

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480011257.1

C08K 5/41 (2006.01)  
C08K 5/42 (2006.01)  
C08K 5/17 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年8月15日

[11] 授权公告号 CN 1331929C

[22] 申请日 2004.4.2

[21] 申请号 200480011257.1

[30] 优先权

[32] 2003.4.26 [33] DE [31] 10318910.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003486 2004.4.2

[87] 国际公布 WO2004/096904 德 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.26

[73] 专利权人 克罗姆普顿乙烯添加剂有限公司  
地址 德国兰佩特海姆

[72] 发明人 W·魏纳 H-H·弗里德里希  
K-J·库恩 T·霍普曼

[56] 参考文献

CN1154381A 1997.7.16

WO2002048249A 2002.6.20

审查员 相欣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 4 页 说明书 23 页

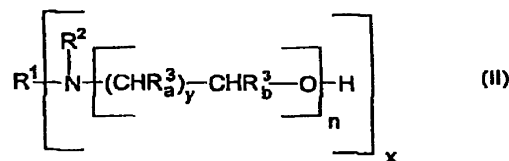
[54] 发明名称

用于稳定卤化聚合物的稳定剂体系

[57] 摘要

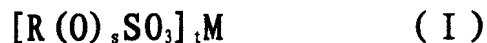
本发明涉及用于稳定氯化聚合物的稳定剂混合物，包括下列组分：a) 至少一种通式 (I)  $[R(O)_s SO_3]_t M$  的硫酸酯盐和/或磺酸盐，b) 至少一种通式 (II) 的链烷醇胺：其中：M = 碱金属、碱土金属、镧系元素(铈)或铝阳离子，t = 1、2 或 3 的金属阳离子的化合价；s = 0 或 1 和 R = C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - 烷基、苯基、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> - 苯基烷基、C<sub>7</sub> - C<sub>24</sub> - 烷基苯基，和 x = 1、2 或 3，y = 1、2、3、4、5 或 6，n = 1 - 10，R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup> 独立地是 H，C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - 烷基，- [ - (CHR<sub>a</sub><sup>3</sup>)<sub>y</sub> - CHR<sub>b</sub><sup>3</sup> - O - ]<sub>n</sub> - H，- [ - (CHR<sub>a</sub><sup>3</sup>)<sub>y</sub> - CHR<sub>b</sub><sup>3</sup> - O - ]<sub>n</sub> - CO - R<sup>4</sup>，C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> - 链烯基，C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> - 酰基，C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> - 环烷基(它可以在 β - 位被 OH 取代)，C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> - 芳基或 C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> - 烷芳基或 C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> - 芳烷基；或者当 x = 1 时，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 还可以与 N 一起形成碳原子和任选至多 2 个杂原子的封闭的 4 - 10 元环；或者当 x = 2 时，R<sup>1</sup> 还可以是 C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> - 亚烷基，其可以在两个 β - 碳原子上被 OH 取代和/或可以插入一个或多个 O 原子和/或一个或多个

NR<sup>2</sup>基团，或者可以是二羟基取代的四氢亚二环戊二烯基、二羟基取代的乙基亚环己基、二羟基取代的 4，4' - (双酚 A - 二丙基醚) 亚基、亚异佛尔酮基、二甲基亚环己基、二环己基甲烷亚基或 3，3' - 二甲基二环己基甲烷亚基；和如果 x = 3，R<sup>1</sup> 还可以是三羟基取代的(三 - N - 丙基异氰脲酸酯) 三基，R<sub>a</sub><sup>3</sup>，R<sub>b</sub><sup>3</sup> 彼此独立地是 C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - 烷基、C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> - 链烯基、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> - 芳基、H 或 CH<sub>2</sub> - X - R<sup>5</sup>，其中 X = O、S、-O-CO- 或 -CO-O-；R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> - 烷基/链烯基或苯基；和 R<sup>5</sup> = H、C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - 烷基、C<sub>2</sub> - C<sub>22</sub> - 链烯基、或 C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> - 芳基。

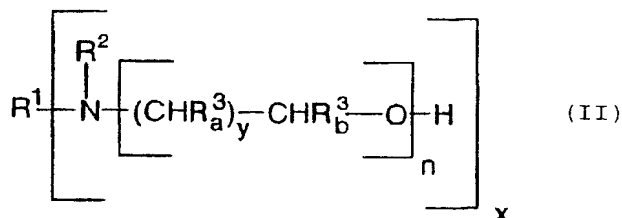


1、用于稳定含氯聚合物以防止热引发的降解的稳定剂混合物，包括下列组分：

a) 至少一种通式 (I) 的硫酸酯盐和/或磺酸盐：



b) 至少一种通式 (II) 的链烷醇胺：



其中：M = 碱金属阳离子、碱土金属阳离子、镧系元素阳离子、铝阳离子或水滑石层晶格的阳离子，t 取决于 M 的化合价，是 1、2 或 3，或者在水滑石层晶格阳离子的情况下， $0 < t < 1$ ；s = 0 或 1 和 R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-烷基、苯基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-苯基烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-烷基苯基，和

x = 1、2 或 3，

y = 1、2、3、4、5 或 6，

n = 1 - 10，

R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup> 独立地是 H，C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-烷基， $-[(CHR^3_a)_y - CHR^3_b - O]_n - H$ ， $-[(CHR^3_a)_y - CHR^3_b - O]_n - CO - R^4$ ，C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基，C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-酰基，C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基，该 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基任选在 β-位被 OH 取代，C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-烷芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-芳烷基；或者当 x=1 时，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 另外任选与 N 一起形成碳原子和任选至多 2 个杂原子的封闭的 4-10 元环；或者当 x=2 时，R<sup>1</sup> 还任选是 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-亚烷基，其任选在两个 β-碳原子上被 OH 取代和/或任选插入一个或多个 O 原子和/或一个或多个 NR<sup>2</sup> 基团，或者任选是二羟基取代的四氢亚二环戊二烯基、二羟基取代的乙基亚环己基、二羟基取代的 4,4'-(双酚 A-二丙基醚)亚基、亚异佛尔酮基、二甲基亚环己基、二环己基甲烷亚基或 3,3'-二甲基二环己基甲烷亚基；和如果

$x=3$ ,  $R^1$  还任选是三羟基取代的(三-N-丙基异氰尿酸酯)三基,

$R^3_a$ ,  $R^3_b$  彼此独立地是  $C_1-C_{22}$ -烷基、 $C_2-C_6$ -链烯基、 $C_6-C_{10}$ -芳基、H 或  $CH_2-X-R^5$ , 其中  $X=O$ 、S、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ ;

$R^4 = C_1-C_{18}$ -烷基/链烯基或苯基; 和

$R^5 = H$ 、 $C_1-C_{22}$ -烷基、 $C_2-C_{22}$ -链烯基、或  $C_6-C_{10}$ -芳基。

2、用于稳定含氯聚合物的稳定剂混合物, 其包括下列组分:

a) 至少一种通式(I)的硫酸酯盐和/或磺酸盐,

b) 至少一种由单或多官能的环氧化物和氨或者单或多官能的二烷基(芳基)胺或单烷基(芳基)胺制备的反应产物。

3、根据权利要求2的稳定剂混合物, 其中该多官能环氧化物是二环戊二烯二环氧化物、乙烯基环己烯二环氧化物、双酚A二缩水甘油醚或异氰尿酸三缩水甘油酯, 该二烷基胺是二乙醇胺或二异丙醇胺, 和该单烷基胺是单乙醇胺或单异丙醇胺。

4、根据权利要求1的稳定剂混合物, 其中在具有通式(II)的化合物中,  $R^3_a$ ,  $R^3_b$  彼此独立地是 H 或甲基, 和  $y=1$ 。

5、根据权利要求1的稳定剂混合物, 其中在具有通式(II)的化合物中,  $R^1 = R^2 = CH_2-CHR^3_b-OH$ 。

6、根据权利要求1、4或5的稳定剂混合物, 其中通式(II)的化合物是三(2-羟基-1-丙基)胺, 三(2-羟基乙基)胺, 双(2-羟基乙基)(2-羟基-1-丙基)胺或烷基/链烯基双(2-羟基乙基)胺, 双(2-羟基乙基)-N-油基胺, 双(2-羟基乙基)-N-大豆胺, 烷基/链烯基(2-羟基-1-丙基)胺, N-(2-羟基十六烷基)二乙醇胺, N-(2-羟基-3-辛氧基丙基)二乙醇胺, N-(2-羟基-3-癸氧基丙基)二乙醇胺或它们的混合物。

7、根据权利要求1或2的稳定剂混合物, 其中硫酸酯盐和/或磺酸盐是通式  $[R(O)_2SO_3]_tM$  的化合物, 其中 M 是 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce 或水滑石层晶格的阳离子。

8、根据权利要求7的稳定剂混合物, 其中在硫酸酯盐和/或磺酸盐中,  $M=Na$  或  $K$  和  $t=1$ 。

9、根据权利要求1或2的稳定剂混合物, 其还包括氨基尿嘧啶、

烯胺、吡啶或脲。

10、根据权利要求1或2的稳定剂混合物，其还包括无水水滑石或沸石。

11、根据权利要求1或2的稳定剂混合物，其视需要还包括金属皂，和/或视需要还包括选自多元醇和二糖醇，缩水甘油化合物，水滑石，碱金属/碱土金属硅铝酸盐，碱金属/碱土金属氢氧化物/氧化物，或碱金属/碱土金属碳酸盐，碱金属/碱土金属碳酸氢盐，或羧酸盐，填料/颜料，增塑剂，抗氧化剂，光稳定剂，荧光增白剂，润滑剂和环氧化脂肪酸酯中的一种其它物质。

12、根据权利要求1或2的稳定剂混合物，其另外含有亚磷酸酯和/或亚磷酸酯与组分a)和/或b)的反应产物。

13、根据权利要求12的稳定剂混合物，其中该另外的亚磷酸酯是二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯，亚磷酸三苯酯，亚磷酸三壬基苯基酯，亚磷酸苯基二癸基酯，聚二丙二醇苯基亚磷酸酯，四苯基二丙二醇二亚磷酸酯，四异癸基二丙二醇二亚磷酸酯，亚磷酸三(二丙二醇)酯，亚磷酸癸基二苯基酯，亚磷酸三辛基酯，亚磷酸三月桂基酯， $(H_{19}C_9-C_6H_4O)_{1.5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1.5}$ ， $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[i-C_8H_{17}O]$  或  $(H_{19}C_9-C_6H_4O)_{1.5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1.5}$ 。

14、包含含氯聚合物和根据权利要求1-13任一项的防止热引发的降解的稳定剂混合物的组合物。

15、根据权利要求14的组合物，特征在于，按100重量份的含氯聚合物计，具有0.01-10重量份的通式(II)的化合物和0.001-10重量份的通式(I)的化合物和视需要的0.05-5重量份的亚磷酸酯。

16、用于稳定含氯聚合物以防止热引发的降解的方法，包括将根据权利要求1-13任一项的稳定剂混合物加入到含氯聚合物中。

17、根据权利要求16的用于稳定含氯聚合物以防止热引发的降解的方法，特征在于该含氯聚合物是增塑PVC。

18、根据权利要求17的用于稳定含氯聚合物以防止热引发的降解的方法，特征在于该增塑PVC用于生产地板、机动车辆零件、增塑薄

膜、管材、注塑品、或电线包皮，或作为增塑溶胶用于生产壁纸、地板或合成皮革抗冲垫或搪塑模。

19、根据权利要求 16 的用于稳定含氯聚合物以防止热引发的降解的方法，特征在于该含氯聚合物是非增塑的 PVC。

20、根据权利要求 19 的用于稳定含氯聚合物以防止热引发的降解的方法，特征在于该含氯聚合物用于生产薄膜，包括聚氯乙烯热塑塑料膜，PVC 管材或型材。

21、包括用根据权利要求 1-13 任一项的稳定剂混合物稳定以防止热引发的降解的 PVC 的消费制品。

22、用于将抗静电性能赋予聚氯乙烯的根据权利要求 1 的防止热引发的降解的稳定剂体系。

23、用于预稳定聚氯乙烯的根据权利要求 1 的防止热引发的降解的稳定剂体系。

## 用于稳定卤化聚合物的稳定剂体系

本发明涉及包括至少一种硫酸酯盐和/或磺酸盐和链烷醇胺的稳定剂混合物，其适合于稳定含卤素的聚合物。

例如，作为含卤素的聚合物的 PVC 可以通过许多种添加剂来稳定。铅、钡、和镉的化合物尤其适于该目的，但现在因为环境原因或因为它们的重金属含量而引起争议(参见“Plastics Additives Handbook”，H. Zweifel, Carl Hanser Verlag, 第5版, 2001, 第427-483页, 以及“Kunststoff Handbuch PVC” [Plastics Handbook PVC], 卷2/1, W. Becker and D. Braun, Carl Hanser Verlag, 第二版, 1985, 第531-538页; 和 Kirk-Othmer: “Encyclopedia of Chemical Technology”, 第4版, 1994, 第12卷, Heat Stabilizers, 第1071-1091页)。

因此，对于不含铅、钡和镉的有效稳定剂和稳定剂混合物存在着不断需求。

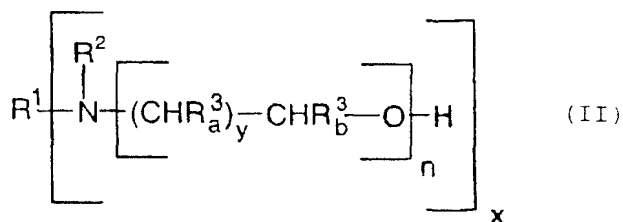
现已发现，由至少一种通式 (II) 的链烷醇胺和至少一种通式 (I) 的硫酸酯盐和/或磺酸盐，尤其碱金属或碱土金属盐制备的混合物特别适合于稳定含氯的聚合物，尤其是 PVC。

本发明因此提供了包括下列组分的稳定剂混合物：

a) 至少一种通式 (I) 的硫酸酯盐和/或磺酸盐：



b) 至少一种通式 (II) 的链烷醇胺：



其中：M = 碱金属阳离子、碱土金属阳离子、镧系元素（铈）阳离子、铝阳离子或水滑石层晶格的阳离子，t 取决于 M 的化合价，是 1、2 或 3；s=0 或 1 和 R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-烷基、苯基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-苯基烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-烷基苯基；和

x = 1、2 或 3，

y = 1、2、3、4、5 或 6，

n = 1 - 10，

R<sup>1</sup>，R<sup>2</sup> 独立地是 H，C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-烷基， $[-(\text{CHR}^3_a)_y-\text{CHR}^3_b-\text{O}]_n-\text{H}$ ， $[-(\text{CHR}^3_a)_y-\text{CHR}^3_b-\text{O}]_n-\text{CO}-\text{R}^4$ ，C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基，C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-酰基，C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基（它可以在β-位被 OH 取代），C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-烷芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-芳烷基；或者当 x=1 时，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 还可以与 N 一起形成碳原子和任选至多 2 个杂原子的封闭的 4-10 元环；或者当 x=2 时，R<sup>1</sup> 还可以是 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-亚烷基，其可以在两个β-碳原子上被 OH 取代和/或可以插入一个或多个 O 原子和/或一个或多个 NR<sup>2</sup> 基团，或者可以是二羟基取代的四氢亚二环戊二烯基、二羟基取代的乙基亚环己基、二羟基取代的 4,4'-(双酚 A-二丙基醚)亚基、亚异佛尔酮基、二甲基亚环己基、二环己基甲烷亚基 (dicyclohexylmethanylene) 或 3,3'-二甲基二环己基甲烷亚基 (3,3'-dimethyldicyclohexylmethanylene)，和如果 x=3，R<sup>1</sup> 还可以是三羟基取代的 (三-N-丙基异氰脲酸酯) 三基，

R<sup>3</sup><sub>a</sub>，R<sup>3</sup><sub>b</sub> 彼此独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基、H 或 CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>，其中 X = O、S、-O-CO-或-CO-O-；

R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基/链烯基或苯基；和

R<sup>5</sup> = H、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-链烯基、或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基。

本发明进一步提供了包括下列组分的稳定剂混合物：

a) 至少一种通式 (I) 的硫酸酯盐和/或磺酸盐，

b) 至少一种由单或多官能的环氧化物和氨或者单或多官能的二烷基（芳基）胺或单烷基（芳基）胺制备的反应产物。

通式 (II) 的链烷醇胺的实例是其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> = 甲基，乙基，丙基，丁基，环己基，辛基，月桂基，十四烷基，十六烷基，硬脂基，油基，烯丙基，苯基或苄基，羟烷基和 R<sup>3</sup> = H，甲基，乙基，丙基或丁基的化

合物。优选其中  $R^1$  = 月桂基, 十四烷基, 十六烷基, 硬脂基, 油基, 其中  $R^2$  = 羟烷基的链烷醇胺。还可以使用三乙醇胺和三异丙醇胺的乙氧基化物和丙氧基化物, 或者使用植物或动物来源的脂肪胺。优选其中  $R^3$  = H 或甲基和  $y=1$  的三链烷醇胺和单烷基/链烯基-二链烷醇胺, 尤其是与环氧乙烷或环氧丙烷反应两次的脂肪胺。非常适合的其它化合物可以从以下名单中选取。

辛基胺或二辛基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

异辛基胺或二异辛基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

壬基胺或二壬基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

异壬基胺或二异壬基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

癸基胺或二癸基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

异癸基胺或二异癸基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

十一烷基胺或双十一烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

异十一烷基胺或二异十一烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

十二烷基胺或双十二烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

异十二烷基胺或二异十二烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

十三烷基胺或双十三烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物;

异十三烷基胺或二异十三烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次

或两次产物；

十四烷基胺或双十四烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

十六烷基胺或双十六烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

十八烷基胺或双十八烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

二十烷基胺或双二十烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

二十二烷基胺或双二十二烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

十八碳烯基胺或双十八碳烯基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

苄基胺或二苄基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

环己基胺或二环己基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应一次或两次的产物；

N-甲基环己基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应的产物；

N-乙基环己基胺与环氧乙烷或环氧丙烷反应的产物；

4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物与二乙醇胺或二异丙醇胺反应两次的产物；

二环戊二烯二环氧化物与二乙醇胺或二异丙醇胺反应两次的产物；

双酚 A 二缩水甘油醚与二乙醇胺或二异丙醇胺反应两次的产物；

异氰脲酸三缩水甘油酯与二乙醇胺或二异丙醇胺反应三次的产物。

优选三链烷醇胺和单烷基/链烯基-二链烷醇胺，其中  $R^3_a$ 、 $R^3_b$  彼此独立地是 H 或甲基，和  $y=1$ 。

已经确定，其中  $y=1-6$ ，即，在氨基和羟基取代的碳原子之间具

有至多 6 个亚甲基的通式 (II) 的化合物可与硫酸酯盐和/或磺酸盐一起用作 PVC 的稳定剂。

根据本发明, 还可以使用其中  $x=3$ , 即, 每个分子具有三个羟烷基氨基的通式 (II) 的化合物。这里的实例是异氰脲酸三缩水甘油酯与单乙醇胺或二乙醇胺或单丙醇胺或二丙醇胺的反应产物。

通式 (II) 的链烷醇胺是可市购的化学品, 或者可以通过已知方法对相应的胺或氨进行 N-烷基化来制备 (参见 Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 第 4 版, J. Wiley & Sons, N. Y., 1992, 第 2 卷, 第 1-34 页中的链烷醇胺)。

通式 (II) 的优选链烷醇胺的实例是三 (2-羟乙基) 胺, 三 (2-羟基-1-丙基) 胺, 双 (2-羟乙基)-2-羟基-1-丙基胺, N-正丁基-N,N-双 (2-羟乙基) 胺, N,N-双 (正丁基)-N-(2-羟乙基) 胺, N-(3-正丁氧基-2-羟基-1-丙基)-N,N-双 (2-羟乙基) 胺, N-(1,3-二羟基-2-羟甲基-2-丙基)-N,N-双 (2-羟乙基) 胺, N,N-双 (2-羟乙基)-N-棕榈基胺, N,N-双 (2-羟乙基)-N-油基胺, N,N-双 (2-羟乙基)-N-大豆胺 (soyaamine), N,N-双 (2-羟乙基)-N-硬脂基胺, N-(2-羟乙基)-吗啉或 N-(2,3-二羟基-1-丙基) 吗啉, 双羟乙基哌嗪或双羟基异丙基哌嗪以及缩水甘油醚与单或二烷基胺或氨的反应产物, 以及由它们衍生的链烷醇胺, 比如乙醇胺、二乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺、二正丙醇胺或二异丙醇胺。

更尤其优选氧化烯烃比如氧化辛烯、氧化癸烯、氧化十二碳烯、氧化十四碳烯、氧化十六碳烯、氧化十八碳烯、氧化二十碳烯、和氧化二十二碳烯、以及环氧基硬脂醇与二乙醇胺或二异丙醇胺的加成产物。在相对长的烷基链的两端具有  $\beta$ -位 OH 官能团的这些化合物, 例如 N-(2-羟基十六烷基) 二乙醇胺, N-(2-羟基-3-辛氧基丙基) 二乙醇胺, N-(2-羟基-3-癸氧基丙基) 二乙醇胺, N-(2-羟基-3-辛氧基丙基) 二乙醇胺和双-N-(2-羟基-3-苯氧基丙基) 乙醇胺尤其适合作为本发明稳定剂体系中的组分。

该列举仅仅给出了例子, 而不是全面的。

硫酸酯盐和/或磺酸盐是本领域的技术人员所已知的 (参见在 Kirk

Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, J. Wiley & Sons, N. Y., 1992, 第23卷, 第146-193, 194-217, 409-428和478-541页中的磺化和硫酸化、磺酸、硫酸酯和亚硫酸酯以及表面活性剂)。实例是通式  $[R(O)_2SO_3]_nM$  代表的那些, 其中 M 是 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La 或 Ce。

可以采用这些硫酸酯盐和/或磺酸盐的各种通常遇到的形式, 例如, 作为盐或作为水溶液或有机溶剂中的溶液, 或吸收在载体, 比如 PVC、硅酸钙、沸石或水滑石上。这类配制剂的其它实例是使用醇(多元醇, 环糊精)或使用醚醇或酯醇或冠醚络合或溶解的硫酸酯盐和/或磺酸盐。

优选使用的硫酸酯盐和/或磺酸盐是钠和/或钾的那些。优选硫酸的单甲酯、单乙酯、单丙酯、单丁酯、单己酯、单辛基酯、单异辛基酯、单癸酯、单月桂酯、单十六烷基酯和单十八烷基酯的盐, 和/或甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸和  $C_8-C_{14}$ -烷基苯磺酸的盐。

本发明还提供了根据本发明的稳定剂混合物与至少一种其它常规添加剂或稳定剂的结合物。本发明因此包括了含有至少一种通式(I)的硫酸酯盐和/或磺酸盐和至少一种通式(II)的化合物的稳定剂混合物与至少一种其它常规添加剂或稳定剂的结合物。优选亚磷酸酯, 多元醇和二糖醇, 缩水甘油化合物, 水滑石, 沸石(碱金属硅铝酸盐和碱土金属硅铝酸盐), 填料, 金属皂, 碱金属和碱土金属化合物, 润滑剂, 增塑剂, 颜料, 环氧化脂肪酸酯和其它环氧化合物, 抗氧化剂, UV吸收剂, 光稳定剂, 荧光增白剂和发泡剂。

尤其优选环氧化脂肪酸酯和其它环氧化合物, 多元醇, 碱土金属皂, 沸石, 水滑石和亚磷酸酯。更尤其优选亚磷酸酯和亚磷酸酯与多元醇的结合物, 以及无水水滑石和沸石。

还包括了所使用组分的可能的反应产物。

还优选使用另外包括了氨基尿嘧啶、烯胺、吡啶或脲的稳定剂混合物。适合的化合物的实例是 1,3-二甲基-4-氨基尿嘧啶, 1,4-丁二醇双( $\beta$ -氨基巴豆酸酯), 硫代二甘醇双( $\beta$ -氨基巴豆酸酯), 2-苯基吡

咪，2-苯基月桂基咪唑，N,N'-二苯基硫脲。其它实例描述在申请人的德国专利申请 101 07 329 中。

这类附加组分的实例在以下列举和说明（参见“Handbook of PVC Formulating”，E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993）。

### 多元醇和二糖醇

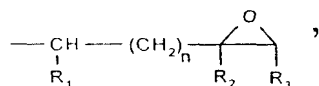
这类可能的化合物的实例是：

季戊四醇，二季戊四醇，三季戊四醇，三羟甲基乙烷，双（三羟甲基丙烷），聚乙烯醇，双（三羟甲基乙烷），三羟甲基丙烷，糖，糖醇（sugar alcohol）。在这些当中，优选二糖醇（disaccharide alcohol）。

还可以使用多元醇糖浆，比如山梨醇糖浆、甘露糖醇糖浆和麦芽糖醇糖浆。多元醇用量的实例是 0.01 - 20 重量份，有利地是 0.1 - 20 重量份，尤其是 0.1 - 10 重量份，基于 100 重量份的 PVC。

### 缩水甘油化合物

它们含有直接键接于碳、氧、氮或硫原子上的缩水甘油基



其中或者  $R_1$  和  $R_3$  二者均是氢， $R_2$  是氢或甲基和  $n=0$ ，或者其中  $R_1$  和  $R_3$  均是  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，则  $R_2$  是氢和  $n$  是 0 或 1。

优选使用具有两个官能团的缩水甘油化合物。然而，原则上还可以使用具有 1、3 或更多个官能团的缩水甘油化合物。

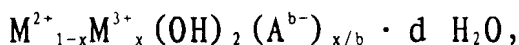
主要使用具有芳族基团的二缩水甘油化合物。

末端环氧化合物的用量优选是至少 0.1 重量份，优选 0.1 - 50 重量份，有利地是 1 - 30 重量份和尤其是 1 - 25 重量份，基于 100 重量份的 PVC。

## 水滑石

这些化合物的化学组成是技术人员所已知的,例如从专利 DE 3 843 581, US 4, 000, 100, EP 0 062 813 和 WO 93/20135 中得知。

来自水滑石系的化合物可以用以下通式来描述:



其中

$M^{2+}$  = 选自 Mg, Ca, Sr, Zn 和 Sn 中的一种或多种金属,

$M^{3+}$  = Al 或 B,

$A^n$  是化合价为 n 的阴离子,

b 是 1 - 2 的数值,

$0 < x < 0.5$ ,

d 是 0 - 20 的数值。

优选给出具有如下  $A^n$  的化合物:

$A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-}, (CHOHCOO)_2^{2-}, (CH_2COO)_2^{2-}, CH_3CHOHCOO^-, HPO_3^-$  或  $HPO_4^{2-}$ 。

水滑石的实例是:

$Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$  (i),  $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3.5H_2O$  (ii),  
 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$  (iii),  $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$ ,  
 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$  和  $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$ 。  
 更尤其优选以下类型: Alkamizer 2, Alkamizer P 93-2 (出自 Kyowa) 和 L-CAM (锂改性的水滑石, 出自 Fuji)。无水水滑石是优选使用的。

## 沸石 (碱金属和/或碱土金属的硅铝酸盐)

它们可以用以下通式  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  表示, 其中 n 是在阳离子 M 上的电荷;

M 是第一或第二主族的元素, 比如 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr 或 Ba;

y: x 是 0.8 - 15, 优选 0.8 - 1.2 的数值; 和

w 是 0 - 300, 优选 0.5 - 30 的数值。

沸石的实例是以下化学式的硅铝酸钠:

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  [沸石 A],  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaX} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{X}=\text{OH}$ , 卤素,  $\text{ClO}_4$  [方钠石];  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ;  
 $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$  [沸石 Y],  $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$  [沸石 X];  
 或者可以通过用 Li 原子、K 原子、Mg 原子、Ca 原子、Sr 原子或 Zn 原子部分或完全交换 Na 原子来制备的沸石, 例如,  
 $(\text{Na}, \text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ .

更尤其优选 Na 沸石 A 和 Na 沸石 P。

水滑石和/或沸石可以例如 0.1 - 20 重量份, 有利地 0.1 - 10 重量份和尤其 0.1 - 5 重量份的量使用, 按 100 重量份的含卤素的聚合物计。

### 填料

使用填料比如碳酸钙, 白云石, 硅灰石, 氧化镁, 氢氧化镁, 硅酸盐, 陶土, 滑石, 玻璃纤维, 玻璃珠粒, 木粉, 云母, 金属氧化物或金属氢氧化物, 炭黑, 石墨, 岩粉, 重晶石, 玻璃纤维, 滑石, 高岭土和白垩。优选白垩 (HANDBOOK OF PVC FORMULATING, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, 第 393-449 页) 和增强剂 (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive [Plastics Additives Handbook], R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, 第 549-615 页)。

填料可以优选至少 1 重量份, 例如 5 - 200 重量份, 有利地 5 - 150 重量份和尤其 5 - 100 重量份的量使用, 以 100 重量份的 PVC 为基准计。

### 金属皂

金属皂主要是金属羧酸盐, 优选相对长链羧酸的金属盐。它们的公知例子是硬脂酸盐和月桂酸盐, 以及油酸盐, 和相对短链的脂族或芳族羧酸比如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、山梨酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、富马酸、柠檬酸、苯甲酸、水杨酸、

苯二甲酸、苯连三酸、偏苯三酸、均苯四酸的盐。

应该提到的金属是：Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce 和稀土金属。常常使用所谓的协同混合物，比如钡/锌稳定剂，镁/锌稳定剂，钙/锌稳定剂，或钙/镁/锌稳定剂。金属皂可以单独使用或作为混合物使用。普通金属皂的概述可在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (第 5 版, 第 A16 卷 (1985), 第 361 页及以下内容) 中找到。

金属皂或它们的混合物可以例如 0.001 - 10 重量份，有利地 0.01 - 8 重量份，尤其优选 0.05 - 5 重量份的量使用，以 100 重量份的 PVC 为基准计。

### 碱金属和碱土金属化合物

对于本发明的目的来说，它们主要是上述酸的羧酸盐，还有相应的氧化物，或者分别的氢氧化物或碳酸盐。它们与有机酸的混合物也是可能的。实例是 LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 和 MgCO<sub>3</sub> (以及碱性碳酸盐，比如白镁氧和碳酸镁钙)，以及 Na 和 K 的脂肪酸盐。在碱土金属羧酸盐和羧酸锌的情况下，还可以使用它们与 MO 或 M(OH)<sub>2</sub> (M = Ca, Mg, Sr, 或 Zn) 的加合物，所谓的“高碱性”化合物。除了根据本发明的稳定剂以外，优选使用碱金属羧酸盐，碱土金属羧酸盐和/或羧酸铝。

### 润滑剂

可能的润滑剂的实例是褐煤蜡 (montan wax)，脂肪酸酯，PE 蜡，酰胺蜡，氯代烷烃，甘油酯和碱土金属皂，以及脂肪酮，还有在 EP 0 259 783 中列举的润滑剂，或者润滑剂的结合物。硬脂酸钙是优选的。

### 增塑剂

有机增塑剂的实例是选自下列组中的那些：

A) 邻苯二甲酸酯：优选例如邻苯二甲酸二-(2-乙基己基酯)，

邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二异癸酯，还通常缩写为 DOP（邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二-（2-乙基己基）酯），DINP（邻苯二甲酸二异壬酯），DIDP（邻苯二甲酸二异癸酯）。

B) 脂族二羧酸的酯，尤其己二酸、壬二酸或癸二酸的酯：优选己二酸二-（2-乙基己基）酯和己二酸二异辛酯。

C) 偏苯三酸酯，比如偏苯三酸三-（2-乙基己基）酯，偏苯三酸三异癸酯（混合物），偏苯三酸三异十三烷基酯，偏苯三酸三异辛酯（混合物），以及偏苯三酸的三-C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-烷基酯，三-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-烷基酯，三-C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-烷基酯和三-C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-烷基酯。常用缩写是 TOTM（偏苯三酸三辛酯，偏苯三酸三-（2-乙基己基）酯），TIDTM（偏苯三酸三异癸酯）和 TITDTM（偏苯三酸三异十三烷基酯）。

D) 环氧增塑剂：它们主要是环氧化的不饱和脂肪酸，例如环氧化豆油。

E) 聚合物增塑剂：制备聚酯增塑剂的最常用的起始原料是：二元羧酸，比如己二酸、苯二甲酸、壬二酸或癸二酸；二醇，比如 1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇和二甘醇。

F) 磷酸酯：这些酯的定义在上述“Taschenbuch der Kunststoffadditive”[“Plastics Additives Handbook”]（第 5.9.5 章，第 408-412 页）中给出。这些磷酸酯的实例是磷酸三丁酯，磷酸三-（2-乙基丁基）酯，磷酸三-（2-乙基己基）酯，磷酸三氯乙基酯，磷酸 2-乙基己基二苯基酯，磷酸甲苯·联苯酯，磷酸三苯酯，磷酸三甲苯酯和磷酸三（二甲苯）酯。优选磷酸三-（2-乙基己基）酯和 Reofos<sup>®</sup> 50 和 Reofos<sup>®</sup> 95（来自 Ciba Spezialitätenchemie）。

G) 氯化烃（链烷烃）。

H) 烃。

I) 单酯，例如油酸丁酯，油酸苯氧基乙基酯，油酸四氢糠基酯和烷基磺酸酯。

J) 乙二醇酯，例如二甘醇苯甲酸酯。

这些增塑剂的定义及其实例在“Kunststoffadditive”

[“Plastics Additives”] (R. Gächter / H. Müller, Carl Hanser Verlag, 第三版, 1989, 第 5.9.6 章, 第 412-415 页) 和 “PVC Technology” (W. V. Titow, 第 4 版, Elsevier Publ., 1984, 第 165-170 页) 中给出。还可以使用不同增塑剂的混合物。

增塑剂可以例如 5-20 重量份, 有利地 10-20 重量份的量使用, 以 100 重量份的 PVC 为基准计。硬质或半硬质 PVC 优选包括至多 10%, 尤其优选至多 5% 的增塑剂, 或无增塑剂。

### 颜料

适合的物质是技术人员所已知的。无机颜料的实例是  $\text{TiO}_2$ , 基于氧化锆的颜料、 $\text{BaSO}_4$ 、氧化锌 (锌白) 和锌钡白 (硫化锌/硫酸钡), 炭黑, 炭黑-二氧化钛混合物, 氧化铁颜料,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Ti}, \text{Ba}, \text{Sb})\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 尖晶石, 比如钴蓝和钴绿,  $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ , 群青色。有机颜料的实例是偶氮颜料, 酞菁颜料, 喹吡啶酮颜料, 花系颜料, 二酮基吡咯并吡咯颜料和蒽醌颜料。微粉形式的  $\text{TiO}_2$  也是优选的。其定义和进一步说明可在 “Handbook of PVC Formulating” (E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993) 中找到。

### 亚磷酸酯

有机亚磷酸酯是已知的含氯聚合物的助稳定剂。它们的实例是亚磷酸三辛酯, 亚磷酸三癸酯, 亚磷酸三(十二烷基)酯, 亚磷酸三(十三烷基)酯, 亚磷酸三(十五烷基)酯, 亚磷酸三油基酯, 亚磷酸三硬脂基酯, 亚磷酸三苯酯, 亚磷酸三月桂基酯, 亚磷酸三甲苯酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 亚磷酸三(2,4-叔丁基苯基)酯和亚磷酸三环己基酯。其它适合的亚磷酸酯是各种混和的亚磷酸芳基二烷基酯或亚磷酸烷基二芳基酯, 比如亚磷酸苯基二辛基酯, 亚磷酸苯基二癸基酯, 亚磷酸苯基二(十二烷基)酯, 亚磷酸苯基二(十三烷基)酯, 亚磷酸苯基二(十四烷基)酯, 亚磷酸苯基二(十五烷基)酯, 亚磷酸辛基二苯基酯, 亚磷酸癸基二苯基酯, 亚磷酸十一烷基二苯基酯,

亚磷酸十二烷基二苯基酯，亚磷酸十三烷基二苯基酯，亚磷酸十四烷基二苯基酯，亚磷酸十五烷基二苯基酯，亚磷酸油基二苯基酯，亚磷酸硬脂基二苯基酯和亚磷酸十二烷基二(2,4-二叔丁基苯基)酯。

还可以有利地使用各种二元醇或多元醇的亚磷酸酯：例如四苯基二丙二醇二亚磷酸酯，聚二丙二醇苯基亚磷酸酯，四异癸基二丙二醇二亚磷酸酯，亚磷酸三(二丙二醇)酯，四羟甲基环己醇癸基二亚磷酸酯，四羟甲基环己醇丁氧基乙氧基乙基二亚磷酸酯，四羟甲基环己醇壬基苯基二亚磷酸酯，双(壬基苯基)二(三羟甲基丙烷)二亚磷酸酯，双(2-丁氧基乙基)二(三羟甲基丙烷)二亚磷酸酯，三(羟乙基)异氰脲酸酯十六烷基三亚磷酸酯，二癸基季戊四醇基二亚磷酸酯，二硬脂基季戊四醇基二亚磷酸酯，双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇基二亚磷酸酯，以及这些亚磷酸酯和经验组成为  $(H_{19}C_9-C_6H_4O)_{1.5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1.5}$  或  $[C_8H_{17}-C_6H_4-O]_2P[i-C_8H_{17}O]$ ， $(H_{19}C_9-C_6H_4O)_{1.5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1.5}$  的亚磷酸芳基/烷基酯混合物的混合物。

有机亚磷酸酯的用量的例子是 0.01 - 10 重量份，有利地 0.05 - 5，尤其 0.1 - 3 重量份，以 100 重量份的 PVC 为基准计。

### 环氧化脂肪酸酯和其它环氧化合物

本发明的稳定剂结合物可以另外地且优选包括至少一种环氧化脂肪酸酯。这里可能的化合物尤其是来自天然来源的脂肪酸的酯(脂肪酸甘油酯)，比如豆油或菜籽油。然而，还可以使用合成产品，比如环氧化的油酸丁酯。还可以使用环氧化的聚丁二烯和聚异戊二烯，如果需要还可以部分羟基化的形式使用，或者还可以使用作为均聚物或共聚物的丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。这些环氧化合物还可以应用于铝盐化合物；在这方面，可参见 DE-A-4 031 818。

### 抗氧化剂

烷基化单酚，例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚；烷基硫代甲基苯酚，例如 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚；烷基化氢醌，例如 2,6-

二叔丁基-4-甲氧基苯酚；羟基化硫代二苯基醚，例如 2, 2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)；次烷基双酚，例如 2, 2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)；苄基化合物，例如 3, 5, 3', 5'-四叔丁基-4, 4'-二羟基二苄基醚；羟基苄基化丙二酸酯，例如，2, 2-双(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二(十八烷基)酯；羟基苄基芳族化合物，例如，1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 4, 6-三甲基苯；三嗪化合物，例如，2, 4-双辛基巯基-6-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪；磷酸酯和亚磷酸酯，例如 2, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二甲酯；酰基氨基苯酚，例如 4-羟基-N-月桂酰苯胺， $\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酯， $\beta$ -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯， $\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸的酯，3, 5-二叔丁基-4-羟苯基乙酸与一元醇或多元醇的酯， $\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸的酰胺，例如 N, N'-双(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基丙酰基)六亚甲基二胺，维生素 E(生育酚)和衍生物。

抗氧化剂用量的实例是 0.01 - 10 重量份，有利地 0.1 - 10 重量份和尤其 0.1 - 5 重量份，以 100 重量份的 PVC 为基准计。

### UV 吸收剂和光稳定剂

它们的实例是：2-(2'-羟苯基)苯并三唑，比如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑；2-羟基二苯甲酮，未取代或取代苯甲酸的酯，比如水杨酸 4-叔丁基苯基酯，水杨酸苯基酯；丙烯酸酯；镍化合物，草酰胺，比如 4, 4'-二辛基氧基-N, N'-草酰二苯胺，2, 2'-二辛基氧基-5, 5'-二叔丁基-N, N'-草酰二苯胺；2-(2-羟苯基)-1, 3, 5-三嗪，比如 2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪，2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪；位阻胺，比如双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)丁二酸酯。

### 发泡剂

发泡剂的实例是有机偶氮化合物和有机氢化偶氮化合物、四唑、噁嗪、靛红酸酐、以及苏打和碳酸氢钠。优选偶氮二酰胺和碳酸氢钠以及它们的混合物。

抗冲改性剂和加工助剂、胶凝剂、抗静电剂、杀生物剂、金属钝化剂、荧光增白剂、阻燃剂、防雾剂和增容剂的定义和实例在“Kunststoffadditive” [“Plastics Additives”] (R. Gächter / H. Müller, Carl Hanser Verlag, 第三版, 1989 和第四版, 2001) 和“Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating” (E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993), 以及“Plastics Additives” (G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 第一版, 1998) 中给出。抗冲改性剂还详细地描述于“Impact Modifiers for PVC” (J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992)。

本发明还提供了包括含氯聚合物和本发明的稳定剂混合物的组合物。

用于稳定作用而存在于这些含氯聚合物组合物中的通式 (II) 的化合物的量有利地是 0.01 - 10 重量份, 优选 0.05 - 5 重量份, 以 100 重量份的 PVC 为基准计。

硫酸酯盐和/或磺酸盐的用量的实例是 0.001 - 10 重量份, 有利地 0.01 - 5 重量份, 尤其优选 0.01 - 3 重量份, 以 100 重量份的 PVC 为基准计。

优选其中通式 (II) 的化合物与硫酸酯盐和/或磺酸盐的比率为 1.5:1 到 10:1 (按重量计) 的组合物。

所要稳定的含氯聚合物的实例是: 氯乙烯的聚合物, 偏二氯乙烯的聚合物, 其结构中含有氯乙烯单元的乙烯基树脂, 比如氯乙烯和脂族酸的乙烯基酯, 尤其乙酸乙烯基酯的共聚物, 氯乙烯与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯和丙烯腈的共聚物, 氯乙烯与二烯化合物和不饱和二羧酸或其酸酐的共聚物, 比如氯乙烯与马来酸二乙酯、富马酸二乙酯或马来酸酐的共聚物, 氯乙烯的后氯化的聚合物和共聚物, 氯乙烯和偏二氯乙烯与不饱和醛、酮和其它物质比如丙烯醛、巴豆醛、乙烯基甲

基酮、乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚等的共聚物；偏二氯乙烯的聚合物以及它与氯乙烯和其它可聚合化合物的共聚物；氯代乙酸乙烯基酯和二氯二乙烯基醚的聚合物；乙酸乙烯基酯的氯化聚合物，丙烯酸和 $\alpha$ -取代丙烯酸的氯化聚合物酯；氯化苯乙烯，比如二氯苯乙烯的聚合物；氯化橡胶；乙烯的氯化聚合物；氯丁二烯的聚合物和后氯化的聚合物以及它们与氯乙烯的共聚物，氯化的天然或合成橡胶，以及所提到的聚合物本身或与其它可聚合化合物的混合物。对于本发明的目的来说，PVC 包括其与可聚合化合物，比如丙烯腈、乙酸乙烯基酯或 ABS 的共聚物，其中它们可以是悬浮聚合物、本体聚合物或者乳液聚合物。优选 PVC 均聚物，也可以与聚丙烯酸酯结合。

其它可能的聚合物是 PVC 与 EVA、ABS 或 MBS 的接枝聚合物。其它优选的基材是上述均聚物和共聚物，尤其氯乙烯均聚物与其它热塑性或/和弹性体聚合物的混合物，尤其与 ABS、MBS、NBR、SAN、EVA、CPE、MBAS、PMA、PMMA、EPDM 或与聚内酯的共混物，特别是与选自 ABS、NBR、NAR、SAN 和 EVA 中的聚合物的共混物。用于共聚物的这些缩写是技术人员所熟悉的，具有下列含义：ABS：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，SAN：苯乙烯-丙烯腈；NBR：丙烯腈-丁二烯；NAR：丙烯腈-丙烯酸酯；EVA：乙烯-乙酸乙烯基酯。其它可能的聚合物尤其是基于丙烯酸酯的苯乙烯-丙烯腈共聚物（ASA）。

在本文中的优选组分是聚合物组合物，其包括作为组分 (i) 和 (ii) 的 25 - 75wt% PVC 和 75 - 25wt% 所述共聚物的混合物。特别重要的组分是由 (i) 100 重量份的 PVC 和 (ii) 0 - 300 重量份的 ABS 和/或 SAN 改性的 ABS 和 0 - 80 重量份的共聚物 NBR、NAR 和/或 EVA(尤其是 EVA) 制备的组合物。

对于本发明的目的来说，还可以稳定尤其含氯聚合物，具体地以上详细描述聚合物的循环材料，它们已经由于加工、使用或储存而降解。PVC 的循环材料是特别优选的。

根据本发明可以伴随使用的化合物以及含氯聚合物是技术人员所公知的，并且详细描述在“Kunststoffadditive” [“Plastics

Additives” ] (R. Gächter / H. Müller, Carl Hanser Verlag, 第三版, 1989); DE 197 41 778 和 EP-A 0 967 245 中, 它们在本文引入供参考。

本发明的稳定作用适合于非增塑或不增塑剂或者基本上不含增塑剂的含氯聚合物组合物, 以及增塑的组合物。

本发明的组合物尤其以硬质配制料的形式用于中空制品(瓶), 包装薄膜(可热成形的薄膜), 吹塑薄膜, 防冲垫膜(汽车), 管材, 泡沫塑料, 重型型材(窗框), 半透明的壁型材, 建筑型材, 薄膜(包括聚氯乙烯热塑塑料膜), PVC管, 型材, 侧板(siding), 配件, 办公用薄膜和设备外壳(计算机和家用设备)。优选的软质配制料形式的其它组合物用于电线包皮、电缆绝缘、装饰片材, 屋顶薄膜, 泡沫塑料, 农用片材, 软管, 密封型材, 地面覆盖材料, 机动车辆零件, 软质薄膜, 注塑品, 办公用薄膜和空气过道(air hall)用薄膜。根据本发明的组合物作为增塑溶胶的应用实例是合成皮革, 地板, 纺织品涂层, 覆墙材料, 卷材涂料和用于机动车辆的底板密封。根据本发明组合物的烧结 PVC 应用的实例是脂膏(slush)、搪塑模和卷材涂料以及用于聚氯乙烯热塑塑料膜的 E-PVC 中。

该稳定剂可以有利地通过下列方法引入: 作为乳液或分散体(一种可能性例如是浆料混合物的形式, 在该施用形式的情况下, 本发明的结合物的优点是浆料的稳定性); 在添加的组分或聚合物混合物的混和过程中作为干混物; 通过直接加入到加工装置中(例如压延机、混合机、捏合机、挤出机等), 或者作为溶液或熔体, 或者分别作为单组分、无尘形式的薄片或粒料。

根据本发明稳定的 PVC(也由本发明提供)可以按本身已知的方式, 通过使用本身已知的设备, 比如上述加工装置来使本发明的稳定剂混合物和视需要的其它添加剂与 PVC 混合来制备。本文的稳定剂可以单独添加或作为混合物添加, 或者以所谓的母料形式添加。根据本发明稳定的 PVC 可以按已知方式做成所需形状。这类方法的实例是研磨、压延、挤出、注塑和纺丝, 以及挤出吹塑。稳定的 PVC 还可以加

工成泡沫塑料。本发明因此还提供了通过将根据本发明的稳定剂混合物加入到含氯聚合物中来稳定含氯聚合物的方法，还提供了包括用根据本发明的稳定剂混合物来稳定的 PVC 的产品。

根据本发明稳定的 PVC 尤其例如适用于中空制品（瓶），包装薄膜（热成型薄膜），吹塑薄膜，管材，泡沫塑料，重型型材（窗框），半透明的壁型材，建筑型材，薄膜（包括聚氯乙烯热塑塑料膜），PVC 管，型材，侧板，配件，办公用片材和设备外壳（计算机，家用设备）。

本发明的 PVC 还尤其适用于半硬质和软质配制料，尤其以软质配制料的形式特别优选用于电线包皮、电缆绝缘、地面覆盖材料、覆墙材料、机动车辆零件、软质薄膜、注塑制品或软管。本发明半硬质配制料形式的 PVC 尤其适合于装饰薄膜、泡沫塑料、农用薄膜、软管、密封型材和办公用薄膜。

根据本发明的 PVC 作为增塑溶胶的应用实例是合成皮革，地面覆盖材料，纺织品涂层，覆墙材料，卷材涂料和用于机动车辆的底板密封。根据本发明稳定的 PVC 的烧结 PVC 应用的实例是用于增塑溶胶、半硬质和软质配制料的脂膏、搪塑模和卷材涂料。

关于这方面的更详细内容，参见“Kunststoffhandbuch PVC” [“Plastics Handbook PVC”]，第 2/2 卷，W. Becker/H. Braun，第 2 版，1985，Carl Hanser Verlag，第 1236-1277 页。

此外，本发明的用于稳定卤化聚合物的稳定剂体系可用于将抗静电性能赋予聚氯乙烯。

以下实施例举例说明本发明，但不限制本发明。如在本说明书的其余部分中所述，所给出的份数和百分率按重量计。

表 1: 稳定剂 (I)

稳定剂	化学式
1	$\text{CH}_3\text{-O-SO}_3\text{Na}$ (50%的水溶液)
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na} \end{array}$ (50%的水溶液)
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O-SO}_3\text{Na}$
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-SO}_3\text{Na}$
6	$\text{CH}_3\text{-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-SO}_3\text{Na} \times \text{H}_2\text{O}$

### 实施例 1: 静态耐热试验

将由下列组分组成的混合物:

100.0 份的 Evipol (EVC 的商标) SH 7020-PVC, K 值 70,

47.0 份的邻苯二甲酸二辛酯,

3.0 份的 ESO = 环氧化豆油,

0.3 份的 Loxiol<sup>®</sup> G 71S = 季戊四醇己二酸酯复合酯 - 润滑剂

0.1 份的硬脂酸钙,

x 份的表 1 示出的稳定剂,

和 0.6 份的三乙醇胺 (TEA) 用混炼辊在 180°C 下辊炼 5 分钟。从所得轧制片材中取厚度 0.5mm 的薄膜试条。该薄膜样品在烘箱 (= Mathis Thermo-Takter) 中在 190°C 下加热。在 3 分钟的间隔下, 根据 ASTM D1925-70 测定黄度指数 (YI)。结果在表 2 中报告。视需要, 将 0.6 份的 CH 300 = 出自 Crompton 的混合的亚磷酸芳基/烷基酯加入到该混合物中 (参见表 2)。低 YI 值意味着良好的稳定性。

表 2

实施例	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
根据表 1 的稳 定剂	-	-	-	1	1	2	2	3	3	4	4	5
份数	-	-	-	1.2	1.2	1.2	1.2	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6
CH 300 的份数	-	-	0.6	-	0.6	-	0.6	-	0.6	-	0.6	-
YI 值												
0	18.86	19.68	18.15	13.82	10.65	11.51	7.55	12.44	10.01	17.22	15.68	17.32
3	16.47	30.48	29.36	19.5	15.4	16.42	10.12	15.06	11.27	17.62	17.85	22.51
6	33.61	46.05	53.24	24.19	21.61	22.78	14.97	20.01	14.29	26.41	26.71	38.35
9	53.43	69.51	83.07	34.29	31.98	27.4	21.65	26.87	18.89	39.5	43.25	46.88
12	76.46	96.14	114.45	49.03	48.71	52.4	30.95	44.8	28.41	52.96	66.24	48.23
15	105.31	133.21		70.39	65.92	63.41	46.22	64.14	51.6	69.54	92.61	60.06
18				97.39	76.27	83.83	67.92	93.53	67.95	87.95	98.24	77.31
21				118.27	93.73	109.44	95.12	125.24	95.94	105.32	99.63	109.95
24					111.99		133.49		123.25		110.55	
27												

实施例	13	14	15
根据表 1 的稳定剂	5	6	6
份数	0.6	0.3	0.3
CH 300 的份数	0.6	-	0.6
分钟	YI 值		
0	14.51	15.09	12.66
3	16.77	21.14	20.61
6	25.03	28.61	28.34
9	41.94	45.65	26.97
12	57.97	65.39	39.41
15	68.11	84.69	50.49
18	64.91	108.96	66.41
21	80.17		87.72
24	113.52		101.22
27			

\* 不包括 TEA

### 实施例 2: 静态耐热试验

将由下列组分组成的混合物:

100.0 份的 Evipol (EVC 的商标) SH 7020-PVC, K 值 70,

47.0 份的邻苯二甲酸二辛酯,

3.0 份的 ESO = 环氧化豆油,

0.3 份的 Loxiol<sup>®</sup>, G71S = 季戊四醇己二酸酯复合酯 - 润滑剂,

0.1 份的硬脂酸钙,

x 份的表 1 示出的稳定剂,

和 0.3 份的三乙醇胺 (TEA) 用混炼辊在 180°C 下辊炼 5 分钟。从所得轧制片材中取厚度 0.5mm 的薄膜试条。该薄膜样品在烘箱 (= Mathis Thermo-Takter) 中在 190°C 下加热。在 3 分钟的间隔下, 根据 ASTM D1925-70 测定黄度指数 (YI)。结果在表 2 中提供。视需要,

将 0.6 份的 CH300 = 出自 Crompton 的混合的亚磷酸芳基/烷基酯加入到该混合物中 (参见表 3)。低 YI 值意味着良好的稳定性。

表 3

稳定剂	16	17*	18	19
根据表 1 的稳定剂	-	3	3	3
份数	-	0.15	0.15	0.15
CH 300 的份数	-	0.6	-	0.6
分钟	YI 值			
0	18.81	22.77	13.33	10.62
3	22.51	24.91	14.53	10.5
6	32.57	29.29	22.53	12.39
9	47.33	36.67	31.69	15.97
12	68.18	51.94	48.96	24.38
15	99.19	70.81	77.07	49.93
18	124.85	85.81	109.68	84.83
21		99.95		117.19
24		114.17		
27				

\* 不包括 TEA

### 实施例 3: 压制的 PVC 片材

将由下列组分组成的混合物:

100.0 份的 Evipol (EVC 的商标) SH 7020 = K 值 70 的 PVC,

47.0 份的邻苯二甲酸二辛酯,

3.0 份的 ESO = 环氧化豆油,

0.3 份的 Loxiol<sup>®</sup>, G71S = 季戊四醇己二酸酯复合酯 - 润滑剂,

0.3 份的三乙醇胺 (TEA)

0.1 份的硬脂酸钙,

x 份的表 1 示出的稳定剂，

用混炼辊在 180℃ 下辊炼 5 分钟。在预热的多层片材压机中由所得辊炼片材制备压制片材。压制片材厚度 2mm，压制时间 2 分钟。该压制片材的黄度指数 (YI) 根据 ASTM D1925-70 测定，透明性 (%) 根据 ASTM D2805-80 测定。结果在表 4 中提供。低 YI 值表示良好的稳定性或初始颜色。高百分率意味着良好的透明性。

表 4

实施例	20	21*	22	23
根据表 1 的稳定剂(I)	-	3	3	3
份数	-	0.15	0.15	0.15
CH 300 的份数	-	0.6	-	0.6
YI 值	88.3	70.6	50.3	29.7
透明性	83.1	92.4	94.3	96.3

\* 不包括 TEA

可以看出，硫酸酯盐/磺酸盐 (通式 I) 与三乙醇胺 (通式 II) 的结合使用提供了良好的稳定性。稳定性可以通过结合使用亚磷酸酯 (CH300) 而进一步提高。