

NORGE

[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 130872



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 08 g 37/02

(52) Kl. 39b⁵-37/02

(21) Patentsøknad nr. 3484/70

(22) Inngitt 14.9.1970

(23) Løpedag 14.9.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 16.3.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 18.11.1974

(30) Prioritet begjært fra: 15.9.1969 USA,
nr. 858147

(71)(73) CELANESE CORPORATION,
522 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10036,
USA.

(72) Leon Starr, 2301 Westfield Avenue, Scotch Plains, N.J.,
Albert Thomas Mills, 956 Brown Road, Somerville, N.J. og
David Jon Runyon, 442 Osborn Avenue, Brick Township, N.J.,
alle: USA.

(74) Tandbergs Patentkontor A-S

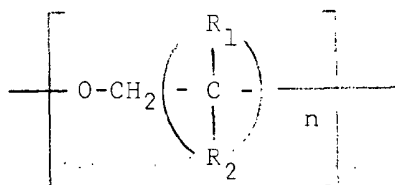
(54) Stabilisert polyoxymethylen.

Den foreliggende oppfinnelse angår oxymethylenpolymere. Spesielt angår den støpbare oxymethylenpolymere stabilisert ved bruk av et nytt stabilisatorsystem som ikke etterlater støpeavsetninger ved støpning.

Betegnelsen oxymethylenpolymer som benyttet i den foreliggende beskrivelse menes å omfatte diethere og diestere. Likeledes er inkludert oxymethylenkopolymere som omfatter oxymethylenpolymere med minst 60 % repeterende oxymethylenenheter og minst én annen enhet avledet fra en monomer som lar seg kopolymerisere med oxymethylenenhetenes opphav. Blant kopolymere som kan anvendes i henhold til den foreliggende oppfinnelse er slike som har en struktur omfattende repeterende enheter med formel:

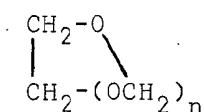
130872

2



hvor i hver R_1 og R_2 er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, lavere alkyl og lavere alkylradikaler substituert med halogen, og hvor i n er et helt tall fra 0 til 5, og hvor n er 0 i fra 60 til 99,6 % av de repeterende enheter.

En foretrukken klasse kopolymere er slike som har struktur omfattende repeterende enheter med formel $(-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{O})_n-)$, hvor i n er et helt tall fra 0 til 2, og hvor n er 0 i fra 60 til 99,6 % av de repeterende enheter. Disse kopolymere fremstilles ved kopolymerisasjon av trioxan med en syklisk ether med strukturen:



hvor i n er et helt tall fra 0 til 2.

Blant spesifikke sykliske ethere som kan benyttes er ethylenoxyd, 1,3-dioxolan, 1,3,5-trioxepan, 1,3-dioxan, trimethylenoxyd, pentamethylenoxyd, 1,2-propylenoxyd, 1,2-butylenoxyd, neopentylformal, pentaerythritoldiformal, paraldehyd, tetrahydrofuran og butadienmonoxyd.

Oxymethylenpolymere med repeterende $-\text{CH}_2\text{O}-$ enheter har vært kjent i flere år. Disse kan eksempelvis fremstilles ved polymerisasjon av vandig formaldehyd eller ved polymerisasjon av trioxan som er en syklisk trimer av formaldehyd, og vil oppvise varierende fysikalske egenskaper som f.eks. termisk stabilitet, molvekt, støpeegenskaper, farve og lignende, delvis avhengig av fremstillingsmetodene og den anvendte katalytiske polymerisasjonsteknikk, og dessuten avhengig av forskjellige typer komonomere som kan innarbeides i polymeren.

Mens disse oxymethylenpolymere med høy molvekt er relativt termisk stabile, er det foreslått forskjellige former for behandling, i den hensikt å øke polymerenes anvendelighet ved å øke deres stabilitet. Blant disse metoder er beskyttelse av endegrup-

pene av polyoxymethylenhomopolymerens hemiformalgrupper og hydrolyse for å fjerne ustabile grupper av oxymethylen i kopolymerer inneholdende spredt anordnede stabile enheter, som f.eks. ethoxygrupper.

Ut over disse behandlingsformer er det funnet nødvendig å innarbeide i polymerene forskjellige stabilisatorer, antioxydasjonsmidler og kjedespaltningssinhibitorer. Blant de mest nyttige og i høy grad benyttede termiske stabilisatorer er nitrogeninneholdende forbindelser. Disse har vist seg å være meget effektive i minskning av den termiske nedbrytningshastighet av polymeren. Imidlertid reiser det seg to problemer som gjør disse systemer noe uønsket ved kommersielle anvendelser. For det første forekommer en aminlignende eller "fiskeaktig" lukt under og etter støpeprosessen. Dessuten dannes avsetninger i støpeformen, hvilke avsetninger viser seg å være av polymer natur. Sistnevnte ulempe er av spesiell viktighet når små eller trange støpestykker skal fremstilles. Den nødvendige rengjøring av støpeformene blir da vanskelig, og dette resulterer i meget tidstap.

Følgelig er det en side ved den foreliggende oppfinnelse å fremskaffe et stabilisatorsystem som effektivt reduserer den termiske nedbrytningshastighet for en oxymethylenpolymer.

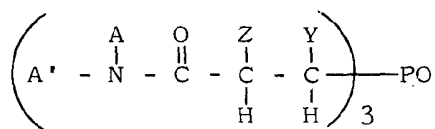
En annen side ved den foreliggende oppfinnelse er å fremskaffe en oxymethylenpolymerkomposisjon som ikke avgir ubehagelig lukt under støpningen.

Videre er et trekk ved den foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en termisk stabil, ikke luktdannende oxymethylenpolymerkomposisjon som ikke etterlater avsetninger i støpeformen når slike komposisjoner støpes.

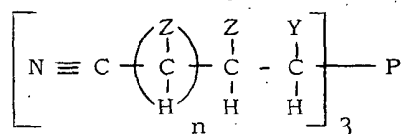
Ved den foreliggende oppfinnelse er fremkommet at et spesielt stabilisatorsystem omfatter en fosfinforbindelse eller et tertiært fosfinoxyd, et antioxydasjonsmiddel for oxymethylenpolymere og metalloxyd, når dette innarbeides i en oxymethylenpolymer gir en komposisjon med forbedret termisk stabilitet, og som ikke avgir ubehagelig lukt og som dessuten ikke etterlater avsetninger i støpeformen under støping.

Den nye oxymethylenpolymerblanding ifølge oppfinnelsen omfatter en oxymethylenpolymer som er en sampolymer inneholdende minst 60% repeterende oxymethylen-enheter, et antioxydasjonsmiddel for oxymethylenpolymeren, fortrinnsvis en alkylendisfenol slik som 2,2'-

methylenbis-(4-methyl-6-t-butylfenol), i en mengde av fra 0,01 til 1 vekt%, beregnet på grunnlag av oxymethylenpolymeren, og et basisk jordalkalimetalløyd, fortrinnsvis magnesiumoxyd (MgO) i en mengde av fra 0,05 til 0,5 vekt%, beregnet på grunnlag av oxymethylenpolymeren, hvilken oxymethylenpolymerblanding er kjennetegnet ved at oxymethylenpolymeren inneholder fra 0,005 til 0,5 vekt%, beregnet på grunnlag av oxymethylenpolymeren, av en forbindelse valgt fra gruppen bestående av tertiært fosfinoxyd og et fosfin, hvor det tertiære fosfinoxyd er angitt ved formel:



hvor A er valgt fra gruppen bestående av H, lavere alkyl og fenyl, A' er valgt fra gruppen bestående av H og lavere alkyl, Z er valgt fra gruppen bestående av H, CH₃, og Y er valgt fra gruppen bestående av H, CH₃ og fenyl, og fosfinet er angitt ved formel:



hvor n er et helt tall med verdi fra 0 til 2, begge verdier innbefattet, Z er valgt fra gruppen bestående av H og CH₃, og Y er valgt fra gruppen bestående av H, CH₃ og fenyl.

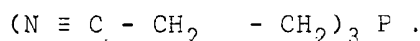
Kombinasjonen av fosfinforbindelsen, antioxydasjonsmidlet for polyoxymethylen og jordalkalimetalløyd gir oxymethylenpolymeren forbedret termisk stabilitet, hvilken forbedret stabilitet er vesentlig større enn den additive effekt av de individuelle komponenter omfattende den ovenfor nevnte stabilisatorkombinasjon, - og vesentlig større enn kombinasjonen av hvilke som helst av to av komponentene. Følgelig er kombinasjonen av stabilisatorer ifølge den foreliggende oppfinnelse det man på fagsproget benevner en "synergistisk" kombinasjon.

De tertiære fosfinoxyder kan fremstilles ved å reagere et α,β-umettet amid med elementært fosfor og en base, i nærvær av vann, som beskrevet i U.S. patentskrift nr. 3.067.251.

Egnede tertiære fosfinoxyder er:

tris-(2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd, tris-(N-ethyl, 2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd, tris-(N-t-butyl, carbamoylethyl)-fosfinoxyd og tris-(N-butyl, carbamoylethyl)-fosfinoxyd. Andre fosfinoxyder enn tris-(carbamoylethyl)-fosfinoxydene kan benyttes, f.eks. tris-(cyanoethyl)-fosfinoxyd.

Eksempel på anvendbare fosfinforbindelser er tris-(cyanoethyl)-fosfin, som kan betegnes ved følgende formel:



Likeledes er brukbare forbindelser som tris-(cyanobutyl)-fosfin, tris-(cyanopropyl)-fosfin, tris-(1-fenyl-2-cyanoethyl)-fosfin, tris-(1-fenyl-2,3-dimethyl-2-cyanopropyl)-fosfin, tris-(1-fenyl-2-methyl, 2-cyanoethyl)-fosfin, tris-(2,3-dimethyl, 2-cyanopropyl)-fosfin, tris-(2-methyl, 2-cyanoethyl)-fosfin og lignende.

Egnede antioxydasjonsmidler er alkylendisfenoler, thiobisfenoler, polyhydroxyfenoler og aminer.

Fortrinnsvis er antioxydasjonsmidlet en alkylendisfenol. En egnet klasse alkylendisfenoler omfatter forbindelser som har fra 1 - 4 carbonatomer i alkylengruppen og som har opp til 2 alkylsubstituenter på hver benzenring, og hvor hver alkylsubstituent har fra 1 til 4 carbonatomer. De foretrukne alkylendisfenoler er: 2,2'-ethylen-bis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol), 2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol); 4,4'-ethyliden-bis-(6-tertiær butyl-3-methylfenol) og 4,4'-butyliden-bis-(6-tertiær butyl-3-methylfenol). Egnede fenoliske stabilisatorer utenom alkylendisfenoler omfatter 2,6-ditertiær butyl-4-methylfenol, octylfenol og p-fenylfenol.

Som jordalkalimetalløxyd anvendes kalsiumøxyd, magnesiumøxyd, bariumøxyd, fortrinnsvis magnesiumøxyd, og når disse øxyder tilsettes vann, oppnås en pH-verdi over 7.

Komponentene av stabilisatorsystemet innarbeides i oxymetylenpolymeren i følgende angitte mengder. Alle prosentverdier gitt i det følgende er vekt%, beregnet på grunnlag av vekten av polymeren.

Alkylendisfenolen blandes i mengder som ikke overstiger 5 vekt%, og fortrinnsvis fra ca. 0,01 til ca. 1 vekt%, og mest foretrukket fra 0,3 til ca. 1 vekt%, beregnet på grunnlag av vekten av oxymetylenpolymeren.

Det tertiære fosfinoxyd eller fosfin bør være tilstede fra ca. 0,005 til ca. 0,5 vekt%, beregnet på grunnlag av vekten av

130872

6

polymeren, fortrinnsvis fra 0,01 til 0,05 vekt%. God stabilitet oppnås når mer enn 0,05 vekt% anvendes, men under visse støpebetingelser vil alt over 0,1 vekt% svette ut fra det støpte produkt. Det utsvette stoff er imidlertid et hvitt, ikke-polymert materiale i form av flak. Det er fosfinoxyd som enkelt fjernes fra støpeformen ved borttørkning, og dette må ikke forveksles med den nitrogenholdige støpeformavsetning ifølge tidligere kjent teknikk, hvor avsetningene er polymere av natur og vanskelige å fjerne.

Det basiske metalloxyd bør være tilstede fra ca. 0,05 til ca. 0,5 vekt%, og fortrinnsvis fra 0,05 til ca. 0,25 vekt% beregnet på grunnlag av vekten av oxymethylenpolymeren.

Den termiske nedbrytningshastighet av polymeren, (K_{D230}), blir målt ved å bestemme det prosentvise vekttap av prøvestykket av polymeren som opphetes i åpent kar i en ovn med luftsirkulasjon, ved en temperatur på 230°C . Eksempelvis var K_{D230} -verdien for en ustabilisert oxymethylenkopolymer av trioxan og ethylenoxyd, som var underkastet hydrolyse for å fjerne ustabile endegrupper, godt over 1 % pr. minutt, og resulterte vanligvis i fullstendig tap etter 45 minutter ved 230°C .

K_{D230} -verdien av en komposisjon inneholdende en hydrolysert kopolymer og som deri var innarbeidet et tertiært fosfinoxyd, som f.eks. tris-(2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd, er den samme eller større enn for en polymer uten det tertiære fosfinoxyd. Ved alene å innarbeide i polymeren et antioxydasjonsmiddel for oxymethylenpolymere, oppnås K_{D230} -verdier på omkring 1,1 til 1,2 vekt% tap pr. minutt, men resultater ned til 0,7 vekt% har i enkelte tilfeller blitt oppnådd. Ved bare å innarbeide et basisk metalloxyd (f.eks. magnesiumoxyd) i polymeren nevnt ovenfor, oppnås K_{D230} -verdier på omkring 0,40 til 0,70 vekt% tap pr. minutt, men resultater så lave som 0,31 vekt% er i enkelte tilfeller oppnådd.

Når fosfinet, antioxydasjonsmidlet og det basiske metalloxyd sammenblandes inn i polymeren, kan enkelt oppnås K_{D230} -verdier under ca. 0,1 vekt% tap pr. minutt. Siden denne forbedrede termiske stabilitet er vesentlig høyere enn den additive effekt av de individuelle komponenter, antas at dette klart viser den "synergistiske" virkning av stabilisatorsystemet ifølge den foreliggende oppfinnelse.

De stabiliserte oxymethylenpolymerkomposisjoner ifølge den foreliggende oppfinnelse fremstilles ved å blande sammen kom-

ponentene ifølge det foreliggende stabilisatorsystem med den ustabiliserte polymer på hvilken som helst velegnet måte, hvorved en hovedsakelig homogen komposisjon oppnås. Eksempelvis kan stabilisatorsystemet omfattende det tertiære fosfinoxyd, det basiske metalloxyd og alkylenbisfenolen innarbeides i oxymethylenpolymeren ved å oppløse både polymeren og stabilisatorkomponenten i et vanlig løsningsmiddel og deretter inndampe løsningen til tørrhet. Alternativt kan stabilisatorkomponentene sammenblandes intimt med oxymethylenpolymeren ved å anvendes i form av en løsning i et egnet løsningsmiddel, som tilsettes den finfordelte faste oxymethylenpolymer, etterfulgt av inndampning av løsningsmidlet.

Sammenblandingen kan også utføres ved tørrblanding av den finfordelte oxymethylenpolymer og finfordelt stabilisator etterfulgt av ekstrudering eller smeltebearbeidelse, eller ved maling av stabilisatoren inn i polymeren mens sistnevnte komponent bearbeides i en rivemølle.

De stabiliserte oxymethylenpolymerkomposisjoner omfatter også, hvis ønskelig, mykningsmidler, pigmenter, smøremidler og andre stabilisatorer, f.eks. stabilisatorer mot nedbrytning av ultrafiolett lys, f.eks. 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzofenon; 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon; 2-hydroxy-4-methoxy-4'-klorbenzofenon og lignende, som kan innarbeides i mengder på ca. 1 vekt%, beregnet på basis av vekten av oxymethylenpolymeren.

For at fagmannen bedre skal kunne forstå hvordan den foreliggende oppfinnelse gjenstand utføres, er i det følgende gitt eksempler for å illustrere foreliggende oppfinnelse gjenstand.

Alle andeler er vektandeler, og prosentverdier refererer til vekt% basert på vekten av polymeren, med mindre annet er angitt.

Når ikke annet er nevnt, er oxymethylenpolymeren benyttet i de følgende eksempler i en oxymethylenkopolymer av trioxan og ethylenoxyd, som ble fremstilt som beskrevet i eksempel I i U.S. patentskrift nr. 3.254.053, tilhørende G. Fisher, F. Brown og W. Heinz.

Katalysatorrester i polymeren ble inaktivert med et amin som beskrevet i U.S. patentskrift nr. 2.989.509 tilhørende D. Hudgin og F. Berardinelli.

Polymeren ble så underkastet hydrolyse for å fjerne usta-

bile endeenheter, som beskrevet i U.S. patentskrift nr.3.318.848, tilhørende C. Clarke.

Eksempel 1

Den termiske nedbrytningshastighet av denne polymer ble målt ved å plasere en prøve av polymeren i et åpent kar i en ovn med luftsirkulasjon, ved 230°C. Det ble konstatert fullstendig tap av produktet etter 45 minutter, noe som viste ustabiliteten av den ustabiliserte polymer.

Eksempel 2

Den termiske nedbrytningshastighet av polymeren ifølge eksempel 1, hvori var innarbeidet 0,01 vekt% tris-(2-carbamoyl-ethyl)-fosfinoxyd, ble målt ved å plasere en prøve av polymeren i et åpent kar i en ovn med luftsirkulasjon, ved 230°C. Det ble konstatert fullstendig tap av produkt etter 45 minutter, noe som viste ustabiliteten av oxymethylenpolymeren som deri var innarbeidet en liten mengde fosfinoxyd.

Eksempel 3

Til denne trioxan-ethylenoxydpolymer ble tilsatt ca.0,5% 2,2' - metylen-bis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol) ved tørr innblanding, etterfulgt av ekstrudering av blandingen. Tørr blanding ble utført ved enkel omrystning av additivene, som var utveiet med en nøyaktighet tilsvarende bruk av analytisk skålvækt, i en beholder stor nok til å sikre hensiktsmessig dispergering i polymerflakene. Ekstrudering ble utført ved hjelp av en "Brabender Plasticorder", forsynt med et blandehode av valsetype, i ca. 7 minutter ved 100 omdr. pr. minutt; ved 190°C til 200°C.

K_{D230} - verdien av denne komposisjon ble bestemt som ovenfor angitt, og ble funnet å være 1,13 % vekttap pr.minutt.

Eksempel 4

Til trioxan-ethylenoxydpolymeren ifølge eksempel 1 ble tilsatt 0,2 vekt% magnesiumoxyd, (MgO), ved tørr innblanding, etterfulgt av ekstrudering av blandingen. Tørrblandingen og ekstruderingen ble utført som beskrevet i eksempel 3.

K_{D230} -verdien av denne komposisjon ble bestemt som ovenfor angitt, og ble funnet å være 0,313 % vekttap pr.minutt.

Eksempel 5 - 9

Fremgangsmåten ifølge eksempel 3 ble fulgt, ved å benytte de mengder av stabilisator som sammen med resultatene er angitt i tabell I. Hensikten med disse eksempler er å vise at hvis to av de tre stabilisatorer anvendes sammen i en polyoxymethylenkomposisjon, bemerkes ingen fordel, noe som ytterligere viser den synergistiske effekt når alle tre komponenter benyttes sammen.

Eksempler 10 - 25

Fremgangsmåten ifølge eksempel 3 ble fulgt, ved å benytte de mengder stabilisator som sammen med resultatene er angitt i tabell II.

Eksempler 26 - 40

Fremgangsmåten ifølge eksempel 3 ble fulgt ved å benytte forskjellige fosfinforbindelser istedenfor tris-(2-carbamoyl-ethyl)-fosfinoxydet ifølge eksemplene 10 - 25. De benyttede mengder og de oppnådde resultater er vist i tabell III.

Eksempler 41 - 47

Fremgangsmåten ifølge eksempel 3 ble fulgt ved å benytte forskjellige basiske metalloxyder. De benyttede mengder og de oppnådde resultater er angitt i tabell IV.

Eksempler 48 - 51

Fremgangsmåten ifølge eksempel 3 ble gjentatt ved å benytte forskjellige antioxydasjonsmidler for oxymethylen, istedet for alkylendisfenolen vist foran. De benyttede mengder og de oppnådde resultater er vist i tabell V.

Tabell I

Eksempel	Polymer, ^a deler	Fosfin, ^b deler	Antioxydasjonsmiddel, deler	Oxyd, deler	K _d ^d	5 ½ Timer ^e Vekttap
5	100	0,01	0,5 (c)	--	0,065	65
6	100	0,5	0,5 (c)	--	0,064	(f)
7	100	0,01	---	0,2 MgO	0,260	(f)
8	100	--	0,3 (g)	0,1 MgO	0,023	26
9	100	--	0,3 (h)	0,1 MgO	0,98	65

a) - Hydroxylert oxymethylenkopolymer inneholdende 2,4 vekt% ethoxyenheter

b) - tris-(2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd

c) - 2,2'-methylenbis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol)

d) - vekt% tap pr. minutt ved 230° C i en ovn med luftsirkulasjon

e) - vekt% tap etter 5 ½ time ved 230° C

f) - ikke undersøkt

g) - "Irganox 1010" - en polyfenol med høy molvekt.

h) - "Goodrite 3110 x 104" - et trifunksjonelt fenolisk antioxydasjonsmiddel.

130872

Tabell II

Eksempel	Polymer, ^a deler	Fosfin, ^b deler	Antioxydasjonsmiddel, ^c deler	Oxyd, deler	K _d ^d	5 ½ Timer ^e Vekttap
10	100	0,1	0,5	0,1 MgO	0,011	11
11	100	0,05	0,5	0,1 MgO	0,010	18
12	100	0,03	0,5	0,1 MgO	0,012	20
13	100	0,025	0,5	0,1 MgO	0,011	8
14	100	0,01	0,5	0,1 MgO	0,014	14
15	100	0,005	0,5	0,1 MgO	0,016	34
16	100	0,25	0,3	0,1 MgO	0,015	17
17	100	0,2	0,3	0,1 MgO	0,010	11
18	100	0,15	0,3	0,1 MgO	0,009	14
19	100	0,1	0,3	0,1 MgO	0,010	18
20	100	0,075	0,3	0,1 MgO	0,012	14
21	100	0,05	0,3	0,1 MgO	0,014	17
22	100	0,025	0,3	0,1 MgO	0,012	18
23	100	0,025	0,3	0,15MgO	0,012	20
24	100	0,025	0,3	0,2 MgO	0,013	21
25	100	0,01	0,5	0,2 MgO	0,010	11

a) - Hydroxylert oxymethylenkopolymer inneholdende 2,4 vekt% ethoxy-enheter

b) - tris-(2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd

c) - 2,2'-metylenbis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol)

d) - % vekttap pr. minutt ved 230° C i ovn med luftsirkulasjon

Tabell III

Eksempel	Polymer, a deler	Fosfin, b deler	Antioxydasjonsmiddel, g deler	Oxyd, deler	K _d ^h	5 ½ Timer ⁱ Vekttap
26	100	0,01 b	0,5	0,2	0,014	17
27	100	0,025 b	0,5	0,2	0,012	10
28	100	0,05 b	0,5	0,2	0,010	9
29	100	0,01 c	0,5	0,2	0,023	37
30	100	0,025 c	0,5	0,2	0,018	21
31	100	0,05 c	0,5	0,2	0,017	12
32	100	0,01 d	0,5	0,2	0,023	38
33	100	0,025 d	0,5	0,2	0,014	20
34	100	0,05 d	0,5	0,2	0,013	26
35	100	0,01 e	0,5	0,2	0,010	17
36	100	0,025 e	0,5	0,2	0,010	21
37	100	0,05 e	0,5	0,2	0,013	40
38	100	0,01 f	0,5	0,2	0,011	16

Tabell III (fortsatt)

Eksempel	Polymer, a deler	Fosfin, b deler	Antioxydasjonsmiddel, g deler	Oxyd, deler	K _d ^h	5 ½ timer i vekttap
39	100	0,025 f	0,5	0,2	0,010	16
40	100	0,05 f	0,5	0,2	0,011	9

- a) - Hydroxylert oxymethylenkopolymer inneholdende 2,4 vekt% ethoxy-enheter
b) - tris-(ethyl, 2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd
c) - tris-(cyanoethyl)-fosfin
d) - tris-(cyanoethyl)-fosfinoxyd
e) - tris-(t-butyl, 2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd
f) - tris-(n-butyl, 2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd
g) - 2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol)
h) - % vekttaap pr. minutt ved 230° C i ovn med luftsirkulasjon
i) - % vekttaap etter 5 ½ timer ved 230° C

Tabell IV

Eksempel	Polymer, ^a deler	Fosfin, ^b deler	Antioxydasjonsmiddel, ^c deler	Oxyd, deler	K _d ^d
41	100	0,1	0,5	0,05 BaO	0,017
42	100	0,1	0,5	0,1 BaO	0,007
43	100	0,2	0,5	0,025 BaO	0,024
44	100	0,2	0,5	0,05 BaO	0,050
45	100	0,2	0,5	0,05 BaO	0,018
46	100	0,2	0,5	0,05 Al ₂ O ₃	0,041
47	100	0,2	0,4	0,1 CaO	0,010

a) - Hydroxylert oxymethylenkopolymer inneholdende 2,4 vekt% ethoxy-enheter

b) - tris-(2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd

c) - 2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6-tertiær butylfenol)

d) - % vekttap pr. minutt ved 230° C i ovn med luftsirkulasjon

130872

Tabell V

Eksempel	Polymer, ^a deler	Fosfin, ^b deler	Antioxydasjonsmiddel, deler	Oxyd, deler	K _d ^d	5 ½ Timer ^f Vekttap
48	100	0,1	0,3 c	0,1 MgO	0,024	16
49	100	0,05	0,3 c	0,1 MgO	0,028	18
50	100	0,1	0,3 d	0,1 MgO	0,023	26
51	100	0,05	0,3 d	0,1 MgO	0,020	13

a) - Hydroxylert oxymethylenkopolymer inneholdende 2,4 vekt% ethoxy-enheter

b) - tris-(2-carbamoylethyl)-fosfinoxyd

c) - "Irganox 1010" - en polyfenol med høy molvekt.

d) - Goodrite 3110 x 104 - et trifunksjonelt fenolisk antioxydasjonsmiddel.

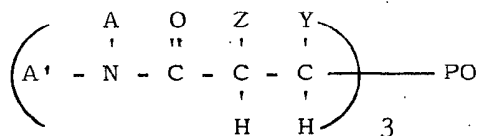
e) - % vekttap pr. minutt ved 230° C i ovn med luftsirkulasjon

f) - % vekttap etter 5 ½ timer ved 230° C

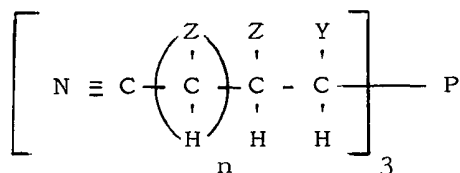
130872

P a t e n t k r a v

1. Oxymethylenpolymerblanding omfattende en oxymethylenpolymer som er en sampolymer inneholdende minst 60% repeterende oxymethylenenheter, et antioxydasjonsmiddel for oxymethylenpolymeren, fortrinnsvis en alkylendisfenol slik som 2,2'-methylenbis-(4-methyl-6-t.butylfenol), i en mengde av fra 0,01 til 1 vekt%, beregnet på grunnlag av oxymethylenpolymeren, og et basisk jordalkalimetalløyd, fortrinnsvis magnesiumoxyd (MgO) i en mengde av fra 0,05 til 0,5 vekt%, beregnet på grunnlag av oxymethylenpolymeren, k a r a k t e r i s e r t v e d at oxymethylenpolymeren inneholder fra 0,005 til 0,5 vekt%, beregnet på grunnlag av oxymethylenpolymeren, av en forbindelse valgt fra gruppen bestående av tertiært fosfinoxyd og et fosfin, hvor det tertiære fosfinoxyd er angitt ved formel:



hvor A er valgt fra gruppen bestående av H, lavere alkyl og fenyl, A' er valgt fra gruppen bestående av H og lavere alkyl, Z er valgt fra gruppen bestående av H, CH₃, og Y er valgt fra gruppen bestående av H, CH₃ og fenyl, og fosfinet er angitt ved formel:



hvor n er et helt tall med verdi fra 0 til 2, begge verdier innbefattet, Z er valgt fra gruppen bestående av H og CH₃, og Y er valgt fra gruppen bestående av H, CH₃ og fenyl.

2. Polymerblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det tertiære fosfinoxyd er tris-(2-carbanoylethyl)-fosfinoxyd.

3. Polymerblanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fosfinet er tris-(cyanoethyl)-fosfin.

(56) Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1377596 (39b-22g)

U.S. patent nr. 3306953 (260-857), 3397170 (260-37)