NORGE

(12) PATENT

(19) NO (11) 308110 (13) B1

(51) Int Cl[7] C 08 L 23/02, C 08 J 3/20

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19903396	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1990.08.01		
(24) Løpedag	1990.08.01	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1991.02.04	(30) Prioritet	1989.08.02, IT, 21423/89
(45) Meddelt dato	2000.07.24		

(71) Patenthaver Montell North America Inc, P.O. Box 15439, Wilmington, DE 19850-5439, US
(72) Oppfinner Giancarlo Caselli, Ferrara, IT
Giuseppe Gorini, Ferrara, IT
(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av stabiliserte polyolefiner**

(56) Anførte publikasjoner GB 1409924, US 1490938

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for stabilisering av olefinpolymerer i form av ikke-ekstruderte partikler, slik de fåes etter polymeriseringen, med en regulær, i alt vesentlig symmetrisk geometrisk form. Stabiliseringen foretas ved påføring på overflaten av partiklene av en blanding som omfatter de følgende stabilisatorer, i vekt% av polymeren:

A) fra 0,02 til 0,15 vekt% av én eller flere organiske fosfitter eller fosfonitter eller blandinger av disse, som er flytende ved romtemperatur eller har smeltepunkt under 100°C;
B) fra 0,025 til 0, 2 vekt% av én eller flere fenoliske antioxydanter med smeltepunkt fra 45°C til 130°C;

og eventuelt én eller flere av følgende ytterligere komponenter:

C) fra 0,05 til 0,5 vekt% av én eller flere thioethere eller organiske polysulfider eller blandinger av disse;
D) fra 0,1 til 1,0 vekt% av én eller flere lysstabilisatorer som er flytende ved romtemperatur eller har et smeltepunkt under 150°C, valgt fra gruppen bestående av hindret-amin-lysstabilitorer og benzofenon- og benzotriazolderivater;
E) ett eller flere fortynningsmidler valgt fra gruppen bestående av paraffiner og cykloparaffiner som er flytende ved romtemperatur eller har et smeltepunkt under 110°C, epoxydert soyabønne- eller linfrøolje, siliconoljer, og olefinoligomerer i en mengde som ikke er større enn 0,3%.

Det benyttes en blanding som er smeltet eller hvor i det minste stabilisatoren (A) foreligger i flytende tilstand.

Denne oppfinnelse angår vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av ikke-ekstruderte, stabiliserte olefinpolymerer i partikkelform med en sfæroidal geometrisk form, som omfatter påføring på overflaten av nevnte partikler av en blanding omfattende én eller flere organiske fosfitter og/eller fosfonitter, og én eller flere fenoliske antioksidanter. Nevnte blanding kan også omfatte ytterligere komponenter, spesielt lysstabilisatorer, tioetere, organiske polysulfider og fortynningsmidler.

En metode som er vel kjent på området for stabilisering av olefinpolymerer består i å blande polymerene med stabilisatorene i en egnet blander, innbefattet en ekstruder, og ekstrudere den således oppnådde blanding. På denne måte oppnår man pellets hvori stabilisatorene er fordelt på en relativt homogen måte. Dette gir god stabilisering til selve pelletene, som deretter kan omdannes til ferdige produkter.

De ovenfor nevnte teknikker for pellettering ved ekstrudering er svært anvendbare for polymerer som fremstilles i irregulær partikkelform og med svært lav risleevne, som derfor krever pellettering for omdanning til et kommersielt produkt. Innenfor området polymerisering av olefiner er det imidlertid for tiden noen katalysatorer og fremgangsmåter som blir viktige, og som kan frembringe polymerpartikler av regulær form, spesielt kuleform, og som har kontrollert fordeling av partikkelstørrelsene.

På grunn av sin høye risleevne, høye volumtetthet, og fravær av finstoff, kan nevnte polymerpartikler kommersialiseres slik som de blir fremstilt, uten at det er nødvendig å omdanne dem til ekstruderte pellets. Det er derfor et klart behov for en fremgangsmåte som vil tillate stabilisering av de ovenfor nevnte partikler slik som de fremstilles, uten at de må gjennomgå ytterligere ekstruderings- og bearbeidingstrinn.

For dette formål blir det anvendt noen fremgangsmåter hvorved polymerpartiklene blir behandlet med løsninger eller oppslemninger av stabilisatorer. Disse fremgangsmåter krever imidlertid ytterligere trinn for å fjerne løsningsmidlet eller oppslemningsmediet, og har svært liten fleksibilitet, siden de krever et utvalg av løsningsmidler og/eller

behandlingsbetingelser som varierer, avhengig av de anvendte stabilisatorene. Dessuten vil de ofte ikke gi et belegg eller en overflatebehandling som overlever lagringen og er effektiv etter lange perioder med eksponering for luft, lys og andre elementer.

Med denne oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av ikke-ekstruderte, stabiliserte olefinpolymerpartikler, hvor fremgangsmåten omfatter å polymerisere en olefinmonomer eller olefinmonomerer i nærvær av en Ziegler-Natta-katalysator slik at det oppnås direkte olefinpolymerpartikler med sferoidal form, kjennetegnet ved at den omfatter deretter å avsette en stabilisatorblanding på overflaten av polymerpartiklene, hvilken stabilisatorblanding er enten en smeltet blanding eller en blanding hvorav i det minste en bestanddel (A) er i flytende tilstand uten å inneholde noe løsningsmiddel, og omfattende følgende stabilisatorer i vektprosent av polymerpartiklene:

A) fra 0,02% til 0,15%, fortrinnsvis fra 0,03% til 0,01%, av én eller flere organiske fosfitter eller fosfonitter eller blandinger av disse, som er flytende ved romtemperatur eller har et smeltepunkt under 100°C;

B) fra 0,025% til 0,2%, fortrinnsvis fra 0,03 til 0,2%, mest foretrukket fra 0,04% til 0,1%, av én eller flere fenoliske antioksidanter med smeltepunkt fra 45°C til 130°C; og eventuelt én eller flere følgende ytterligere komponenter:

C) Fra 0,05 til 0,5%, fortrinnsvis fra 0,1% til 0,4%, av én eller flere tioetere eller organiske polysulfider eller blandinger av disse;

D) fra 0,1% til 1,0%, fortrinnsvis fra 0,15% til 0,8% av én eller flere lysstabilisatorer som er flytende ved romtemperatur eller har et smeltepunkt under 150°C, valgt blant hindret aminlysstabilisatorer (HALS) og benzofenon- og benzotriazolderivater.

E) ett eller flere fortynningsmidler valgt blant paraffiner og cykloparaffiner som er flytende ved romtemperatur, eller har et smeltepunkt under 110°C, epoksidert soyabønne- eller linfrøolje, silikon-

oljer, og olefinoligomerer i en mengde som ikke er større enn 0,3%, fortrinnsvis fra 0,05% til 0,15%.

Med denne fremgangsmåte tilveiebringes polyolefinpartikler som er stabilisert mot fargeforandringer og generelt mot oksidasjons- og nedbrytningsfenomener forårsaket ved eksponering for varme og lys, spesielt i nærvær av oksygen.

Med den foreliggende fremgangsmåte kan stabilisatorene dessuten påføres på polymerpartiklene som et nesten kontinuerlig belegg eller i det minste en overflateimpregnering (avhengig av sammensetningen av den flytende blanding og porøsiteten av polymerpartiklene som blir behandlet). De således behandlede polymerpartiklene har god bestandighet ved lagring i lang tid og lange perioder med eksponering for luft og lys.

Stabilisatorblandingen som anvendes ved fremgangsmåten ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse velges fortrinnsvis på en slik måte at den holder seg i flytende tilstand i det minste ved polymerpartiklenes temperatur når de kommer fra polymerisasjonsreaktorene (som vanligvis ikke er lavere enn 50-60°C og ikke høyere enn ca. 120°C), etter trinnene for polymerseparasjon og katalysatordeaktivering, slik at den derfor kan tilsettes på dette punkt for å påføre et homogent belegg på overflaten av selve partiklene.

Konsentrasjonen av hver komponent (A), (B), (C), (D) og (E) er angitt i forhold til vekten av de polymerpartikler som de er påført på.

Gitt de små mengder av stabilisatorer som er påført på polymerpartiklene i samsvar med fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse, er det mulig å bestemme de respektive andeler av komponenter i blandingen som skal mates inn i stabiliseringsutstyret (som skal beskrives senere) direkte på basis av de ovenfor nevnte konsentrasjoner, uten at det må gjøres korreksjoner som ville ta i betraktning vektøkningen av polymeren etter stabiliseringen.

Man kan derfor anvende blandinger som omfatter de enkelte komponenter i følgende mengdeforhold (vektdeler):

- fra 2 til 15 av (A);
- fra 2,5 til 20 av (B);

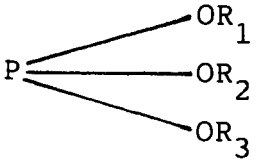
og eventuelt

- fra 5 til 50 av (C);
- fra 10 til 100 av (D);
- opp til 30 av (E).

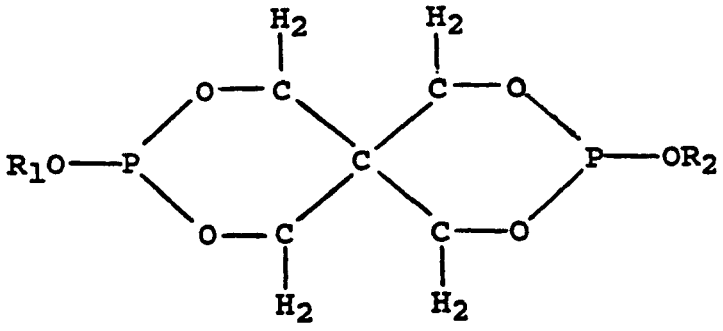
For å kompensere for eventuelt tap av stabilisatorer i systemet, blir det foretrukket å mate inn et overskudd av blanding, opp til ca. 10%, i forhold til den teoretiske mengde som er beregnet på basis av vekten av polymeren som skal stabiliseres.

Dersom man f.eks. ønsker å stabilisere 100 kg polymer ved påføring på partiklene av 0,05 vekt% av (A) og 0,1 vekt% av (B), vil det måtte mates inn 150 g av en flytende blanding som inneholder 5 vektdeler (A) og 10 vektdeler av (B) eventuelt ved å tilsette et lite overskudd av denne blanding for å kompensere for systemtap.

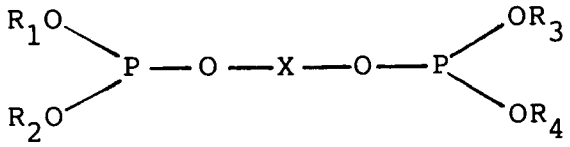
De organiske fosfitter som kan anvendes som stabilisatorer ifølge den foreliggende oppfinnelse, er de forbindelser som er flytende ved romtemperatur, eller som har et smeltepunkt under 100°C, omfattende fortrinnsvis de som har følgende generelle formler:

I 

hvor R_1, R_2 og R_3 er like eller forskjellige og er radikalene C_{1-18}-alkyl, C_{6-18}-aryl eller C_{7-18}-aralkyl;

II 

hvor R_1 og R_2 er de samme eller forskjellige og har den betydning som er gitt ovenfor;

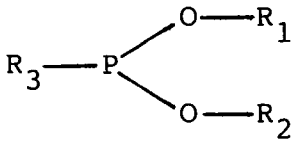
III 

hvor R_1, R_2, R_3 og R_4 er de samme eller forskjellige og har den samme betydning som R_1, R_2 og R_3 ovenfor, X er et toverdig C_{1-10}-alkyl-, C_{6-18}-aryl- eller C_{7-20}-aralkylradikal.

Spesielle eksempler på forbindelser som er flytende eller har et smeltepunkt under 100°C, omfattet av de generelle formler I, II og III, er:

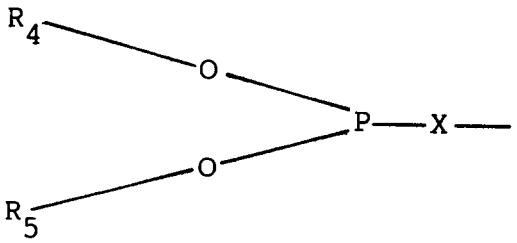
Distearylpentaerytrityldifosfitt, som selges av Borg-Warner Chemical under varemerket "Weston 618"; 4,4'-butyliden-bis-(3-metyl-6-tert-butylfenyl-di-tridecyl)-fosfitt, som selges av Adeka Argus Chemical under varemerket "P."; tris-(monononylfenyl)-fosfitt.

De organiske fosfonittene som er flytende ved romtemperatur eller som har et smeltepunkt under 100°C, omfatter fortrinnsvis de som har den følgende generelle formel:

IV 

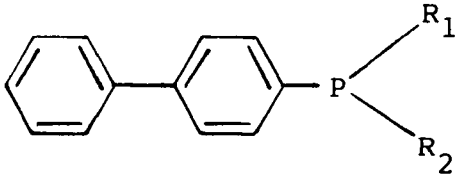
hvor R_1, R_2 og R_3 er like eller forskjellige og er radikalene C_{1-18}-alkyl, C_{6-18}-aryl eller C_{7-18}-aralkyl.

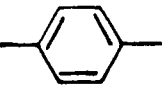
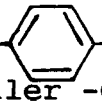
Alternativt, og dette er et ytterligere foretrukket tilfelle, kan R_3-radikalet være gruppen

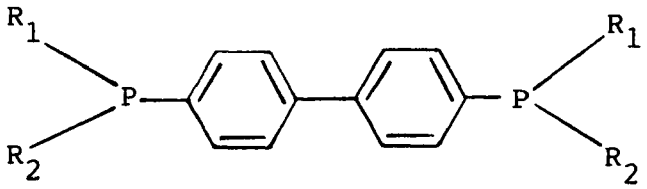
V 

hvor R_4 og R_5 er de samme eller forskjellige, og har den samme betydning som fremsatt ovenfor for R_1 og R_2, og X er det toverdige radikal C_{1-10}-alkyl, C_{6-18}-aryl eller C_{7-20}-aralkyl.

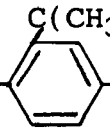
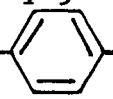
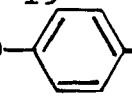
Spesielle eksempler på fosfonitter som er flytende ved romtemperatur eller som har et smeltepunkt under 100°C, og som innbefattes i de generelle formler IV og V, er forbindelser som har følgende formler:

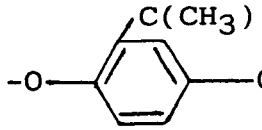
VI 

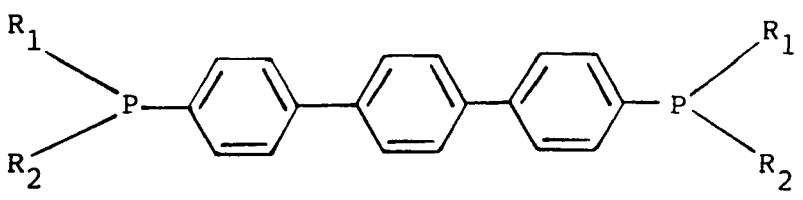
hvor R_1, R_2 begge er $-O-C_4H_9$-, $-O-C_8H_{17}$-(iso)- eller -radikaler, eller enten R_1- eller R_2-gruppen er et -O- -radikal, mens den andre er radikalet $-O-C_4H_9$ eller $-O-C_8H_{17}$-(iso);

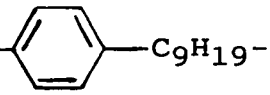
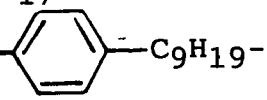
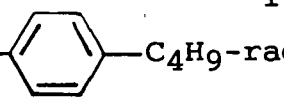
VII 

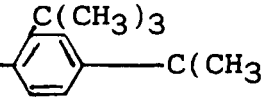
hvor R_1 og R_2 begge er

$-O-C_4H_9$, $-O-C_8H_{17}$-(iso), -O- -$C(CH_3)_3$ -O- -C_9H_{19}-radikaler eller R_1 er et -O- -C_9H_{19}-radikal og R_2 er et $-O-C_8H_{17}$-, $-O-C_8H_{17}$-(iso) eller $-O-C_4H_9$-radikal eller R_1 er et

-$C(CH_3)_3$-radikal og R_2 er et $-O-C_4H_9$-radikal;

VIII 

hvor R_1 og R_2 begge er $-O-C_8H_{17}-$ eller -radikaler eller R_1 er et -radikal og R_2 er et -radikal.

Mest foretrukket er forbindelsen med formelen VII, hvor R_1 og R_2 begge er -radikaler.

Nevnte forbindelse, hvis kjemiske navn er tetrakis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenylylendifosfonitt, er hovedkomponenten i en stabiliseringsblanding som selges av Sandoz under varemerket "Sandostab P-EPQ".

Som nevnt ovenfor omfatter stabiliseringsblandingene anvendt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse også én eller flere fenoliske antioksidanter, dvs. sterisk hindrede fenoler som har et smeltepunkt mellom 45° og 130°C.

Eksempler på foretrukne fenoliske antioksidanter er:

2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol som selges av Shell under varemerket "Ionol"; 2,2-bis-(4-(2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyhydrocinnamoyloksi))-etoksifenyl)-propan som selges av ICI under varemerket "Topanol 205"; octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat, som selges av Ciba-Geigy under varemerket "Irganox 1076"; pentaerytrityltetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propanoat, som selges av Ciba-Geigy under varemerket "Irganox 1010".

Eksempler på tioetere som kan anvendes som ytterligere komponent (C), er dilauryltiodipropanoat og distearyltiodipropanoat.

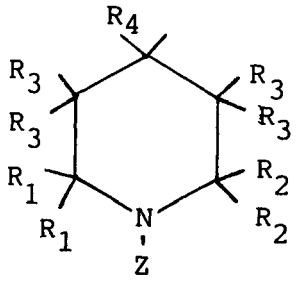
Eksempler på foretrukne organiske polysulfider er forbindelsene med følgende generelle formel:

IX $$R - S - S - R$$

hvor R-radikalene er de samme eller forskjellige, og er radikalene C_{1-20}-alkyl, C_{6-20}-aryl eller C_{7-20}-aralkyl.

Spesielt foretrukket er forbindelsen med formelen IX, hvor R er et $C_{18}H_{37}$-radikal, som selges av Hoechst under varemerket "Hostanox SE 10".

De HALS som kan anvendes som ytterligere komponenter (D) er forbindelser som er flytende ved romtemperatur eller har et smeltepunkt under 130°C, og omfatter i molekylet én eller flere substituerte piperidylgrupper med følgende generelle formel:

X 

hvor R_1-radikalene er de samme eller forskjellige og er C_1-C_4-alkylradikaler, tetrametylpiperidylradikaler eller alkylradikalene danner sammen med de piperidylkarbonatomer som de er bundet til, et C_5-C_9-cykloalkylradikal; R_2-radikalene er de samme eller forskjellige og er hydrogen eller C_1-C_{18}-alkylradikaler, C_7-C_{18}-aralkylradikaler eller alkylradikalene danner, sammen med de piperidylkarbonatomer som de er bundet til, et C_5-C_{10}-cykloalkylradikal; R_3-radikalene er de samme eller forskjellige og er hydrogen, eller C_1-C_8-alkylradikal eller et benzylradikal; Z er hydrogen eller et C_1-C_{18}-alkylradikaler; eller radikalet C_1-C_{12}-alkylen, C_3-C_{12}-alkenyl, C_3-C_5-alkynyl, C_7-C_{18}-aralkyl, C_2-C_4-acyl, C_2-C_{18}-alkanoyl, C_3-C_{18}-alkoksialkyl, C_3-C_{18}-alkenoyl, oksil, cyanometyl, xylilen, eller et radikal med en valens fra 1-4 og som inneholder fra 1-4 hydroksylgrupper og eventuelt en eter, ester eller N-, S- eller O-holdig heterocyklisk gruppe, hvori radikalet har valensene bundet til nitrogen i piperidylgruppene, eller et toverdig radikal som inneholder én eller flere estere eller amidgrupper, eller et

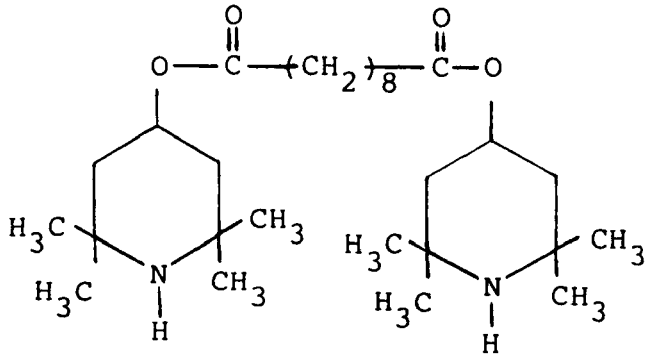
-radikal, hvor R_5 og R_6 er hydrokarbonradikaler.

Fortrinnsvis er Z et C_1-C_{12}-alkylradikal, eller radikalet C_3-C_8-alkenyl, C_7-C_{11}-aralkyl eller et toverdig radikal som inneholder én eller flere estergrupper, idet

nevnte toverdige radikal har valenser som er bundet til nitrogenet i piperidylgruppen.

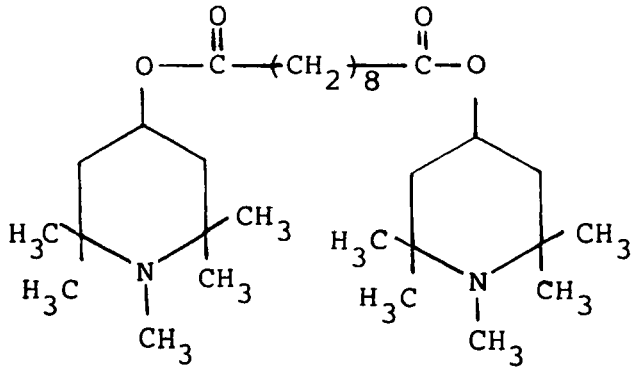
Eksempler på foretrukne HALS som er flytende eller har et smeltepunkt lavere enn 130°C, er de forbindelser som har følgende formler:

XI



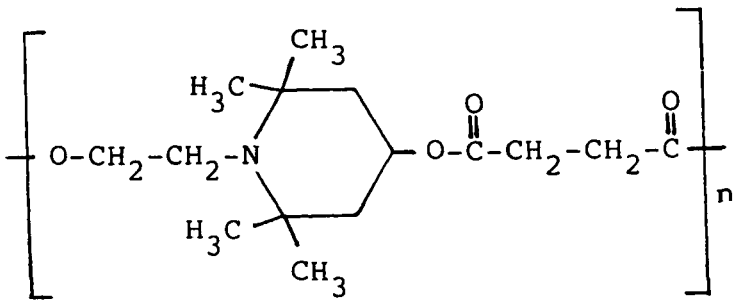
som selges av Ciba-Geigy under varemerket "Tinuvin 770"

XII



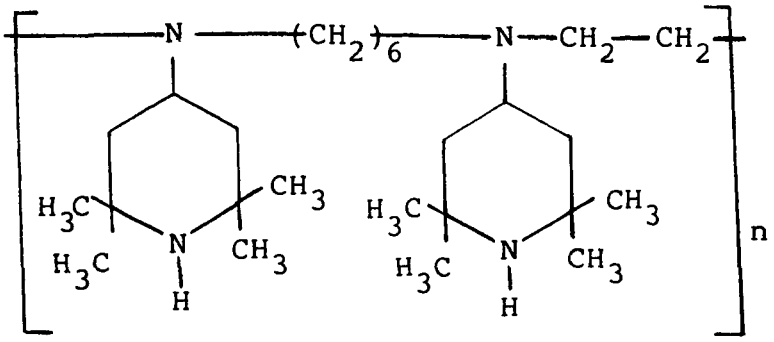
som selges av Ciba-Geigy under varemerket "Tinuvin 292"

XIII



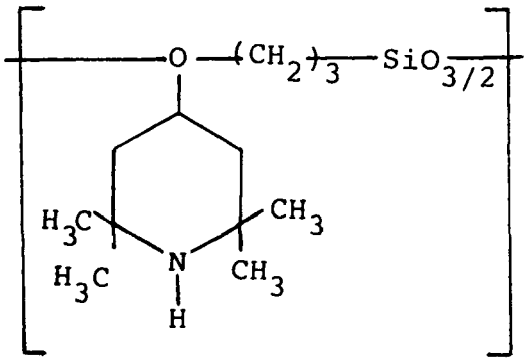
hvor n er fra 2 til 10. En forbindelse av denne type selges av Ciba-Geigy under varemerket "Tinuvin 622".

XIV



hvor n er fra 2 til 100. En forbindelse av denne type selges av Montedison under varemerket "Spinuvex A-36".

XV



hvor n er fra 2 til 100. En forbindelse av denne type selges av Enichem under varemerket "Uvasil 299".

Eksempler på foretrukne benzofenon- eller benzotriazolderivater er: 2-hydroksy-4-oktyloksibenzofenon som selges av Ciba-Geigy under varemerket "Chimassorb 81"; og 2-(2'-hydroksy-3-tert-butyl-5'-metylfenyl)-5-klorbenzotriazol, som selges av Ciba-Geigy under varemerket "Tinuvin 326".

Eksempler på fortynningsmidler (E) ved siden av de epoksiderte soyabønne- eller linfrøoljene, er de mikrokrystallinske paraffinvoksene som har et smeltepunkt fra 60°C til 90°C, og fortrinnsvis et penetrasjonspunkt mellom 20 og 90, mest foretrukket mellom 30 og 80, ved 25°C (5 sek/100 g, DIN 51579, ASTM D 1321). Produkter av denne type selges av Witco Chemical under varemerket "Multiwax".

Eksempler på silikonoljer og olefinoligomerer er "Baysilon M 100" silikonolje fra Bayer, "H-300" polybuten fra Amoco, "Napvis D 03", "D 07" og "D10" fra British Petroleum.

Blant de flytende blandinger som har de sammensetninger som er beskrevet ovenfor, foretrekkes spesielt de som omfatter:

A) tetrakis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonitt;

B) pentaerytrityl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propanoat) og eventuelt octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat,

og eventuelt

D) HALS med formelen XII;

E) ett eller flere av de fortynningsmidler som er beskrevet ovenfor, i de mengdeforhold som kreves ifølge den foreliggende oppfinnelse.

De ovenfor nevnte blandinger er flytende selv ved romtemperatur.

Som tidligere nevnt, blir de foreliggende flytende stabilisatorblandingene fortrinnsvis påført på overflaten av polymerpartiklene etterat de kommer fra polymerisasjonsreaktoren, etter fraskillingen av polymeren, og trinnene for deaktivering av katalysatoren og rensning.

Nevnte trinn innbefatter fjerning, f.eks. ved "flash-tørking" av det overskudd av flytende monomer eller løsningsmiddel som kan være tilstede i avtappingen fra polymeriseringsreaktoren (separasjon), og deaktiveringen (drepingen) av katalysatoren. Flyktige stoffer, såsom løsningsmidler, ureagert monomer og oligomer, om den er tilstede, kan fjernes under deaktiveringstrinnet.

Sistnevnte kan utføres ved å behandle polymerpartiklene med inert gass (f.eks. nitrogen) ved høye temperaturer (opp til et par grader under polymerens smeltepunkt), og/eller damp. Fortrinnsvis anvendes ren damp eller damp fortynnet med nitrogen.

Når det anvendes damp, kan det være et ytterligere tørketrinn, med nitrogen eller annen inert gass, f.eks. for å eliminere restfuktigheten fra polymerpartiklene.

Når de kommer ut av separasjons- og deaktiveringssystemene, har polymerpartiklene vanligvis en temperatur ikke lavere enn 50°C, mer typisk ikke lavere enn 60°C. Det foretrekkes å påføre den flytende stabilisatorblanding, som er

beskrevet tidligere, på nevnte partikler mens partiklene fremdeles er varme, ved anvendelse av kjente metoder for tilsetning av overflateadditiver, f.eks. ved anvendelse av kontinuerlige eller diskontinuerlige blandere (spesielt horisontale blandere) eventuelt utstyrt med en forstøvningsmekanisme.

Det er ønskelig at oppholdstiden for polymerpartiklene i blanderen er minst fem minutter for å oppnå en god fordeling av stabiliseringsblandingen på partikkeloverflatene.

Den smeltede eller flytende stabilisatorblanding kan fremstilles og oppbevares i en beholder utstyrt med varmekappe og mekanisk rører ved innføring av blandingskomponentene i økende smeltepunktrekkefølge.

Vanligvis foregår operasjonen i nitrogenatmosfære ved temperaturer mellom 90°C og 140°C, og den smeltede eller flytende blanding blir sendt til anlegget for tilsetning av additiver gjennom pumper og matere.

Nedstrøms fra stabiliseringen beskrevet ovenfor, eller innenfor den samme anleggsdel som anvendes for denne, før eller etter tilsetningen av den smeltede eller flytende stabilisatorblanding, kan anvendes andre stabilisatorer og tilsetninger, såsom HALS med smeltepunkt høyere enn 150°C, metallstearater (f.eks. Ca- og Na-stearater), syntetisk hydrotalkitt, glycerylmonostearat, slippmidler (såsom erucamid, oleamid), antiblokkingsmidler (som SiO_2 eller syntetiske zeolitter), kjernedannende midler, antistatiske midler, osv.

Dersom de ovenfor nevnte stabilisatorer og additiver tilsettes etter at den smeltede eller flytende blanding anvendt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse er blitt påført, er det ønskelig å velge sammensetningen av den flytende eller smeltede stabilisatorblanding og driftsbetingelsene på en slik måte at stabilisatorblandingen på partiklene blir holdt flytende i det minste under innføringen av de ytterligere additiver og faste stabilisatorer, slik at disse kan få feste seg til polymerpartiklene.

De polyolefiner som passende kan stabiliseres ved hjelp av fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse,

omfatter polymerer og kopolymerer, eller deres blandinger oppnådd ved sekvensiell polymerisering av olefiner med forelen $R\text{-}RC{=}CH_2$, hvor R er et hydrogenatom eller et alkyladikal med 1-6 karbonatomer eller et $C_{6\text{-}12}$-aryl.

Spesielt omfatter nevnte polyolefiner:

1) isotaktisk eller i alt vesentlig isotaktisk polypropylen,

2) HDPE (dvs. etylenkopolymerer med en tetthet vanligvis på 0,95 g/cm^3 eller høyere), LLDPE (dvs. etylenhomopolymerer med en tetthet vanligvis på 0,91 g/cm^3 eller høyere), LDPE (dvs. etylenhomopolymererer som vanligvis har en tetthet på 0,91 g/cm^3 eller høyere),

3) krystallinske kopolymerer av propylen med etylen og/eller andre $C_{3\text{-}8}$ rettkjedede eller forgrenede α-olefiner, såsom 1-buten, 1-hexen, 1-octen, 4-metyl-1-penten,

4) etylen/$C_{3\text{-}8}$-α-olefin elastomere kopolymerer og etylen/$C_{3\text{-}8}$ rettkjedede eller forgrenede α-olefin/-dien-terpolymerer som inneholder mindre mengder dien, hvor α-olefinet er rettkjedet eller forgrenet og fortrinnsvis valgt blant propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 3-metyl-1-buten og er tilstede i en mengde på 30 til 80 vekt%,

5) heterofasepolymerer fremstilt ved sekvensiell polymerisering, omfattende (A) en propylenhomopolymerfraksjon eller én av de kopolymerer som er nevnt under punkt (3) ovenfor og en kopolymerfraksjon (B) av en elastomer kopolymer nevnt under punkt (4) ovenfor (typisk er kopolymerfraksjonen (B) tilstede i en mengde av fra 10 til 60 vekt%).

Eksempler på diener som mest vanlig er tilstede i de ovenfor nevnte elastomere kopolymerer, er butadien, etylidennorbornen og 1-4-hexadien (typisk er dien tilstede i en mengde av fra 1 til 10 vekt%).

Olefinpolymerene kan syntetiseres med en hvilken som helst Ziegler-Natta-katalysator som kan frembringe polymerpartikler med en regulær, i alt vesentlig symmetrisk, vanligvis sfæroidal geometrisk form, slik at det kan garanteres god

risleevne. De foretrukne risleevne-verdier er på mellom 9 og 16 sekunder, målt ifølge ASTM norm 1895-69 metode A.

Det er også ønskelig at polymerpartiklene har en volumtetthet på mellom 0,3 og 0,6 g/cm^3, bestemt ifølge ASTM norm 1895-69 metode A.

Spesielle eksempler på katalysatorer som kan anvendes for fremstilling av polyolefiner i partikkelform med de ovennevnte karakteristikkene, er de ikke-bårede Ziegler-Natta-katalysatorene fremstilt av (A) en fast komponent bestående av partikler av $TiCl_3$ oppnådd ved reduksjon av $TiCl_4$ med organiske aluminiumforbindelser, med (B) en aluminiumalkylforbindelse, såsom dietylaluminiumklorid.

Andre eksempler er de bårede Zieger-Natta-katalysatorer som fremstilles ved omsetning av en fast komponent omfattende en Ti-forbindelse med i det minste en TiCl-binding og eventuelt en elektrondonorforbindelse båret på $MgCl_2$ i partikler av regulær, i alt vesentlig symmetrisk, vanligvis sfæroidal geometrisk form, med en organisk aluminiumforbindelse, spesielt en trialkylaluminiumforbindelse, eventuelt kombinert med en elektrondonorforbindelse.

Blant de bårede katalysatorene foretrekkes de som inneholder $MgCl_2$ i aktiv form, dvs. de som karakteriseres ved et røntgenstrålespektrum hvor den maksimale intensitetsrefleksjon som forekommer i spekteret for et normalt magnesiumklorid er erstattet med en halo med intensitetsmaksimum flyttet over i forhold til maksimum intensitetsrefleksjon, eller ved det faktum at nevnte refleksjon viser en forstørrelse.

Den katalysatorkomponent som er båret på $MgCl_2$ i form av partikler av den foran nevnte regulære geometriske form, kan fremstilles ved forskjellige metoder.

Det er f.eks. mulig å fremstille sfæriske partikler av $MgCl_2$-addukter med elektrondonorforbindelser som fortrinnsvis inneholder aktive hydrogenatomer, såsom H_2O, alkoholer eller fenoler, og behandle de nevnte sfæriske partikler med Ti-forbindelsen og eventuelt med en elektrondonorforbindelse. Før omsetningen med titanforbindelsen kan elektrondonorforbindelsen som er tilstede i adduktet med magnesiumkloridet i det minste delvis fjernes fra selve adduktet, f.eks. ved

termisk behandling eller ved omsetning med alkylaluminiumforbindelser.

Eksempler på fremstillingsmetoder for katalysatorkomponenter av denne type er beskrevet i US patentskrifter 3 953 414 og 4 399 054.

Et annet eksempel på fremstilling av katalysatorkomponenter som er båret på $MgCl_2$ i form av partikler av nevnte regulære geometriske form, omfatter omsetning av en Ti-forbindelse med sfæroidale partikler omfattende et alkoholat eller halogenalkoholat av magnesium eller blandinger av disse. Spesielle metoder for fremstilling av katalytiske komponenter av denne type, er beskrevet i US 4 220 554.

Eksempler på høyst aktive og stereospesifikke katalysatorer som kan fremstilles ved omsetning av de ovenfor nevnte katalysatorkomponenter med en aluminiumalkylforbindelse og en elektrondonorforbindelse valgt blant spesielle grupper av silaner, er beskrevet i europeisk patentskrift 45 977 og i de publiserte europeiske patentsøknader 45 976 og 45 975.

Alternativt kan katalysatorkomponenten som inneholder Ti-forbindelsen bli påført på en inert bærer av regulær form og organisk karakter (f.eks. styrenpolymerer) eller uorganisk karakter (f.eks. mikrosfæroidalt silisiumdioksid).

Eksempler på denne type av katalysatorer er vist i de publiserte europeiske patentsøknader 283 011 og 344 755.

Andre eksempler på bårede Ziegler-Natta-katalysatorer som er i stand til å frembringe polyolefinpartikler av nevnte regulære geometriske form, er beskrevet i de publiserte europeiske patentsøknader 250 230 og 216 402.

De katalysatorer som er beskrevet ovenfor er blant annet i stand til å frembringe polyolefinpartikler som har en kontrollert partikkelstørrelse (dvs. uten ekstremt fint pulver eller alt for store partikler) og de er derfor spesielt egnet for stabilisering med fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse.

Et foretrukket eksempel på partikler som er spesielt egnet for stabilisering med den foreliggende fremgangsmåte, er sfæriske eller sfæroidale partikler med en diameter på fra

0,5 til 4,5 mm og med en kontrollert partikkelstørrelsesfordeling, dvs. i det minste 90% av partiklene med en diameter på mellom 0,5 og 3,5 mm.

Polyolefinene i partikkelform som har nevnte regulære geometriske former, blir fremstilt ifølge kjente polymeriseringsfremgangsmåter med utførelse i flytende fase, f.eks. i nærvær eller fravær av et inert hydrokarbonløsningsmiddel, eller i gassfase, eller endog kombinert polymeriseringstrinn i flytende fase og gassfase.

Polymerisasjonstemperaturen er vanligvis mellom 40°C og 160°C, og fremgangsmåten blir utført ved atmosfæretrykk eller høyere.

Polymerene som er stabilisert med den foreliggende fremgangsmåte, dvs. i form av ikke-ekstruderte partikler som har nevnte regulære geometriske form, belagt eller impregnert i det minste på overflaten med stabilisatorene og de ytterligere komponenter som er beskrevet ovenfor, kan anvendes direkte for omdanning til ferdige produkter.

I det følgende er det gitt eksempler som er illustrerende for fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelse, de fremstilte produkter og deres fysiske egenskaper.

I de følgende eksempler ble anvendt to typer av sfæriske polymerer:

a) sfærisk polypropylenhomopolymer (MIL = 1,5) med følgende partikkelstørrelsesfordeling:

ø	>	3,5 mm =	1%	ø = diameter
2	< ø <	3,5 mm =	48%	
1	< ø <	2 mm =	49%	
0,5	< ø <	1 mm =	2%	

- fraksjon uløselig i kokende n-heptan = 97 vekt%
- volumtetthet = 0,49 kg/l
- flytbarhet = 13 sek.

b) propylen/ethylen heterofase sfærisk blanding inneholdende 14 vekt% ethylen, idet nevnte blanding er dannet av polypropylenhomopolymer og elastomer ethylen-propylen-copolymer, med følgende partikkelstørrelsesfordeling:

ø > 3,5 mm = 2%
2 < ø < 3,5 mm = 54%
1 < ø < 2 mm = 42%
0,5 < ø < 1 mm= 2%

- volumtetthet = 0,50 kg/l
- flytbarhet = 14 sek.

Eksempel 1

I en 1-liter rund glasskolbe ble det fylt:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Sandostab-P-EPQ" 50 g
- "ROL/OB 55-AT" paraffinolje (*) 100 g

(*) paraffinolje men en tetthet på 0,885 + 10% kg/l ved 15°C (ASTM D 1298) og flytepunkt (ASTM D 97) = ÷10 + 2°C.

Bestanddelene ble oppvarmet til 120°C under omrøring og i N_2-atmosfære, inntil det ble oppnådd en homogen væske.

I en 14-liters Henschel-blander ble det fylt 2 kg sfæriske partikler av polypropylen som ble oppvarmet til 65-70°C, sammen med 1 g glycerylmonostearat.

Til de varme polypropylenpartikler ble tilsatt 5 g av den flytende stabilisatorblandingen, og partiklene og væsken ble blandet ved 1500 opm i ca. fem minutter. 1 g kalsiumstearat ble deretter tilsatt til blanderen, og innholdet ble omrørt igjen i 1-2 minutter. Det stabiliserte sfæriske polypropylen ble deretter uttappet.

"Pepper-salt"-testen, utført i en ovn ved 150°C på det stabiliserte sfæriske polypropylen, viste de første oksiderte partikler (dvs. gulnende partikler) etter ca. 20 timer.

Den samme sfæriske polymer, uten noen stabiliseringsbehandling, ble fullstendig gul etter to timer når den ble underkastet den samme test.

Den termiske oksidasjonstest utført på 2 mm tykke sprøytestøpte plater fremstilt av den ovenfor nevnte stabiliserte polymer, viste en bestandighet på 30 døgn i en ovn ved 150°C. Testen ble betraktet som fullstendig når de første tegn på sprekking viste seg på prøven.

Eksempel 2

Ved anvendelse av den samme fremgangsmåte og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en stabiliseringsvæskeblanding som besto av:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Irganox 1076" 50 g
- "Sandostab-P-EPQ" 200 g
- "ROL/OB 55-AT" paraffinolje 100 g

4,5 g av dette ble matet inn på 2 kg av nevnte sfæriske polypropylen ved å følge den samme metode som i eksempel 1.

Etter tilsetningen og blandingen var fullstendig, ble det tilsatt 1 g Ca-stearat og blandet. Det stabiliserte sfæriske polypropylen ble deretter uttappet. Følgende testresultater ble oppnådd:

"pepper-salt" 150°C = 16 timer
termisk oksidasjon ved 150°C = 13 døgn.

Eksempel 3

Ved anvendelse av den samme fremgangsmåte og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Irganox 1076" 50 g
- "Sandostab-P-EPQ" 100 g

2,5 g av dette ble matet inn på 2 kg av nevnte sfæriske polypropylen på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Etter tilsetning av 1 g natriumstearat, ble det stabiliserte sfæriske polypropylen tappet ut. Følgende testresultater ble oppnådd:

"pepper-salt" 150°C = 14 timer
termisk oksidasjon ved 150°C = 12 døgn.

Eksempel 4

Ved anvendelse av den samme metode og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Sandostab-P-EPQ" 100 g
- epoksidert linfrøolje 100 g

3 g av dette ble matet inn på 2 kg av nevnte sfæriske polypropylen på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Det stabiliserte sfæriske polypropylen ble tappet ut, og følgende testresultater ble oppnådd:
"pepper-salt" 150°C = 12 timer
termisk oksidasjon ved 150°C = 14 døgn.

Eksempel 5

Ved anvendelse av den samme fremgangsmåte og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Sandostab-P-EPQ" 50 g
- DSTDP = distearyltiodipropionat 100 g

7 g av dette ble matet inn på 2 kg av nevnte sfæriske polypropylen på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Etter tilsetning av 1 g Ca-stearat, ble det stabiliserte sfæriske polypropylen uttappet, og følgende testresultater ble oppnådd:
"pepper-salt" 150°C = 8 timer
termisk oksidasjon ved 150°C = 50 døgn.

Eksempel 6

Ved anvendelse av den samme metode og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Irganox 1076" 50 g
- "Sandostab-P-EPQ" 100 g
- "Carlo Erba" paraffinvoks, smp. = 70°C 100 g
  (smp. = smeltepunkt)

7 g av dette ble matet inn på 2 kg av nevnte sfæriske polypropylen på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Etter tilsetning av 1 g syntetisk hydrotalkitt (SHT) ble det stabiliserte sfæriske polypropylen tappet ut, og

følgende testresultater ble oppnådd:
"pepper-salt" 150°C = 24 timer
termisk oksidasjon ved 150°C = 35 døgn.

Eksempel 4

Med den samme metode som beskrevet i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 100 g
- "Irganox 1076" 50 g
- "Sandostab-P-EPQ" 100 g
- Witco mikrokrystallinsk paraffinvoks smp. = 77°C ("Multiwax W-835") 100 g

3,5 g av dette ble matet inn på 2 kg sfærisk polypropylen på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

Etter tilsetning av 1 g Ca-stearat, ble det stabiliserte sfæriske polypropylen tappet ut, og følgende testresultater ble oppnådd:
"pepper-salt" 150°C = 18 timer
termisk oksidasjon ved 150°C = 12 døgn.

Eksempel 8

Ved anvendelse av den samme metode og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 50 g
- "Sandostab-P-EPQ" 50 g
- "Tinuvin 292" 450 g

11 g av dette ble matet inn på 2 kg sfærisk heterofase propylen-etylenblanding ifølge den samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1.

Deretter ble 10,3 g grått pigment (inneholdende TiO_2 og kjønrøk) og 1 g Ca-stearat tilsatt til blandingen, og blandet i ytterligere to minutter ved 1500 opm.

3 mm tykke plater av den stabiliserte heterofase sfæriske blanding ble fremstilt, ved sprøytestøping ved 230°C, og underkastet akselererte UV-bestandighetstester ved anvendelse av en "Xenotest 1200" under følgende betingelser:

- temperatur på svart panel 63°C
- relativ fuktighet 60%
- maskinromtemperatur ca. 43°C
- tørr/våt syklus 102/18 min.
- lys/lys syklus (kontinuerlig bestrålning)

Evalueringen av overflateforringelsen av prøven ble utført i form av fargevariasjon (bleking) ved å øke den kolorimetriske L-koordinat (korrekt lysstyrke) bestemt med et "Gardner Hunterlab" tristimulus kolorimeter modell 25-9.

Prøven stabilisert med den flytende blanding beskrevet ovenfor, hadde en L på to enheter etter eksponering i 1200 timer.

En prøve stabilisert med den samme blanding, men uten "Tinuvin 292", har en L på fem enheter etter bare 350 timer.

Eksempel 9

Ved anvendelse av den samme fremgangsmåte og bestanddelene som i eksempel 1, ble fremstilt en flytende stabiliseringsblanding sammensatt av:

- "Irganox 1010" 50 g
- "Irganox 1076" 25 g
- "Sandostab-P-EPQ" 50 g
- "Tinuvin 770" 450 g
- Witco mikrokrystallinsk paraffinvoks smp. = 77°C ("Multiwax W-835" 100 g

13,5 g av dette ble matet inn på 2 kg sfæriske heterofase propylen-etylenblanding på samme måte som i eksempel 1.

I blanderen ble deretter tilsatt 10,3 g grått pigment og 1 g Ca-stearat, som ble innblandet i ytterligere to minutter ved 1500 opm.

Av den stabiliserte sfæriske heterofaseblandingen ble fremstilt 3 mm tykke plater, med trykkinjeksjon ved 230°C, som ble underkastet akselerert UV-bestandighetstester på det samme apparat og de samme driftsbetingelser som beskrevet i eksempel 8.

Prøvene viste en økning i L-verdiene lik 1,8 enheter etter en eksponering på 1200 timer.

Eksempel 10

I en 8-liters rustfri stålautoklav utstyrt med mekanisk rører, varmekappe matet med damp ved 120°C og et inert gassteppe, innføres i rekkefølge og med mellomrom på ca. 15 minutter:

- "ROL OB/55-AT" paraffinolje 1 kg
- "Irganox 1076" 0,5 kg
- "Sandostab-P-EPQ" 2 kg
- "Irganox 1010" 1 kg

mens omrøringen blir fortsatt i minst én time etter innføringen av den siste komponent.

I en 130 liters diskontinuerlig horisontal Lodige-blander ble tilført 30 kg sfærisk polypropylen og 15 g glycerylmonostearat oppvarmet under omrøring til 70°C ved tilførsel av damp i varmekappen.

Under kontinuerlig omrøring ble tilsatt 67,5 g av den flytende stabiliseringsblanding tatt fra autoklaven, og omrøringen ble fortsatt i ca. fem minutter ved ca. 79 opm.

15 g Ca-stearat ble deretter tilsatt til blanderen, innholdet ble blandet i ytterligere 1-2 minutter og deretter avtappet.

Det stabiliserte produkt viste følgende testresultater:

- "pepper-salt" 150°C = 18 timer
- termisk oksidasjon 150°C = 14 døgn.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av ikke-ekstruderte, stabiliserte olefinpolymerpartikler, hvor fremgangsmåten omfatter å polymerisere en olefinmonomer eller olefinmonomerer i nærvær av en Ziegler-Natta-katalysator slik at det oppnås direkte olefinpolymerpartikler med sferoidal form, karakterisert ved at fremgangsmåten omfatter deretter å avsette en stabilisatorblanding på overflaten av polymerpartiklene, hvilken stabilisatorblanding er enten en smeltet blanding eller en blanding hvorav i det minste en bestanddel (A) er i flytende tilstand uten å inneholde noe løsningsmiddel, og omfattende følgende stabilisatorer i vektprosent av polymerpartiklene:

A) fra 0,02 til 0,15 vekt% av én eller flere organiske fosfitter eller fosfonitter, eller blandinger av disse, som er flytende ved romtemperatur eller har smeltepunkt under 100°C;

B) fra 0,025 til 0,2 vekt% av én eller flere fenoliske antioksidanter med smeltepunkt fra 45°C til 130°C;

og eventuelt én eller flere av følgende ytterligere komponenter:

C) fra 0,05 til 0,5% av én eller flere tioetere eller organiske polysulfider, eller blandinger av disse;

D) fra 0,1% til 1,0% av én eller flere lysstabilisatorer som er flytende ved romtemperatur eller har smeltepunkt under 150°C, valgt blant hindrede aminlysstabilitorer, benzofenon- og benzotriazolderivater;

E) ett eller flere fortynningsmidler valgt blant paraffiner og cykloparaffiner som er flytende ved romtemperatur eller har smeltepunkt under 110°C, epoksidert soyabønne- eller linfrøolje, silikonoljer, og olefinoligomerer i en mengde ikke over 0,3%.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at olefinpolymerene er valgt blant:

1) isotaktisk eller i alt vesentlig isotaktisk polypropylen;

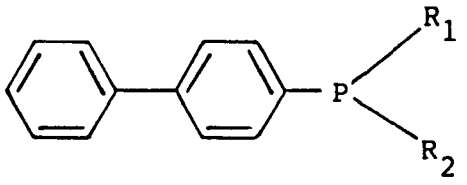
2) polyetylenene HDPE, LLDPE, LDPE;

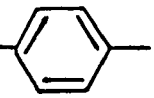
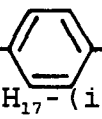
3) krystallinske kopolymerer av propylen med etylen og/eller andre C_{3-8} rettkjedede eller forgrenede α-olefiner;

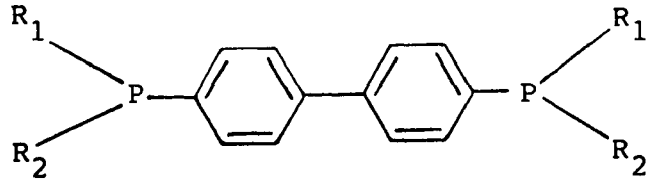
4) elastomere etylen/C_{3-8}-α-olefinkopolymerer og elastomere etylen/C_{3-8}-α-olefin/dien-terpolymerer som inneholder mindre andeler dien, hvor α-olefinet er valgt blant propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten og 3-metyl-1-buten;

5) heterofasepolymerer omfattende (A) en homopolymerfraksjon av propylen eller én av kopolymerene definert i avsnitt (3) og en kopolymerfraksjon (B) av den elastomere kopolymer definert i avsnitt (4).

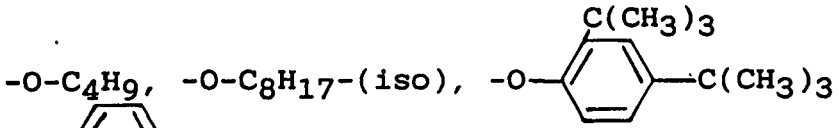
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at stabilisatorene (A) blir valgt blant distearylpentaerytrityldifosfitt; 4,4'-butyliden-bis-(3-metyl-6-tert-butylfenyl-di-tridecyl)-fosfitt; tri-(monononylfenyl)-fosfitt, og forbindelser med følgende formler:



hvor R_1, R_2 begge er -O-C_4H_9-, -O-C_8H_{17}-(iso)- eller -O--C_9H_{19}-radikaler, eller én av de to R_1- og R_2-gruppene er et -O--C_9H_{19}-radikal, mens den andre er et -O-C_4H_9- eller -O-C_8H_{17}-(iso)-radikal;

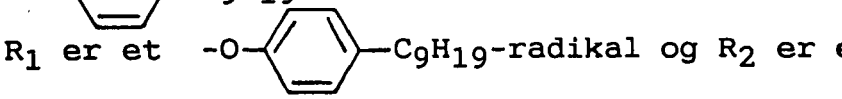


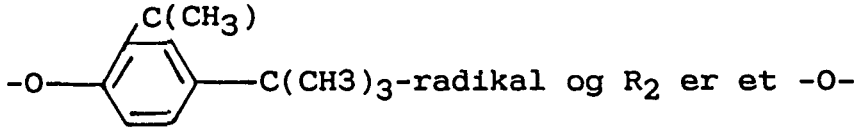
hvor R_1 og R_2 begge er



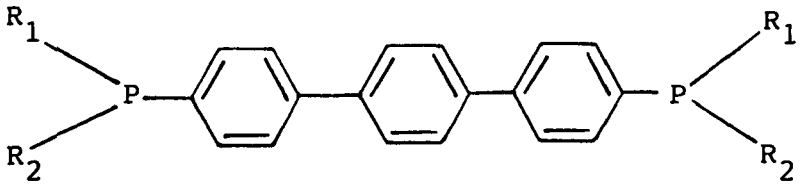
$-O-C_4H_9$, $-O-C_8H_{17}$-(iso), 

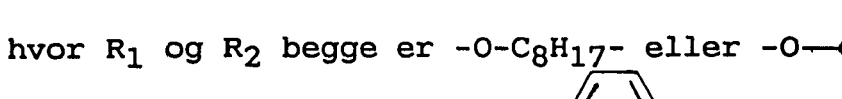
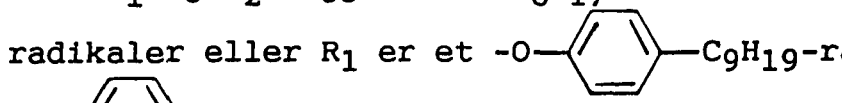
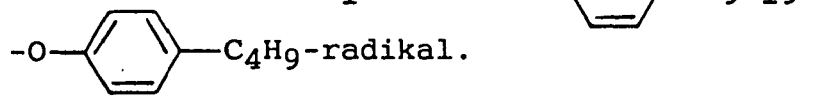
$-C_9H_{19}$-radikaler eller

R_1 er et  $-C_9H_{19}$-radikal og R_2 er et $-O-C_8H_{17}$-, $-O-C_8H_{17}$-(iso)- eller $-O-C_4H_9$-radikal eller R_1 er et



$-C(CH3)_3$-radikal og R_2 er et $-O-C_4H_9$-radikal;



hvor R_1 og R_2 begge er $-O-C_8H_{17}$- eller  $-C_9H_{19}$-radikaler eller R_1 er et  $-C_9H_{19}$-radikal og R_2 er et  $-C_4H_9$-radikal.

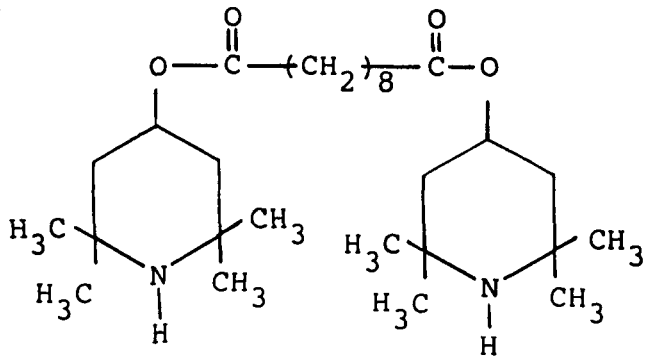
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at stabilisatorene (B) blir valgt blant 2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol, 2,2-bis-(4-(2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyhydrocinnamoyloksi))-etoksifenyl)-propan og octadecyl-1-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponentene (C) blir valgt blant dilauryltiodipropionat; distearyltiodipropionat

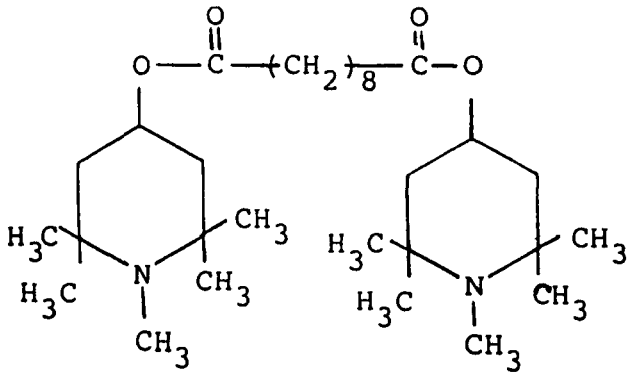
og forbindelser med den generelle formel (IX) R S S R, hvor R-radikalene, som er like eller forskjellige, er alkyl-, aryl- eller aralkyl-radikaler med 1-20 karbonatomer.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at lysstabilisatorene (D) blir valgt blant forbindelser med formlene:

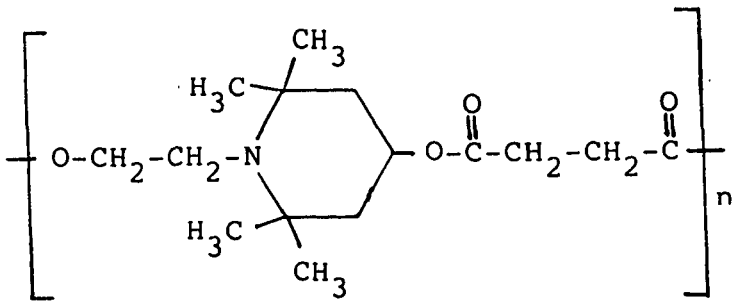
XI



XII

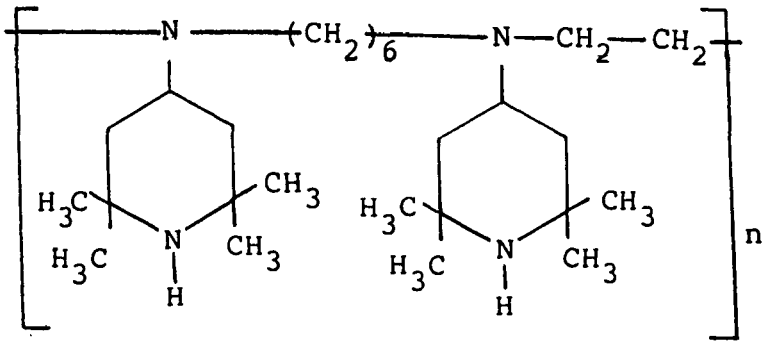


XIII

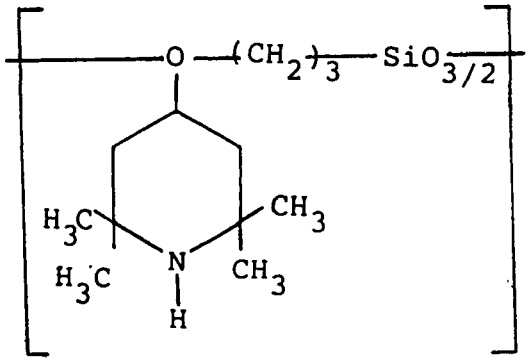


hvor n er fra 2 til 10,

XIV



XV



hvor n er fra 2 til 100, 2-hydroksy-4-n-oktyloksibenzofenon og 2-(2'-hydroksy-3'-tert-butyl-5'-metylfenyl)-5-klorbenzotriazol.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som fortynningsmiddel (E) blir anvendt mikrokrystallinske paraffinvokser med smeltepunkt fra 60°C til 90°C.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den flytende blanding omfatter følgende stabilisatorer:

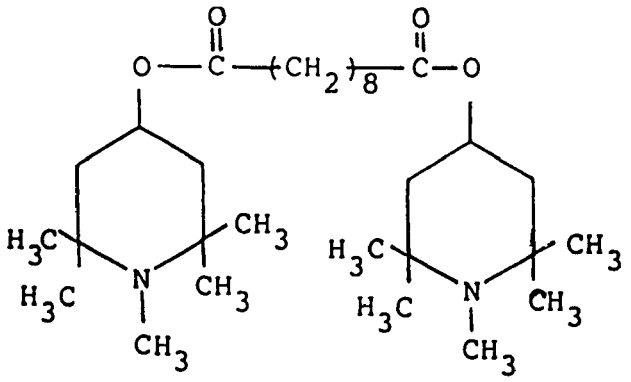
A) tetrakis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-difenylylendifosfonitt;

B) pentaerytrityl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propanoat) og eventuelt octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat,

og eventuelt

D) hindret aminlysstabilisatoren med formelen XII:

XII



og

E) ett eller flere fortynningsmidler.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den flytende blanding blir påført på polymerpartiklene som har en temperatur ikke lavere enn 50°C.