según el invento, también el cloruro de polivinilo de suspensión sin plastificante, teniendo en cuenta las siguientes 3 diferencias:

5

1) Mientras que para la granulación de cloruro de polivinilo de emulsión sin plastificante resultan apropiados tanto disolventes que gelatinizan el cloruro de polivinilo como disolventes que no lo gelatinizan, resultan apropiados para la granulación de cloruro de polivinilo de suspensión sin plastificante en la práctica solamente aquellos disolventes, que gelatinizan el cloruro de polivinilo de suspensión, es decir, por ejemplo, totuol.

10

2) En contraposición a la granulación de cloruro de polivinilo de emulsión, no se necesita para el cloruro de polivinilo de suspensión sin plastificante el empleo de soluciones salinas antes de la incorporación de los disolventes.

15

3) Mientras que en el caso del cloruro de polivinilo de emulsión, después de la incorporación del disolvente, se granula preferentemente con temperatura ambiente, la granulación del cloruro de polivinilo de suspensión tiene lugar preferentemente a temperatura ligeramente aumentada alrededor de 40°C.

20

Para la granulación de cloruro de polivinilo de suspensión, que contiene un plastificante, se emplea preferentemente el método dado a conocer en la solicitud de la patente alemana C 40 148 IVc/39b, según la cual una porción del polímero halogenado se somete a una solución previa en el disolven-

25

24 JUN 1962



- 10 -

342293

1 y/o plastificante.

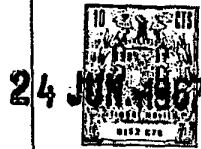
El presente procedimiento según el invento brinda una serie de ventajas, en comparación de los procedimientos mecánicos de granulación empleados hasta ahora:

5 Tanto según el procedimiento de acuerdo con el invento, como según los procedimientos usuales mecánicos de granulación pueden granularse polímeros halogenados sin adición de agentes granuladores auxiliares, que son molestos frecuentemente. Pero el presente procedimiento según el invento brinda
10 la ventaja de la sollicitación mecánica y térmica considerablemente menor de la resina durante el proceso de la granulación. Por consiguiente, los granulados de cloruro de polivinilo producidos según el procedimiento del invento ya naturalmente son más estables que los granulados mecánicamente.

15 El procedimiento según el invento permite la granulación de polímeros halogenados ya inmediatamente después de la polimerización, mientras las resinas se encuentran todavía en emulsión o suspensión. Esta es otra ventaja en comparación con los procedimientos de granulación usuales mecánicos,
20 para los cuales las resinas primero tienen que secarse.

El nuevo procedimiento brinda una ventaja particular para la granulación de cloruro de polivinilo de emulsión, porque los emulsionantes, que frecuentemente son molestos durante la elaboración posterior, se precipitan considerablemente por la incorporación de soluciones salinas y además se lavan
25 separándose bastante.

En la producción de cloruro de polivinilo de emulsión ablandada la absorción del plastificante por el cloruro



342293

1 ruro de polivinilo es un gran problema. Particularmente la ab-
sorción de las primeras porciones del plastificante ocurre sólo
muy despacio, y la distribución homogénea de esas porciones cau-
sa dificultades. El presente procedimiento según el invento po-
ne remedio aquí : Por la adición del plastificante se obtiene
5 un granulado, que ya contiene las primeras porciones del plasti-
ficante y por consiguiente no opone dificultades a la absorción
ulterior de plastificante. Ya pequeñas cantidades adicionales de
1 - 5 % de plastificante: con relación a la resina, bastan para
10 obtener granulados de cloruro de polivinilo de emulsión, los cua-
les absorben el plastificante fácilmente, en seguida y de manera
homogénea.

Además es ventajoso también el hecho de
que el cloruro de polivinilo de emulsión granulado, según el pro-
cedimiento del invento sin aditivos de ninguna clase fundamen-
15 tamente fluye libremente. Esa fluidez libre por lo demás solamente
puede obtenerse por la incorporación de agentes deslizantes res-
pectivamente separadores.

En caso de desearse, conforme al proce-
20 dimiento según el invento se pueden granular simultáneamente tam-
bién productos aditivos, tales como estabilizadores o bien lubri-
cantes, Por consiguiente, el procedimiento según el invento per-
mite poner a la disposición del elaborador unos granulados acaba-
dos, que fluyen libremente, y presentes en una composición ópti-
25 ma para las respectivas condiciones de tratamiento de cada caso
en combinación con todos los productos aditivos, tales como plas-
tificantes, estabilizadores, substancias rellenadoras, substan-
cias antiestáticas, medios anti-inflamadores, colorantes etc.

24



- 12 -

342293

1

Para la puesta en práctica del procedimiento según el invento, primero la resina, que se encuentra en emulsión, se diluye a temperatura ambiente con la mitad hasta 4 veces, preferentemente con la misma hasta doble cantidad de agua y después se mezcla con la solución salina. Se produce flo-
5 culación. La floculación se puede favorecer por un calentamiento leve hasta unos 40°C. Ahora se agrega, normalmente de nuevo a temperatura ambiente, el disolvente, en lo cual, ya después de continuar brevemente la agitación después de 1 - 5 minutos se
10 produce una granulación. Luego se elimina el disolvente, por ejemplo, por medio del vapor de agua. En ello es favorable parar la agitación después de alcanzar una temperatura de unos 50°C.

Para la granulación de cloruro de polivinilo de suspensión primero la resina, que se encuentra en emul-
15 sión, se diluye con agua a temperatura ambiente como en el caso del cloruro de polivinilo de emulsión y entonces igualmente se mezcla generalmente a temperatura ambiente con los disolventes bajo agitación. Toda la mezcla luego adopta un estado semejante a una emulsión. La homogeneidad de la mezcla total se pueda fa-
20 vorecer por la incorporación de 0.1 - 0.5 % de ácido graso, preferentemente 0.2 % de ácido estearínico, con relación a la resina. Ahora se calienta ligeramente bajo agitación, preferentemente hasta 40 - 60°C, hecho lo cual, ya después breve tiempo de agitación de 1 - 5 minutos, se produce la granulación. Entonces
25 se elimina el disolvente, por ejemplo con vapor de agua, en lo cual, de caso en caso, según el tipo de cloruro de polivinilo y del disolvente, puede ser ventajoso no agitar en ello.

Según una otra forma de ejecución del



342293

- 13 -

1 procedimiento según el invento, se presenta previamente en frío
la mezcla de agua/disolvente respectivamente la mezcla de agua/
disolvente/plastificante, se incorpora por agitación la menor
porción, preferentemente 40 %, de la suspensión ó bien emulsión
de resina a temperatura ambiente, se calienta hasta unos 65°C,
5 en lo cual la mezcla se queda cremosa, hinchada y generalmente
transparente, y entonces se incorpora bajo agitación la suspen-
sión respectivamente emulsión restante, después de lo cual gene-
ralmente se produce en seguida la granulación. Según esta forma
de ejecución del presente invento se obtienen granulados parti-
10 cularmente uniformes.

En el caso de la granulación de cloruro
polivinilo a partir de la emulsión, también con esta forma de
ejecución del procedimiento según el invento es ventajoso incor-
15 porar la solución salina en la mezcla de agua/disolvente respec-
tivamente agua/disolvente/plastificante, antes de incorporar ba-
jo agitación la emulsión de la resina.

Ejemplo 1 :

20 300 kgs. de una suspensión aproximadamen-
te al 30 % de cloruro de polivinilo de cualquier valor K, se mez-
clan bajo agitación a temperatura ambiente sucesivamente con 120
kgs. de toluol y 30 kgs. de etilacetato. La mezcla adopta un es-
tado semejante a una emulsión. Se calienta hasta 50°C y continúa
agitando 5 minutos, hasta que se ha formado un precipitado gra-
25 nuloso de un diámetro de 1 - 2 mm. La agitación se detiene, y
los disolventes se eliminan por medio de vapor de agua.

Ejemplo 2 :

100 kgs. de una emulsión aproximadamente

24 J



342293

- 14

1 al 40 % de cloruro de polivinilo se diluyen a temperatura ambiente con 150 kgs. de agua bajo agitación, y luego se mezclan con 0.5 kgs. de acetato de plomo bajo forma de una solución acuosa. Casi espontáneamente se produce un precipitado espeso, pastoso. Ahora se mezcla con 50 kgs. de petrol-éter y se continúa agitan-

5 do a temperatura ambiente durante 2 - 3 minutos, hasta que ocurre la granulación. Ahora el disolvente se elimina con vapor de agua desde la mezcla, en lo cual, después de alcanzar una temperatura de 50°C se detiene la agitación.

10 Se obtienen granulados con un diámetro medio de las partículas de 1.5 mm.

Ejemplo 3 :

15 200 kgs. de agua, 120 kgs. de toluol y 30 kgs. de etilacetato se presentan previamente y se incorporan bajo agitación a temperatura ambiente en 60 kgs. de una suspensión aproximadamente al 30 % de cloruro de polivinilo. Entonces seguidamente se calienta hasta 65°C. en lo cual la masa se hincha cremosa y se hace transparente.

20 Bajo agitación continua se agregan otros 90 kgs. de la suspensión aproximadamente al 30 % de cloruro de polivinilo, después de lo cual se forma prácticamente de modo un precipitado granuloso.

25 Los disolventes se eliminan con vapor de agua bajo agitación, el precipitado se separa por filtración y se seca.

Se obtienen granulados muy uniformes de aproximadamente 1 mm de diámetro.

342293



- 15 -

1 N O T A

=====

La presente patente de invención, comprenden las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 335.129 por " Procedimiento para la granulación de materias pulverulentas difícilmente solubles o insolubles en agua, como sales metálicas y semejantes, caracterizadas porque se diluyen con agua las resinas polimerizadas, que se encuentran en suspensión ó emulsión, se añaden a esta dilución
10 bajo agitación, disolventes y/o plastificantes, se agita, hasta que se manifiesta la floculación, y entonces se continúa agitando a temperatura ambiente o bajo ligero calentamiento hasta aproximadamente 40°C tanto tiempo, hasta que se ha formado un precipitado granuloso.

15 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se mezcla la resina polímera, que se encuentra en emulsión, con 0,1 - 2 %, preferentemente 0,25 - 1,25 % de una sal del grupo de los álcalis térreos, del aluminio ó de los
20 metales pesados, calculada como sal sólida, con relación a la resina, bajo forma de una solución acuosa y se agita, hasta que se ha producido una precipitación, antes de agregar los disolventes y/o plastificantes.

25 3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizadas porque como disolventes se emplean aquellos disolventes que se hinchan ó forman gel con cloruro de polivinilo, como por ejemplo, tetraclor-carbono ó benzol.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1

342293



- 16 -

1 a 3, caracterizadas porque como disolventes se emplean aquellos disolventes, que no se hinchan ni forman gel con cloruro de polivinilo, como por ejemplo petroléter o n-butanol.

5 5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas porque la granulación se realiza a temperatura ambiente.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque como disolventes se emplean aquellos que se hinchan ó forman gel con cloruro de polivinilo.

10 7.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizadas porque después de la adición de disolvente para la granulación se calienta ligeramente a 40 - 60°C.

15 8.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº. 335.129 por " Procedimiento para la granulación de materias pulverulentas difícilmente solubles o insolubles en agua, como sales metálicas y semejantes ".

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sóla de sus caras.

20 Madrid,

24 JUN. 1967

CARLOS ROEB
PP

25