

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/372

C08L 27/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120307.0

[43]公开日 2000年5月17日

[11]公开号 CN 1253144A

[22]申请日 1999.9.16 [21]申请号 99120307.0

[30]优先权

[32]1998.9.16 [33]US[31]09/153,909

[71]申请人 莫顿国际股份有限公司

地址 美国伊利诺斯州

[72]发明人 G·T·比克曼 L·R·普赖斯

K·A·梅斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

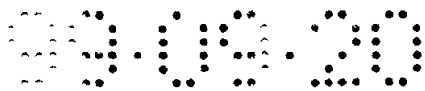
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 有机硫化合物和巯基酯的锌盐组合作为  
PVC 加工热稳定剂

[57]摘要

通过加入有机硫化合物,消除了包括含卤素聚合物和巯基酯的组合物加工期间的锌燃烧。有机硫化合物选自硫醇和有机硫化物。二硫代二甘醇及其聚缩甲醛和聚缩醛被优选为有机硫化物,巯基乙醇是较好的硫醇。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1.一种热稳定剂组合物, 它包含:

(A)有机硫化合物;

5 至少一种选自下面的巯基酯的锌盐:

(B<sup>1</sup>)具有通式  $Zn-[S(CH_2)_x-C(=O)OR]_2$  的巯基酸酯的锌盐:

其中 R 是 2-约 22 个碳原子的烃基, x 是 1 或 2;

(B<sup>2</sup>)具有通式  $Zn-[S(CHR')_a(CH_2)_b-[C(=O)OR'']_2$  的巯基酸酯的锌盐:

其中

10 R' 是甲基或  $C(=O)OR''$ ;

R'' 是  $[(CH_2)-[C-(R^*)(R^{2*})]_yCH_2O)_zR^{3*}]$ ;

R<sup>\*</sup> 是 H、烷基、或羟烷基;

R<sup>2\*</sup> 是 OH、羟基取代的烷基、或  $O(O=)C-R^{4*}$ ;

R<sup>3\*</sup> 是 H、 $(O=)C-R^{4*}$ 、或烷基;

15 R<sup>4\*</sup> 是烷基或链烯基;

a=0 或 1; b=1 或 2; y=0 或 1; 和 z=1-4;

条件是当 z 大于 1 时, y=0; 和

(B<sup>3</sup>)具有通式  $Zn-[SCH_2(CH_2)_qO-C(=O)R^{5*}]_2$  的巯基烷基羧酸酯的锌盐:

其中

20 R<sup>5\*</sup> 是 1-18 个碳原子的烷基或链烯基, 或 6-12 个碳原子的芳基, q 为 1-6;

(C)0-约 20 % 重量的碱金属或碱土金属化合物; 和

(D)0-约 10 % 重量的取代的二氢吡啶。

2.如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述的有机硫化合物是硫醇。

3.如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述的有机硫化合物是二硫代二

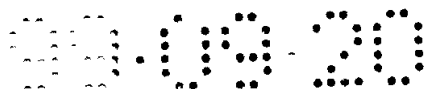
25 甘醇。

4.如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述的有机硫化合物是二硫代二甘醇的聚缩甲醛。

5.如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述巯基酯的锌盐是 B<sup>1</sup> 的巯基酸酯的锌盐。

30 6.如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述巯基酯的锌盐是 B<sup>2</sup> 的巯基酸酯的锌盐。

7.如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述巯基酯的锌盐是 B<sup>3</sup> 的巯基



烷基酯的锌盐。

8.如权利要求 5 所述的组合物，其特征在于，所述  $x$  为 1， $R$  有 8 个碳原子。

9.如权利要求 6 所述的组合物，其特征在于，所述  $z=2$ ， $R^3$  是烷基。

10.如权利要求 6 所述的组合物，其特征在于，所述  $z=1$ ， $y=1$ ， $R^2$  是  $OH$ 。

5 11.如权利要求 6 所述的组合物，其特征在于，所述  $z=1$ ， $R^3$  是  $(O=)C-R^4$ ， $R^4$  是烷基。

12.如权利要求 6 所述的组合物，其特征在于，所述  $z=1$ ， $y=1$ ， $R^1$  是烷基， $R^2$  是羟烷基。

10 13.如权利要求 7 所述的组合物，其特征在于，所述  $q$  为 1， $R^{5*}$  是 1-7 个碳原子的烷基。

14.如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述取代的二氢吡啶组分约为总重量的 5-20 %。

15.如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述碱金属或碱土金属化合物组分约为总重量的 10-15 %。

15 16.一种对热老化作用稳定的包括含卤素聚合物和稳定剂组合物的聚合物组合物，稳定剂组合物包含：

(A)有机硫化物；

至少一种选自下面的巯基酯的锌盐：

(B<sup>1</sup>)具有通式  $Zn-[S(CH_2)_x-C(=O)OR]_2$  的巯基酸酯的锌盐：

20 其中  $R$  是 2-约 22 个碳原子的烃基， $x$  是 1 或 2；

(B<sup>2</sup>)具有通式  $Zn-[S(CHR')_a(CH_2)_b-[C(=O)OR'']_2$  的巯基酸酯的锌盐：

其中

$R'$  是甲基或  $C(=O)OR''$ ；

$R''$  是  $[(CH_2)-[C-(R^*)(R^{2*})]_yCH_2O)_zR^{3*}]$ ；

25  $R^*$  是  $H$ 、烷基、或羟烷基；

$R^{2*}$  是  $OH$ 、羟基取代的烷基、或  $O(O=)C-R^{4*}$ ；

$R^{3*}$  是  $H$ 、 $(O=)C-R^{4*}$ 、或烷基；

$R^{4*}$  是烷基或链烯基；

$a=0$  或 1； $b=1$  或 2； $y=0$  或 1；和  $z=1-4$ ；

30 条件是当  $z$  大于 1 时， $y=0$ ；和

(B<sup>3</sup>)具有通式  $Zn-[SCH_2(CH_2)_qO-C(=O)R^{5*}]_2$  的巯基烷基羧酸酯的锌盐：

其中



$R^{5*}$ 是 1-18 个碳原子的烷基或链烯基, 或 6-12 个碳原子的芳基,  $q$  为 1-6;

(C)0-约 20 % 重量的碱金属或碱土金属化合物; 和

(D)0-约 10 % 重量的取代的二氢吡啶.

5 17.如权利要求 16 所述的聚合物组合物, 其特征在于, 稳定剂组合物量约为总重量的 0.4-2.0 %.

18.由对热老化作用稳定的聚合物组合物制得的制品, 所述聚合物组合物包括含卤素聚合物和稳定剂组合物, 所述稳定剂组合物包含:

(A)有机硫化合物;

至少一种选自下面的巯基酯的锌盐:

10 (B<sup>1</sup>)具有通式  $Zn-[S(CH_2)_x-C(=O)OR]_2$  的巯基酸酯的锌盐:

其中  $R$  是 2-约 22 个碳原子的烃基,  $x$  是 1 或 2;

(B<sup>2</sup>)具有通式  $Zn-[S(CHR')_a(CH_2)_b-C(=O)OR'']_2$  的巯基酸酯的锌盐:

其中

$R'$ 是甲基或  $C(=O)OR''$ ;

15  $R''$ 是  $[(CH_2)-[C-(R^*)(R^{2*})]_yCH_2O)_zR^{3*}]$ ;

$R^*$ 是 H、烷基、或羟烷基;

$R^{2*}$ 是 OH、羟基取代的烷基、或  $O(O=)C-R^{4*}$ ;

$R^{3*}$ 是 H、 $(O=)C-R^{4*}$ 、或烷基;

$R^{4*}$ 是烷基或链烯基;

20  $a=0$  或 1;  $b=1$  或 2;  $y=0$  或 1; 和  $z=1-4$ ;

条件是当  $z$  大于 1 时,  $y=0$ ; 和

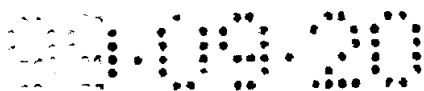
(B<sup>3</sup>)具有通式  $Zn-[SCH_2(CH_2)_qO-C(=O)R^{5*}]_2$  的巯基烷基羧酸酯的锌盐:

其中

$R^{5*}$ 是 1-18 个碳原子的烷基或链烯基, 或 6-12 个碳原子的芳基,  $q$  为 1-6;

25 (C)0-约 20 % 重量的碱金属或碱土金属化合物; 和

(D)0-约 10 % 重量的取代的二氢吡啶.



## 说 明 书

### 有机硫化合物和巯基酯的锌盐组合 作为 PVC 加工热稳定剂

5

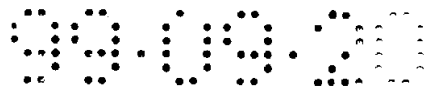
含卤素聚合物，尤其是含氯的那些聚合物被广泛使用，因此具有大的商业意义。特别是聚氯乙烯可用于包装、墙壁、管道以及许多挤出型材。含卤素聚合物的许多大规模用途都取决于加入聚合物中的优良热稳定剂和光稳定剂。例如，众所周知 PVC 在加工和使用期间长期受热和处于光下会降解。发黑或其它颜色变化、以及拉伸强度、弯曲强度和冲击强度损失都是这类降解造成的。除非有优良的低成本稳定剂可加入聚合物组合物中，否则这些组合物制成的制品的使用寿命将受到限制，其用途以及其制造条件也受到严格限制。

在采用加热熔融或软化聚合物的方法将聚合物组合物加工成制品时会发生一种特别麻烦的降解形式。在高温(如从约 175 °C-200 °C)的最初几分钟可能发生颜色变化，通常称作早期颜色或早期褪色。避免这样的早期颜色对塑料管和塑料板壁生产尤其重要。当然，防止或减少聚合物长期处于高温下的褪色和变质也很重要，它会导致突然和灾难性地降解成沥青状的磨料，在制造设备内形成诸如 HCl 的腐蚀物质。设备高抛光的内表面因此而基本上无用。当使用锌化合物作为稳定剂时，是经常发生这类特别麻烦的突然降解的一个例子；这种现象在“PVC”工业被称作“锌燃烧”。

美国专利 4,515,916 中说明了锌燃烧的一个例子，该专利中的含二(巯基乙酸辛酯)的锌盐和取代的二氢吡啶作为共稳定剂的 PVC 组合物在 193 °C 的双辊炼机中，3 分钟后显示这样的燃烧。该专利在此引用作为参考。

美国专利 3,417,039 中，Penneck 指出，含氯聚合物的一种稳定组合物包含羧酸锌盐，羧酸可以有硫取代基，多元醇，通式  $R_1-S_{(1-2)}-R_2$  的带硫有机化合物，例子有二(正十二烷氧基乙基)硫醚。合适的形成稳定盐的酸包括苯甲酸、水杨酸、苯二甲酸和马来酸。2-乙基己基马来酸锌盐是优选的盐。正如下面所示，Penneck 的稳定组合物不能克服锌燃烧问题。

现在我们已经发现有机硫化合物与存在的二(巯基酸酯)的锌盐的组合在高温加工诸如 PVC 的含卤素聚合物期间是优良的共稳定剂。



## 发明概述

本发明的目的是提供一种改进的用于含卤素聚合物组合物的热稳定剂。

本发明第二个目的是提供具有改进热稳定性的含卤素聚合物组合物。

本发明的有关目的是消除在升温下加工 PVC 组合物时的锌燃烧。

5 由下面的说明能更清楚地理解这些和其它的目的，通过包括含卤素聚合物和稳定剂组合物的组合物可达到这些和其它的目的，稳定剂组合物包含：

(A)有机硫化合物；

至少一个选自下面的巯基酯的锌盐(zinc mercaptoester)：

(B<sup>1</sup>)具有通式  $Zn-[S(CH_2)_x-C(=O)OR]_2$  的巯基酸酯的锌盐(zinc mercaptoacid ester)：

其中 R 是 2-约 22 个碳原子的烃基，x 是 1 或 2；

(B<sup>2</sup>)具有通式  $Zn-[S(CHR')_a(CH_2)_b-[C(=O)OR'']_2$  的巯基酸酯的锌盐：

其中

R' 是甲基或 C(=O)OR''；

15 R'' 是  $[(CH_2)-[C-(R^*)(R^{2*})]_yCH_2O)_zR^{3*}]$ ；

R<sup>\*</sup> 是 H、烷基、或羟烷基；

R<sup>2\*</sup> 是 OH、羟基取代的烷基、或 O(O=C)-R<sup>4\*</sup>；

R<sup>3\*</sup> 是 H、(O=C)-R<sup>4\*</sup>、或烷基；

R<sup>4\*</sup> 是烷基或链烯基；

20 a=0 或 1； b=1 或 2； y=0 或 1； 和 z=1-4；

条件是当 z 大于 1 时， y=0； 和

(B<sup>3</sup>)具有通式  $Zn-[SCH_2(CH_2)_qO-C(=O)R^{5*}]_2$  的巯基烷基羧酸酯的锌盐：

其中

R<sup>5\*</sup> 是 1-18 个碳原子的烷基或链烯基，或 6-12 个碳原子的芳基， q 为 1-6；

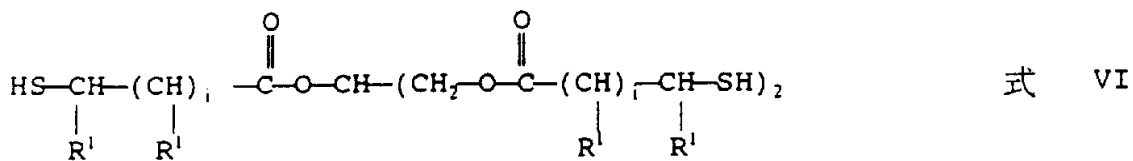
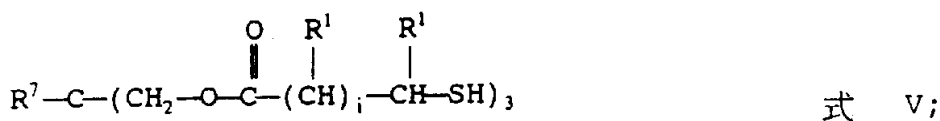
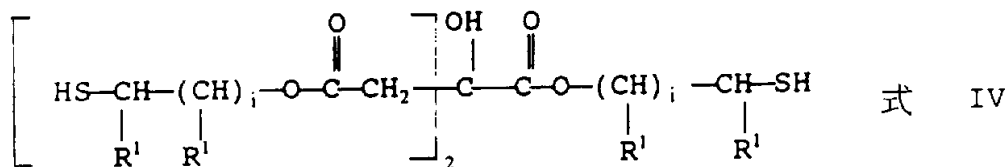
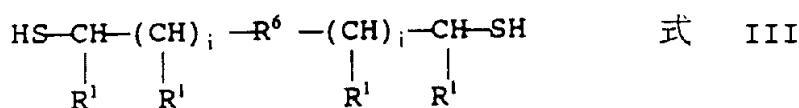
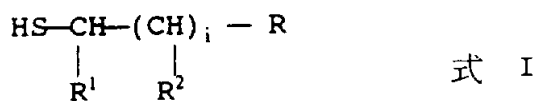
25 (C)0-约 40phr 的碱金属或碱土金属盐； 和

(D)0-约 40phr 的取代的二氢吡啶。

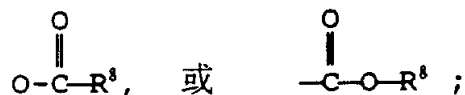
## 发明详述

30 适合本发明目的的有机硫化合物是众所周知的化合物，它们包括有机硫化物，如二硫代二甘醇和二硫代二甘醇的聚缩甲醛；硫醇类，如烷基硫醇、巯基酯、巯基醇、硫代甘油、巯基酸。例如可参阅美国专利 3,297,629。有 1-约 20 个碳原子和 1-4 个巯基的羟基硫醇是合适的。有用的含硫醇的有机化合物为具有下面通

式所表示结构的那些化合物:



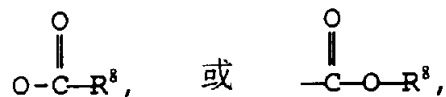
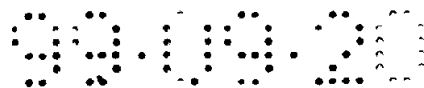
其中, R 和 R<sup>2</sup>彼此可以相同或不同, 可以是: -OH、-SH、芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、  
5 -H、



R<sup>1</sup>是: -H、芳基、或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基;

R<sup>3</sup>是: 环烷基、环烯基或苯基;

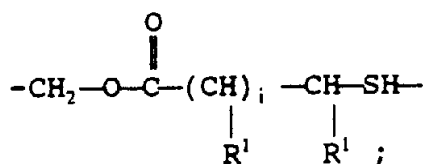
R<sup>4</sup>是: -SH、芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、-OH、-H、



条件是当  $\text{R}^3$  是苯基,  $\text{R}^4$  是  $-\text{OH}$  和  $i=0$  时, 通式 II 中  $-\text{SH}$  基团位于不相邻的碳原子上;

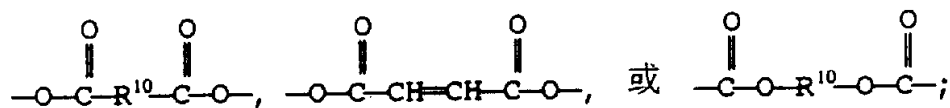
$\text{R}^5$  是  $-\text{H}$  或含有卤素、羟基、巯基或烷基取代基的二价基团, 当  $\text{R}^4$  是苯基时该二价基团与  $\text{R}^4$  结合形成萘环;

$\text{R}^7$  是  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、或

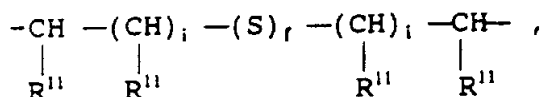


$\text{R}^8$  是  $-\text{H}$ 、或烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷基芳基、环烷基、环烯基(cycloalkyenylyl);

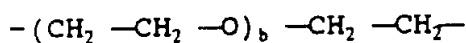
$\text{R}^9$  是



其中  $\text{R}^{10}$  是亚芳基、 $\text{C}_1-\text{C}_8$  亚烷基、



或



其中  $b$  是 1-6 的整数;

$i=0$  或 1-6 的整数;

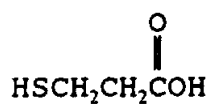
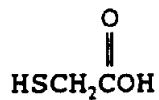
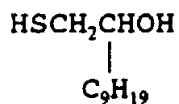
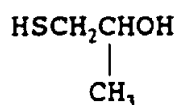
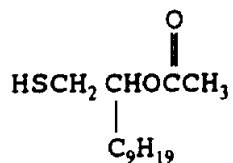
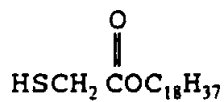
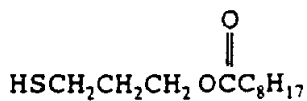
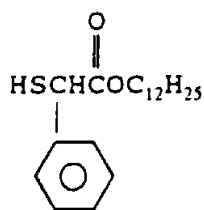
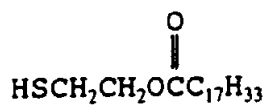
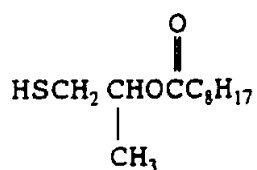
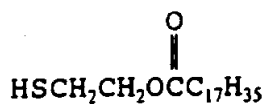
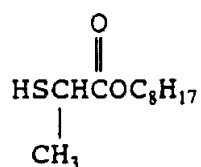
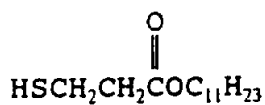
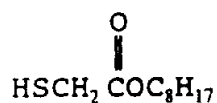
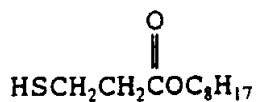
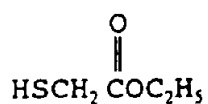
$j=0-4$ ; 和

$f=1$  或 2.

本发明优选的含硫醇有机化合物是根据通式 I, 其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  是  $-\text{H}$ ,  $\text{R}$  是  $\text{OH}$  或  $-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{R}^8$ ,  $i=1$  时的那些化合物.

通式 I 所描述的含硫醇有机化合物的例子包括但不限于下面的化合物:

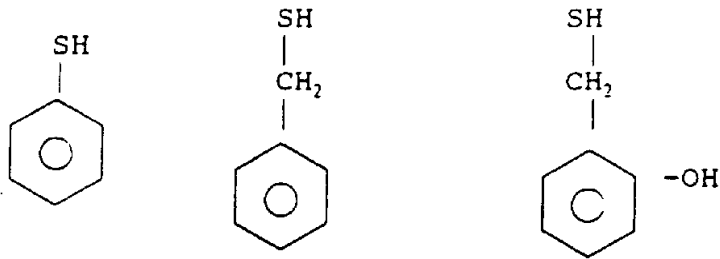
$\text{HSC}_2\text{H}_5\text{OH}$



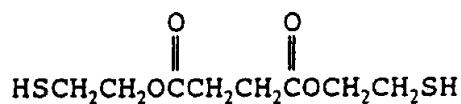
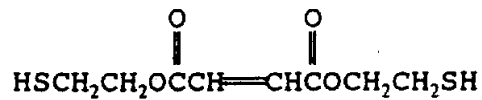
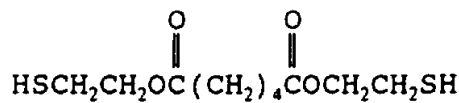
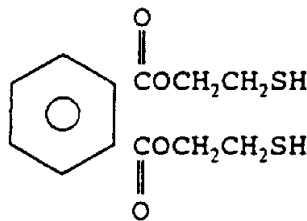
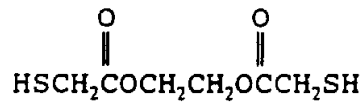
和



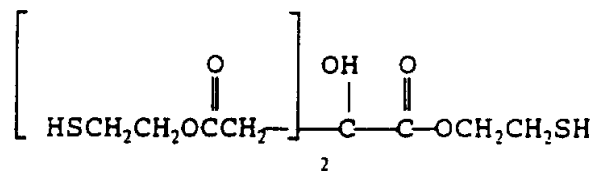
由通式 II 描述的含硫醇有机化合物的例子包括但不限于下列化合物:-



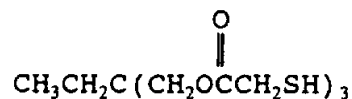
由通式 III 表示的含硫醇有机化合物的例子包括但不限于下列化合物:



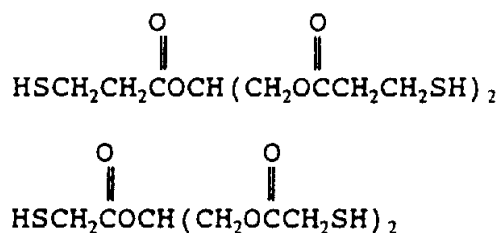
5 通式 IV 所述的含硫醇有机化合物的例子包括但不限于下面的化合物:



由通式 V 表示的含硫醇有机化合物例子包括但不限于下面的化合物:

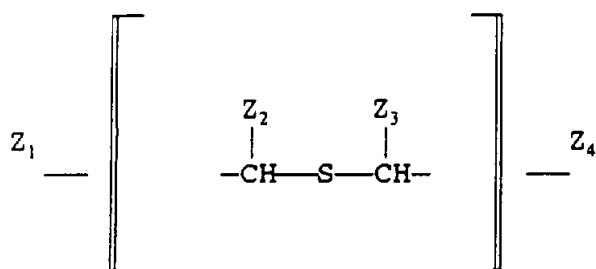


由通式 VI 表示的含硫醇有机化合物的例子是, 但不限于下面的化合物:



本发明的有机硫化物的分子中含有>CH-S-CH<核。这种基团可以连接到其它结构上，形成饱和或不饱和的直链或支链的开链、或碳环与非芳烃杂环硫。连接这种核的基团可以被其它基团取代，如芳基、羰基、烷氧基、芳氧基、酰氨基、腈、酯、氧醚(oxyether)、硫醚、羟基和卤素基团。这样的取代基在从该核至少相隔一个碳原子的位置上为宜。较好的，羟基和卤素是在该核至少相隔三个碳原子的位置上。

用于本发明的较好的有机硫化物的特点可由下式表示：

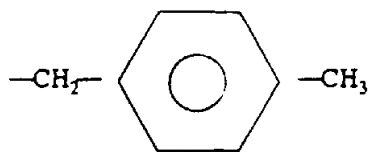


10 式中， $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 和 $Z_4$ 各自是氢或含1-约30个碳原子的有机基团。 $Z_1$ 和 $Z_4$ 可以在一起成为含硫的杂环。 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 和 $Z_4$ 例如可以是饱和或不饱和烃基，如烷基、亚烷基、环烷基、芳烷基和烷基芳烷基、或包含氧化基团和/或另外的氧-羧酸和硫-羧酸、氧-羧酸酯和硫-羧酸酯、羟基、酰氨基、腈、氧醚、硫醚和羰基的基团以及卤原子，如氯、溴和碘。

15 为保证非挥发性，这些有机硫化物的沸点应至少约为175℃，要保证与聚氯乙烯树脂组合物的相容性，有机硫化物的最大分子量对每个硫原子约为800。 $Z$ 基团可以在其任何位置与>CH-S-CH<核连接，但不是通过羰基或通过碳原子或芳环。较好的是， $Z$ 基团在相对于硫醚硫原子，包括>CH-S-CH<核的硫原子的 $\alpha$ 碳原子或 $\beta$ 碳原子上没有羟基或卤原子。

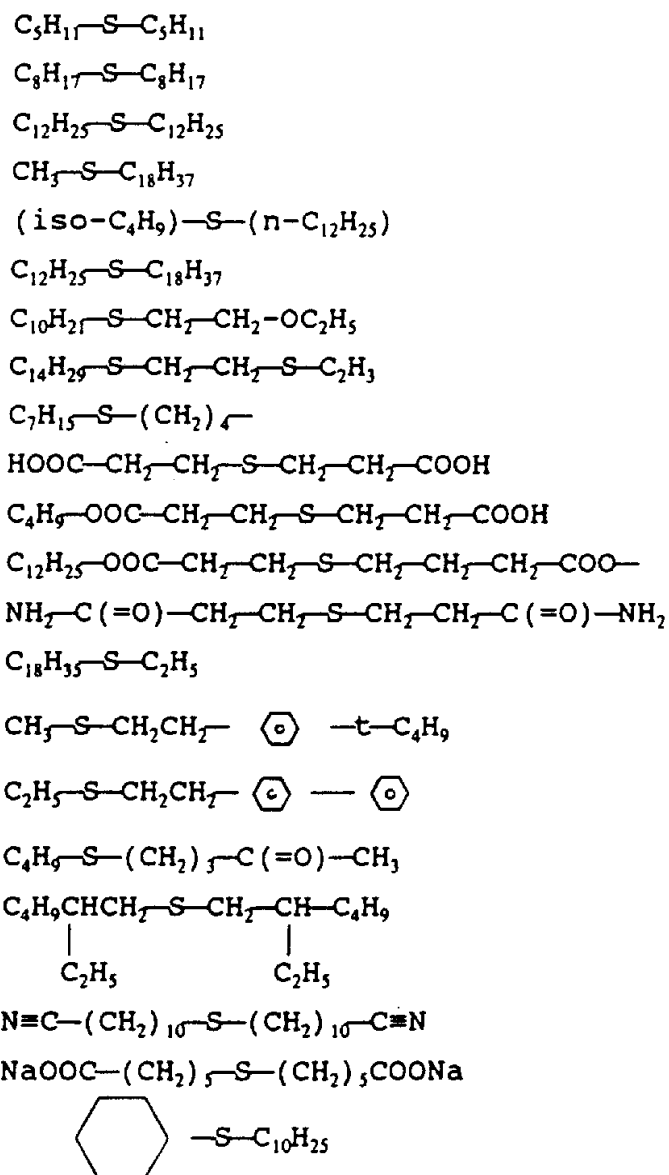
20 代表性的 $Z$ 基团包括下面基团：甲基、乙基、异丙基、丙基、叔丁基、异丁基、正丁基、异辛基、2-乙基己基、癸基、十一烷基、十二烷基、油酰基、叔癸基、乙烯基、亚乙基(作为 $Z_2$ 和 $Z_3$ 的桥)、五亚甲基(作为 $Z_1$ 和 $Z_2$ 的桥)、丙烯基、 $\beta$ -苯乙基、8-十七碳烯基、亚油烯基(linoleyl)、乙氧基甲基、丁氧基乙基、乙氧

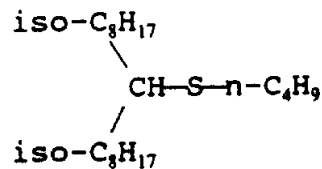
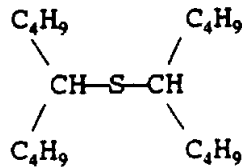
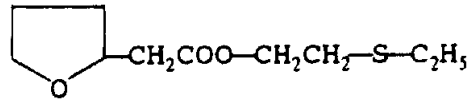
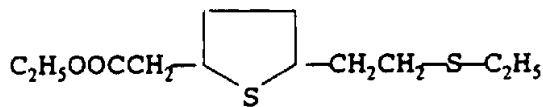
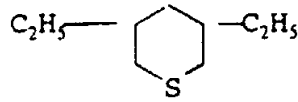
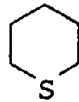
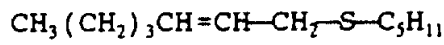
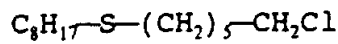
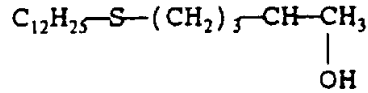
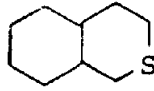
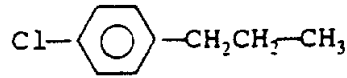
基乙基、乙基硫甲基、3-苯基丙基、4-萘基戊基、羧甲基、甲氧甲酰基、11-氯十一烷基、4-溴丁基、 $\rho$ -碘代- $\beta$ -苯乙基、



环戊基、环己基、 $\beta$ -萘乙基、3-羟丙基、3-羧酰胺基丙基、氰基乙基、氰基癸基、  
5 3-酮丁基。

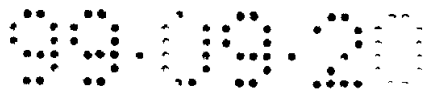
可用于本发明的有机硫化物的代表例子包括下列化合物：





对本发明目的，优选的有机硫化物中还有具有下面通式的二硫代二甘醇及二硫代二甘醇的聚缩甲醛和聚缩醛： $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{OCR}_2)_n-\text{OH}$ ，其中 R 是氢或甲基， $n=3-12$ 。

5 通式 B<sup>1</sup> 的巯基酯锌的例子有：二(巯基乙酸 2-乙基己基酯)的锌盐、二(巯基丙酸辛基酯)的锌盐、二(巯基乙酸十八烷基酯)的锌盐、二(巯基丙酸十八烷基)的锌



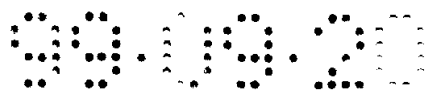
5 盐和二(巯基乙酸乙基酯)的锌盐。这些化合物通过在合适的氯化氢清除剂(如氨、氢氧化铵、碱金属的氢氧化物或碳酸盐)存在下使相应巯基酸酯与氯化锌反应可以容易地制得。另一种方法是巯基酸酯在诸如萘、二甲苯、石蜡等有机介质中与氧化锌缩合。锌化合物与巯基酯的任何比值都可以，只要反应条件能进行缩合反应，但是，较好的是采用化学计量比的反应物。环境压力较合适，但是在约 50-80 °C，减压下能更充分地进行反应。最高温度约为 140-150 °C。

10 二巯基酸酯的锌盐还可以从美国专利 5,536,767 所述的那些中选择，该专利在此引用作为参考。这类酯包括二巯基乙酸酯的锌盐、二巯基丙酸酯的锌盐、多醇或醚、羧酸酯或其醚-羧酸酯[它们至少有一个羟基官能团，例如乙二醇、甘油、四甘醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、乙二醇醚(如四甘醇单丁基醚和二甘醇单乙基醚)、乙二醇单羧酸酯(如二甘醇单癸酸酯和乙二醇单癸酸酯)、甘油羧酸酯(如甘油单癸酸酯)]的巯基琥珀酸酯的锌盐，这些都可以购得或通过常规方法很容易制得。巯基酸酯可通过常规方法制得，这些方法中，巯基酸和有羟基的化合物在合适催化剂(如甲磺酸或对甲苯磺酸)和共沸溶剂(如甲苯或庚烷)存在下进行加热。也可以在减压下进行酯化。该反应可以进行到酸值减少至约为 12-15。

15 产生这类酯的酸一般都可购得，但是如果需要可通过化学领域的使用已久的方法制得。例如巯基乙酸，可通过硫化氢与氯乙酸钠反应随后酸化制得。 $\beta$ -巯基丙酸可通过硫化氢与 $\beta$ -丙醇酸内酯在乙腈中反应，随后酸化制得，产率约为 80 %。巯基琥珀酸可以通过在马来酸酐的双键上加上硫化氢随后水解制得。适用于本发明的还有 $\alpha$ -巯基-丙酸的烷基酯，可通过美国专利 2,413,361 所述的方法，由 $\alpha$ -氯丙酸和硫代硫酸钠制得，该专利在此引用作为参考。

20 (B<sup>3</sup>)的巯基烷基羧酸酯的锌盐源自著名的“反酯”，这样称呼是因为它们是巯基醇和羧酸的反应产物，而非巯基羧酸与醇的反应。在美国专利 2,870,182 中披露这类酯的制备和作为氯乙烯聚合物稳定剂的用途，该专利在此引用作为参考。较好的是，q 是 1 或 2，R<sup>5\*</sup>是 7-17 个碳原子的烷基或苯基。它们可通过使相应的巯基烷基酯与氯化锌在合适的氯化氢清除剂(如氨、氢氧化铵、碱金属的氢氧化物或碳酸盐)存在下反应能容易地制得。另一种方法是巯基烷基酯与氧化锌在有机介质(如高沸点萘、二甲苯、石蜡等)中的缩合。锌化合物与巯基酯任何比值都可以，只要反应条件能进行缩合反应，但是，较好的是采用化学计量比的反应物。环境压力较合适，但是在约 50-80 °C，减压下能更充分地进行反应。最高温度约为 140-150 °C。

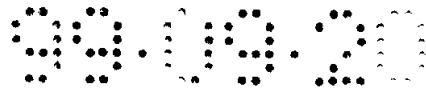
30 能被本发明的稳定剂组合物所稳定，并能用于本发明的聚合物组合物的含卤



素聚合物包括，例如卤化的聚烯烃均聚物、卤化的聚烯烃共聚物、含卤化的聚烯烃均聚物或共聚物的聚合物混合物、乙烯基卤均聚物、乙烯基卤共聚物和含乙烯基卤均聚物或共聚物的聚合物混合物。对可用于本发明的乙烯基卤均聚物、乙烯基卤共聚物和含乙烯基卤均聚物或共聚物的聚合物混合物，例如可使用(1)聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚溴乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯；(2)氯乙烯与可共聚的烯键不饱和单体的共聚物，这类单体如偏氯乙烯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、富马酸二乙酯、马来酸二乙酯、其它的富马酸烷基酯和马来酸烷基酯、丙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和其它的丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟基甲酯、和其它的甲基丙烯酸烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙烯基醚(如乙烯基乙基醚、乙烯基氯乙基醚、乙烯基苯基醚)、乙烯基酮(如乙烯基甲基酮、乙烯基苯基酮)、1-氟-1-氯乙烯(1-fluoro-1-chloroethene)、丙烯腈、氯丙烯腈、二乙酸亚 2-丙烯酯、二乙酸氯代亚 2-丙烯酯(chloroallylidene diacetate)、乙烯和丙烯；和(3)聚合物混合物，如聚氯乙烯与聚乙烯、聚氯乙烯与氯化的聚乙烯、聚氯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯与聚甲基丙烯酸丁酯、聚氯乙烯与聚苯乙烯、聚氯乙烯与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚氯乙烯与聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的混合物。可用于本发明的典型的乙烯基卤共聚物包括氯乙烯-乙酸乙烯酯(87:13)、氯乙烯-偏氯乙烯(95:5)、氯乙烯-三氯乙烯(95:5)和氯乙烯-丙烯酸 2-乙基己酯(80:20)。可用于本发明的聚合物混合物包括至少两种不同种类聚合物的物理混合物，可含有 25-95 % (重量)的乙烯基卤均聚物。

本文中所使用的术语碱金属和碱土金属化合物指选自下面的化合物：碱金属和碱土金属的氧化物、氢氧化物、硫化物、硅酸盐、磷酸盐、硼酸盐和碳酸盐。较好的碱金属是锂、钠和钾，较好的碱土金属是镁、钙、锶和钡。碱金属或碱土金属化合物的例子包括但不限于：氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锂、硼酸钠和硅酸钠。

本发明的稳定剂组合物中各组分量可以在较宽范围内变化，但是稳定剂组合物一般包含约 5-85 % (重量)，较好的是约 20-50 % (重量)的巯基酯的锌盐，和约 20-60 % (重量)，较好的是约为 20-40 % (重量)的有机硫化合物。稳定剂还可以含有 0-约 40 % (重量)，较好的是约为 5-30 % (重量)的碱金属或碱土金属化合物。尽管已经发现本发明的稳定剂组合物优于有机硫化合物被取代的二氢吡啶所代替的那些组合物，但是，包含有机硫化合物与取代的二氢吡啶组合的本发明的稳定剂组合物提供了优异的早期和长期的颜色保持。这样，本发明的稳定剂组合物含



有 0-40 % (重量)取代的二氢吡啶(美国专利 4,515,916)。当使用时, 所用取代的二氢吡啶的用量宜为稳定剂组合物总重量的 5-约 30 %。

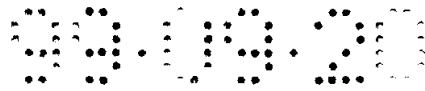
5 本发明的稳定剂组合物中可以任选地存在润滑剂, 因为它具有降低聚合物组合物在塑炼和挤出时的温度的重要作用。当使用润滑剂时, 本发明的稳定剂组合物可含有约达 75 % (重量), 较好的是约 60 % (重量)或更高的润滑剂, 如石蜡、硬脂酸钙、亚乙基二硬脂酰胺、硬脂酸十八烷基酯、棕榈酸十六烷基酯和其它酯蜡。0-约 15 % (重量)部分氧化的聚乙烯(如 Allied Chemical's AC629A 产品)可在本发明的稳定剂组合物中用作额外的润滑剂。

10 本领域的普通技术人员能容易地理解稳定剂组合物的确切用量将取决于诸多因素, 包括但不限于: 使用的含卤素有机聚合物颗粒、处理聚合物的温度、以及可能存在的其它稳定化合物。通常, 含卤素有机聚合物的处理条件越严格, 要求抗降解的期限越长, 稳定剂组合物的需求量就越大。一般较好的稳定剂, 即含润滑剂和取代的二氢吡啶的稳定剂的有效量, 对每 100 重量份(phr)含卤素聚合物而言, 可低至约 2.0 重量份或更低。没有润滑剂和取代的二氢吡啶, 其量约为 0.6phr 15 或更低。稳定剂组合物的用量没有上限, 较好的稳定剂超过 3.5phr(没有润滑剂或取代的二氢吡啶的稳定剂为 2phr)的量并不能保证增加效果。含有润滑剂和取代的二氢吡啶的稳定剂组合物的用量约为含卤素聚合物的 2.0-3.0phr 更好。没有润滑剂和取代的二氢吡啶的稳定剂量宜为约 0.6-1.0phr。

20 用于本发明聚合物组合物的有机硫化物和巯基酯的锌盐的量较好的是至少能足以为含卤素有机聚合物提供要求的抗热老化性。本发明的含卤素有机聚合物组合物包含聚合物组合物重量的约 0.1-1.2phr, 较好约为 0.2-0.4phr 的有机硫化物, 和约 0.2-1.7phr, 较好约为 0.4-0.8phr 的巯基酯的锌盐。较好的聚合物组合物包含约 0.1-0.8phr 的碱金属或碱土金属化合物和约 0.1-0.8phr 的取代的二氢吡啶。

25 除了含卤素聚合物和稳定剂组合物外, 本发明的聚合物组合物还可以含有常规的添加剂, 如填料、颜料、增塑剂、染料、抗氧剂和紫外光稳定剂。诸如煅烧过的粘土、碳酸钙和滑石等材料可用作填料。合适的颜料包括二氧化钛、炭黑和氧化铁。邻苯二甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯、磷酸酯和 16-150 个碳原子的脂肪酸酯是适用于本发明组合物的已知的增塑剂的代表。合适的抗氧剂包括亚磷酸三 30 (对甲苯酯); 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚; 2,6-二叔丁基-4-癸氧基苯酚和 2-叔丁基-4-十八烷氧基苯酚。

本发明的聚合物组合物可通过本领域众所周知的方法以及常规设备进行制



备。在高强度混合器，如 Henschel 掺混器中，连续掺混下在含卤素聚合物中加入稳定剂组合物。重要的是稳定剂组合物与含卤素聚合物须完全混合。

本发明稳定的含卤素聚合物组合物可用于形成诸如管子之类的制品。可以采用各种常规成形方法，将稳定的组合物成形为各种要求的形状。

5 下面由实施例说明本发明。

### 实施例 1-3 和比较例 1

含有下列组分的 PVC 管组合物按表 I 所示进行改性，

组分	量
PVC 树脂(k=67)	100.0 份
碳酸钙	5.00phr
二氧化钛	1.0phr
硬脂酸钙	0.45phr
石蜡	1.2phr
氧化的聚乙烯	0.15phr
氢氧化钙	0.3
二(巯基乙酸 2-乙基己酯)的锌盐	0.4

10 制得的组合物在 390<sup>0</sup>F 的标准卧式双辊炼机(辊速 30F/40R)中进行加工，每隔 1 分钟取样，至最多 12 分钟，取出碎片。使用 Hunter Labs 比色计(L, a, b)测定碎片的色泽性能，选择总的颜色变化( $\Delta E$ )作为用于表 II 比较的测定值。在有 No.6 辊刮板和电接头的 Brabender Plasti-Crder PL-2000 记录仪中，190 °C/60rpm 下测定组合物的动态热稳定性(DTS)。

15

表 I

实施例	共稳定剂	用量, phr
1	二硫代二甘醇	0.30
2	2-巯基乙醇	0.30
3	二硫代二甘醇聚缩甲醛	0.30
比较例 1	1,6-二甲基-2,5-二羧乙基-1,4-二氢吡啶	0.30

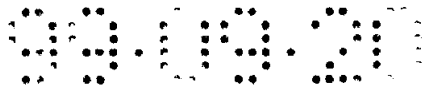


表 II

用 390 <sup>0</sup> F 双辊炼机加工期间 PVC 的颜色保持(ΔE)												
min/ex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	5.2	6.9	8.9	10.4	11.1	12.4	13.2	14.3	15.6	16.7	17.8	19.8
2	4.0	4.7	5.7	6.7	7.7	8.6	10.0	12.1	14.8	18.3	20.6	36.8
3	4.8	5.5	5.9	7.0	11.5	16.5	19.5	21.8	23.2	23.7	24.2	35.0
比较例 1	2.8	2.7	3.0	3.6	4.7	7.7	24.2	56.8	-	-	-	-

表 III

190 °C Brabender 测定 PVC 的动态热稳定性	
实施例	分钟
1	12.8
2	11.2
3	9.0
比较例 1	8.6

5

实施例 4 和比较例 2

含有下列组分的 PVC 管组合物按表 IV 所示进行改性,

组分	量
PVC 树脂(k=65)	100.0 份
碳酸钙	5.00phr
二氧化钛	1.0phr
硬脂酸钙	0.60phr
石蜡	1.2phr
氧化的聚乙烯	0.15phr

制得的组合物在 390<sup>0</sup>F(199 °C)的标准卧式双辊炼机(辊速 30F/40R)中进行加工, 以 1 分钟的间隔取出碎片。使用 Hunter Labs 比色计(L, a, b)测定碎片的色泽性能, 选择白度指数(WI)作为对表 V 比较的测定值。DTS 按照上面所述, 但在 190 °C 和 60rpm 下测定, 列于表 VI。比较例 2 的组合物类似于美国专利 3,417,039(Penneck)中的实施例 13。

10

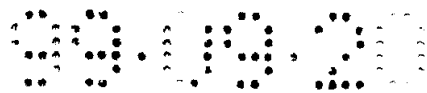


表 IV

实施例	共稳定剂	phr
4	二(巯基乙酸 2-乙基己酯)的锌盐	0.40
	二硫代二甘醇聚缩甲醛(n=5)	0.30
	氢氧化钙	0.30
比较例 2	二(马来酸 2-乙基己酯)的锌盐	1.00
	二(正癸氧基乙基)硫醚(b.p.>200 °C)	0.50
	2,2-二甲基-1,3-丙二醇	2.00

表 V

用 390 <sup>0</sup> F 双辊炼机加工期间 PVC 的颜色保持(ΔE), 白色瓦标准(White Tile Standard)												
min/ex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	11.4	17.0	20.9	21.0	22.0	23.0	23.8	23.9	24.5	25.1	25.3	25.8
比较例 2	2.6	3.6	11.3	44.7	-	碳化						

5

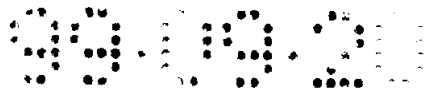
表 VI

190 °C Brabender 测定 PVC 的动态热稳定性				
实施例	熔融时间 分钟	稳定时间 分钟	最小扭矩 g.m	最大扭矩 g.m
4	1.9	19.0	1275	2500
比较例 2	2.5	4.5	1900	2000

实施例 5 和比较例 3-4

含有下列组分的 PVC 管组合物按表 VII 所示进行改性,

组分	量
PVC 树脂(k=65)	100.0 份
碳酸钙	5.00phr
二氧化钛	1.0phr
硬脂酸钙	0.60phr
石蜡	1.2phr
氧化的聚乙烯	0.20phr



制得的组合物在 390<sup>0</sup>F 的标准卧式双辊炼机(辊速 30F/40R)中进行加工, 以 1 分钟的间隔取出碎片。使用 Hunter Labs 比色计(L, a, b)测定碎片的色泽性能, 选择总能量( $\Delta E$ )作为对表 VIII 比较的测定值。

5

表 VII

实施例	共稳定剂	phr
5	二(巯基乙酸 2-乙基己酯)的锌盐	0.40
	二硫代二甘醇	0.30
	氢氧化钙	0.30
比较例 3	二(马来酸 2-乙基己酯)的锌盐	0.50
	2,2-二甲基-1,3-丙二醇	0.25
	二硫代二甘醇	0.30
比较例 4	二(马来酸 2-乙基己酯)的锌盐	0.50
	二硫代二甘醇	0.30

表 VIII

用 390 <sup>0</sup> F 双辊炼机加工期间 PVC 的颜色保持( $\Delta E$ ), 白色瓦标准(White Tile Standard)												
min/ex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	6.3	10.9	14.6	15.7	16.9	17.8	19.0	19.6	21.0	21.7	23.0	23.9
比较例 3	4.8	66.4	8.7	9.2	9.9	11.7	碳化					
比较例 4	5.4	7.8	9.6	10.0	10.4	14.2	碳化					

表 IX

190 °C Brabender 测定 PVC 的动态热稳定性		
实施例	最小扭矩 g.m	最大扭矩 g.m
5	1375	2425
比较例 3	1600	1800
比较例 4	1625	1825

10