

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480008810.6

[51] Int. Cl.

C07F 9/141 (2006.01)

C08K 5/524 (2006.01)

C08L 57/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 5 月 3 日

[11] 公开号 CN 1768068A

[22] 申请日 2004.3.23

[21] 申请号 200480008810.6

[30] 优先权

[32] 2003.4.4 [33] EP [31] 03076007.8

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003067 2004.3.23

[87] 国际公布 WO2004/087722 英 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.29

[71] 申请人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 C-A·卡拉 S·P·马尔科姆逊
M·T·J·梅勒

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 隗永良

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

用于液体稳定剂的金属皂存在下的亚磷酸酯
反应

[57] 摘要

本发明涉及一种制备用于为聚氯乙烯组合物提供热稳定性且基本不含溶剂的液体稳定剂的方法，包括如下步骤：使一种或多种羧酸与一种或多种金属源在一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂存在下反应，同时汽提水，其中所述金属源中的金属选自 Ca、Ba、Zn、Sr、K 和 Cd；加入一种或多种选自三有机亚磷酸酯、有机酸式亚磷酸酯、二亚磷酸酯和多亚磷酸酯的有机亚磷酸酯并使该一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂与所述有机亚磷酸酯反应，同时馏出酚；以及任选在向反应混合物中加入一种或多种有机亚磷酸酯之前、之中或之后加入一种或多种在本领域已知的添加剂。

1. 一种制备适于为聚氯乙烯组合物提供热稳定性且基本上不含溶剂的液体稳定剂的方法，包括如下步骤：

(a) 使一种或多种羧酸与一种或多种金属源在一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂存在下反应，同时汽提水，其中所述金属源中的金属选自 Ca、Ba、Zn、Sr、K 和 Cd；

(b) 加入一种或多种选自如下的有机亚磷酸酯：

- 式 $(RO)_3P$ 的三有机亚磷酸酯，其中各 R 独立地选自 C_7-C_{18} 烷基芳族基团、线性或支化 C_6-C_{14} 脂族基团和苯基；
- 式 $(RO)_2P(O)H$ 的有机酸式亚磷酸酯，其中各 R 具有如上所述的相同含义；和
- 式 $RO-[P(OR)-O-R'-O]_n-P(OR)_2$ 的二亚磷酸酯和多亚磷酸酯，其中各 R 具有如上所述的相同含义，R' 可以是任何常规的桥接基团，且 n 为 1-3,000，

并使该一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂与所述有机亚磷酸酯反应，同时馏出产生的 ROH；以及

(c) 任选在将一种或多种有机亚磷酸酯加入反应混合物中之前、之中或之后加入抗氧化剂、金属中间体、辅助稳定剂、PVC 可接受的添加剂、有机酸式亚磷酸酯、三有机亚磷酸酯或二亚磷酸酯或其混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中有机亚磷酸酯选自二亚磷酸四苯基二丙二醇酯、二亚磷酸二苯基季戊四醇酯、亚磷酸聚-4,4'-异亚丙基联苯酚四苯酚酯、亚磷酸聚(二丙二醇)苯基酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸(丁基二甘醇基)(壬基苯基)(苯基)酯、亚磷酸(丁基二甘醇基)(二壬基苯基)酯、亚磷酸(二丁基二甘醇基)(壬基苯基)酯、二亚磷酸四苯基二丙二醇酯、酸式亚磷酸二苯基酯和亚磷酸三苯基酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中有机亚磷酸酯反应性溶剂选自低挥发性醇和二醇。

4. 根据权利要求3的方法, 其中有机亚磷酸酯反应性溶剂选自线性或支化 C₆-C₁₄ 醇、异癸醇、十三烷醇、醇的工业混合物、2-乙基己醇、丁基二甘醇、甲基二甘醇、丁基苯酚、二丁基苯酚、三丁基苯酚、2,4-二枯基苯酚、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇双酚 A 和双酚 F。

5. 根据任何一项前述权利要求的方法, 其中羧酸选自 C₆-C₂₆ 脂族酸和 C₇-C₁₉ 芳族酸。

6. 根据权利要求5的方法, 其中羧酸选自苯甲酸、甲苯甲酸、叔丁基苯甲酸、C₈-C₁₆ 脂族酸和 C₁₈ 脂族酸。

7. 根据任何一项前述权利要求的方法, 其中所得液体稳定剂在 20°C 下的粘度为 20mPa's 至 20Pa's。

8. 一种用于为聚氯乙烯组合物提供热稳定性的液体稳定剂, 其基本上不含溶剂, 不包含含硫有机锡化合物, 并且可以通过任何一项前述权利要求的方法得到。

9. 根据权利要求8的液体稳定剂, 其中所述稳定剂用邻苯二甲酸酯和/或环氧化合物稀释。

10. 一种具有改进的热稳定性和透明性的卤乙烯聚合物组合物, 包含根据权利要求8或9的液体稳定剂。

11. 根据权利要求10的卤乙烯聚合物组合物, 其中该卤乙烯聚合物为聚氯乙烯。

12. 一种由权利要求10或11的卤乙烯聚合物组合物制成的成型制品。

用于液体稳定剂的金属皂存在下的亚磷酸酯反应

本发明涉及一种制备用于卤乙烯聚合物且包含一种或多种有机亚磷酸酯的液体稳定剂的新方法，涉及由此得到的液体稳定剂，涉及包含所述液体稳定剂的稳定化卤乙烯聚合物以及涉及由其得到的成型制品。

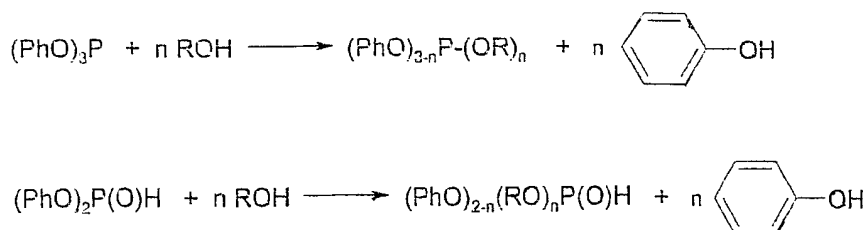
通常已知通过模塑、挤出和浇注方法将氯乙烯的聚合物和共聚物用于制造各种成型制品。在这些方法中，需要180-200°C的高温以使聚合物处于足够柔软的状态。在这些温度下，基于氯乙烯的聚合物发生显著降解，这导致变色和它们机械性能的降低。为了使这些不利变化或效果降至最小，可以将稳定剂加入聚合物原料中。通常已知碱性物质如硬脂酸铅、硬脂酸钙或氢氧化钙的加入通过抑制热分解而稳定这类聚合物。发现特别有效的稳定性化合物包括脂肪酸的碱性金属皂。例如，US 4,102,839公开了一种为氯乙烯聚合物提供耐热性并对热降解产生稳定作用的稳定剂组合物，包含有机羧酸的二价金属盐和 β -二酮或 β -酮醛。

使用上述金属皂稳定剂的可能缺点是由于存在过量羧酸盐，稳定剂可能在氯乙烯聚合物的加工过程中以及在最终的乙烯基塑料产品中产生与卤乙烯聚合物的较高或较低程度的不相容性。这导致未同化的羧酸盐在固化和加工过程中迁移到乙烯基树脂配料的表面上，这通过乙烯基塑料的混浊或变色可以看出。此外，引起输送设备上的不希望的覆盖(plate-out)以及在老化或暴露于风蚀时产生不希望的碎屑。例如由US 2,564,646或US 3,519,584已知加入三有机亚磷酸酯有助于克服这些缺点。US 2,564,646表明三有机亚磷酸烷基酯和芳基酯可以用于这一目的，而US 3,519,584公开了通过将某些不对称碱土金属羧酸盐-亚磷酸酯掺入聚合物中可以避免上述问题。EP 0 211 414描述了由有机锡硫醇盐、有机亚磷酸酯和羧酸的锌盐组成的稳定剂组合物。其中描述所述组合物在掺入其中之后为PVC提供了改进的透明性。

通常而言，金属羧酸盐-有机亚磷酸酯稳定剂组合物以两步制备。在第

一步中, 制备金属羧酸盐, 并随后加入一种或多种有机亚磷酸酯组分。该金属羧酸盐的羧酸组分通常为(C₆-C₂₆)脂族和(C₇-C₁₉)芳族酸的混合物。它们的盐的制备通常要求使用溶剂来降低盐的粘度以利于处理并帮助从反应混合物中除去水。溶剂的选择极为重要, 因为必须在金属羧酸盐-有机亚磷酸酯的制备过程中维持均匀的混合物并对最终的稳定剂提供良好的长期储存性能。醇溶剂通常满足这些要求并且因此通常用于制备这类液体稳定剂。

正如本领域已知, 液体稳定剂的有机亚磷酸酯组分通常通过三有机亚磷酸酯或有机酸式亚磷酸酯与所需醇的酯交换而制备。适当的是根据下列等式通过亚磷酸三苯基酯或酸式亚磷酸二苯基酯在碱催化剂存在下的酯交换并消除酚而形成该组分:



将如此得到的三有机亚磷酸酯和/或有机酸式亚磷酸酯加入金属羧酸盐-溶剂混合物中, 产生所需的液体稳定剂。

可以在WO 96/15186中找到稍作调整的制备方法的实例, 其涉及包含三有机亚磷酸酯和金属羧酸盐的液体稳定剂。具体而言, 该文献中所描述的液体稳定剂包含钡和锌、一种或多种选自直链和支化脂族饱和和不饱和羧酸盐的脂族羧酸盐、一种或多种含有8-10个碳原子的芳族羧酸盐、一种或多种三有机亚磷酸酯和一种或多种有机酸式亚磷酸酯。其中提到最优选的羧酸盐包括油酸盐和辛酸盐的异构体, 如2-乙基己酸盐。所公开的制造该稳定剂的最有利方式是在第一步中混合前面制备的钡-锌羧酸盐混合物、在20°C下为液体的三有机亚磷酸酯和在20°C下为液体的有机酸式亚磷酸酯。通常而言, 必须加入一定量的溶剂或稀释剂以防止混合物变得过粘。在第二步中, 加入另外的固体组分如另外的钡和/或锌羧酸盐, 同时加入一定量的溶剂, 优选异癸醇和溶剂油, 以提供良好的混合。如此得到的液体稳定剂组合物为PVC提供热稳定性。

发现醇溶剂存在于最终稳定剂组合物中具有一些主要缺点。首先, 它

们倾向于与有机亚磷酸酯在稳定剂的制备过程中和在氯乙烯聚合物的加工过程中反应，产生酚或烷基化酚组分。醇溶剂、酚和烷基化酚均导致在稳定剂的生产过程中以及氯乙烯聚合物的加工过程中和在最终的成型制品中存在的不希望的挥发物含量增加。

因为对具有低挥发性、低酚含量和低酚形成的产物的需求增加，本发明的目的是提供不将挥发物引入卤乙烯产物中的液体稳定剂组合物。此外，本发明的目的是提供一种包含一种或多种有机亚磷酸酯和一种或多种具有改进的稳定化性能的金属羧酸盐的液体稳定剂。

本发明的目的通过由就地制备方法制备金属羧酸盐-有机亚磷酸酯液体稳定剂组合物而实现，这表示在一种或多种金属羧酸盐组分存在下合成一种或多种有机亚磷酸酯组分。应注意的是全文中使用的术语有机亚磷酸酯是指通式 $P(OR)_3$ 的三有机亚磷酸酯、通式 $(RO)_2P(O)H$ 的有机酸式亚磷酸酯以及通式 $RO-[P(OR)-O-R'-O]_n-P(OR)_2$ 的二-和多亚磷酸酯，其中R各自独立地选自 C_7-C_{18} 烷基芳族基团、线性或支化 C_6-C_{14} 脂族基团以及苯基，R'可以是任何常规桥接基团，且n为1-3,000。在本发明方法中，基本上除去所有的无助于卤乙烯聚合物的稳定化作用的溶剂或稀释剂。这样得到一种包含一种或多种有机亚磷酸酯和一种或多种金属羧酸盐组分的新颖液体稳定剂组合物，该组合物基本不含溶剂且对于提高卤乙烯聚合物的耐热致劣化性能有效。此外，本发明提供了具有改进的透明性的最终产物。

更具体而言，本发明用于制备基本不含溶剂的液体稳定剂的方法包括如下步骤：

- 使一种或多种羧酸与一种或多种金属源在一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂存在下反应，同时汽提水，其中所述金属源中的金属选自Ca、Ba、Zn、Sr、K和Cd；
- 将一种或多种有机亚磷酸酯加入所得反应混合物中并使该有机亚磷酸酯反应性溶剂与所述有机亚磷酸酯反应，同时馏出产生的或游离脂族和/或芳族醇；以及
- 任选在将一种或多种有机亚磷酸酯加入反应混合物中之前、之中或之后加入抗氧化剂、金属中间体、辅助稳定剂、PVC可接受的添加剂、有机

酸式亚磷酸酯、三有机亚磷酸酯和二亚磷酸酯或其混合物。

适合用于本发明制备液体稳定剂组合物的方法中的羧酸包括任何常规酸。优选使用线性或支化 C_6 - C_{26} 脂族酸和/或 C_7 - C_{19} 芳族酸。更优选该羧酸选自苯甲酸、甲苯甲酸、叔丁基苯甲酸、 C_8 - C_{10} 脂族酸和 C_{18} 脂族酸。所述脂族酸可以含有至多 3 个双键。在本发明方法中，可以使用一种或多种合适的羧酸。在特别优选的实施方案中，使用两种或更多种羧酸的混合物。这些一种或多种羧酸与合适的溶剂或合适溶剂的混合物混合。将一种或多种金属源以常规量加入所得反应混合物中。特别适于该目的的金属源包括 Ca、Ba、Zn、Sr、K 和 Cd 的任何常见盐，如氢氧化钙、氧化钙、氢氧化钡、氧化钡、氧化锌、氢氧化镧、氢氧化钾、氧化镉或氢氧化镉。在优选的实施方案中，使用优选包含钡和锌或钙和锌的盐的两种或更多种金属源。在一种或多种金属源与一种或多种羧酸的反应中产生水，将水从反应混合物中除去。可以任何常规方式除去水，但优选通过蒸馏或膜分离方法。

适于本发明方法的溶剂是能够与有机亚磷酸酯进行酯交换而形成不同有机亚磷酸酯的羟基类溶剂。因此，它们在整个说明书中称作“有机亚磷酸酯反应性溶剂”。若在所述溶剂和所述有机亚磷酸酯的 50/50(摩尔)混合物中在 1mol% 氢氧化钾或其他合适催化剂存在下，在 140°C 下加热该混合物 2 小时后至少 10mol% 该溶剂已经与有机亚磷酸酯反应，则认为溶剂能与有机亚磷酸酯反应。如果进行合适溶剂的筛选，则将亚磷酸三苯基酯用作有机亚磷酸酯且将 KOH 用作催化剂是有利的。重要的是这些溶剂具有低挥发性从而使它们在该方法的第一步中不随产生的水一起出来。应注意，术语“低挥发”因此表示沸点高于水的溶剂。优选有机亚磷酸酯反应性溶剂选自低挥发性醇和二醇。可以使用的醇的非限制性实例包括 C_6 - C_{14} 直链或支化醇、异癸醇、十三烷醇、醇的工业混合物、2-乙基己醇、丁基二甘醇(butyldioxitol)、甲基二甘醇、丁基苯酚、二丁基苯酚、三丁基苯酚和 2,4-二枯基苯酚。可以使用的多元醇的非限制性实例包括 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、双酚 A 和双酚 F。优选有机亚磷酸酯反应性溶剂选自 2-乙基己醇、异癸醇和十三烷醇。最优选使用异癸醇或

十三烷醇。在本发明方法中，可以使用两种或更多种上述有机亚磷酸酯反应性溶剂的混合物。然而优选使用单一溶剂。

适合在本发明方法中用作原料的有机亚磷酸酯包括选自如下的有机亚磷酸酯：

- 式 $(RO)_3P$ 的三有机亚磷酸酯，其中各R独立地选自C₇-C₁₈烷基芳族基团、线性或支化C₆-C₁₄脂族基团和苯基；
- 式 $(RO)_2P(O)H$ 的有机酸式亚磷酸酯，其中各R具有如上所述的相同含义；和
- 式 $RO-[P(OR)-O-R'-O]_n-P-(OR)_2$ 的二亚磷酸酯和多亚磷酸酯，其中各R具有如上所述的相同含义，R'可以是任何常规的桥接基团，且n为1-3,000，优选1-1,000，最优选1-500。

优选有机亚磷酸酯包含至少一个C₇-C₁₈烷基芳族基团，但最优选有机亚磷酸酯包含至少一个苯基。可以用于本发明中的示例性其他有机亚磷酸酯的非限制性实例包括二亚磷酸四苯基二丙二醇酯、二亚磷酸二苯基季戊四醇酯、亚磷酸聚-4,4'-异亚丙基联苯酚四苯酚酯和亚磷酸聚苯基(二丙二醇)酯。优选有机亚磷酸酯选自亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基异癸基酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸(丁基二甘醇基(dixoityl))(壬基苯基)(苯基)酯、亚磷酸(丁基二甘醇基)(二壬基苯基)酯、亚磷酸(二丁基二甘醇基)(壬基苯基)酯、二亚磷酸四苯基二丙二醇酯和酸式亚磷酸二苯基酯。在特别优选的实施方案中，加入一种或多种金属羧酸盐中的有机亚磷酸酯是亚磷酸三苯基酯，因为它易于得到且便宜。

在一种或多种有机亚磷酸酯与一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂的反应(即酯交换反应)中，释放通式ROH的化合物，其中根据所用有机亚磷酸酯，R为C₇-C₁₈烷基芳族基团、线性或支化C₆-C₁₄脂族基团和苯基。因为优选有机亚磷酸酯中的至少一个基团R为C₇-C₁₈烷基芳族基团，优选产生至少1当量的酚衍生产物。甚至更优选有机亚磷酸酯中的至少一个基团R为苯基，这表示在特别优选的实施方案中，释放出至少1当量的酚。在优选至少160°C，更优选至少170°C且最优选至少180°C的温度以及在优选低于40mmHg，更优选低于25mmHg且最优选低于20mmHg的真空下

除去所产生的脂族或芳族醇。优选蒸除基本上所有产生的脂族醇、酚和酚衍生产物的温度不超过 240°C，更优选 230°C 且最优选 210°C。真空优选不低于 4mmHg，更优选不低于 6mmHg 且最优选不低于 8mmHg。优选若存在的话，也在该步骤中除去稳定剂组合物中未与有机亚磷酸酯反应的过量有机亚磷酸酯反应性溶剂。

优选至少 70 重量%，更优选至少 85 重量%，进一步更优选至少 95 重量%且最优选基本上所有存在于最终组合物中的有机亚磷酸酯为用作原料的有机亚磷酸酯和一种或多种有机亚磷酸酯反应性溶剂之间的反应产物。所得有机亚磷酸酯组分在稳定剂制造或储存过程中显示出非常少的随后酯交换，因为基本上没有残留有机亚磷酸酯反应性溶剂，因此也将释放非常少的酚或烷基化酚。优选在本发明的就地方法中形成的有机亚磷酸酯包含亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基异癸基酯、亚磷酸三异癸基酯和亚磷酸三(十三烷基)酯。

任选地，可以将抗氧化剂、金属中间体、辅助稳定剂、PVC 可接受的添加剂、有机酸式亚磷酸酯、三有机亚磷酸酯或二亚磷酸酯或其混合物加入液体稳定剂组合物中。可以在将一种或多种有机亚磷酸酯加入反应混合物中之前、之中或之后进行该加料。在特别优选的实施方案中，本发明的稳定剂组合物不包含含硫的有机锡化合物。

可以由上述方法得到的本发明的液体稳定剂组合物优选在 20°C 下具有的粘度至多为 20Pa's，更优选至多 5Pa's，最优选至多 2.5Pa's，以便于处理。优选最终稳定剂的粘度为至少 10mPa's，最优选至少 20mPa's。

在最终的液体稳定剂组合物中，基于最终液体稳定剂的总重量，一种或多种金属羧酸盐的存在量优选为至少 5 重量%。更优选它们的存在量为至少 10 重量%，最优选至少 15 重量%。基于最终液体稳定剂的总重量，一种或多种金属羧酸盐在最终稳定剂组合物中的最大量优选为 90 重量%。更优选至多 85 重量%，最优选至多 80 重量%的金属羧酸盐存在于稳定剂组合物中。

基于用作原料的有机亚磷酸酯的总重量，在本发明方法中采用的有机亚磷酸酯反应性溶剂的总用量为至少 5 重量%，更优选至少 10 重量%，最

优选至少 20 重量%。基于用作原料的有机亚磷酸酯的总重量，有机亚磷酸酯反应性溶剂的最大量优选为 99 重量%。更优选基于用作原料的有机亚磷酸酯的总重量，有机亚磷酸酯反应性溶剂的量至多为 97 重量%，最优选至多为 95 重量%。

在特别优选的实施方案中，25-100 重量%的有机亚磷酸酯反应性溶剂与加入所述有机亚磷酸酯反应性溶剂中的有机亚磷酸酯反应。更优选 50-99 重量%，最优选 75-98 重量%的有机亚磷酸酯反应性溶剂与加入有机亚磷酸酯反应性溶剂中的有机亚磷酸酯反应。因此，在最终的液体稳定剂中，几乎所有有机亚磷酸酯反应性溶剂结合在有机亚磷酸酯中，几乎没有残留游离溶剂。在最优选的实施方案中，基本上所有有机亚磷酸酯反应性溶剂结合在有机亚磷酸酯中，这表示最终的液体稳定剂基本不含溶剂。

术语“基本不含溶剂”是指存在于最终的稳定剂组合物中的未反应有机亚磷酸酯反应性溶剂，优选醇或二醇的最大总量基于该最终液体稳定剂的总重量不超过 5.0 重量%。更优选未反应有机亚磷酸酯反应性溶剂的最大总量基于该最终液体稳定剂的总重量为 2.5 重量%，最优选 1.0 重量%。优选存在于最终稳定剂组合物中的酚或酚衍生产物的量基于该最终液体稳定剂的总重量低于 5.0 重量%，更优选低于 3.0 重量%，最优选低于 2.0 重量%。

存在于最终液体稳定剂组合物中的一种或多种有机亚磷酸酯的存在量优选基于该最终液体稳定剂的总重量为至少 5 重量%。更优选它们的存在量基于该最终液体稳定剂的总重量为至少 10 重量%，最优选至少 15 重量%。一种或多种有机亚磷酸酯在最终稳定剂组合物中的最大量优选基于该最终液体稳定剂的总重量为 95 重量%。更优选存在至多 90 重量%，最优选存在至多 85 重量%的有机亚磷酸酯。

可以通过本发明方法得到的液体稳定剂组合物可以另外含有常规添加剂如抗氧化剂、增塑剂、金属中间体、辅助稳定剂、三有机亚磷酸酯和二亚磷酸酯、有机酸式亚磷酸酯、润滑剂、辅助稳定剂等。任选，最终液体稳定剂用邻苯二甲酸酯和/或环氧化合物或例如因为是常用的增塑剂而在卤乙烯聚合物中可接受的其他稀释剂稀释。

本发明的液体稳定剂可以与卤乙烯聚合物共混，以改进其热稳定性。可以使用的卤乙烯聚合物是至少部分由重复基团 $(-\text{CHX}-\text{CH}_2-)_n$ 形成且卤素含量超过40%的任何聚合物。在该式中， n 为聚合物链中的单元数且 X 为卤素。优选该聚合物为氯乙烯聚合物。该聚合物还可以是适当比例的氯乙烯与其他可共聚单体的共聚物，如氯乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、氯乙烯与马来酸或富马酸或酯的共聚物以及氯乙烯与苯乙烯的共聚物。本发明的稳定剂组合物还对主要比例的聚氯乙烯与次要比例的其他合成树脂如氯化聚乙烯或丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物的混合物有效。

掺入卤乙烯聚合物中以提高耐热致劣化性能并改进透明性的本发明的液体稳定剂的用量小。优选以基于该稳定化聚合物的总重量为至少0.1重量%的量将本发明的液体稳定剂加入该聚合物中。更优选该稳定剂的存在量基于该稳定化聚合物的总重量为至少0.5重量%，最优选至少1.0重量%。液体稳定剂加入卤乙烯聚合物中的最大量基于该稳定化聚合物的总重量优选不超过15重量%。更优选液体稳定剂的量基于该稳定化聚合物的总重量为至多10重量%，最优选至多5重量%。

可以由用本发明的液体稳定剂稳定的卤乙烯聚合物制成挥发物含量降低的成型制品。此外，本发明制备方法提供了几个稳定剂性能方面的意外优点。这些优点包括增加某些应用中的热稳定性和显著增加最终聚合物制品的透明性。当该稳定剂与基于异氰酸酯的粘合剂结合使用时，其中需要该基于异氰酸酯的粘合剂以改进PVC增塑溶胶与织物基材的粘合效果，即在生产涂敷织物如焦油帆布、输送机皮带、防水布料方面，可以观察到进一步的其他益处。在该应用中，在涂敷工艺之前将稳定剂和粘合剂掺入糊状PVC增塑溶胶中。异氰酸酯极具反应性且对PVC加工者来说已知的问题是糊状物质的粘度在储存时增加且在较短的时间内达到该糊状材料不再便于铺展于织物上的程度。这在工业中已知为糊状增塑溶胶的“有效期”。由本发明方法制备的稳定剂含有降低量的可以与异氰酸酯反应的化合物。结果显著增加该增塑溶胶的“有效期”并改进对加工者的方便性。

由下列非限制性实施例说明本发明。

实施例 1

在下列实验中，制备根据本发明的液体稳定剂组合物：

将异癸醇(229.3g)、对叔丁基苯甲酸(100g)和 C10 支链烷烃羧酸(versatic C10 acid) (190.7g) 加入反应容器中。将所得混合物加热到 80°C。分批加入氧化锌(30.0g)和八水氢氧化钡(145.6g)，然后搅拌反应混合物 30 分钟。然后将所得皂在 110°C 和 15mmHg 下脱水并置于氮气气氛下。加入亚磷酸三苯基酯(449.9g)，将所得混合物加热到 140°C 并搅拌 3 小时。然后在 12mmHg 下缓慢除去在前一反应步骤中形成的酚直到温度为 190°C。将反应混合物冷却到 90°C。当该混合物达到该温度时，加入丁基羟基甲苯(50g)和二苯甲酰基甲烷(30g)。最后使用助滤剂(dicalite)过滤产物。

对比例 2

在下列实验中，使用现有技术制备组成与实施例 1 所制备的化合物类似的产物：

将异癸醇(229.3g)、对叔丁基苯甲酸(100g)和 C10 支链烷烃羧酸(190.7g) 加入反应容器中。将所得混合物加热到 80°C。分批加入氧化锌(30.0g)和八水氢氧化钡(145.6g)，然后搅拌反应混合物 30 分钟。然后将所得皂在 110°C 和 15mmHg 下脱水并置于氮气气氛下。将反应混合物冷却到 90°C。当该混合物达到该温度时，加入亚磷酸二苯基异癸基酯(313.5g)、丁基羟基甲苯(50g)和二苯甲酰基甲烷(30g)。最后使用助滤剂过滤产物。

实施例 3 和 4

以下列配方测试根据实施例 1 和 2 所述程序得到的样品化合物。

组合物 A

悬浮聚合的 PVC 树脂(K-71)	100
邻苯二甲酸二异壬基酯	45
环氧化大豆油	2
实施例	2
硬脂酸	0.3

采用 149.3g 实施例 1 和 2 的该混合物以分别进行实施例 3 和 4。在表 1 所述条件下置于油加热的辊磨机之前通过手动混合混合物。在研磨时间过后以片材形式取出样品。从制备的片材上切割出尺寸为 500×20mm 的测

试片并将其置于 185°C 的试验炉(LTE-TSM 型 Mathis Thermotester)中。根据 BS2782: Part 5, Method 530A 使用 Hunterlab Ultrascan XE 测定泛黄指数(测试样品的 YI)。结果示于表 2 中。通过切割尺寸为 70×70mm 的四个测试片并将它们在 150°C 和 60psi 下压制 2.5 分钟以测定混浊度。使用 Hunterlab Ultrascan XE 测量压制板的混浊度。结果示于表 3 中。

表 1—研磨条件

辊直径	152.4mm
前辊温度	164°C
后辊温度	163°C
前辊速度	40rpm
摩擦比	1:1
辊隙厚度	0.9mm
研磨时间	3 分钟

表 2—泛黄

实施例	在炉测试之后的泛黄指数(分钟)									
	0	7	14	21	28	35	42	49	56	63
3	0.1	0.7	1.1	1.3	0.9	1.0	1.3	1.4	1.6	2.3
4	0.3	1.0	1.0	1.1	1.0	1.5	2.2	2.7	4.1	5.6

表 3—雾度

实施例	雾度指数
3	5.7
4	10.0

挥发性

为了测量根据实施例 1 和 2 所述的程序得到的样品的挥发性, 将准确重量的化合物置于金属鼓风炉(cupola)中并在试验炉(LTF-ST 型 Mathis Thermotester)中于 150°C 下放置 10 分钟。使该化合物在干燥器中冷却 5 分钟, 然后称重。结果示于表 4 中。

游离酚

使用 HPLC 测量根据实施例 1 和 2 所述的程序得到的样品中存在的酚量。结果示于表 4 中。

表 4—挥发性和游离酚

实施例	10 分钟后的重量损失%	游离酚%
1	2.4	1
2	12.3	3