Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **8201217**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het bereiden van diarylamine-antioxydanten in bolvorm.**

(51) Int.Cl³.: C09K 15/18, C08K 7/16.

(71) Aanvrager: Sumitomo Chemical Company, Limited te Osaka, Japan.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8201217.

(22) Ingediend 23 maart 1982.

(32) Voorrang vanaf 24 maart 1981, 5 juni 1981, 29 oktober 1981, 8 december 1981.

(33) Land van voorrang: Japan (JP).

(31) Nummers van de voorrangsaanvragen: 43546/81 , 87128/81 , 174044/81 , 198033/81 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 18 oktober 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

VO 3205

Werkwijze voor het bereiden van diarylamine-antioxydanten in bolvorm.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een diarylamine-antioxydant in bolvorm en meer in het bijzonder op een werkwijze voor het bereiden van een diarylamine-antioxydant in bolvorm, welke hierdoor is gekenmerkt, dat men een diarylamine-antioxydant in een gesmolten toestand toevoegt aan een waterige oplossing van een oppervlakte-actiefmiddel, de oplossing roert en de antioxydant laat vast worden door koelen. Doel van de werkwijze is het verkrijgen van een produkt in bolvorm dat uitstekend vrij vloeiend is en bestand is tegen verkruimelen.

Diarylamine-antioxydanten voor rubbers die vast zijn bij kamertemperatuur zoals N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-ditolyl-p-fenyleendiamine, N-fenyl-α-naftylamine, enz. zijn in de handel in de vorm van vlokken of staafjes. Al deze vormen zijn geneigd tot verkruimelen en verpoederen gedurende transport zodat het poeder bij gebruik wordt verstrooid, waardoor de werkomgeving sterk wordt verslechterd. In het bijzonder heeft bij een verbinding met laag smeltpunt zoals N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-para-fenyleemdiamine een kleine hoeveelheid poeder de neiging tot een massa te agglomereren zodat het noodzakelijk is het fijne poeder uit het produkt door zeven te verwijderen. Dit resulteert in een sterke opbrengstvermindering en het is noodzakelijk het smeltpunt van het oppervlak van het produkt te verhogen en het produkt in een stijve houder te brengen om te voorkomen dat het bij transport verkruimelt.

In de laatste jaren was er een vooruitgang in het automatisch inwegen bij het mengprocédé voor de vervaardiging van banden en andere rubberindustrieën. Hiermede gepaard zijn behoeften ontstaan voor het continu wegen en verschaffen van de antioxydanten en in bepaalde hoeveelheden. Voorts wordt een verbetering beoogd waarbij verschillende soorten bestanddelen vooraf gelijkmatig worden gemengd. Echter missen de gebruikelijke produktvormen, namelijk vlok- of staafvorm, het vrij vloeiend vermogen zodat het moeilijk was hen in constante hoeveelheden af te wegen en te verschaffen en ze zijn ook inferieur met betrekking tot de mengbaarheid bij de meng- voorbehandeling.

Voor het vormen van een antioxydant tot de bolvorm kan men denken aan een methode omvattend het tot stukjes vormen van de antioxydant en

het vervolgens in bolvorm brengen met een "Marumerizer", een methode omvattend het laten vallen van de antioxydant op een transportvlokvormer om haar vast te maken en ongeveer in bolvorm te brengen enz. Echter behoeven deze methoden een speciaal toestel en vereisen zij hoge kosten aan apparatuur om de produktiviteit te verhogen. Een methode voor het bereiden van een bolvormig produkt (Japanse octrooipublikatie Nr. 3210/73) is ook bekend omvattend het druppelsgewijze toevoegen van een organische amineverbinding in gesmolten toestand aan een waterige oplossing van een hydrofiele hoogmoleculaire verbinding, bijvoorbeeld albumine, methylcellulose, gelatine, enz. en het laten vast worden van de gedispergeerde deeltjes door afkoelen onder roeren. Echter is bij deze methode een grote hoeveelheid hydrofiele hoogmoleculaire verbinding nodig resulterend in een inferieure kwaliteit van het produkt en bij een kleine hoeveelheid van de verbinding is de opbrengst aan bolvormig produkt zeer laag en heeft het produkt de neiging tot verkruimelen onder oplevering van een grote hoeveelheid fijn poeder.

Verder beschrijft Japans octrooi (Kokai) Nr. 62245/79 een werkwijze waarbij een organisch toevoegsel voor rubber in poedervorm wordt gedispergeerd en verwarmd in water, dat 0 - 30 gew.% van een organisch oplosmiddel bevat en wordt gevormd. Echter maakt deze werkwijze twee trappen nodig,namelijk de trap van het uitnemen van het produkt eenmaal als een vaste stof en het verpoederen ervan en de trap van het vochtig maken en daarna drogen ervan. Dit veroorzaakt een groot verlies in tijd en kosten. Bovendien heeft deze methode het nadeel dat organische oplosmiddelen nodig zijn.

Onder dergelijke omstandigheden werd een intensief onderzoek ingesteld naar een werkwijze voor het verkrijgen van diarylamine-antioxydant voor rubbers, die uitstekend vrij vloeiend is en bestand tegen verkruimelen, in bolvorm met een constante deeltjesdiameter tegen lage kosten, gemakkelijk en in hoge opbrengst. Deze studie resulteerde in het tot stand komen van de onderhavige uitvinding.

De werkwijze voor het bereiden van een diarylamine-antioxydant in bolvorm is hierdoor gekenmerkt, dat men een diarylamine-antioxydant in gesmolten toestand toevoegt aan een waterige oplossing van een oppervlakte-actief middel, de oplossing roert en haar doet vast worden door koelen.

Een werkwijze die op de werkwijze volgens de uitvinding gelijkt

is beschreven in Japans octrooi Nr. 39738/77 waarbij een polymere antioxydant in gesmolten toestand druppelsgewijze vanuit een mondstuk wordt toegevoegd aan een waterige oplossing van een oppervlakte-actief middel en snel wordt afgekoeld en vastgemaakt in de waterige oplossing. Deze werkwijze is echter beperkt tot het gebruik van polymere antioxydanten en de diameter van het produkt wordt bepaald door het type gebruikt mondstuk en de toegepaste druk. Voorts is het vast worden door snel afkoelen een noodzakelijke vereiste voor deze werkwijze.

De onderhavige werkwijze is bijzonder geschikt voor het in bolvorm brengen van diarylamine-monomere antioxydanten die langzaam vast worden. De vorm van het produkt, zoals de diameter, is niet afhankelijk van het type toegepast mondstuk of de toegepaste druk, maar een bolvormig produkt met een diameter van 1 tot 6 mm wordt in goede opbrengst verkregen overeenkomstig de afkoelsnelheid en de mate van roeren.

Bij de onderhavige uitvinding worden verschillende soorten oppervlakte-actieve middelen toegepast, omvattend amfotere oppervlakte-actieve middelen van het aminocarbonzure of zouttype (bijvoorbeeld N-alklylaminoalkylcarbonzuur, N,N-dialkylaminoalkyl carbonzuur, N-alkylamino-N,N-bisalkyl carbonzuur of de zouten daarvan), van het 2-alkyl-N-carboxyalkyl-N-hydroxyethylimidazolinium betaïne-type, enz.; anionische oppervlakte-actieve middelen van het alkyloylmethylamino carboxylaattype , alkylsulfaattype, alkylarylsulfonaattype, alkylnaftaleensulfonaattype, sulfosuccinaattype, polyoxyethyleenalkyl (of alkylaryl) sulfaattype, enz.; kationische oppervlakte-actieve middelen van tetra-alkylammoniumchloridetype, benzyltrialkylammoniumchloridetype, polyoxyethyleen alkylaminetype, alkylamine zouttype, enz.; en niet-ionische oppervlakte-actieve middelen van het polyoxyethyleen alkylfenol ethertype, polyoxyethyleen acylestertype, vetzuuralkylolamidetype, vetzuur alkylolamide ethyleenoxyde additieprodukttype enz.

Concrete voorbeelden van deze oppervlakte-actieve middelen zijn de volgende:

Amfotere oppervlakte-actieve middelen:

N-lauryl-N,N-dimethyl-α-carbonzuur-betaïne, N-tetradecyl-N,N-dimethyl-α-carbonzuurbetaïne, alkalizouten van N-tetradecylamino-N,N-bispropionzuur, N,N-dilaurylaminopropionzuur, N-lauryl-β-aminopropionzuur, N-laurylamino-N,N-bis-propionzuur, enz., 2-lauryl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethylimidazolinium-betaïne, 2-tetradecyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethyl-

imidazolinium-betaïne,

Anionische oppervlakte-actieve middelen:

Natriumzout van N-lauroyl-N-methyl-ß-alanine, natriumzout van cocoyl-sarcocine, ammonium-laurylsulfaat, natriumdodecylbenzeen sulfonaat, natriumdodecylnaftaleensulfonaat, natriumdioctylsulfosuccinaat, natriumpolyoxyethyleenlauryl-ether sulfaat, natriumpolyoxyethyleen-nonylfenolether sulfaat,

Kationische oppervlakte-actieve middelen:

lauryltrimethylammoniumchloride, stearyltrimethylammoniumchloride, cocoylbenzyldimethylammoniumchloride, laurylpicoliniumchloride, polyoxyethyleenlaurylamine, laurylamineacetaat,

Niet-ionische oppervlakte-actieve middelen:

polyoxyethyleenlaurylether, polyoxyethyleennonylfenylether, laurinezuurdiëthanolamide, additie produkt van cocosolievetzuur monoethanolamide en ethyleen oxyde additieprodukt, polyethyleenglycolmonooleaat.

Deze oppervlakte-actieve middelen worden afzonderlijk of als een mengsel van twee of meer gebruikt. Onder de genoemde zijn de amfotere oppervlakte-actieve middelen beter voor gebruik omdat zij ruime operationele tolerantiegrenzen hebben, dat wil zeggen het gemak van het regelen van de deeltjesgrootten, en het gemak van het vertragen van de hechting van de deeltjes aan de wanden van het toestel of de roerder.

Als de diarylamine-antioxydant in gesmolten toestand wordt toegevoegd aan een waterige oplossing van het oppervlakte-actieve middel onder roeren volgens de uitvinding wordt de gesmolten antioxydant gedispergeerd in de vorm van bolvormige deeltjes totdat zij is vast geworden zodat het samenballen van de gedispergeerde deeltjes door hun onderlinge hechting wordt voorkomen. Aldus wordt de antioxydant gevormd tot bolvormige deeltjes waarbij de vorming van fijne deeltjes tot een minimum wordt beperkt. Bovendien wordt de verlaging in opbrengst als gevolg van hechting aan de toestelwanden en de roerder onderdrukt.

De te gebruiken hoeveelheid oppervlakte-actief middel bedraagt algemeen ongeveer 0,001 tot 5 gew.% van de waterige oplossing en bij voorkeur ongeveer 0,01 tot 2 gew.%.

De diarylamine-antioxydanten voor rubbers die bij de onderhavige uitvinding worden toegepast zijn de tot dusver bekende die vast zijn

bij kamertemperatuur en waaronder N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-ditolyl-p-fenyleendiamine, en N-fenyl-α-naftylamine doelmatig worden gebruikt.

De pH van de waterige oplossing verschilt afhankelijk van de soort toegepast oppervlakte-actief middel en de soort gebruikte diarylamine-antioxydant, doch ligt gewoonlijk in het gebied van ongeveer 5 tot 13, bij voorkeur in het gebied van ongeveer 6 tot 10.

Met betrekking tot de temperatuur van de waterige oplossing is deze bevredigend mits zij ligt beneden het stolpunt van de toegepaste diarylamine-antioxydant. De koelsnelheid en de mate van roeren kunnen willekeurig worden gewijzigd waardoor de deeltjesgrootte van de gedispergeerde deeltjes kan worden geregeld.

De toevoeging van entkristallen aan de waterige oplossing of de gesmolten diarylamine-antioxydant is doelmatig voor het versnellen van de snelheid van vast worden.

De wijze van toevoegen van de gesmolten diarylamine-antioxydant aan de waterige oplossing is niet zeer beperkt en de antioxydant kan langzaam of snel worden toegevoegd.

De gewichtsverhouding van de gesmolten diarylamine-antioxydant tot de waterige oplossing is ongeveer 5 tot 40 gew.%, bij voorkeur ongeveer 10 tot 30 gew.% als een suspensie-concentratie van het bereide bolvormige produkt.

Bij de onderhavige uitvinding kan een anti-schuimmiddel eventueel aan de waterige oplossing worden toegevoegd. Ook kunnen verschillende soorten oppervlakte-actieve middelen in combinatie worden gebruikt om de kenmerken van elk oppervlakte-actief middel beter te doen uitkomen. Voorts kunnen andere chemische stoffen worden toegevoegd om de werking van de diarylamine-antioxydant te verbeteren teneinde een verschillende functie aan de antioxydant te geven.

Aldus wordt de diarylamine-antioxydant in gesmolten toestand gedispergeerd in de waterige oplossing in de vorm van gedispergeerde deeltjes met een gewenste diameter. Nadat de vast geworden bolvormige deeltjes van de waterige oplossing zijn gescheiden en als de afgescheiden deeltjes zijn gewassen en gedroogd kan in goede opbrengst een bolvormig produkt worden verkregen met een diameter van 1 tot 6 mm, uitstekend in vloeivermogen, bestand tegen samenklonteren en verkruime-

len, en geschikt voor het continu afwegen voor toevoer en gelijkmatig vermengen.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van onderstaande voorbeelden, waarin de delen op het gewicht betrekking hebben.

Voorbeeld I.

100 dln N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine in gesmolten toestand werd toegevoegd aan een waterige oplossing van 40°C bestaande uit 500 dln water en 0,5 dl N-lauryl-N,N-dimethyl-α-carbonzuurbetaïne. Door te roeren bij kamertemperatuur gedurende 40 minuten werden de gedispergeerde deeltjes geheel vast gemaakt. Na filtreren, wassen en drogen werden 98 dln bolvormig produkt verkregen, dat uitstekend vrij vloeiend was en bestand tegen verkruimelen en met een smeltpunt van 50°C en een diameter van 1 tot 6 mm.

Voorbeeld II.

100 dln N-1,3-dimethylbutyl-N-fenyl-p-fenyleendiamine werden toegevoegd aan een waterige oplossing van 45°C bestaande uit 0,2 dl 2-lauryl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethylimidazolinium betaïne en 500 dln water. Door roeren bij kamertemperatuur gedurende 60 minuten werden volledig vaste bolvormige deeltjes verkregen. Na filtreren, wassen en drogen werden 99 dln van een bolvormig produkt verkregen met een smeltpunt van 50°C en een diameter van 1 tot 5 mm.

Voorbeelden III tot XXIII.

Overeenkomstig voorbeeld I en onder de omstandigheden vermeld in Tabel A werden verschillende diarylamines in bolvorm gebracht. In de tabel worden de volgende afkortingen gebruikt:

NDBNPP: N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine

NIPNPP: N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine.

8201217

T A B E L A.

Waterige oplossing van Oppervlakte actief middel.

Voorbeeld No	Amine-antioxydant		Oppervlakte actief middel				Roeromstandigheden		Bolvormig produkt		
	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Hoeveelheid water (dln)	Temp. van waterige opl. °C	Tijd (min)	Temp.	Opbrengst (dln)	Smeltpunt (°C)	deeltjesdiameter (mm.)
III	NIPNPP	100	dinatrium N-lauryl-amino-N,N-bispropionaat	0.15	400	65	20	kamer temp.	97	75	1 - 4
IV	NDBNPP	"	dinatrium N-cocoyl-amino-N.N-bispropionaat polyoxyethyleen-nonylfenol-ether (ethyleenoxyde additie molget.=5)	0.5 0.5	500	45	15	kamer temp.	99	50	1 - 6
V	NIPNPP	"	N,N-dimethyl-N-laurylaminoazijnzuur betaine	0.5	550	67	20	kamer temp.	97	75	1 - 4
VI	NDBNPP	"	ammonium-lauryl sulfaat	0.5	500	40	30	kamer temp.	98	50	1 - 6
VII	NDBNPP	"	natriumpolyoxyethyleen-lauryl ether-sulfaat (ethyleen oxyde additie molgetal = 3)	0.3	500	40	30	kamer temp.	98	50	1 - 5

T A B E L A. (Vervolg)

Waterige oplossing van Oppervlakte actief middel.

Voorbeeld No	Amine-antioxydant		Oppervlakte actief middel				Roeromstandigheden		Bolvormig produkt		
	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Hoeveelheid water (dln)	Temp. van waterige opl. °C	Tijd (min)	Temp.	Opbrengst (dln)	Smeltpunt (°C)	deeltjesdiameter (mm.)
VIII	NIPNPP	100	natriumdodecylbenzeen sulfonaat	0.3	400	70	20	kamer temp.	96	75	1 - 4
IX	NIPNPP	"	natriumdioctyl sulfosuccinaat	0.2	500	70	20	kamer temp.	98	75	1 - 4
X	NDBNPP	"	natriumdodecylnaftaleen sulfonaat	0.5	500	45	60	kamer temp.	97	50	1 - 5
XI	NIPNPP	"	natriumpolyoxyethyleen-nonylfenyl ether sulfaat (ethyleen oxyde additie molgetal.=3)	0.15	400	70	20	kamer temp.	98	75	1 - 4
XII	NDBNPP	"	polyoxyethyleen laurylamine (ethyleen oxyde additie mol getal = 5)	0.6	500	40	30	kamer temp.	98	50	1 - 5
XIII	NDBNPP	"	lauryltrimethylammonium-chloride	0.6	500	40	30	kamer temp.	96	50	1 - 6

T A B E L A. (Vervolg)

Waterige oplossing van Oppervlakte actief middel.

Voorbeeld No	Amine antioxydant		Oppervlakte actief middel				Roeromstandigheden		Bolvormig produkt		
	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Hoeveelheid water (dln)	Temp. van waterige opl. °C	Tijd (min)	Temp.	Opbrengst (dln)	Smeltpunt (°C)	deeltjesdiameter (mm.)
XIV	NIPNPP	100	laurylamine-acetaat	1.5	600	70	20	kamer temp.	96	75	1 - 4
XV	NIPNPP	"	stearyltrimethylammonium-chloride	1.0	400	70	20	kamer temp.	98	75	1 - 4
XVI	NDBNPP	"	laurylpicolinium / chloride	1.5	500	45	40	kamer temp.	97	50	1 - 6
XVII	NDBNPP	"	cocoylbenzyldimethyl-ammonium chloride	1.5	500	45	60	kamer temp.	96	50	1 - 5
XVIII	NDBNPP	"	polyoxyethyleen nonylfenyl-ether (ethyleen oxyde additie molget.= 5)	1.3	500	40	30	kamer temp.	95	50	1 - 6
XIX	NIPNPP	"	polyoxyethyleen lauryl-ether (ethyleen oxyde additie molgetal = 50)	0.8	400	70	20	kamer temp.	96	75	1 - 4

T A B E L A. (Vervolg)

Waterige oplossing van Oppervlakte actief middel.

Voorbeeld No	Amine antioxydant		Oppervlakte actief middel			Roeromstandigheden		Bolvormig produkt		
	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Soort	toegepaste hoeveelheid (dln)	Hoeveelheid water (dln)	Temp. van waterige opl. °C	Tijd (min)	Temp.	Opbrengst (dln)	Smeltpunt (°C)	deeltjesdiameter (mm.)
XX	NIPNPP	100	polyethyleen-glycol distearaat (ethyleen-oxyde additie molgetal = 100)	1.5	500	70	20	kamer temp.	97	75	1 - 4
XXI	NIPNPP	"	polyethyleen-glycol monooleaat (ethyleen oxyde additie molgetal = 10)	1.2	400	42	30	kamer temp.	97	75	1 - 6
XXII	NDBNPP	"	cocosolievetzuur diethanolamide	1.0	500	40	60	kamer temp.	99	50	1 - 5
XXIII	NDBNPP	"	cocosolievetzuur monoethanolamide-ethyleenoxyde additieprodukt (ethyleen oxyde additie molgetal = 2)	1.2	500	40	60	kamer temp.	97	50	1 - 5

Voorbeeld XXIV.

100 dln N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine in een gesmolten toestand werd toegevoegd aan een waterige oplossing van 45°C bestaande uit 0,3 dl cocoylsarcosine-natriumzout en 500 dln water. Voorts werd als entkristal 1 dl N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine in fijne kristalvorm toegevoegd. Door te roeren bij kamertemperatuur gedurende 50 minuten werden volkomen vast gemaakte bolvormige deeltjes verkregen. Na filtreren, wassen en drogen werden 99 dln van een bolvormig produkt met een smeltpunt van 50°C en een diameter van 1 - 5 mm verkregen.

Voorbeeld XXV.

100 dln N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine in een gesmolten toestand werd toegevoegd aan een waterige oplossing van 70°C bestaande uit 500 dln water en 1 dl polyoxyethyleennonylfenyl ether (ethyleen oxyde additie molgetal = 100). Voorts werd als entkristal 1 dl N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine toegevoegd. Door te roeren bij kamertemperatuur gedurende 19 minuten werden de gedispergeerde deeltjes volledig vast gemaakt. Na filtreren, wassen en drogen werden 97 dln van een bolvormig produkt met een smeltpunt van 75°C en een diameter van 1 tot 4 mm verkregen.

Voorbeeld XXVI.

100 dln N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine werd toegevoegd aan een waterige oplossing van 65°C bestaande uit 400 dln water, 0,3 dl N-lauroyl-N-methyl-ß-alanine natriumzout en 0,05 dl TSA-730 (silicon anti-schuimmiddel; produkt van Toshiba Silicone Co.). Door de oplossing te roeren bij kamertemperatuur gedurende 19 minuten werden de gedispergeerde deeltjes volledig vast gemaakt. Na filtreren, wassen en drogen werden 97,5 dln van een bolvormig produkt met een smeltpunt van 75°C en een diameter van 1 tot 4 mm verkregen.

C O N C L U S I E S:

1. Werkwijze voor het bereiden van een diarylamine-antioxydant in bolvorm, met het kenmerk, dat men een diarylamine-antioxydant in gesmolten vorm toevoegt aan een waterige oplossing van een oppervlakte-actief middel, de oplossing roert en de antioxydant door koelen vast maakt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de concentratie van het oppervlakte-actieve middel in de waterige oplossing 0,001 tot 5 gew.%, bij voorkeur 0,01 tot 2 gew.% bedraagt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de pH van de waterige oplossing 5 tot 13, bij voorkeur 6 tot 10 bedraagt.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de diarylamine-antioxydant N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine of N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de diarylamine-antioxydant N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine is.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van de diarylamine-antioxydant tot de waterige oplossing van het oppervlakte-actieve middel 5 tot 40 gew.%, bij voorkeur 10 tot 30 gew,% als suspensie-concentratie van het verkregen bolvormige produkt bedraagt.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een amfoteer oppervlakte-actief middel wordt toegepast als het oppervlakte-actieve middel.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het amfotere oppervlakte-actieve middel van het N,N,N-trialkyl-N-carboxyalkylammonium betaïne, aminocarbonzuur zout of imidazolinium type is.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een anionisch oppervlakte-actief middel als oppervlakte-actief middel wordt gebruikt.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een kationisch oppervlakte-actief middel als het oppervlakte-actieve middel wordt gebruikt.

11. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat tezamen met de diarylamine-antioxydant in gesmolten toestand entkristallen van ge-

noemde antioxydant aan de waterige oplossing worden toegevoegd.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een anti-schuimmiddel aan de waterige oplossing wordt toegevoegd.

13. Diarylamine-antioxydanten in bolvorm verkregen volgens conclusie 1.