



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 461 T2 2005.07.28

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 135 437 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 461.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/28871

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 966 016.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/32687

(86) PCT-Anmeldetag: 02.12.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 08.06.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.09.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 30.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.07.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08K 9/08

C08K 5/13, C08K 5/00

(30) Unionspriorität:

204121 02.12.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Albemarle Corp., Baton Rouge, La., US

(72) Erfinder:

SEMEN, John, Baton Rouge, US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: STAUBARME, MIT AUSGEGLICHENER HÄRTE ANTIOXIDIERENDE AGGLOMERATE UND DEREN HERSTELLUNGSVERFAHREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft staubarme Agglomerate von sterisch gehindertem Phenolantioxidans mit ausgeglichener Härte und ein Verfahren zur Herstellung solcher Agglomerate mit ausgeglicherner Härte.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Organische Polymere (Kunststoffe) und insbesondere Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen, erfordern die Zugabe verschiedener Additivsysteme hierzu, um sowohl verarbeitet zu werden als auch Langzeitstabilität zu behalten, um gewünschte Gebrauchseigenschaften zu behalten. Zusätzlich zu dem schädigenden Einfluss von Licht und Wärme sind auch Rückstände des Katalysatorsystems schädlich, das zur Herstellung dieser Kunststoffe verwendet wird. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten sind in der Technik viele verschiedene Substanzen zur Verwendung als Additive und Stabilisatoren bekannt. In vielen Fällen wird eine Mischung solcher Additive verwendet.

**[0003]** Ein allgemein verwendetes Additivsystem ist dasjenige, das ein sterisch gehindertes Phenolantioxidans, das entweder allein oder in Kombination mit einem sekundären Phosphitanioxidans und gegebenenfalls einem Säureneutralisierungsmittel verwendet wird. Da diese Antioxidantien in Pulverform vorliegen, ist dies bei der Verwendung derselben in einem Additiv infolge des Problems der Staubbildung sowie der Neigung zur Trennung und dadurch der schwierigen Abmessung nachteilig. Es besteht somit ein Bedarf an einer kommerziellen Form von Antioxidansadditiven, die diese Nachteile nicht haben.

**[0004]** Obwohl es eine Vielfalt von Ansätzen zum Erreichen der Herstellung eines staubarmen Additivsystems gegeben hat, haben diese Verfahren allgemein Systeme verwendet, die in das Additivpaket eine weitere Komponente wie Calciumstearat, Wasser oder andere Bindemittel einbringen. Ein solches System ist in der US-A-5 597 857 offenbart, wobei mindestens 10 Gew.-% Calciumstearat als Bindemittel zur Bildung von Additivkörnchen verwendet werden.

**[0005]** Andere Systeme des Standes der Technik, die Mischverfahren oder Verdichtung verwenden, sind bekannt, die resultierenden kommerziellen Formen haben in den meisten Fällen jedoch keine adäquate mechanische Eigenschaften.

**[0006]** Zusätzlich zu einem Additivpaket oder Agglomerat mit adäquater mechanischer Festigkeit oder Härte, um so ausreichende Abriebbeständigkeit

zu haben, um Staubbildung auszuschließen, muss ein solches Agglomerat auch eine ausgeglichene Härte haben, damit es leicht in Systemen verarbeitet werden kann, bei denen das Additivpaket in dem heißen Kunststoff dispergiert wird.

**[0007]** Es bleibt somit ein Bedarf an einem Antioxidansadditivsystem mit ausgeglichener Festigkeit, das adäquate mechanische Festigkeit besitzt, um mechanischen Abrieb und Staubbildung zu vermeiden, während es gleichzeitig eine ausgeglichene Härte hat, wodurch es in dem heißen Kunststoff leicht dispergiert werden kann, während gleichzeitig die Einbringung unerwünschter Komponenten vermieden wird.

**[0008]** Es besteht auch ein Bedarf an einem Additivpaket, das weniger Härte zeigt als eine agglomerierte Form besitzt, wodurch es noch bequemer in dem heißen Kunststoff dispergiert werden kann.

**[0009]** Es ist somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines neuen Agglomerats eines sterisch gehinderten Phenolantioxidans zu liefern, das die Einbringung unerwünschter Komponenten in das Additivsystem vermeidet.

**[0010]** Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung liegt in der Bereitstellung eines neuen, sterisch gehinderten Phenolantioxidanssystems in einer Agglomeratform, die eine ausgeglichene Härte hat, so dass sie adäquate Abriebbeständigkeit liefert und dennoch leicht in einem heißen Kunststoff dispergiert wird.

**[0011]** Andere Aspekte, Ziele und die verschiedenen Vorteile dieser Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen hervor.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0012]** Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung habe ich gefunden, dass ein Agglomerat eines sterisch gehinderten Phenolantioxidans mit einer ausgeglichenen Härte, um so adäquate Abriebbeständigkeit zu liefern, während es in heißem Kunststoff leicht dispergierbar ist, nach einem Verfahren hergestellt werden kann, bei dem

(a) Verarbeitungshilfsmittel gebildet wird, indem ein erster Anteil des sterisch gehinderten Phenolantioxidans in Verarbeitungshilfsmittel gelöst wird, das aus mindestens einem Lösungsmittel der Gruppe bestehend aus Methylchlorid, Chloroform, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Xylol, Cyclohexan, Styrol, Methylcyclohexan und Hexan und Alkohol mit der Formel ROH zusammengesetzt ist, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, der Alkohol in Mengen vorhanden ist, so dass, wenn die Menge des Alkohols erhöht wird, eine Abnahme der ausgeglichenen Härte der Agglomerate des damit gebildeten, ste-

risch gehinderten Phenolantioxidans erreicht wird, und, wenn die Menge des Alkohols vermindert wird, eine Erhöhung der ausgeglichenen Härte der Agglomerate des damit gebildeten, sterisch gehinderten Phenolantioxidans erreicht wird;  
 (b) ein zweiter Anteil des sterisch gehinderten Phenolantioxidans mit einer Menge des Verarbeitungshilfsmittels kontaktiert wird, das im Wesentlichen aus Lösungsmittel, Alkohol und sterisch gehindertem Phenolantioxidans besteht, die ausreichen, um eine Paste daraus zu bilden;  
 (c) die resultierende Paste des sterisch gehinderten Phenolantioxidans unter Bildung von Agglomeraten desselben agglomeriert wird, und  
 (d) die resultierenden Agglomerate des sterisch gehinderten Phenolantioxidans getrocknet werden, um daraus getrocknete Agglomerate mit einer ausgeglichenen Härte zu bilden, die zu der in dem Verarbeitungsmittel vorhandenen Alkoholmenge umgekehrt proportional ist.

**[0013]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung habe ich gefunden, dass die Anwesenheit eines sekundären Phosphitoxidans nützlich ist.

**[0014]** Das Herstellungsverfahren umfasst dann  
 (b) Kontaktieren einer Mischung eines zweiten Anteils des sterisch gehinderten Phenolantioxidans und eines sekundären Phosphitoxidans mit einer Menge des Verarbeitungshilfsmittels, das im Wesentlichen aus Lösungsmittel, Alkohol und sterisch gehindertem Phenolantioxidans besteht, die ausreichen, um eine Paste daraus zu bilden;  
 (c) Agglomerieren der resultierenden Paste des sterisch gehinderten Phenolantioxidans und des sekundären Phosphitoxidans, um Agglomerate davon zu bilden, und  
 (d) Trocknen der resultierenden Agglomerate des sterisch gehinderten Phenolantioxidans und des sekundären Phosphitoxidans, um so getrocknete Agglomerate derselben mit einer ausgeglichenen Härte zu bilden, die umgekehrt proportional zu der Menge an Alkohol ist, die in dem Verarbeitungshilfsmittel vorhanden ist.

**[0015]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung habe ich gefunden, dass die Ausgeglichenheit der Härteneigenschaften des agglomerierten, sterisch gehinderten Phenolantioxidans oder der agglomerierten Mischung eines sterisch gehinderten Phenolantioxidans und eines sekundären Phosphitoxidans durch Einstellung der Konzentration des Alkohols in dem Verarbeitungshilfsmittel geeignet modifiziert werden kann, das zur Bildung des Agglomerats verwendet wird.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung liefert somit ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Agglomera-

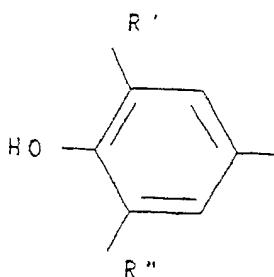
te mit einer kontrollierten ausgeglichenen Härte, indem die Menge an Alkohol in dem Verarbeitungshilfsmittel so variiert wird, dass, wenn die zugefügte Alkoholmenge erhöht wird, eine Abnahme der ausgeglichenen Härte des damit gebildeten Agglomerats erreicht wird, und wenn die Alkoholmenge verringert wird, eine Zunahme der ausgeglichenen Härte des mit dem Verarbeitungshilfsmittel gebildeten Agglomerats erreicht wird.

**[0017]** Obwohl irgendein Lösungsmittel, das das spezielle, sterisch gehinderte, zu agglomerierende Phenolantioxidans lösen kann, zur Herstellung des Verarbeitungshilfsmittels verwendet werden kann, ist das bei der Durchführung der Erfindung bevorzugte Lösungsmittel eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylenchlorid, Chloroform, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Xylol, Cyclohexan, Styrol, Methylcyclohexan und Hexan. Die bevorzugten Lösungsmittel sind Aceton und Methylethylketon.

**[0018]** Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Verarbeitungshilfsmittelsystem 20 bis 50 Gew.-% eines Alkohols mit der Formel ROH, in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind. Durch die kontrollierte Konzentration des Alkohols in dem Verarbeitungshilfsmittel, das zur Bildung einer Paste des sterisch gehinderten Phenolantioxidans verwendet wird, wird eine fortlaufende Modifizierung der Härte der resultierenden Agglomerate erreicht, so dass, wenn der prozentuale Gehalt des Alkohols in dem System ansteigt, eine Abnahme des Härtewerts des Agglomerats erreicht wird, wodurch die individuelle Bildung eines Antioxidansagglomerats mit einer festgelegten Härte möglich ist, wodurch es eine Ausgeglichenheit zwischen der Härte, die zum Vermeiden von Abrieb und somit Staub erforderlich ist, und jener Härte gibt, die die leichte Dispersion des agglomerierten Antioxidans in dem Wirkstoff für dasselbe zulässt. Die Auswirkung des Alkohols in dem Verarbeitungshilfsmittel ist umgekehrt proportional zu der in dem Lösungsmittel/Alkoholsystem vorhandenen Alkoholmenge.

**[0019]** Bevorzugte Alkohole zur Verwendung bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol und Isopropanol. Der besonders bevorzugte Alkohol ist Methanol.

**[0020]** Die Antioxidantien vom Typ eines sterisch gehinderten Phenols sind für organische Materialien wohl bekannt und werden oft zur Stabilisierung von Polymeren wie Polyethylen und Polypropylen verwendet. Solche Verbindungen enthalten vorzugsweise mindestens eine Gruppe mit der Formel



in der R' Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist und R'' eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Alkythioalkylgruppe ist.

**[0021]** Geeignete Antioxidantien vom Typ eines sterisch gehinderten Phenols, die zur Durchführung der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind jene, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus alkylierten Monophenolen, Alkyliothiomethylphenolen, Hydrochinonen, alkylierten Hydrochinonen, Tocophenolen, hydroxylierten Thiodiphenylethern, Alkyldenbisphenolen, o-, s- und s-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierten Malonaten, Hydroxybenzylaromataten, Triazinen, Benzylphosphonaten, Acylaminophenolen, Estern von  $\beta$ -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Estern von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Estern von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure und Amiden von  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure.

**[0022]** Bevorzugte sterisch gehinderte Phenolantioxidantien für die Durchführung der vorliegenden Erfindung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Octadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamat, Tetrakis[methylen(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)]methan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion und Thiodiethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat.

**[0023]** Das zur Durchführung dieser Erfindung am meisten bevorzugte Antioxidans ist 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol. Dieses Antioxidans ist ein Produkt von Albemarle Corporation und unter dem Handelsnamen ETHANOX® 330 Antioxidans erhältlich.

**[0024]** Der Begriff "Kunststoff" soll, so wie er hier verwendet wird, organische Polymere wie Olefinpolymere von Ethylen und Propylen oder Mischungen derselben mit anderen Olefinmonomeren bedeuten.

**[0025]** Der Begriff "Agglomerat" soll, so wie er hier

verwendet wird, einen kleinen, abgerundeten oder kugelförmigen Körper aus sterisch gehindertem Phenolantioxidans bedeuten, der durch Agglomeration desselben in einem Agglomerator wie einem Nadelagglomerator hergestellt worden ist. Solche Agglomerate sind in der Regel kugelförmig. Solche Materialien werden leicht durch viele unterschiedliche Agglomeriervorrichtungen gebildet, die in der Technik wohl bekannt sind, und als solches ist der spezielle verwendete Agglomerator bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung nicht entscheidend. Ein derartiger geeigneter Agglomerator ist ein Nadelagglomerator, erhältlich von Feeco International (Green Bay, WI, USA).

**[0026]** Der Begriff "Verarbeitungshilfsmittel" bedeutet, so wie er in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, die Mischung, die durch Auflösen von mindestens 1 Gramm Antioxidans pro 100 ml Lösungsmittel in dem gewählten Lösungsmittel gebildet wird. Eine solche Lösung weist 20 bis 50 Gew.-% Alkohol mit der Formel ROH auf, in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

**[0027]** Der Begriff "ausgeglichene Härte" soll die Härte eines Agglomerats aus sterisch gehindertem Phenolantioxidans bedeuten, die die Handhabung zulässt, um so Abrieb in konventionellen Abgabe- und Dosiersystemen zu vermeiden, während sich das Agglomerat gleichzeitig in konventionellen Dispergiersystemen, wie einem Compoundierextruder, leicht in heißem Kunststoff dispergieren lässt.

**[0028]** Durch die Durchführung der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung neuer Agglomerate bereitgestellt, die sterisch gehindertes Phenolantioxidans oder eine Mischung aus Antioxidans und sekundärem Phosphit umfassen, die eine kontrollierte Härte zeigen und die Einbringung von Fremdmaterial in die Additivformulierung vermeiden.

**[0029]** Durch die Verwendung kontrollierter Mengen des Alkohols in dem Verarbeitungshilfsmittel wird eine Kontrolle der Zerreißbarkeit oder der Härte des letztendlich produzierten Agglomerats erreicht.

**[0030]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird ein agglomeriertes Produkt aus ETHANOX® 330 Antioxidans geliefert, das eine ausgeglichene Härte hat, um so einen Transport zu ermöglichen, während es sich leicht beim Compoundieren desselben in organischen Polymeren dispergieren lässt. Es ist klar, dass andere Antioxidantien in ähnlicher Weise bei der Durchführung der Erfindung entweder allein oder in Kombination mit anderen gewählten Bestandteilen oder Coadditiven verwendet werden können. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können somit individuell maßgeschneiderte Additivsysteme mit einer ausgeglichenen Härte hergestellt werden, die das gewählte sterisch gehinderte

phenolische Antioxidans entweder allein oder in Kombination mit Phosphit und gegebenenfalls anderen gewünschten Additiven zur Einbringung in das organische Wirtspolymer verwenden.

**[0031]** Die Menge des Antioxidans vom Typ eines sterisch gehinderten Phenols in den erfindungsgemäßen Agglomeraten hängt von der vorgesehenen Verwendung des agglomerierten Additivsystems ab. Die erfindungsgemäßen Agglomerate können somit aus 100 Gew.-% sterisch gehindertem Phenolantioxidans bestehen. Wenn sie gemischt mit anderen Komponenten eines gewünschten Additivsystems gebildet werden, sollten die erfindungsgemäßen Agglomerate jedoch mindestens etwa 20 Gew.-% des sterisch gehinderten Phenolantioxidans enthalten.

**[0032]** Neben dem sterisch gehinderten Phenolantioxidans können die erfindungsgemäßen Agglomerate auch sekundäres Phosphitoxidans enthalten, wie Phosphite, Phosphonite und Fluorphosphonite. Die Menge dieses sekundären Phosphitoxidans hängt von der vorgesehenen Verwendung des agglomerierten Additivsystems ab. Die Agglomerate können somit 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 70 Gew.-% dieser sekundären Phosphitoxidantien enthalten. Beispiele für geeignete sekundäre Phosphitoxidantien sind:

2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-t-butylphenyl)fluorophosphonit,  
2,2',2"-Nitro[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)]phosphit,  
Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit,  
Bis(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit und  
Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit.

**[0033]** Wenn zusätzlich zu dem sterisch gehinderten Phenolantioxidans sekundäres Phosphitoxidans verwendet wird, liegt das Gewichtsverhältnis zwischen dem sterisch gehinderten Phenolantioxidans und dem sekundären Phosphitoxidans im Bereich von 20:1 bis 1:5 und vorzugsweise 2:1 bis 1:4.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Agglomerate können zudem gegebenenfalls Verbindung aus der Reihe ausgewählt aus Hydrotalkiten, Metallcarbonaten und Metalloxiden enthalten. Solche Verbindungen sind zum Erreichen der Säureneutralisierung in einem Additivsystem wohl bekannt. Wenn sie so in Kombination mit dem sterisch gehinderten Phenolantioxidans verwendet werden, kann diese weitere Komponente in einer Menge im Bereich von 0 bis 80 Gew.-% vorhanden sein.

**[0035]** Hydrotalkite sind wohl bekannt und von Kyowa Chemical Company, Japan, beispielsweise unter dem Handelsnamen DHT-4V erhältlich.

**[0036]** Bevorzugte Metalloxide sind die Oxide zweiwertiger Metalle. Solche Verbindungen schließen die Oxide von Zink und Magnesium ein.

**[0037]** Bevorzugte Metallcarbonate sind die Carbonate zweiwertiger Metalle. Solche Verbindungen schließen das Carbonat von Calcium ein.

**[0038]** Andere Verbindungen, die in das erfindungsgemäße Additivpelletsystem eingeschlossen werden können, schließen jene Kunststoffadditive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen, Antistatikmitteln, Antiblockiermitteln, Flammenhemmstoffen, Thioestern, internen und externen Schmiermitteln, Pigmenten, UV-Absorbentien und Lichtstabilisatoren ein.

**[0039]** Die anfängliche Auflösung von Antioxidans in dem gewählten Lösungsmittelsystem kann getrennt von der gesamten erfindungsgemäß zu agglomerierenden Antioxidansmasse durchgeführt werden, oder das Verarbeitungshilfsmittel kann dem Antioxidanspulver in einer solchen Menge zugesetzt werden, dass mindestens 1 Gramm Antioxidans pro 100 ml Verarbeitungshilfsmittel in dem Verarbeitungshilfsmittel gelöst wird. Die resultierende Lösung wird in situ in Kontakt mit dem verbleibenden Antioxidanspulver gebracht, um so die Bildung einer Paste des Antioxidans zu bewirken, die für die Agglomeration geeignet ist. Die Konzentration des Lösungsmittelverarbeitungsmittels (d. h. gewähltes Lösungsmittel plus Alkohol), die zur Bildung der zur Agglomeration geeigneten Paste erforderlich ist, liegt im Bereich von etwa 3 Gewichtsteilen Lösungsmittelverarbeitungshilfsmittel pro 97 Gewichtsteilen Additivpulver (d. h. phenolisches Antioxidans plus gegebenenfalls sekundäres Phosphitoxidans und Säureneutralisierungsmittel) bis etwa 20 Gewichtsteilen Lösungsmittelverarbeitungshilfsmittel pro 80 Gewichtsteilen Additivpulver.

## BEISPIELE

**[0040]** Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen und den Durchschnittsfachmann die Herstellung " und Verwendung der Erfindung lehren. Diese Beispiele sollen die Erfindung in keinerlei Weise einschränken.

**[0041]** In den folgenden Beispielen sind alle Anteile von Materialien in Gewichtsteilen angegeben. Wenn nicht anderweitig angegeben, wurde der Agglomerierungsvorgang durchgeführt, indem 1) die angegebenen Anteile der Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit und des Additivpulvers in einen Erlenmeyer-Kolben aus Glas gegeben wurden, 2) die Materialien von Stufe (1) mit einem Spatel vermischt wurden, bis sich eine pastenartige Aufschämmung bildete, 3) der Kolben mit einem Rotationsverdämpferkopf mit etwa 60 UpM gedreht wurde, während gleichzeitig der Kol-

ben leicht mit den Fingern geklopft wurde (um die Trommelwirkung einer Trommel- oder Nadelaggromatorvorrichtung zu simulieren), um die Agglomierung zu kugelförmigen Teilchen zu bewirken, 4) die agglomerierten Teilchen in eine Petrischale überführt wurden, um in einem Umluftofen bei der angegebenen Temperatur getrocknet zu werden. In den Fällen, bei denen das "Additivpulver" aus Stufe (1) eine Mischung aus zwei oder mehr Pulverkomponenten umfasste, wurde die Pulvermischung vor der Zugabe der Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit trocken gemischt.

**[0042]** Zusätzlich wurden die Verarbeitungsfähigkeitsprüfungen oder Agglomerathärtemessungen zur Bestimmung der Verarbeitungsfähigkeitscharakteristika der Agglomerate, d. h. Härte und Abriebbeständigkeit, ermittelt, indem die Agglomerate manueller Manipulation unterzogen wurden, um so die Zerreibbarkeit der Agglomerate zu untersuchen.

#### BEISPIEL I

Agglomerat von ETHANOX® 330 Antioxidans, hergestellt mit Toluol/Ethanol

**[0043]** Die Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (A) wurde hergestellt, indem ETHANOX® 330 Antioxidanspulver (10 Teile), Toluol (47,2 Teile) und denaturiertes Ethanol (42,8 Teile) gemischt wurden. Der Agglomerierungsvorgang wurde mit 1 Teil (A) durchgeführt, der mit 5 Teilen weiterem ETHANOX® 330 Antioxidanspulver gemischt wurde. Die resultierenden agglomerierten Teilchen wurden etwa 20 Minuten lang im Ofen beginnend bei etwa 70°C getrocknet, wobei die Temperatur allmählich auf etwa 115°C erhöht wurde. Das getrocknete Agglomerat bestand aus im Wesentlichen kugelförmigen Teilchen im Bereich von 1 mm bis 4 mm Durchmesser. Die resultierenden getrockneten Agglomeratteilchen wurden manueller Charakterisierung unterzogen und so beurteilt, dass sie eine sehr gute Härte und daher gute Beständigkeit gegenüber Teilchenabrieb während Transportvorgängen hatten.

**[0044]** Zu Vergleichszwecken wurde das ETHANOX® 330 Antioxidanspulver unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben agglomeriert, jedoch mit zwei unterschiedlichen Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeiten (B) und (C). Verarbeitungshilfsmittel (B) war eine gesättigte Lösung von ETHANOX® 330 Antioxidans, gelöst in denaturiertem Ethanol, und Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (C) bestand aus 10 Teilen ETHANOX® 330 Antioxidans, gelöst in Toluol. Mit (B) zerfielen die feuchten agglomerierten kugelförmigen Teilchen, die sich bildeten, während des Trocknungsvorgangs überwiegend zu feinem Pulver, und die wenigen verbleibenden getrockneten kugelförmigen Teilchen waren extrem weich und zeigten sehr niedrige Abriebbeständigkeit. Bei (C) konnte die Trommelwirkung der Agglomerierungsvorrichtung

die gewünschten kugelförmigen Teilchen nicht herstellen, wodurch stattdessen eine im Wesentlichen kontinuierliche Aufschlämmungsmasse zurückblieb. Dieses Vergleichsbeispiel veranschaulicht, dass das Verarbeitungsflüssigkeitshilfsmittel der vorliegenden Erfindung erforderlich ist, um sowohl die gewünschten kugelförmigen agglomerierten Teilchen zu bilden als auch den getrockneten agglomerierten Teilchen die gewünschte Härte zu verleihen.

#### BEISPIEL II

Agglomerat von ETHANOX® 330 Antioxidansgemisch mit sekundärem Phosphitoxidans

**[0045]** Das Agglomerierungsverfahren mit Agglomerierungshilfsmittel (A) aus Beispiel I wurde im Wesentlichen wiederholt, wobei die Pulverkomponente jedoch durch ein Gemisch ersetzt wurde, das aus ETHANOX® 330 Antioxidanspulver (1 Teil) und IRGAFOS 168 Phosphitpulver (1 Teil) (Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit) bestand (einem kommerziellen sekundären Phosphitoxidansprodukt, erhalten von Ciba Specialty Chemicals). Die so erhaltenen getrockneten Agglomeratteilchen waren von im Wesentlichen kugelförmiger Gestalt, nominell 1 bis 4 mm im Durchmesser, und wenn sie manueller Manipulation unterzogen wurden, wurden sie mit sehr guter Härte und daher guter Beständigkeit gegen Teilchenabrieb während Transportvorgängen bewertet.

#### BEISPIEL III

Agglomerat von IRGANOX 1010 Gemisch mit sekundärem Phosphit

**[0046]** Die Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (D) wurde hergestellt, indem IRGANOX 1010 Antioxidanspulver (Pentaerythritylester von β-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure) (6 Teile) (kommerzielles gehindertes phenolisches Antioxidans, erhalten von Ciba Specialty Chemicals), Aceton (47 Teile) und Methanol (47 Teile) gemischt wurden. Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (E) wurde hergestellt, indem IRGANOX 1010 (6 Teile), Aceton (70,5 Teile) und Methanol (23,5 Teile) gemischt wurden. Hergestellt wurde auch ein Pulvergemisch, das aus gleichen Gewichtsteilen IRGANOX 1010 und IRGAFOS 168 (Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit) bestand (einem kommerziellen sekundären Phosphitoxidansprodukt, erhalten von Ciba Specialty Chemicals). Die Agglomerierung des Pulvergemisches wurde bewirkt, indem 0,55 Teile Agglomerierungshilfsmittelflüssigkeit mit 5 Teilen gemischtem Pulver verwendet wurden und anschließend im Ofen bei 71°C 30 Minuten lang getrocknet wurde. Die so mit Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeiten (D) und (E) erhaltenen getrockneten Agglomeratteilchen waren von im Wesentlichen kugelförmiger Gestalt, hatten nominell 1 bis 4 mm Durchmesser und wurden, wenn sie ma-

nueller Manipulation unterzogen wurden, mit sehr guter Härte und daher guter Beständigkeit gegen Teilchenabrieb während Transportvorgängen bewertet. Die mit Verarbeitungshilfsmittel (E) hergestellten Agglomeratteilchen waren zudem deutlich härter als jene mit Verarbeitungshilfsmittel (D), wodurch gezeigt wird, dass die Härte der agglomerierten Teilchen erhöht wird, wenn der Alkoholanteil in der Agglomerierungshilfsmittelflüssigkeit verringert wird.

#### BEISPIEL IV

**[0047]** Agglomerat von ETHANOX® 330, hergestellt mit Aceton/Methanol Die Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (F) wurde in der gleichen Weise wie die Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (D) von Beispiel III hergestellt, außer dass das IRGANOX 1010 Antioxidanspulver durch ETHANOX® 330 Antioxidanspulver ersetzt wurde. ETHANOX® 330 Antioxidanspulver wurde mit Verarbeitungshilfsmittelflüssigkeit (F) agglomeriert und anschließend getrocknet, indem die in Beispiel III verwendeten Prozeduren wiederholt wurden. Die so erhaltenen getrockneten Agglomeratteilchen aus ETHANOX® 330 Antioxidans von im Wesentlichen kugelförmiger Gestalt, hatten nominell 1 bis 5 mm Durchmesser und wurden, wenn sie manueller Manipulation unterzogen wurden, mit sehr guter Härte und daher guter Beständigkeit gegen Teilchenabrieb während Transportvorgängen bewertet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Agglomeraten, die mindestens ein sterisch gehindertes Phenolantioxidans umfassen und eine ausgeglichene Härte haben, bei dem

(a) Verarbeitungshilfsmittel gebildet wird, indem ein erster Anteil des sterisch gehinderten Phenolantioxidans in Verarbeitungshilfsmittel gelöst wird, das mindestens ein Lösungsmittel, in dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans löslich ist, und Alkohol mit der Formel ROH umfasst, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, der Alkohol in solchen Mengen vorhanden ist, dass, wenn die Menge des Alkohols erhöht wird, eine Abnahme der ausgeglichenen Härte der damit gebildeten, resultierenden Agglomerate des sterisch gehinderten Phenolantioxidans erreicht wird, und, wenn die Menge des Alkohols verringert wird, eine Erhöhung der ausgeglichenen Härte der damit gebildeten Agglomerate des sterisch gehinderten Phenolantioxidans erreicht wird;

(b) ein zweiter Anteil des sterisch gehinderten Phenolantioxidans mit einer Menge des Verarbeitungshilfsmittels kontaktiert wird, um eine Paste daraus zu bilden;

(c) die Paste zu im Wesentlichen kugelförmigen Agglomeraten agglomeriert wird, und

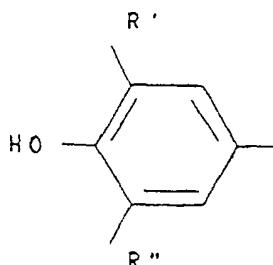
(d) die resultierenden Agglomerate des sterisch gehinderten Phenolantioxidans getrocknet werden, um

daraus getrocknete Agglomerate mit einer ausgeglichenen Härte zu bilden, die zu der in dem Verarbeitungsmittel vorhandenen Alkoholmenge umgekehrt proportional ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylenchlorid, Chloroform, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Xylool, Cyclohexan, Styrol, Methylcyclohexan und Hexan.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Verarbeitungshilfsmittel etwa 20 bis 50 Gew.% des Alkohols enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans ein solches ist, dass mindestens eine Gruppe der Formel



enthält, in der R' Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist und R'' eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Alkylthioalkylgruppe ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkylierten Monophenolen, Alkylthiomethylphenolen, Hydrochinonen, alkylierten Hydrochinonen, Tocophenolen, hydroxylierten Thiodiphenylethern, Alkyldienbisphenolen, o-, s- und s-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierten Malonaten, Hydroxybenzylaromaten, Triazinen, Benzylphosphonaten, Acylaminophenolen, Estern von β-(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Estern von β-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Estern von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure und Amiden von β-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

Octadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat,

Tetrakis[methylen(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxylhydrocinnamat)]methan,

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol,

1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat,

1,3,5-Tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylben-

zyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion und Thiodiethylenbis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)hydrocinnamat.

7. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das mindestens eine sterisch gehinderte Phenolantioxidans 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol und Isopropanol.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Lösungsmittel Aceton ist und der Alkohol Methanol ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Lösungsmittel Methylmethyleketon ist und der Alkohol Methanol ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in dem zweiten Anteil des sterisch gehinderten Phenolantioxidans zusätzlich sekundäres Phosphitoxidans vorhanden ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Verhältnis von sterisch gehindertem Phenolantioxidans zu dem sekundären Phosphitoxidans 20:1 bis 1:5 beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zusätzlich Säureneutralisierungsmittel vorhanden ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Säureneutralisierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallocid, Metallcarbonat und Hydrotalkit.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem das Säureneutralisierungsmittel Hydrotalkit ist.

16. Agglomeriertes, sterisch gehindertes Phenolantioxidansprodukt des Verfahrens gemäß Anspruch 1.

17. Agglomeriertes, sterisch gehindertes Phenolantioxidansprodukt gemäß Anspruch 10.

18. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans Pentaerythrister von  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ist.

19. Verarbeitungshilfsmittel, das mindestens ein sterisch gehindertes Phenolantioxidans, mindestens ein Lösungsmittel, in dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans löslich ist, und mindestens einen Alkohol der Formel ROH umfasst, in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

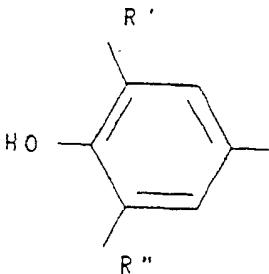
20. Verarbeitungshilfsmittel nach Anspruch 19, bei dem das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylenchlorid, Chloroform, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Xylol, Cyclohexan, Styrol, Methylcyclohexan und Hexan.

21. Verarbeitungshilfsmittel nach einem der Ansprüche 19 und 20, bei dem die Menge des mindestens einen Alkohols etwa 20 bis 50 Gew.% des Gesamtgewichts des Verarbeitungshilfsmittels beträgt.

22. Verarbeitungshilfsmittel nach einem der Ansprüche 19 bis 21, bei dem das Lösungsmittel Methylmethyleketon ist.

23. Verarbeitungshilfsmittel nach einem der Ansprüche 19 bis 22, bei dem der Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol und Isopropanol.

24. Verarbeitungshilfsmittel nach einem der Ansprüche 19 bis 23, bei dem mindestens eines von dem sterisch gehinderten Phenolantioxidans mindestens eine Gruppe mit der Formel



enthält, in der R' Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist und R'' eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Alkylthioalkylgruppe ist.

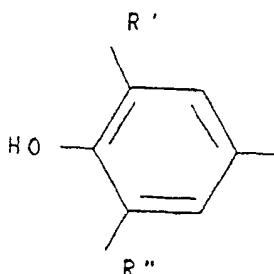
25. Verarbeitungshilfsmittel nach einem der Ansprüche 19 bis 24, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkylierten Monophenolen, Alkylthiomethylphenolen, Hydrochinonen, alkylierten Hydrochinonen, Tocophenolen, hydroxylierten Thiodiphenylethern, Alkylidenbisphenolen, o-, s- und s-Benzylverbindungen, hydroxybenzylisierten Malonaten, Hydroxybenzylaromataten, Triazinen, Benzylphosphonaten, Acylaminophenolen, Estern von  $\beta$ -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Estern von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Estern von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure und Amiden von  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ist.

26. Paste nach einem der Ansprüche 19 bis 25, bei dem das mindestens eine sterisch gehinderte Phenolantioxidans 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyben-

zyl)benzol ist.

27. Paste, die ein Pulver, das mindestens ein sterisch gehindertes Phenolantioxidans umfasst, und Verarbeitungshilfsmittel umfasst, das im Wesentlichen aus mindestens einem Lösungsmittel der Gruppe bestehend aus Methylchlorid, Chloroform, Toluol, Aceton, Methylethylketon, Xylol, Cyclohexan, Styrol, Methylcyclohexan und Hexan und Alkohol mit der Formel ROH umfasst, in der R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, der Alkohol in solchen Mengen vorhanden ist, dass, wenn die Menge des Alkohols erhöht wird, eine Abnahme der ausgeglichenen Härte der damit gebildeten resultierenden Agglomerate des sterisch gehinderten Phenolantioxidans erreicht wird, und, wenn die Menge des Alkohols vermindert wird, eine Erhöhung der ausgeglichenen Härte der damit gebildeten Agglomerate, des sterisch gehinderten Phenolantioxidans erreicht wird.

28. Paste nach Anspruch 27, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans mindestens eine Gruppe mit der Formel



enthält, in der R' Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist und R'' eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Alkylthioalkylgruppe ist.

29. Paste nach einem der Ansprüche 27 und 28, bei dem, das sterisch gehinderte Phenolantioxidans mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkylierten Monophenolen, Alkylthiomethylphenolen, Hydrochinonen, alkylierten Hydrochinonen, Tocophenolen, hydroxylierten Thiodiphenylethern, Alkyldienbisphenolen, o-, s- und s-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierten Malonaten, Hydroxybenzylaromaten, Triazinen, Benzylphosphonaten, Acylaminophenolen, Estern von  $\beta$ -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Estern von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Estern von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure und Amiden von  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ist.

30. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 29, bei der das mindestens eine sterisch gehinderte Phenolantioxidans 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol ist.

31. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 30, bei dem auch sekundäres Phosphitoxidans vorhanden ist, so dass das Verhältnis von sterisch gehindertem Phenolantioxidans zu sekundärem Phosphitoxidans 20:1 bis 1:5 beträgt.

32. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 31, die mindestens 20 Gew.% des mindestens einen sterisch gehinderten Phenolantioxidans umfasst.

33. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 32, bei der der Alkohol Methanol ist.

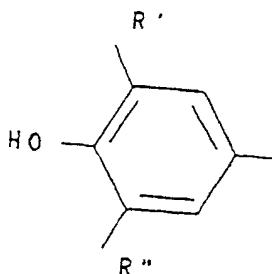
34. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 33, bei der das Colösungsmittel Methylethylketon ist.

35. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 34, bei der auch Säureneutralisierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrotalkiten, Metallcarbonaten und Metalloxiden vorhanden ist.

36. Paste nach einem der Ansprüche 27 bis 35, bei der auch Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Antistatikmitteln, Antiblockermitteln, Flammenhemmstoffen, Thioestern, Pigmenten, UV-Absorbentien und Lichtstabilisatoren vorhanden ist.

37. Im Wesentlichen kugelförmige Agglomerate, die aus mindestens einem sterisch gehinderten Phenolantioxidans zusammengesetzt sind.

38. Agglomerate nach Anspruch 37, bei denen das sterisch gehinderte Phenolantioxidans mindestens eine Gruppe mit der Formel



enthält, in der R' Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist und R'' eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Alkylthioalkylgruppe ist.

39. Agglomerate nach einem der Ansprüche 37 und 38, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkylierten Monophenolen, Alkylthiomethylphenolen, Hydrochinonen, alkylierten Hydrochinonen, Tocophenolen, hydroxylierten Thiodiphenylethern, Alkyldienbisphenolen, o-, s- und s-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierten Malonaten, Hydroxybenzylaromaten, Triazinen, Benzylphosphonaten, Acylaminophenolen, Estern von  $\beta$ -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Estern von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Estern von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure und Amiden von  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ist.

$\beta$ -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure, Ester von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, Ester von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure und Amiden von  $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ist.

40. Agglomerate nach einem der Ansprüche 37 bis 39, bei dem das sterisch gehinderte Phenolantioxidans 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol ist.

41. Agglomerate nach einem der Ansprüche 37 bis 40, bei dem sowohl sterisch gehindertes Phenolantioxidans als auch sekundäres Phosphit antioxidant in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:5 Phenolantioxidans zu Phosphit antioxidant vorhanden sind.

42. Agglomerate nach einem der Ansprüche 37 bis 41, die mindestens 20 Gew.% von mindestens einem sterisch gehinderten Phenolantioxidans enthalten.

43. Agglomerate nach einem der Ansprüche 37 bis 42, die ferner Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Antistatikmitteln, Antiblockiermitteln, Flammenhemmstoffen, Thioestern, Pigmenten, UV-Absorbentien und Lichtstabilisatoren umfassen.

44. Agglomerate nach einem der Ansprüche 37 bis 43, die ferner Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus innerem und äußerem Schmierstoff umfassen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen