

409480

28



P.- 52.853

2464 S/MHP

F.C. 7-2-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C08j

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen,
Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN POLIMERO EN
FORMA DE PARTICULAS" (Clase Internacional C08j)

23.12.72

- 1 -

400480

28 DEC 1972

Este invento se refiere a un procedimiento para estabilizar polímeros en forma de partículas, por ejemplo granulares, fibrosos o pulverulentos, en que los polímeros en forma de partículas son mezclados con uno o más estabilizadores.

5 Es importante que los polímeros en forma de partículas no sólo tengan buena estabilidad en almacenamiento, por ejemplo frente a los efectos del oxígeno y/o de la luz, sino que éstos también deberán tener al menos una estabilidad inicial durante las
10 subsiguientes etapas de tratamiento, por ejemplo durante operaciones de amasado, extrusión, moldeo por inyección, sinterización ó fusión. Los estabilizadores que se utilizan incluyen estabilizadores de ultravioletas, estabilizadores del calor y antioxidantes.

 Al polímero en forma de partículas, se pueden añadir los estabilizadores en la forma de una solución o suspensión, y la mezcla puede ser agitada intensamente. Después de que ha sido eliminado por evaporación el vehículo para los estabilizadores, estos estabilizadores quedan en forma de una delgada capa envolvente sobre las partículas del polímero. Las partículas de polímero así tratadas deberán ser sometidas subsiguientemente a elevadas fuerzas de
15 cizallamiento, por ejemplo utilizando un rodillo o un extrusor. Las desventajas de este método consisten en que el vehículo, por ejemplo disolvente o agente de suspensión, ha de ser evaporado y, para lograr una distribución completamente homogénea, la mezcla resultante de polímero y estabilizadores debe ser sometida a elevadas
20 fuerzas de cizallamiento.

25 También es posible mezclar el estabilizador en estado se-

400430



co con el polímero pulverulento, granular o fibroso y tratar mecánicamente la mezcla resultante a temperatura elevada, por ejemplo por trituración a una temperatura por encima de 100°C, por extrusión o por mezclado en un mezclador Banbury a temperaturas, por ejemplo, de 150 a 170°C.

Para obtenerse una distribución completamente homogénea es necesario en los procedimientos anteriormente descritos que la mezcla sea homogeneizada por una operación de fusión durante la granulación o la laminación.

La finalidad del presente invento es crear un procedimiento que sea más simple y por lo tanto más económico que las técnicas conocidas, y que proporcione excelente estabilidad de los polímeros en forma de partículas y de los artículos producidos a partir de estos polímeros, y que proporcione una estabilidad mejorada por medio de procesos de estabilización efectuados en estado líquido. Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que es innecesario que el estabilizador sea amasado de modo separado dentro del polímero con el fin de proporcionar un producto que sea estable durante el almacenamiento o durante una etapa de tratamiento subsiguiente, por ejemplo extrusión, moldeo por inyección o sinterización.

El invento crea un procedimiento para estabilizar un polímero en forma de partículas que comprende mezclar el polímero en forma de partículas con uno o más estabilizadores en un estado no líquido mientras que dicho polímero en forma de partículas está a

409480



una temperatura que es más elevada que la temperatura de fusión del estabilizador o estabilizadores y es menor que la temperatura a la que el polímero se aglomera o sinteriza normalmente.

5 Para llevar a cabo el invento es esencial que los estabilizadores no sean suministrados en estado líquido al polímero en forma de partículas. La adición de los estabilizadores en estado líquido no sólo produce una peor estabilidad que la que se obtiene cuando se añaden en estado no líquido, sino que se requiere utilizar tiempos de mezclado mucho más largos con el fin de
10 lograr un mezclado en el que no puedan observarse terrones ni aglomerados. Además de ello, el tamaño de partículas aumenta invariablemente con la utilización de estabilizadores líquidos dado que a pesar de ello no puede evitarse la aglomeración.

15 El término "estado no líquido" aquí utilizado con relación a estabilizadores incluye estabilizadores sólidos, pastosos y cerosos, preferiblemente estabilizadores que tienen una viscosidad mayor de 50 poises y del modo más preferible mayor de 100 poises.

20 Generalmente, dichos estabilizadores se utilizan en una proporción no mayor de 10% en peso, preferiblemente entre 0,001 y 5% en peso del polímero.

25 El término "estabilizadores" tal como aquí se utiliza se refiere a estabilizadores de ultravioletas y estabilizadores del calor así como a antioxidantes. Estos estabilizadores son suficientemente conocidos para el experto. Mediante simples ensa-

409480



yes, éste puede comprobar si los estabilizadores seleccionados satisfacen las exigencias establecidas de acuerdo con el invento.

5 Ejemplos de estabilizadores apropiados escogidos entre los siguientes grupos:

- 1.- fenoles sustituidos;
- 2.- alcoholes multivalentes;
- 3.- éteres, particularmente éteres fenólicos;
- 10 4.- éteres de ácidos carboxílicos, en particular de ácido hidroxibenzoico;
- 5.- compuestos aromáticos cetónicos, en particular diarilcetonas;
- 6.- compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, en particular aminas aromáticas;
- 7.- compuestos orgánicos que contienen fósforo;
- 15 8.- compuestos orgánicos que contienen azufre, en particular tio-éteres y compuestos mercápticos;

son los siguientes:

- 1.- 2,6-di-ter.butil-4-metil-fenol
2,5-di-ter.butil-hidroquinona
2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ter.butil-fenol)
20 4,4'-metilen-bis-(2-metil-6-ter.butil-fenol)
2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-ter.butil-fenol)
- 2.- sorbita
- 3.- ter.butil-hidroxisol
25 hidroquinon-monobenciléter

409430

28 01



- 2,2'-bis-(4-alcohol-6-alcoxifenol)
4,4'-bis-(2-alcohol-6-alcoxifenol)
2,6-di-(2'-hidroxi-3'-ter.butil-5'-metilbencil)-4-metil-fe-
nil-metiléter.
- 5 4.- éster n-octadecílico de ácido β (3,5-di-ter.butil-4-hidro-
xi-fenil)-propiónico
monobenzoato de resorcina
4-ter.butil-salicilato
4-octil-fenilsalicilato
- 10 5.- 2-hidroxi-5-clorobenzofenona
2-hidroxi-4-metoxibenzofenona
2,2'-dihidroxi-4-n-octil-benzofenona
2,4-di-benzoil-resorcina
- 15 6.- fenil-2-naftilamina
fenil-1-naftilamina
N,N'-di-2-octil-para-fenildiamina
- 7.- fosfito de trifenilo
- 8.- 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-ter.butilfenol).
4,4'-tio-bis-(2-metil-6-ter.butilfenol)
tiodipropionato de dilaurilo
- 20 tiodipropionato de diestearilo

25 El procedimiento del invento puede ser aplicado a cualquier polímero en un estado en forma de partículas, que por ejemplo sea pulverulento, fibroso o granular, y que pueda ser calentado a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de los estabilizadores utilizados sin aglomerarse ni

sinterizarse. El invento es particularmente apropiado para polí-
meros con un tamaño de partículas menor de 5mm. Dichos polímeros
se pueden obtener, por ejemplo, mediante procesos de polimeriza-
ción en masa, en fase gaseosa, en solución, en suspensión o en
5 emulsión, o por combinaciones de dos o más de tales procesos, por
ejemplo por una polimerización en masa seguida por una polimeriza-
ción en suspensión, o por una polimerización en suspensión segui-
da por una polimerización en fase gaseosa.

Ejemplos particulares de polímeros que pueden ser esta-
10 bilizados por el procedimiento de acuerdo con el invento son poli-
olefinas, por ejemplo polietileno, polipropileno, polibutileno,
poli-4-metil-penteno-1, o copolímeros olefínicos, por ejemplo co-
polímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butileno y
copolímeros de etileno y cloruro de vinilo; también los polímeros
15 y copolímeros vinílicos pueden ser estabilizados de acuerdo con el
procedimiento del invento, por ejemplo poli(cloruro de vinilo),
poli(cloruro de vinilideno), poliestireno, poli-~~4~~ metilestireno,
poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de metilo), poliacri-
lonitrilo, polimetacrilonitrilo; copolímeros vinílicos, por ejem-
20 plo copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y los llamados cauchos
de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), cauchos de acrilonitri-
lo-estireno-acrilato (ASA), cauchos de metacrilato de metilo-buta-
dieno-estireno (MBS), cauchos de metacrilato de metilo-acriloni-
trilo-butadieno-estireno (MABS); poliamidas; poliésteres; poli-
25 oximetilanos y policarbonatos.

409480

28



De modo preferente, el procedimiento de acuerdo con el invento se utiliza para la estabilización de polímeros que tienen una estructura más o menos porosa.

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo a la presión atmosférica, si bien pueden utilizarse si se desee presiones más o menos altas.

Simultáneamente con el mezclado de las partículas de polímero con uno o más estabilizadores de acuerdo con el invento, pueden añadirse al polímero en forma de partículas otras sustancias, por ejemplo agentes antiestáticos, lubricantes, agentes antibloqueantes, agentes de extinción de llama, materiales de carga, pigmentos, agente contra el brillo y plastificantes. Dichos aditivos pueden ser suministrados simultáneamente con el estabilizador o estabilizadores o durante el mezclado del polímero con los estabilizadores. Si bien no es necesario que dichas otras sustancias sean añadidas en el estado sólido, si las mismas están en el estado líquido deberán ser seleccionadas de manera que no interfieran con el mezclado del polímero y de los estabilizadores, y por lo tanto sólo se deberá añadir una pequeña proporción de ellas. Si dichas otras sustancias son añadidas en el estado sólido, tal como se prefiere, éstas pueden ser añadidas durante el mezclado del polímero y de los estabilizadores. Si no son capaces de alcanzar un estado fundido por debajo de la temperatura a la que se aglomera o sinteriza el polímero, asimismo se deberán utilizar sólo proporciones secundarias de manera que no interfieran con el

409480



mezclado del polímero y del estabilizador o estabilizadores. Por lo tanto, preferiblemente, se incorpora menos de 30% en peso de otros aditivos durante el mezclado con los estabilizadores.

5 Puede ser necesario desactivar cualesquiera residuos de catalizador presentes en el polímero durante el mezclado con los estabilizadores, lo cual se puede efectuar por ejemplo utilizando alcoholes gaseosos o vapor de agua. Por lo tanto, se puede utilizar metanol en proporciones de 0,1 a 5 cm³ por cada 100 gramos de polímero.

10 Una característica del invento es que la temperatura del polímero en forma de partículas es mayor que la temperatura de fusión de los estabilizadores y menor que la temperatura de sinterización o aglomeración. No obstante, se prefiere que la diferencia inicial entre la temperatura del polímero y la temperatura de fusión de los estabilizadores se encuentre entre 0,1 y 100°C, preferiblemente entre 10 y 60°C. Se prefiere también que la temperatura del polímero, dependiendo del tipo de polímero, se encuentre entre 20°C y 200°C. Así, para el polietileno no es practicable una temperatura mayor de alrededor de 120°C a causa de la sinterización o aglomeración que puede producirse a esta temperatura.

20 El mezclado de los estabilizadores y del polímero en forma de partículas se puede llevar a cabo de una variedad de maneras, con agitación, lo cual se efectúa preferiblemente sin que las partículas de polímero estén sometidas a fuerzas de cizallamiento y a velocidades de cizallamiento que pudieran conducir a un aumento

400480

28 D



de la temperatura. Así, puede utilizarse un equipo de mezclado convencional en el que cualesquiera velocidades de cizallamiento producidas sean menores de aproximadamente $1.000 \text{ segundos}^{-1}$, preferiblemente menores de $500 \text{ segundos}^{-1}$. El mezclado en un
5 lecho fluidificado es particularmente eficaz para los fines del invento. No obstante pueden utilizarse otros métodos que utilizan tambores mezcladores; no obstante, cualquiera que sea el método utilizado es necesario controlar la temperatura del aparato de mezclado por ejemplo mediante envolventes de calentamiento
10 para mezclas o calentamiento directo del gas portador en lechos fluidificados.

El invento es particularmente ventajoso para lograr estabilidad para polímeros en forma de partículas que tienen un elevado peso molecular. Tales polímeros pueden ser amasados sólo
15 con dificultades, y con procesos que implican amasado puede producirse necesariamente una degradación térmica. Por lo tanto, es particularmente importante que el tratamiento de amasado sea limitado en todo lo posible. Mediante la aplicación del presente invento los polímeros en forma de partículas pueden ser estabi-
20 lizados, posiblemente en asociación con otros aditivos sin la necesidad de utilizar un tratamiento de amasado.

La distribución del estabilizador sobre el polímero en forma de partículas puede ser demostrada por una reacción de color con la mezcla de tal manera que se produzca coloración don-
25 de está presente el estabilizador. Así, polvo de polietileno con

1409480

28 72

un tamaño medio de partículas de 400 μ fue estabilizado de acuerdo con el procedimiento del invento con 0,5% en peso de un estabilizador fenólico, a saber 2-(4-hidroxi-3,5-di-ter.butilfenil) propionato de n-octadecilo. El polvo de polietileno estabilizado fue pulverizado con una solución de ácido fosfomolibdico en etanol. (10 g por 100 ml). El reactivo en exceso fue eliminado mediante amoníaco. Se produjo una coloración de azul indicando que el polímero estaba cubierto con estabilizador por toda su superficie. El examen en microscopio confirmó sustancialmente la evidencia del color. Partículas de polietileno similares sometidas al mismo tratamiento pero sin la adición de estabilizador no mostraron ningún efecto de coloración.

Para ser capaces de efectuar una comparación exacta entre la estabilidad de productos estabilizados de acuerdo con el procedimiento del invento y los productos estabilizados de acuerdo con técnicas convencionales, un método de medición de estabilidad que rinde resultados bien definidos y reproducibles es el llamado método de oxiluminiscencia, que está basado en el principio de que la oxidación de un gran número de compuestos orgánicos está acompañada por emisión de luz.

Se ha hecho uso de ésta cuando se mide la emisión de luz como una función del tiempo durante la oxidación de polímeros por calentamiento en una atmósfera que contiene oxígeno. La muestra de polímero es oxidada sólo en el momento en que se produce el fenómeno de oxiluminiscencia después de un periodo de inducción. La dura-

400480



ción del periodo de inducción es tomada como una medida de estabilidad del polímero. El método de oxiluminiscencia está descrito en J. Sci.Inst. E2, 812-813 (1969) y en Fourth International Synthetic Rubber Symposium, Issue 2 (Noviembre 1.969), 53-57.

5 Se efectuaron mediciones de estabilidad del modo detallado seguidamente, con la ayuda de oxiluminiscencia, tanto sobre polímero en forma de polvo como sobre objetos preparados a partir de éste.

10 Un polvo de polietileno (tamaño medio de partículas alrededor de 300 μ) desactivado con metanol fue secado a 80°C y subsiguientemente dividido en 4 fracciones, y fue tratado del modo siguiente.

Fracción A:

No estabilizada.

15

Fracción B:

Estabilizada añadiendo al polietileno en forma de polvo a la temperatura ambiente una mezcla estabilizadora en forma de polvo que consistía en 0,02% en peso de 2-(4-hidroxi-3,5-di-ter. butilfenil) propionato de n-octadecilo y 0,02% en peso de tiodipropionato de dilaurilo (punto de fusión 55 a 60°C). Los constituyentes fueron mezclados, continuándose el mezclado en un molino de rodillos a 160°C durante alrededor de 10 minutos.

20

Fracción C:

Estabilizada añadiendo la misma mezcla estabilizadora que se utilizó en la fracción B, con la diferencia de que la mezcla

25

1409430



1972

estabilizadora fue primero fundida y subsiguientemente calentada a aproximadamente 80°C antes de ser añadida. La mezcla fue agitada hasta que hubieron desaparecido todos los terrones y aglomerados.

5

Fracción D: (Ejemplo 1)

Estabilizada de acuerdo con el procedimiento del invento calentando el polvo de polietileno a 80°C y añadiendo a la temperatura ambiente la misma mezcla estabilizadora que se utilizó para las fracciones B y C mientras que, con fines de comparación, el conjunto era agitado durante el mismo tiempo que se empleó para la fracción C.

10

Todas las cuatro fracciones fueron calentadas en un horno a 190°C después de lo cual se midió el índice de fusión (i.f.) de acuerdo con la norma ASTM D-1.238 después de 7, 30, 60 y 120 minutos. Los resultados de las mediciones están indicados en la Tabla I.

15

Tabla I.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	<u>i. f.</u>	<u>i. f.</u>	<u>i. f.</u>	<u>i. f.</u>
Después de 7 minutos	0,25	0,26	0,26	0,26
Después de 30 minutos	0,26	0,22	0,21	0,25
Después de 60 minutos	0,20	0,25	0,20	0,26
Después de 120 minutos	0,18	0,22	0,24	0,25

20

25

El índice de fusión había sido medido de acuerdo con la norma

409480

28 D



ASTM D-1238.

La Tabla I muestra que el índice de fusión del producto no estabilizado disminuye durante una prolongada exposición a la temperatura de 190°C, es decir aparece inestabilidad térmica que da lugar a reticulación. El índice de fusión del producto estabilizado utilizando el molino de rodillos varía ampliamente, lo cual, en un grado menor, también ocurre con el producto estabilizado con líquido. Los dos efectos térmicos que se producen, es decir reticulación y descomposición, prevalecen alternativamente. El fenómeno de reticulación es altamente indeseable, dado que interfiere considerablemente con la aptitud para el tratamiento de la mezcla y provoca la aparición de heterogeneidades, que no son aceptables para la producción de películas, cables, botellas y similares. La fracción estabilizada de acuerdo con el procedimiento del invento es claramente más estable, particularmente durante periodos extensos, que las otras tres fracciones.

Cuatro fracciones en polvo adicionales fueron preparadas como en los cuatro experimentos precedentes. La estabilidad de estas fracciones fue medida con la ayuda del método de oxiluminiscencia a 150°C.

Los resultados están indicados en la Tabla II.

Tabla II.

	A2	B2	C2	D2*)
Tiempo de inducción en horas	3	21	19	51
Repetición	3	31	21	56

409480



^M) Ejemplo 2.

Estos resultados muestran que la adición del estabilizador en el estado líquido produce tiempos de inducción del mismo orden de magnitud que los logrados mediante el mezclado con utilización del molino de rodillos. La utilización de esta técnica de medición de la estabilidad indica que los resultados con respecto al efecto estabilizador obtenido con utilización del procedimiento de acuerdo con el invento son superiores a los obtenidos mediante la técnica convencional de mezclado en molino de rodillos y mediante la técnica en que el estabilizador es añadido en el estado líquido.

En una serie adicional de experimentos se compararon tres muestras, a saber:

- A3: el estabilizador incorporado mezclando en el molino de rodillos de acuerdo con el proceso de la fracción B.
- 15. B3: el estabilizador en el estado líquido incorporado mediante mezclado de acuerdo con el proceso de la fracción C.
- C3: el estabilizador en el estado sólido incorporado mediante mezclado de acuerdo con el proceso de la fracción D.

A partir de la muestra A3a se obtuvo una lámina áspera de 150 x 250 mm. Los polvos de las muestras B3 y C3 fueron comprimidos a 160°C para formar láminas de 250 x 250 mm. A partir de la lámina áspera y de las otras láminas se obtuvieron 9 placas de muestra de 10 x 10 mm mediante troquelado a lo largo de una línea diagonal. Estas placas, todas las cuales tenían un espesor de 2 mm, fueron cortadas por la mitad paralelamente a la superficie, de manera que se

409480



obtuvieron placas de 10 x 10 x 1 mm. Los tiempos de inducción de estas placas, cuyos lados abiertos cortados estaban dirigidos hacia arriba, fueron medidos a 150°C con la ayuda del método de oxiluminiscencia. Los resultados se indican en la Tabla III.

5

Tabla III (tiempos de inducción en horas)

Placa nº	A3	B3	C3 ^{*)}
1	22	28	90
2	22	56	87
3	22	23	93
10 4	28	28	93
5	32	32	88
6	28	28	88
7	24	29	83
8	22	30	80
15 9	22	29	76

*) Ejemplo 3.

De la Tabla III se puede deducir que el procedimiento de acuerdo con el invento produce valores de estabilidad mucho mejores, pero también que la diseminación de los valores logrados, dependiendo del lugar en el objeto formado, es mucho menor que con las otras técnicas.

Se comparó una serie adicional de tres muestras.
 A4: un polvo de polietileno sin ninguna adición de estabilizador;
 B4: un polietileno con el que se habían mezclado, en el molino de rodillos, los estabilizadores mencionados en el Ejemplo 1, amasando

409480



previamente durante $5\frac{1}{2}$ minutos a una temperatura de 150°C , y añadiendo inmediatamente después de esto los estabilizadores en un tratamiento de amasado durante 10 minutos;

5 C4 : un polvo de polietileno al que se habían añadido los mismos estabilizadores que se mencionan en el Ejemplo 1, mezclando éstos con el polietileno frío y calentando la mezcla, con agitación constante a $75-80^{\circ}\text{C}$;

10 D4 : un polvo de polietileno al que se habían añadido los mismos estabilizadores que se mencionan en el Ejemplo 1, mezclando éstos con el polvo de polietileno a $75-80^{\circ}\text{C}$, con agitación constante (Ejemplo 4).

15 Los tiempos de inducción de oxiluminiscencia de estas muestras fueron medidos a una temperatura de 170°C . Los resultados de estas mediciones (promedios de varios experimentos) están mostrados en la Tabla IV.

Tabla IV

	Muestras			
	A	B ^M)	C	D ^{MM})
20 Tiempos de inducción a 170°C , horas	0	4	$5\frac{1}{2}$	11

^M) Medido sobre placas de ensayo

^{MM}) Ejemplo 4.

25 Esta tabla muestra, nuevamente, que el procedimiento de acuerdo con el invento (muestra D) da resultados que son superio-

400490

res a los obtenidos con las técnicas de mezclado convencionales.

El hecho de que los resultados obtenidos para los tiempos de inducción sean considerablemente menores que los dados en la Tabla II es debido al hecho de que las mediciones se efectuaron a una temperatura más alta.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 10 de Diciembre de 1971, bajo el número 71 16 953 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para estabilizar un polímero en forma de partículas que comprende mezclar el polímero en forma de partículas con uno o más estabilizadores en un estado no líquido, mientras que dicho polímero en forma de partículas está a una temperatura que es más elevada que la temperatura de fusión del estabilizador o estabilizadores y menor que la temperatura a la

25

23.12.72



409480

28



que el polímero se aglomera o sinteriza normalmente.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que aditivos diferentes de estabilizadores son mezclados con el polímero en forma de partículas.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en que durante o antes de dicho mezclado el polímero en forma de partículas no es sometido a fuerzas mecánicas que aumenten sustancialmente su temperatura.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dicho mezclado se efectúa en un lecho fluidificado.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dicho mezclado se efectúa en un tambor mezclador.

15 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que se utiliza una mezcla de estabilizadores que contiene al menos un antioxidante fenólico.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que la dimensión media más pequeña de las partículas del polímero es menor de 5 mm.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el polímero en forma de partículas comprende fibras de polímero que tienen una dimensión mínima menor de 500 μ .

25 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de

Be

409480



las reivindicaciones 1 a 8, en que dicho polímero es un homopolímero o copolímero de un alqueno.

5 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que dicho polímero es un homopolímero o un copolímero de un compuesto vinílico.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en que el estabilizador o estabilizadores son mezclados con partículas de polímero que tienen una temperatura entre 20 y 200°C.

10 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que la diferencia de temperatura entre el punto de fusión de los estabilizadores y la temperatura de las partículas de polímero durante el contacto mutuo de éstos está entre 0,1 y 100°C.

15 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en que dicha diferencia de temperaturas está entre 1 y 60°C.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que los estabilizadores son utilizados en una proporción menor de 10% en peso.

20 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en que se utiliza de 0,001 a 5% en peso de estabilizador o estabilizadores.

16ª.- Un procedimiento para estabilizar un polímero en forma de partículas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

A handwritten signature in dark ink, located at the bottom left of the page. The signature is stylized and appears to consist of a few large, sweeping letters.

23.12.72

409488

28



y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 DIC. 1972

5

P.A.

Alberto de Elizaburo
Por Poder

kg

23.12.72/CMA