

MEMÓRIA DESCRITIVA
DA
PATENTE DE INVENÇÃO
Nº 94 887

NOME: HIMONT INCORPORATED

EPÍGRAFE: "Processo para a estabilização de poliolefinas"

INVENTORES: Giancarlo Caselli e Giuseppe Gorini

Reivindicação do direito de prioridade (ao abrigo do artigo
4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883):

PAIS: ITÁLIA
DATA: 2 de Agosto de 1989
Nº: 21423 A/89



"Processo para a estabilização de poliolefinas"

para que

HIMONT INCORPORATED, pretende obter
privilégio de invenção em Portugal

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo para a estabilização de polímeros de olefinas na forma de partículas polimerizadas não extrudidas, tendo uma forma geométrica regular, essencialmente simétrica, sendo as referidas partículas conformadas na referida forma regular directamente durante a reacção de polimerização, caracterizado por compreender a deposição sobre a superfície das referidas partículas de uma mistura fundida ou de uma mistura na qual, pelo menos, o estabilizador (A) está no estado líquido, compreendendo a referida mistura os seguintes estabilizadores (percentagem em peso relativamente ao polímero):

- A) de 0,02% a 0,15% de um ou mais fosfitos ou fosfonitos orgânicos ou suas misturas, que são líquidos à temperatura ambiente ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C;
- B) de 0,25% a 0,2% de um ou mais antioxidantes fenólicos com um ponto de fusão entre 45°C e 130°C;
e, opcionalmente, um ou mais dos seguintes componentes adicionais:
- C) de 0,05% a 0,5% de um ou mais tioéteres ou polissulfetos orgânicos ou suas misturas;
- D) de 0,1% a 1,0% de um ou mais estabilizadores à luz que são líquidos à temperatura ambiente ou que têm um ponto de fusão inferior a 150°C, seleccionados de entre o grupo consistindo de estabilizadores à luz de amina impedida, derivados de benzofe-



nona e benzotriazolo;

- E) um ou mais diluentes seleccionados do grupo consistindo em parafinas e cicloparafinas, que são líquidas à temperatura ambiente ou que têm um ponto de fusão inferior a 110°C, óleo de linhaça ou óleo de soja epoxidado, óleos de silicone e oligómeros de olefinas, numa quantidade não superior a 0,3%.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo para estabilização de polímeros de olefinas na forma de partículas não extrudidas, tendo uma forma geométrica regular, essencialmente simétrica, usualmente esferoidal, compreendendo a deposição, sobre a superfície das referidas partículas, de uma mistura compreendendo um ou mais fosfitos e/ou fosfonitos orgânicos e um ou mais antioxidantes fenólicos. A referida mistura pode, também incluir componentes adicionais, particularmente estabilizadores à luz, tioéteres, polisulfetos orgânicos e diluentes. Este invento refere-se também a produtos produzidos por este processo.

Um método bastante conhecido no campo da estabilização de polímeros de olefinas consiste em misturar os polímeros com os estabilizadores num misturador apropriado, que inclui uma extrusora, e extrusar a mistura assim obtida. Deste modo obtêm-se pelotas nas quais os estabilizadores estão distribuídos de um modo relativamente homogêneo, dando boa estabilização às próprias pelotas que podem, assim, ser transformadas em produtos acabados.

As técnicas de pelotização por extrusão, anteriormente mencionadas, são muito apropriadas para polímeros obtidos na forma de partículas irregulares e com capacidade de escoamento muito baixa, os quais, assim, requerem a pelotização de modo a serem transformados num produto comercial. Contudo, presentemente, no campo da polimerização de olefinas estão a tornar-se importantes alguns catalisadores e processos, os quais podem produzir partículas de polímero de forma regular, em particular de forma esferoidal, e que têm uma distribuição de tamanho de partícula controlada.

As referidas partículas de polímero, devido à sua elevada capacidade de escoamento, elevados valores de densidade aparente e ausência de poeiras finas, podem ser comercializadas, tal como produzidas, sem a necessidade de transformação em pelotas extrudidas. Há, assim, uma necessidade clara de um processo que permita a estabilização das partículas anteriormente mencionadas, tal como produzidas, sem ter que se recorrer a outra extrusão e a etapas de pro-



cessamento.

São empregues, para este fim, alguns processos nos quais as partículas de polímero são tratadas com soluções ou suspensões de estabilizadores.

Contudo, estes processos, requerem passos adicionais para a remoção do solvente ou do meio de suspensão, e têm uma flexibilidade muito pequena, uma vez que requerem uma selecção de solventes e/ou de condições de tratamento que variam com os estabilizadores usados. Além disso, frequentemente, não proporcionam, um revestimento ou tratamento de superfície que sobreviva, intacto, à armazenagem e que seja eficaz após longos períodos de exposição ao ar, à luz e a outros elementos.

Este invento proporciona um processo para a estabilização de polímeros de olefinas em partículas tal como polimerizadas, não extrudidas, tendo uma forma geométrica regular, essencialmente simétrica, usualmente esferoidal, sendo as referidas partículas conformadas na referida forma regular durante a reacção de polimerização, compreendendo a deposição sobre a superfície das referidas partículas de uma mistura fundida, ou de uma mistura em que, pelo menos, o estabilizador (A) está no estado líquido, compreendendo a referida mistura os seguintes estabilizadores (percentagem em peso em relação ao polímero).

- A) de 0,02% a 0,15%, preferivelmente, de 0,03% a 0,01%, de um ou mais fosfitos ou fosfonitos orgânicos ou suas misturas, que são líquidos à temperatura ambiente ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C;
- B) de 0,025% a 0,2%, preferivelmente, de 0,03% a 0,2%, mais preferivelmente, de 0,04% a 0,1% de um ou mais antioxidantes fenólicos com ponto de fusão de 45°C a 130°C; e, opcionalmente, um ou mais dos seguintes componentes adicionais:
- C) de 0,05% a 0,5%, preferivelmente, de 0,1% a 0,4% de um ou mais tioéteres ou polissulfetos orgânicos ou suas misturas;
- D) de 0,1% a 1,0%, preferivelmente, de 0,15% a 0,8% de um ou mais estabilizadores à luz que são líquidos à temperatura ambiente



- ou que têm um ponto de fusão inferior a 150°C, seleccionados de entre o grupo consistindo de estabilizadores à luz, de amina impedida (HALS), derivados de benzofenona e de benzotriazolo;
- E) um ou mais diluentes seleccionados de entre o grupo consistindo de parafinas e cicloparafinas que são líquidas à temperatura ambiente ou que têm um ponto de fusão inferior a 110°C, óleo de linhaça ou óleo de soja epoxidado, óleos de silicone e oligómeros de olefinas, numa quantidade não superior a 0,3%, preferivelmente, de 0,05% a 0,15%.

Este processo proporciona partículas de poliolefina que estão estabilizadas contra a alteração da cor e, em geral, contra fenómenos de oxidação e degradação causados pela exposição ao calor e à luz, especialmente em presença de oxigénio.

Além disso, com o presente processo, os estabilizadores podem ser depositados sobre as partículas de polímero como um revestimento quase contínuo ou, pelo menos, como uma impregnação da superfície (dependendo da composição da mistura líquida e da porosidade das partículas de polímero a serem tratadas).

As partículas de polímero, assim tratadas, têm uma boa resistência à armazenagem por extensos períodos de tempo e a longos períodos de exposição ao ar e luz.

A mistura estabilizadora que é utilizada, de acordo com o presente invento, é, preferivelmente, seleccionada de tal modo que permaneça no estado líquido, pelo menos, à temperatura a que as partículas de polímero saem do reactor de polimerização (a qual, usualmente, não é inferior a 50-60°C e não é superior a cerca de 120°C), após as fases de separação do polímero e desactivação do catalisador, de modo que a mistura pode, assim, ser adicionada neste ponto por forma a depositar-se um revestimento homogêneo na superfície das próprias partículas.

A percentagem em peso relativamente ao polímero exprime a concentração de cada componente (A), (B), (C), (D) e (E) em relação ao peso das partículas de polímero sobre as quais são depositados.



Dadas as pequenas quantidades de estabilizadores que são depositadas sobre as partículas de polímero, de acordo com o processo do presente invento, é possível determinar as proporções respectivas dos componentes na mistura a ser alimentada ao equipamento de estabilização (que será descrito depois) directamente com base nas concentrações mencionadas anteriormente, sem haver necessidade de fazer correcções que tomem em consideração o aumento de peso do polímero depois da estabilização.

Assim, podem-se usar misturas que incluem cada um dos componentes das proporções seguintes (partes em peso):

- de 2 a 15 de (A);
- de 2,5 a 20 de (B);

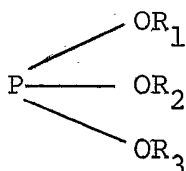
e, opcionalmente,

- de 5 a 50 de (C);
- de 10 a 100 de (D);
- até 30 de (E).

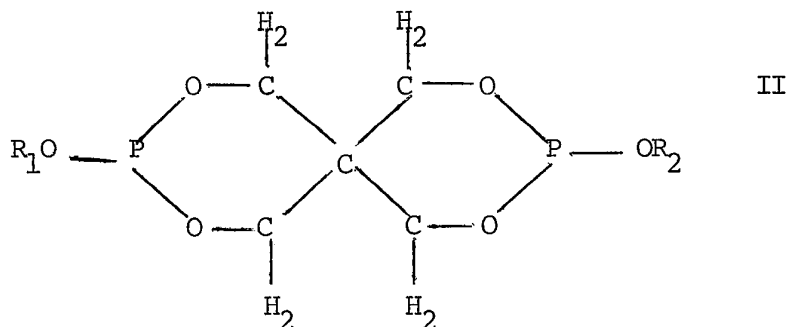
De modo a compensar qualquer perda de estabilizadores no sistema, é preferível alimentar um excesso de mistura, até cerca de 10%, em relação à quantidade teórica, a qual é calculada com base no peso do polímero a ser estabilizado.

Por exemplo, se se quiser estabilizar 100 Kg de polímero depositando sobre as partículas 0,05% de (A) e 0,1% de (B), em peso, então terão que ser alimentados 150 g de uma mistura líquida contendo 5 partes em peso de (A) e 10 partes de (B) adicionando, opcionalmente, um pequeno excesso desta mistura para compensar as perdas no sistema.

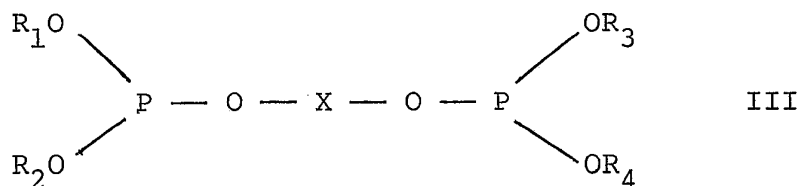
Os fosfitos orgânicos que podem ser utilizados como estabilizadores, de acordo com o presente invento, são aqueles compostos que são líquidos à temperatura ambiente, ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C, incluindo, preferivelmente, aqueles que têm as seguintes fórmulas gerais:



na qual R_1 , R_2 e R_3 , são iguais ou diferentes e são radicais alquilo C_{1-18} , arilo C_{6-18} ou aralquilo C_{7-18} ;



na qual R_1 e R_2 são iguais ou diferentes e têm o significado indicado anteriormente;

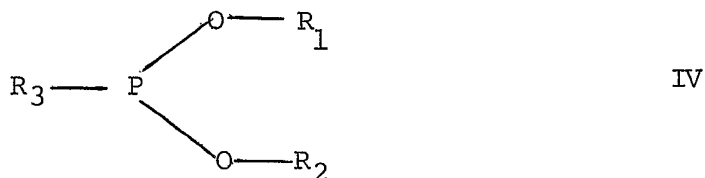


na qual R_1 , R_2 , R_3 e R_4 são iguais ou diferentes e têm o mesmo significado que tinham anteriormente R_1 , R_2 e R_3 , X é um radical arilo C_{6-18} , aralquilo C_{7-20} ou alquilo C_{1-10} bivalente.

Exemplos específicos de compostos, que são líquidos ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C , incluídos nas fórmulas gerais I, II, III são:

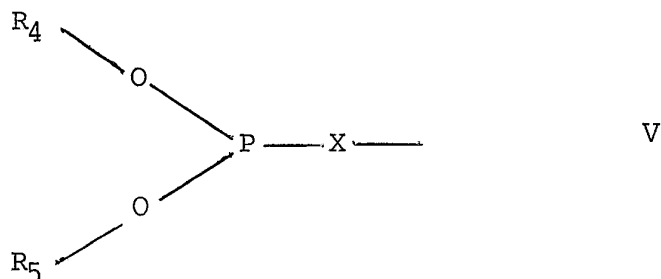
difosfito de distearilpentaeritritilo, vendido por BORG-WARNER CHEMICAL sob a marca registrada Weston 618; 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenil-di-tridecil)fosfito, vendido por ADEKA ARGUS CHEMICAL sob a marca registrada P; tris(monononilfenil)fosfito.

Os fosfonitos orgânicos que são líquidos à temperatura ambiente ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C incluem, preferivelmente, aqueles que têm a seguinte fórmula geral:



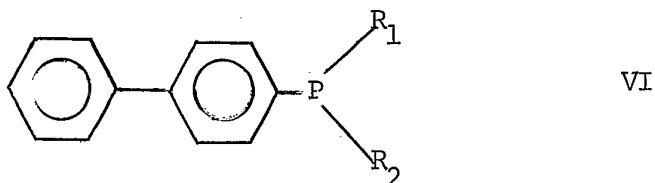
na qual R_1 , R_2 e R_3 são iguais ou diferentes e são radicais alquilo C_{1-18} , arilo C_{6-18} ou aralquilo C_{7-18} .

Alternativamente, e este é um outro caso preferido, o radical R_3 pode ser o grupo

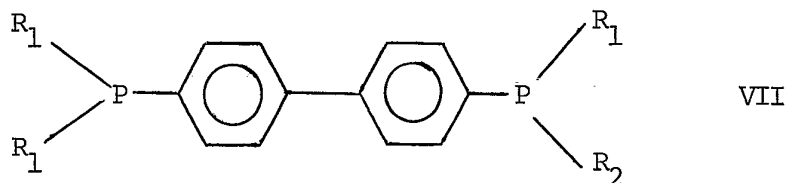


no qual R_4 e R_5 são iguais ou diferentes e têm o mesmo significado exposto, anteriormente para R_1 e R_2 e X é um radical arilo C_{6-18} , aralquilo C_{7-20} ou alquilo C_{1-10} bivalente.

Exemplos específicos de fosfonitos que são líquidos à temperatura ambiente ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C , incluídos nas fórmulas gerais IV e V, são os compostos que têm as seguintes fórmulas:

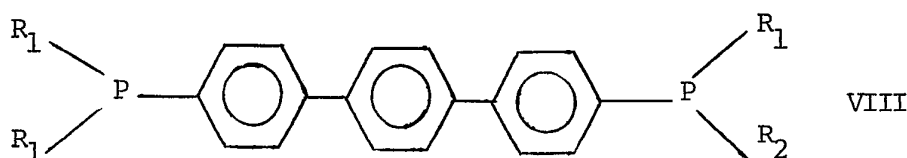


na qual R_1 e R_2 são ambos radicais $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{iso})$ ou $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$, ou o grupo R_1 ou o grupo R_2 é um radical $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$, enquanto o outro é um radical $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ ou $-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{iso})$;



na qual R_1 e R_2 são ambos radicais $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{iso})$,

$\text{C(CH}_3)_3$
 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(CH}_3)_3$, $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ou R_1 é um radical $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$ e
 R_2 é um radical $-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{iso})$, ou $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$, ou R_1 é um
 $\text{C(CH}_3)_3$
 radical $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(CH}_3)_3$ e R_2 é um radical $-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$;



na qual R_1 e R_2 são ambos radicais $-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ou $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$, ou
 R_1 é um radical $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$ e R_2 é um radical $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$.

Mais preferido é o composto de fórmula VII na qual R_1 e

R_2 são ambos radicais $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(CH}_3)_3$.

O referido composto, cujo nome químico é tetraquis(2,4-di-
 -terc-butilfenil)4,4'-bifenililenodifosfonito, é o principal compo-
 nente de uma composição de estabilização vendida pela Sandoz sob
 a marca registada Sandostab P-EPQ.

Como se disse anteriormente, as misturas de estabilização
 do presente invento também compreendem um ou mais antioxidantes fe-
 nólicos, i.e. fenóis impedidos estereoquimicamente, tendo um ponto
 de fusão entre 45°C a 130°C.

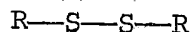
Exemplos de antioxidantes fenólicos preferidos são:

2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, vendida pela Shell sob a marca re-
 gistada Ionol; 2,2-bis(4-(2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocina-
 moiloxi)etoxi-fenil)propano, vendida pela ICI sob a marca registada
 Topanol 205; 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de oc-
 tadecilo vendido pela Ciba Geigy sob a marca registada Irganox 1076,
 e tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoato) de penta-
 eritritilo, vendido pela Ciba Geigy sob a marca registada Irganox
 1010.

Exemplos de tioéteres que podem ser usados como componen-
 tes adicionais (C) são o tiodipropionato de dilaurilo e o tiodipro-

panoato de distearilo.

Exemplos preferidos de polissulfetos orgânicos são os compostos com a seguinte fórmula geral:

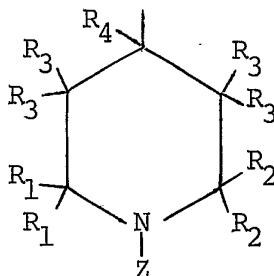


IX

na qual os radicais R são iguais ou diferentes e são radicais alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-20} ou aralquilo C_{7-20} .

Particularmente preferido é o composto de fórmula IX na qual R é um radical $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ vendido pela Hoechst sob a marca registrada HOSTANOX SE 10.

Os HALS que podem ser utilizados como componentes adicionais (D) são compostos que são líquidos à temperatura ambiente ou têm um ponto de fusão inferior a 130°C , e incluem, na molécula, um ou mais grupos piperidilo substituídos, com a seguinte fórmula geral:



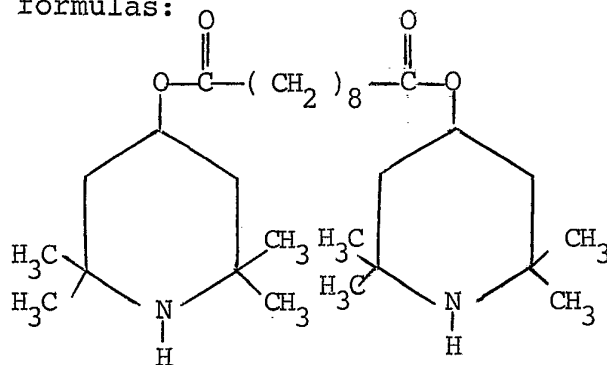
X

na qual os radicais R_1 são iguais ou diferentes e são radicais alquilo C_1-C_4 , radicais tetrametilpiperidilo, ou os radicais alquilo formam, juntamente com os átomos de carbono do piperidilo a que estão ligados, um radical cicloalquilo C_5-C_9 ; os radicais R_2 são iguais ou diferentes e são hidrogênio ou radicais alquilo C_1-C_{18} , radicais aralquilo C_7-C_{18} ou os radicais alquilo formam, juntamente com os átomos de carbono do piperidilo a que estão ligados, um radical cicloalquilo C_5-C_{10} ; os radicais R_3 são iguais ou diferentes e são hidrogênio, ou radicais alquilo C_1-C_{18} ou radicais aralquilo C_7-C_{18} ; o radical R_4 é hidrogênio, um radical alquilo C_1-C_8 ou um radical

benzilo; Z é hidrogênio, ou um radical alquilo C_1-C_{18} , ou um radical alquilenilo C_1-C_{12} , alcenilo C_3-C_{12} , alcinilo C_3-C_5 , aralquilo C_7-C_{18} , acilo C_2-C_4 , alcanóilo C_2-C_{18} , alcoxialquilo C_3-C_{18} , alcanóilo C_3-C_{18} , oxilo, cianometilo, xilileno, ou um radical com uma valência de 1 a 4 e contendo de 1 a 4 grupos hidroxilo e, opcionalmente, éter, éster ou um grupo heterocíclico contendo N, S ou O onde o radical tem as valências ligadas ao azoto dos grupos piperidilo, ou a um radical bivalente contendo um ou mais grupos éster ou amida, ou um radical $-C-N(R_5)(R_6)$ onde R_5 e R_6 são radicais hidrocarbonetos.

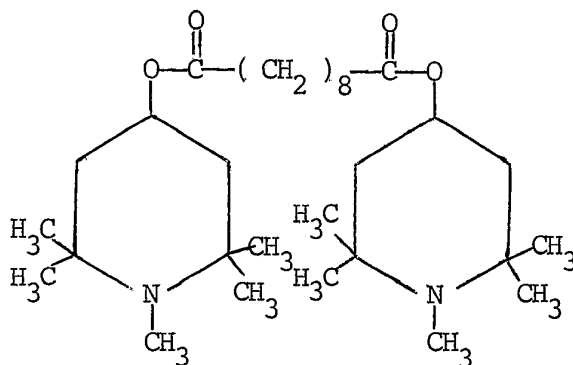
Preferivelmente Z é um radical alquilo C_1-C_{12} , ou um radical alcenilo C_3-C_8 , radical aralquilo C_7-C_{11} , ou um radical bivalente contendo um ou mais grupos éster, tendo o referido radical bivalente, valências ligadas ao azoto dos grupos piperidilo.

Exemplos preferidos de HALS que são líquidos ou que têm um ponto de fusão inferior a 130°C são os compostos que têm as seguintes fórmulas:



XI

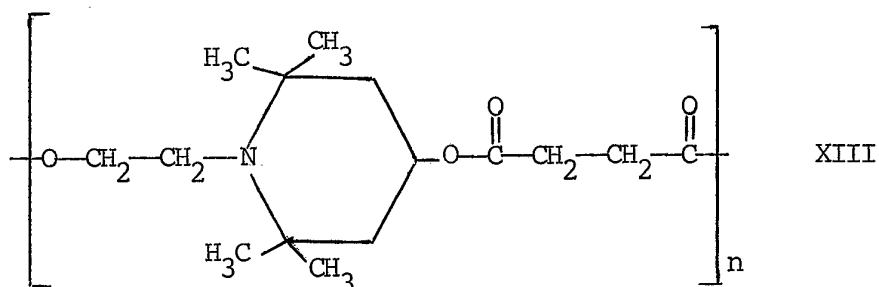
vendido pela Ciba Geigy sob a marca registrada Tinuvin 770.



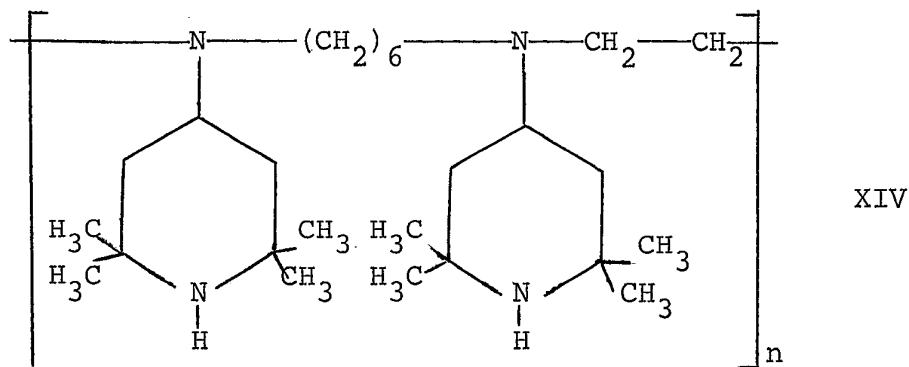
XII



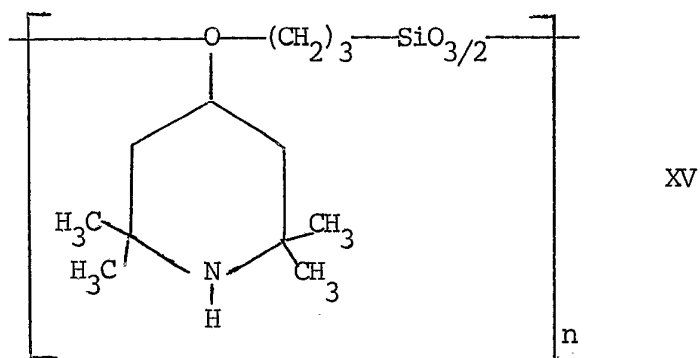
vendido pela Ciba Geigy sob a marca registrada Tinuvin 292.



na qual n é de 2 a 10. Um composto deste tipo é vendido pela Ciba Geigy sob a marca registrada Tinuvin 622.



na qual n é de 2 a 100. Um composto deste tipo é vendido pela Montedison sob a marca registrada SPINUVEX A-36.



na qual n é de 2 a 100. Um composto deste tipo é vendido pela Eni-chem sob a marca registrada UVASIL 299.

Exemplos preferidos de derivados de benzofenona ou de benzotriazolo são:

2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, vendida pela Ciba-Geigy sob a mar-

ca registrada Chimassorb 81; e 2-(2'-hidroxi-3-terc-butil-5'-metil-fenil)-5-clorobenzotriazolo, vendido pela Ciba-Geigy sob a marca registrada Tinuvin 326.

Exemplos de diluentes (E), além dos óleos epoxidados de soja ou de linhaça, são as ceras parafínicas microcristalinas tendo um ponto de fusão de 60°C a 90°C e, preferivelmente um ponto de penetração entre 20 a 90, mais preferivelmente entre 30 e 80, a 25°C (5 segundos/100 g, DIN 51579, ASTM D 1321). Produtos deste tipo são vendidos pela WITCO CHEMICAL sob marca registrada MULTIWAX.

Exemplos de óleos de silicone e oligômeros de olefinas são o óleo silicone BAYSILONE M 100 da BAYER, polibuteno H-300 da AMOCO, NAPVIS D 03, D 07 e D 10 da BRITISH PETROLEUM.

De entre as misturas líquidas que têm as composições descritas anteriormente, são particularmente preferidas aquelas que compreendem:

- A) tetraquis(2,4-di,terc-butilfenil)4,4'-bifenililenodifosfonito;
- B) tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoato) de pentaeritritilo e, opcionalmente, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo e, opcionalmente,
- D) o HALS de fórmula XII;
- E) um ou mais dos diluentes descritos anteriormente, nas proporções requeridas pelo presente invento.

As misturas, anteriormente mencionadas, são líquidas mesmo à temperatura ambiente.

Como se mencionou anteriormente, as presentes misturas estabilizadoras, líquidas, são, preferivelmente, depositadas sobre a superfície das partículas do polímero depois das fases de descarga do reactor de polimerização, separação do polímero, desactivação do catalisador e purificação.

As referidas fases incluem a remoção, e.g. através de "se-cagem-flash", do monómero líquido ou do solvente em excesso que podem estar presentes na descarga do reactor de polimerização (sepa-



- 14 -

ração), e a desactivação (morte) do catalisador. Substâncias voláteis, tal como solventes, monômeros que não reagiram e oligômeros, se existirem, podem ser removidos durante a fase de desactivação.

Esta última pode ser feita pelo tratamento das partículas de polímero com gases inertes, (azoto, por exemplo) a altas temperaturas (até alguns graus abaixo do ponto de fusão do polímero) e/ou com vapor. É usado preferivelmente vapor puro ou vapor diluído com azoto.

Sempre que é usado vapor pode haver um passo de secagem adicional com azoto ou com outros gases inertes, por exemplo, de modo a eliminar-se a humidade residual das partículas do polímero.

À saída dos sistemas de separação e de desactivação, as partículas do polímero têm, usualmente, uma temperatura não inferior a 50°C, mais tipicamente, não inferior a 60°C. É preferido depositar a mistura estabilizadora, líquida, previamente descrita, sobre as referidas partículas enquanto as partículas estão ainda quentes, usando métodos conhecidos de aditivação de superfície, por exemplo usando misturadores contínuos ou descontínuos (particularmente misturadores horizontais) opcionalmente equipados com um mecanismo de pulverização.

É desejável que o tempo de residência das partículas de polímero no misturador seja, pelo menos de 5 minutos, de modo a se obter uma boa distribuição da mistura estabilizadora sobre a superfície das partículas.

A mistura estabilizadora, líquida ou fundida, pode ser preparada e conservada num vaso munido de uma camisa de aquecimento e de um agitador mecânico, introduzindo os componentes da mistura por ordem crescente de ponto de fusão.

Usualmente, a operação ocorre numa atmosfera de azoto, a temperaturas entre 90°C e 140°C, e a mistura fundida ou líquida é enviada para a unidade de aditivação através de bombas e alimentadores.

A jusante da estabilização descrita anteriormente, ou no

interior da mesma unidade usada para estabilização antes ou depois da adição da mistura estabilizadora, líquida ou fundida, podem ser usados outros estabilizadores e aditivos, tal como o HALS com um ponto de fusão superior a 150°C, estearatos de metal (estearatos de Ca e Na, por exemplo), hidrotalcite sintética, monoestearato de glicerilo, agentes de deslizamento (tal como o erucamida, oleamida) agentes antibloqueantes (como SiO₂ ou zeólitos sintéticos) agentes de nucleação, agentes antiestáticos, etc.

Se a adição dos estabilizadores e aditivos anteriormente mencionados é feita depois da mistura líquida ou fundida ter sido depositada de acordo com o presente invento, é desejável seleccionar a composição da mistura estabilizadora, líquida ou fundida, e as condições de operação, de tal modo que a mistura dos estabilizadores sobre as partículas seja mantida fluída, pelo menos, durante a introdução dos aditivos e estabilizadores sólidos adicionais, permitindo-lhes, assim, aderir às partículas de polímero.

As poliolefinas que podem ser convenientemente estabilizadas através do processo do presente invento incluem polímeros e copolímeros, ou suas misturas obtidas através da polimerização sequencial, de olefinas de fórmula $R-RC=CH_2$, na qual R é um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo com 1-6 átomos de carbono ou um ariolo C₆-C₁₂.

Em particular, as referidas poliolefinas compreendem:

- 1) polipropileno isotáctico ou principalmente isotáctico;
- 2) HPPE (i.e. copolímeros de etileno tendo, usualmente, uma densidade de 0,95 g/cm³ ou superior), LLDPE (i.e. homopolímeros de etileno tendo, usualmente, uma densidade de 0,91 g/cm³ ou superior), LDPE (i.e. homopolímeros de etileno tendo, usualmente, uma densidade de 0,91 g/cm³ ou superior);
- 3) copolímeros cristalinos de propileno com etileno e/ou outras alfa-olefinas C₃₋₈ lineares ou ramificadas, tal como o 1-buteneno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno;
- 4) copolímeros elastoméricos de etileno/alfa-olefinas C₃₋₈ e terpolímeros de etileno/alfa-olefinas C₃₋₈ lineares ou ramifica-

das/dieno, contendo porções menores de dieno, sendo a alfa-olefina linear ou ramificada e, preferivelmente, seleccionada de entre propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-butenos e está presente numa quantidade de 30 a 80%, em peso.

5) polímeros heterofásicos obtidos através de polimerização sequencial, compreendendo (A) uma fracção de homopolímero de propileno ou um dos copolímeros mencionados no item (3) acima, e (B) uma fracção de copolímero de um copolímero elastomérico mencionado no item (4) acima (tipicamente a fracção de copolímero (5) está presente numa quantidade de 10 a 60%, em peso).

Exemplos de dienos que estão comumente presentes nos copolímeros elastoméricos mencionados anteriormente são o butadieno, o etilideno-norborneno e o 1-4 hexadieno (tipicamente o dieno está presente numa quantidade de 1 a 10%, em peso).

Os polímeros de olefinas podem ser sintetizados com qualquer catalisador de Ziegler-Natta que possa produzir partículas de polímero com uma forma geométrica regular, essencialmente simétrica e, usualmente esferoidal, de modo a garantir boa capacidade de escoamento. Os valores de capacidade de escoamento preferidos estão entre 9 e 16 segundos, medidos de acordo com a norma ASTM 1895-69, método A.

É, também, desejável que as partículas do polímero tenham uma densidade aparente entre 0,3 e 0,6 g/cm³, determinada de acordo com a norma ASTM 1895-69, método A.

Exemplos específicos de catalisadores que podem ser usados para a preparação de poliolefinas na forma de partículas com as características mencionadas anteriormente, são os catalisadores Ziegler-Natta, não suportados, obtidos de (A) um componente sólido constituído por partículas de TiCl₃ derivado da redução de TiCl₄ com compostos orgânicos de alumínio, com (B) um composto de alquil-alumínio tal como o cloreto de dietil-alumínio.

Outros exemplos são catalisadores de Ziegler-Natta, suportados, obtidos pela reacção de um componente sólido compreendendo

um composto de Ti com, pelo menos, uma ligação Ti-Cl, e, opcionalmente, um composto doador de electrões suportado sobre MgCl_2 , em partículas de forma geométrica regular, essencialmente simétrica, usualmente esferoidal, com um composto orgânico de alumínio, particularmente um composto de trialquil-alumínio, opcionalmente combinado com um composto doador de electrões.

De entre os catalisadores suportados são preferidos aqueles que contêm MgCl_2 em forma activa, i.e. aqueles que são caracterizados por um espectro de raio-X no qual a reflexão de intensidade máxima que aparece no espectro de um cloreto de magnésio normal é substituída por um halo com a intensidade máxima deslocada em relação à reflexão de intensidade máxima, ou pelo facto de a referida reflexão mostrar um alargamento.

O componente do catalisador suportado sobre MgCl_2 , em partículas de forma geométrica regular, anteriormente mencionada, pode ser obtido através de vários métodos.

Por exemplo, é possível preparar partículas esféricas de aductos de MgCl_2 com compostos doadores de electrões contendo preferivelmente átomos de hidrogénio activo, tais como H_2O , alcoóis, fenóis, e tratar as referidas partículas esféricas com o composto de Ti e, opcionalmente, com um composto doador de electrões. Antes da reacção com o composto de titânio, o composto doador de electrões presente no aducto com o cloreto de magnésio pode ser, pelo menos, parcialmente removido do próprio aducto, por exemplo pelo tratamento térmico ou por reacção com compostos de alquil-alumínio.

Exemplos de métodos de preparação de componentes de catalisadores deste tipo são descritos nas Patentes US 3 953 414 e 4 399 054.

Um outro exemplo para a preparação de componentes de catalisador suportado sobre MgCl_2 em partículas, com a referida forma geométrica regular, inclui a reacção de um composto de Ti com partículas esferoidais compreendendo um alcoolato ou um halogenoalcoolato de Mg ou suas misturas. Métodos específicos para a preparação de componentes catalíticos deste tipo são descritos na Patente US 4 220 554.

Exemplos de catalisadores altamente activos e estereoespecíficos, que podem ser obtidos pela reacção dos componentes de catalisador, anteriormente mencionados, com um composto de alquil-alumínio e com um composto doador de electrões seleccionado de entre as classes específicas de silanos são descritas na Patente Europeia nº 45 977 e nos pedidos de Patente Europeia publicados 45 976 e 45 975.

Alternativamente, o componente de catalisador contendo o composto de Ti, pode ser depositado sobre um suporte inerte de forma regular e de natureza orgânica (por exemplo polímeros de estireno) ou de natureza inorgânica (sílica micro-esferoidal, por exemplo).

Exemplos deste tipo de catalisadores são mostrados nos pedidos de Patente Europeia publicados 283 011 e 344 755.

Outros exemplos de catalisadores de Ziegler-Natta suportados, capazes de produzir partículas de poliolefinas com a referida forma geométrica regular, são descritos nos pedidos de Patente Europeia publicados 250 230 e 216 402.

Os catalisadores descritos anteriormente são, entre outras coisas, capazes de produzir partículas de poliolefinas tendo um tamanho de partícula controlado (i.e., sem pós extremamente finos ou partículas excessivamente grandes) e, assim, eles são particularmente adequados para estabilização com o processo do presente invento.

Um exemplo preferido de partículas que são particularmente adequadas para a estabilização com o presente processo são as partículas esféricas ou esferoidais, tendo um diâmetro de 0,5 a 4,5 mm e uma distribuição de tamanho de partícula controlado, i.e. com pelo menos 90% das partículas tendo um diâmetro entre 0,5 e 3,5 mm.

As poliolefinas em forma de partículas, tendo a referida forma geométrica regular, são preparadas de acordo com processos de polimerização conhecidos, operando em fase líquida, por exemplo, na presença ou ausência de um solvente de hidrocarboneto inerte, ou em fase gasosa, ou mesmo combinando as etapas de polimerização em fa-

se líquida e gasosa.

A temperatura de polimerização está, geralmente, entre 40°C e 160°C, e o processo é efectuado à pressão atmosférica ou a uma pressão superior.

Os polímeros estabilizados com o presente processo, i.e. em forma de partículas não extrudidas tendo a referida forma geométrica regular, revestidos ou impregnados, pelo menos, à superfície com os estabilizadores e componentes adicionais descritos anteriormente, podem ser usados directamente para a transformação em produtos acabados.

Os exemplos seguintes ilustram o processo deste invento, os produtos produzidos e as suas propriedades físicas.

Nos exemplos seguintes foram utilizados dois tipos de polímeros esféricos:

a) homopolímero de polipropileno esférico (MIL=1,5) com a seguinte distribuição de tamanho de partícula:

- $\varnothing > 3,5 \text{ mm} = 1\%$ $\varnothing = \text{diâmetro}$
2 $<\varnothing < 3,5 \text{ mm} = 48\%$
1 $<\varnothing < 2 \text{ mm} = 49\%$
0,5 $<\varnothing < 1 \text{ mm} = 2\%$
- fracção insolúvel em n-heptano em ebulição = 97%, em peso.
- densidade aparente = 0,49 Kg/l
- capacidade de escoamento = 13 seg.

b) composição esférica heterofásica de propileno/etileno contendo 14% em peso, de etileno, sendo a referida composição formada por homopolímero de polipropileno e copolímero elastomérico de etileno-propileno com a seguinte distribuição de tamanho de partícula:

- $\varnothing > 3,5 \text{ mm} = 2\%$
2 $<\varnothing < 3,5 \text{ mm} = 54\%$
1 $<\varnothing < 2 \text{ mm} = 42\%$
0,5 $<\varnothing < 1 \text{ mm} = 2\%$
- densidade aparente = 0,50 Kg/l
- capacidade de escoamento = 14 seg.

EXEMPLO 1

Num balão de vidro, esférico, de 1 litro foram introduzidos:

- IRGANOX 1010 100 g
- SANDOSTAB-P-EPQ 50 g
- Vaselina líquida ROL/OB 55-AT (*) 100 g

(*) vaselina líquida tendo a densidade de 0,885 + 10% Kg/l a 15°C (ASTM D 1298) e ponto de fluência (ASTM D 97) = -10 + 2°C.

Os ingredientes foram aquecidos a 120°C, sob agitação e em atmosfera de N₂, até que foi obtido um líquido homogêneo.

Num misturador Henschel de 14 litros foram introduzidos 2 Kg de partículas esféricas de polipropileno que foram aquecidas a 65°C - 70°C, juntamente com 1 g de monoestearato de glicerilo.

Sobre as partículas de polipropileno quentes foram alimentadas 5 g da mistura estabilizadora líquida, e as partículas e o líquido foram misturados a 1500 rpm durante cerca de 5 minutos.

Adicionou-se, então, ao misturador 1 g de estearato de Ca e o conteúdo foi agitado, novamente, durante 1-2 minutos. O polipropileno esférico estabilizado foi, então, descarregado.

O teste de "sal e pimenta", efectuado num forno, a 150°C, com o polipropileno esférico estabilizado, mostrou as primeiras partículas oxidadas (i.e., partículas amarelecidas) cerca de 20 horas depois.

O mesmo polímero esférico, sem qualquer tratamento de estabilização, quando submetido ao mesmo teste, ficou completamente amarelo 2 horas depois.

O teste de oxidação térmica efectuado sobre as placas de 2 mm de espessura injectadas sob pressão, obtidas a partir do polímero estabilizado anteriormente mencionado, mostrou uma resistência de 30 dias num forno a 150°C. O teste foi considerado completo quando os primeiros sinais de fissuração apareceram na amostra.



- 21 -

EXEMPLO 2

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1, foi preparada uma mistura estabilizadora líquida, que era constituída por:

- | | |
|----------------------------------|-------|
| - IRGANOX 1010 | 100 g |
| - IRGANOX 1076 | 50 g |
| - SANDOSTAB-PEPQ | 200 g |
| - Vaselina líquida ROL/OB 55 A-T | 100 g |

sendo alimentados 4,5 g desta mistura a 2 Kg do referido polipropileno esférico seguindo o mesmo método do exemplo 1

Depois da adição e da mistura estarem completas, foi adicionado e misturado 1 g de estearato de Ca. O polipropileno esférico estabilizado foi, então, descarregado. Foram obtidos os seguintes resultados de teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 16 horas
- oxidação térmica 150°C = 13 dias

EXEMPLO 3

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1, foi preparada uma mistura estabilizadora líquida constituída por:

- | | |
|------------------|-------|
| - IRGANOX 1010 | 100 g |
| - IRGANOX 1076 | 50 g |
| - SANDOSTAB-PEPQ | 100 g |

sendo alimentados 2,5 g desta mistura a 2 Kg do referido polipropileno esférico do modo descrito no exemplo 1.

Depois da adição de 1 g de estearato de Na o polipropileno esférico estabilizado foi descarregado.

Foram obtidos os seguintes resultados de teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 14 horas
- oxidação térmica 150°C = 12 dias

EXEMPLO 4

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1 foi pre-

parada uma mistura estabilizadora líquida, constituída por:

- IRGANOX 1010 100 g
- SANDOSTAB-PEPQ 100 g
- Óleo de linhaça epoxidado 100 g

sendo alimentados 3 g desta mistura a 2 Kg do referido polipropileno esférico do modo descrito no exemplo 1.

O polipropileno esférico estabilizado foi descarregado e foram obtidos os seguintes resultados de teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 12 horas
- oxidação térmica 150°C = 14 dias

EXEMPLO 5

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1 foi preparada uma mistura estabilizadora líquida constituída por:

- IRGANOX 1010 100 g
- SANDOSTAB-PEPQ 50 g
- DSTDP = tiodipropionato de di-estearilo 100 g

sendo alimentados 7 g da mistura a 2 Kg do referido polipropileno esférico do modo descrito no exemplo 1.

Depois da adição de 1 g de estearato de Ca, o polipropileno esférico estabilizado foi descarregado e foram obtidos os seguintes resultados de teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 8 horas
- oxidação térmica 150°C = 50 dias

EXEMPLO 6

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1 foi preparada uma mistura estabilizadora líquida constituída por:

- IRGANOX 1010 100 g
- IRGANOX 1076 50 g
- SANDOSTAB-P-EPQ 100 g
- Cera parafínica Carlo-Erba PF = 70°C 100 g
(PF - ponto de fusão)



- 23 -

sendo alimentados 7 g da mistura a 2 Kg do referido polipropileno esférico do modo descrito no exemplo 1.

Depois da adição de 1 g de hidrotalcite sintética (SHT), o polipropileno esférico estabilizado foi descarregado e foram obtidos os seguintes resultados de teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 24 horas
- oxidação térmica 150°C = 35 dias

EXEMPLO 7

Com o mesmo método descrito no exemplo 1 foi preparada uma mistura estabilizadora líquida constituída por:

- | | |
|---|-------|
| - IRGANOX 1010 | 100 g |
| - IRGANOX 1076 | 50 g |
| - SANDOSTAB-P-EPQ | 100 g |
| - Cera parafínica microcristalina WITCO | 100 g |
| - PF = 77°C (MULTIWAX W-835) | |

sendo alimentados 3,5 g dessa mistura a 2 Kg de polipropileno esférico do mesmo modo descrito no exemplo 1.

Depois da adição de 1 g de estearato de Ca, o polipropileno esférico estabilizado foi descarregado e foram obtidos os seguintes resultados de teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 18 horas
- oxidação térmica 150°C = 12 dias

EXEMPLO 8

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1 foi preparada uma mistura estabilizadora líquida constituída por:

- | | |
|-------------------|-------|
| - IRGANOX 1010 | 50 g |
| - SANDOSTAB-P-EPQ | 50 g |
| - TINUVIN 292 | 450 g |

sendo alimentados 11 g dessa mistura a 2 Kg de composição de propileno-etileno, heterofásica, esférica seguindo o mesmo procedimento descrito no exemplo 1.



Foram, então, adicionados 10,3 g de pigmento cinzento (contendo TiO_2 e negro-de-fumo) e 1 g de estearato de Ca ao misturador, misturando durante mais 2 minutos a 1500 rpm.

Foram obtidas placas (espessura de 3 mm) da composição esférica, heterofásica, estabilizada, através da injeção sob pressão a 230°C , e foram submetidas a testes de resistência U.V., acelerados, usando um XENOTEST 1200 sob as seguintes condições:

- temperatura do painel negro 63°C
- humidade relativa 60%
- temperatura ambiente da máquina = cerca de 43°C
- ciclo seco/molhado 102/18 min
- ciclo luz/luz (irradiação contínua)

A avaliação da deterioração da superfície da amostra foi feita em termos de variação de cor (branqueamento) pelo aumento da coordenada colimétrica L (luminosidade correcta) determinada com um colorímetro tri-estímulo de GARDNER HUNTERLAB, modelo 25-9.

A amostra estabilizada com a mistura líquida descrita anteriormente apresenta um L de duas unidades depois de ser exposta durante 1200 horas.

Uma amostra estabilizada com a mesma formulação omitindo o TINUVIN 292 apresenta um L de 5 unidades depois de, somente, 350 horas.

EXEMPLO 9

Usando o mesmo método e ingredientes do exemplo 1 foi preparada uma mistura estabilizadora líquida constituída por:

- IRGANOX 1010 50 g
- IRGANOX 1076 25 g
- SANDOSTAB-P-EPQ 50 g
- TINUVIN 770 450 g
- cera parafínica microcristalina WITCO 100 g

PF = 77°C (MULTIWAX W-835)

sendo alimentados 13,5 g desta mistura a 2 Kg da composição de propileno-etileno heterofásica, esférica, do mesmo

modo que no exemplo 1.

No misturador foram, então, adicionados 10,3 g de pigmento cinzento e 1 g de estearato de Ca, misturando durante mais de 2 minutos a 1500 rpm.

A partir da composição esférica heterofásica, estabilizada, foram preparadas placas de espessura de 3 mm, por injeção sob pressão a 230°C, as quais foram submetidas a testes de resistência UV, acelerados, no mesmo dispositivo e nas mesmas condições de operação descritos no exemplo 8.

As amostras apresentam um incremento nos valores de L igual a 1,8 unidades depois de uma exposição de 1200 horas.

EXEMPLO 10

Numa autoclave de aço inoxidável, de 8 litros, equipada com um agitador mecânico, com uma camisa de aquecimento alimentada com vapor a 120°C e com uma manta de gás inerte são introduzidos por ordem e a intervalos de cerca de 15 minutos:

- vaselina líquida ROL OB/55-AT	1 Kg
- IRGANOX 1076	0,5 Kg
- SANDOSTAB-P-EPQ	2 Kg
- IRGANOX 1010	1 Kg

mantendo a agitação durante, pelo menos, 1 hora depois da introdução do último componente.

Num misturador horizontal de Lodige, descontínuo, de 130 litros, foram introduzidos 30 Kg de polipropileno esférico e 15 g de monoestearato de glicerilo aquecido, sob agitação, a 70°C, pela introdução de vapor na camisa de aquecimento.

Foram adicionadas, com agitação contínua, 67,5 g da mistura estabilizadora líquida, retirada da autoclave e a agitação foi prolongada durante cerca de 5 minutos, a cerca de 79 rpm.

Foram, então, adicionados ao misturador 15 g de estearato de Ca, o conteúdo foi misturado durante mais 1-2 minutos e, em se-

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping strokes.

guida descarregado.

O produto estabilizado apresentou os seguintes resultados no teste:

- "sal e pimenta" 150°C = 18 horas
- oxidação térmica 150°C = 14 dias

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para a estabilização de polímeros de olefinas na forma de partículas polimerizadas não extrudidas, tendo uma forma geométrica regular, essencialmente simétrica, sendo as referidas partículas conformadas na referida forma regular directamente durante a reacção de polimerização, caracterizado por compreender a deposição sobre a superfície das referidas partículas de uma mistura fundida ou de uma mistura na qual, pelo menos, o estabilizador (A) está no estado líquido, compreendendo a referida mistura os seguintes estabilizadores (percentagem em peso relativamente ao polímero):

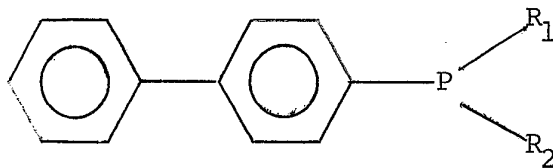
- A) de 0,02% a 0,15% de um ou mais fosfitos ou fosfonitos orgânicos ou suas misturas, que são líquidos à temperatura ambiente ou têm um ponto de fusão inferior a 100°C;
- B) de 0,25% a 0,2% de um ou mais antioxidantes fenólicos com ponto de fusão entre 45°C e 130°C;
e, opcionalmente, um ou mais dos seguintes componentes adicionais:
- C) de 0,05% a 0,5% de um ou mais tioéteres ou polissulfetos orgânicos ou suas misturas;
- D) de 0,1% a 1,0% de um ou mais estabilizadores à luz que são líquidos à temperatura ambiente ou que têm um ponto de fusão inferior a 150°C, seleccionados de entre o grupo consistindo de estabilizadores à luz de amina impedida, derivados de benzofenona e benzotriazolo;
- E) um ou mais diluentes seleccionados do grupo consistindo em parafinas e cicloparafinas, que são líquidas à temperatura ambiente ou que têm um ponto de fusão inferior a 110°C, óleo de linhaça ou óleo de soja, epoxidado, óleos de silicone e oligómeros de olefinas, numa quantidade não superior a 0,3%.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os polímeros de olefinas serem seleccionados do grupo consistindo em:

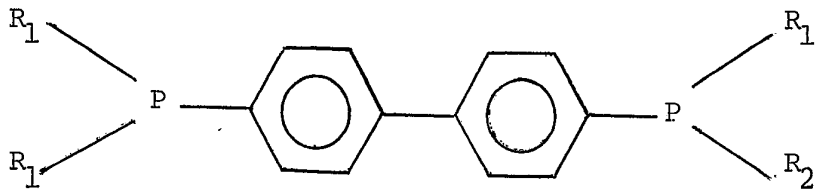
- 1) polipropileno isotáctico ou principalmente isotáctico;
- 2) polietileno HDPE, LLDPE, LDPE;
- 3) copolímeros cristalinos de propileno com etileno e/ou outras alfa-olefinas C_{3-8} lineares ou ramificadas;
- 4) copolímeros elastoméricos de etileno/alfa-olefina C_{3-8} e terpolímeros elastoméricos de etileno/alfa-olefina C_{3-8} /dieno, contendo uma proporção menor de dieno, onde a alfa-olefina é seleccionada de entre o propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno;
- 5) polímeros heterofásicos compreendendo (A) uma fracção de homopolímero do propileno ou um dos copolímeros definidos no item (3) e (B) uma fracção de copolímero dos copolímeros elastoméricos definidos no item (4).

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os estabilizadores (A) serem seleccionados do grupo consistindo em:

difosfito de distearilpentaeritritilo; 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenil-di-tridecil)fosfito, tri(monononilfenil)fosfito e compostos tendo as seguintes fórmulas:



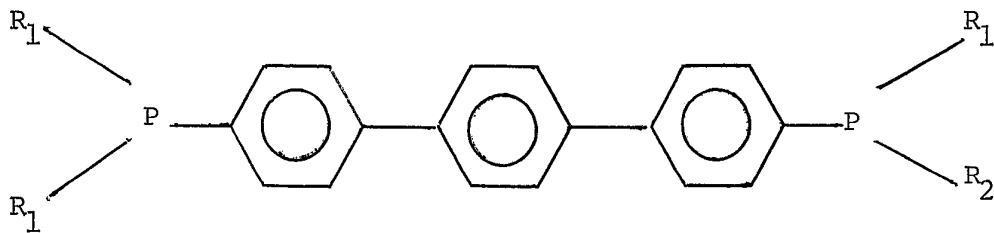
na qual R_1 e R_2 são ambos radicais $-O-C_4H_9$, $-O-C_8H_{17}$ (iso) ou $-O-C_6H_4-C_9H_{19}$, ou um dos dois grupos R_1 e R_2 é um radical $-O-C_6H_4-C_9H_{19}$, enquanto que o outro é um radical $-O-C_4H_9$ ou $-O-C_8H_{17}$ (iso);



na qual R_1 e R_2 são ambos radicais $-O-C_4H_9$, $-O-C_8H_{17}$ (iso), $-O-C(CH_3)_3$ ou $-O-C_9H_{19}$ ou

R_1 é um radical $-O-C_9H_{19}$ e R_2 é um radical $-O-C_8H_{17}$,

$-O-C_8H_{17}$ (iso) ou $-O-C_4H_9$, ou R_1 é um radical $-O-C(CH_3)_3$ e R_2 é um radical $-O-C_4H_9$;



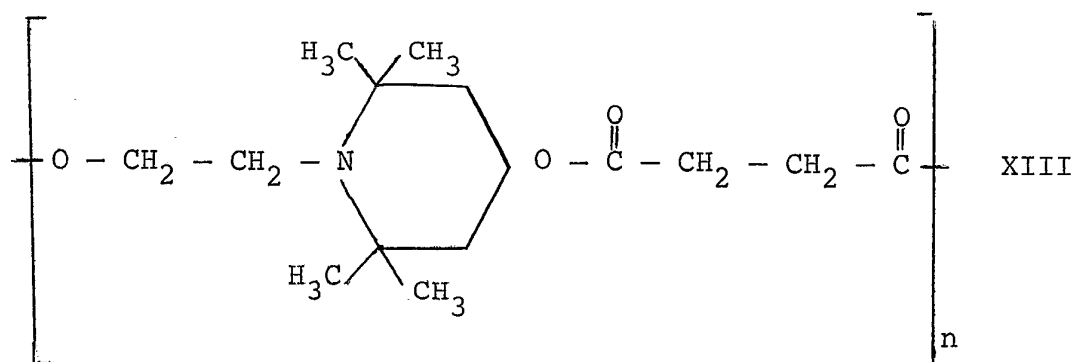
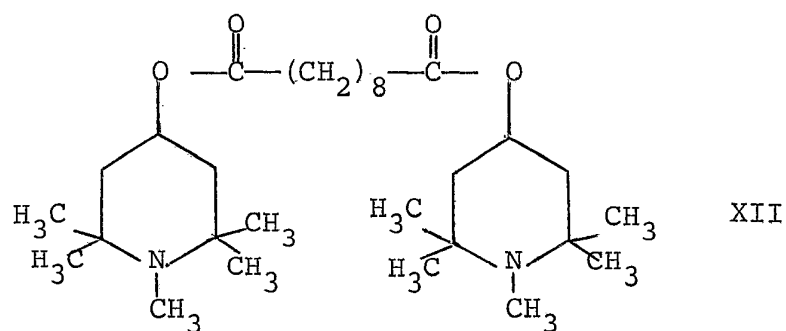
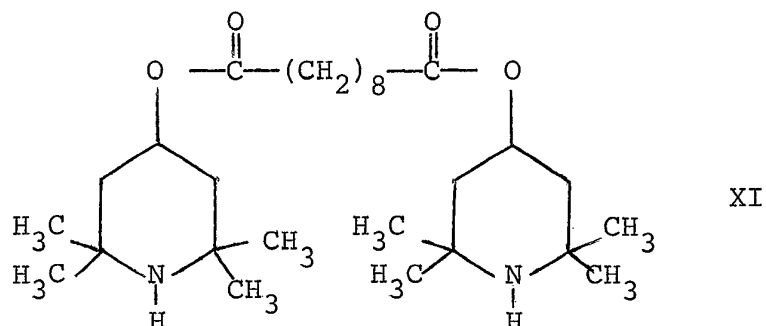
na qual R_1 e R_2 são ambos radicais $-O-C_8H_{17}$ ou $-O-C_9H_{19}$,

ou R_1 é um radical $-O-C_9H_{19}$ e R_2 é um radical $-O-C_4H_9$.

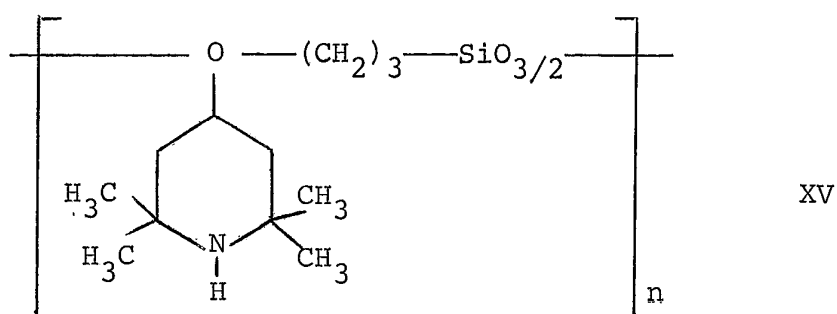
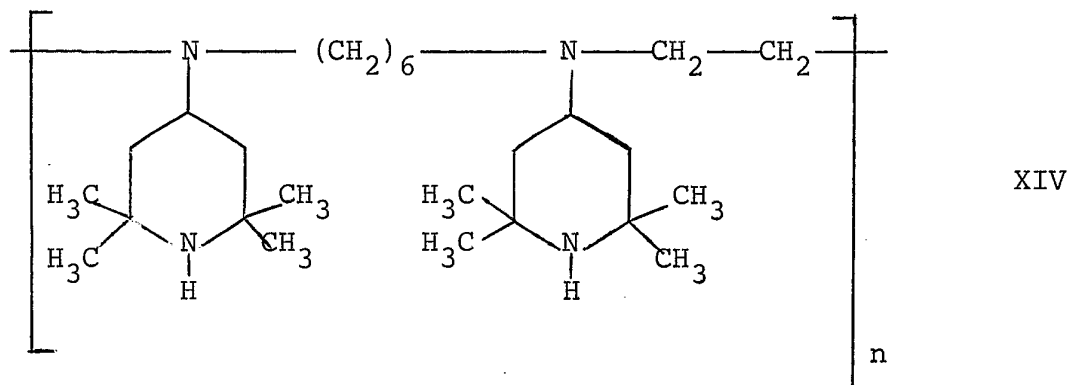
4 - processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os estabilizadores (B) serem seleccionados do grupo consistindo em 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,2-bis(4-(2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinaoiloxi))etoxifenil)propano e 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de actaãecilo.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os componentes (C) serem seleccionados do grupo consistindo em tiodipropionato de dilaurilo; tiodipropionato de distearilo e compostos tendo a fórmula geral (IX) $R-S-S-R$, onde os radicais R, iguais ou diferentes, são radicais alquilo, arilo ou aralquilo com 1 a 20 átomos de carbono.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os estabilizadores à luz (D) serem seleccionados de um grupo consistindo em composto tendo as fórmulas:



onde n é de 2 a 10,



onde n é de 2 a 100, 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona e 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazolo.

7 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar, como diluente (E) ceras parafínicas microcristalinas tendo um ponto de fusão entre 60°C e 90°C.

8 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura líquida compreender os seguintes estabilizadores:

- A) tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenililenodifosfonito
- B) tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoato) de pentaeritritilo e opcionalmente 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo e, opcionalmente,
- D) o estabilizador à luz, de amina impedida, de fórmula XII, e
- E) um ou mais diluentes.

9 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura líquida ser depositada sobre as partículas do polímero com uma temperatura não inferior a 50°C.

- 32 -

10 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os polímeros terem valores de escoabilidade de 9 a 16 segundos e densidade aparente de 0,3 a 0,6 g/cm³.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os polímeros em forma de partículas esféricas terem um diâmetro de 0,5 a 4,5 mm e, pelo menos, 90% terem um diâmetro entre 0,5 e 3,5 mm.

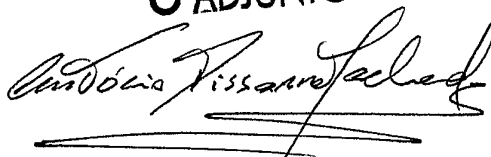
Lisboa,

22 MAR 1990

Por HIMONT INCORPORATED

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'António Fissano Felgueiras', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.