

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08K 3/00
C08K 3/16
C08K 5/00
C08K 5/09
C08L 27/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02810281.9

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1221599C

[22] 申请日 2002.5.16 [21] 申请号 02810281.9
[30] 优先权
[32] 2001.5.21 [33] DE [31] 10124734.6
[86] 国际申请 PCT/EP2002/005416 2002.5.16
[87] 国际公布 WO2002/094919 德 2002.11.28
[85] 进入国家阶段日期 2003.11.20
[71] 专利权人 拜尔罗切尔有限公司
地址 德国下施莱斯海姆
[72] 发明人 S·福肯 J·豪克 M·魏格尔
审查员 郑 君

[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 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 用于包含卤素的聚合物的细分布稳定化组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于含卤素的聚合物的稳定剂组合物，包含含卤素的含氧酸的盐 and 无机或有机酸或无机碱。 本发明还涉及一种用于制备这些稳定剂组合物的方法和包含这些稳定剂组合物的含卤素的聚合物。

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

1. 稳定剂组合物,至少包含通式 $M(\text{ClO}_4)_k$ 的含卤素的含氧酸的盐,其中 M 是 $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{La}, \text{Ce}$ 或通式 NR_4^+ 的铵阳离子,基团 R 相互分别独立地是 H 或具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基基团和 k ,根据 M 的化合价,是数 1,2 或 3,和无机或有机酸或无机碱,其中基于含卤素的含氧酸的盐的总含量,组合物包含低于 10% 的微晶尺寸大于 $3\ \mu\text{m}$ 的盐的微晶,且其中含卤素的含氧酸盐或两种或多种卤素的含氧酸混合物在稳定剂组合物中的浓度为 0.01-50% 重量。

2. 根据权利要求 1 的稳定剂组合物,特征在于它包含,基于含卤素的含氧酸的盐的总含量,低于 10% 重量的微晶尺寸大于 100 nm 的含卤素的含氧酸的盐的微晶。

3. 根据权利要求 1 或 2 的稳定剂组合物,特征在于它包含碱土金属氢氧化物。

4. 根据权利要求 3 的稳定剂组合物,特征在于它还包含至少一种其它添加剂。

5. 制备用于含卤素的聚合物的稳定剂组合物的方法,其中将通式 $M(\text{ClO}_4)_k$ 的含卤素的含氧酸的盐,其中 M 是 $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{La}, \text{Ce}$ 或通式 NR_4^+ 的铵阳离子,基团 R 相互分别独立地是 H 或具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基基团和 k ,根据 M 的化合价,是数 1,2 或 3,或两种或多种含卤素的含氧酸的混合物的水溶液与无机或有机酸酐或无机碱酸酐,或与其两种或多种的混合物反应,以形成反应产物,且其中含卤素的含氧酸盐或两种或多种卤素的含氧酸混合物在稳定剂组合物中的浓度为 0.01-50% 重量。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中无机碱在反应中形成。

7. 根据权利要求 6 的方法,特征在于水溶液包含至少 10% 重量的含卤素的含氧酸的盐或两种或多种含卤素的含氧酸的盐的混合物。

8. 根据权利要求 6 或 7 的方法,特征在于基于含卤素的含氧酸的总含量,在反应中形成低于 10% 重量的微晶尺寸大于 200 nm 的含卤素的

含氧酸的盐的微晶。

9.根据权利要求8的方法,特征在于反应产物与一种或多种添加剂混合。

10.聚合物组合物,至少包含一种含卤素的聚合物和根据权利要求1-4中任何一项的稳定剂组合物或通过根据权利要求5-9中任何一项的方法制成的稳定剂组合物,其中聚合物组合物包括数量为每百份树脂0.1-20重量份的稳定剂组合物。

用于包含卤素的聚合物的细分布稳定化组合物

发明领域

本发明涉及一种用于含卤素的聚合物的稳定剂组合物,包含含卤素的含氧酸和无机或有机酸或无机碱的盐。本发明还涉及一种用于制备这些稳定剂组合物的方法和包含这些稳定剂组合物的含卤素的聚合物。

背景技术

含卤素的塑料已知倾向在处理或在长期使用过程中在热应力下经历非理想的分解和破坏反应。卤化聚合物,尤其在PVC情况下的破坏,导致形成氢氟酸,后者从聚合物束料中被去除,得到具有产生颜色的多烯产物的变色不饱和塑料。

尤其在模塑制品暴露于光时,波动的温度或其它外部影响随着使用时间增加而改变颜色和材料性能,这可最终导致模塑制品变得不稳定。

已经提出各种稳定剂体系在由光或热的作用所造成的长期损害方面用于稳定化含卤素的聚合物。例如,已有技术描述了包含过氯酸盐的用于稳定化含卤素的聚合物的体系。但在使用过氯酸盐时出现问题,这些敏感的氧化剂必须非常小心地使用。为此,使用者对过氯酸盐在稳定剂组合物中的使用持一定保留。因此提出各种解决方案以提高这些包含过氯酸盐的稳定剂组合物的可使用性。

例如,EP-B 0 457 471描述另一种包含过氯酸盐,硅酸钙和碳酸钙的稳定剂组合物。为了制备描述稳定剂组合物,过氯酸钠的水溶液与硅酸钙或与硅酸钙和碳酸钙的混合物混合。描述稳定剂组合物的问题在于,它们仍包含相对大的过氯酸钠微晶。这些微晶可仍在使用过程中产生危害。另外,这些稳定剂组合物不能足够的均相分布在含卤素的聚合物这。另外,硅酸钙的存在与其它钙化合物相比限制了稳定剂作用。另

外,硅酸钙具有高 Mohs 硬度,这样处理装置可变得持续受损。

DE 689 12 616 T2 公开了用于含卤素的乙烯基树脂的具有一定含量五氧化锑的粉状阻燃剂。说明书描述了用于阻燃剂的组合物,包含过氯酸钠以及氢氧化物或碱金属的盐。根据实施方案 2 和 4,所述组合物被干燥和可随后在针盘磨机中被研磨。

DE 696 04 880 T2 涉及一种用于含卤素的树脂的稳定剂及其制备方法,含卤素的树脂组合物和配合物氢氧化物盐。

用于含卤素的树脂的稳定剂可包含,例如,高氯酸和无机金属氢氧化物的配合物氢氧化物盐。

发明内容

因此对包含含卤素的含氧酸的盐的稳定剂组合物存在需求,其中稳定剂组合物包含尽可能细分的含卤素的含氧酸的盐。

因此本发明的问题是提供这些稳定剂组合物及其制备方法。

本发明的问题通过以下描述的一种稳定剂组合物和及其制备方法而解决。

本发明因此涉及一种稳定剂组合物,至少包含通式 $M(\text{ClO}_4)_k$ 的含卤素的含氧酸的盐,其中 M 是 Li,Na,K,Mg,Ca,Sr,Zn,Al,La,Ce 或通式 NR_4^+ 的铵阳离子,基团 R 相互分别独立地是 H 或具有 1-约 10 个碳原子的直链或支链烷基基团和 k,根据化合价 M,是数 1,2 或 3,和无机或有机酸或无机碱,其中基于含卤素的含氧酸的盐的总含量,组合物包含低于 10% 的微晶尺寸大于 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的盐的微晶。

具体地说,本发明公开了以下内容:

1. 稳定剂组合物,至少包含通式 $M(\text{ClO}_4)_k$ 的含卤素的含氧酸的盐,其中 M 是 Li,Na,K,Mg,Ca,Sr,Zn,Al,La,Ce 或通式 NR_4^+ 的铵阳离子,基团 R 相互分别独立地是 H 或具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基基团和 k,根据 M 的化合价,是数 1,2 或 3,和无机或有机酸或无机碱,其中基于含卤素的含氧酸的盐的总含量,组合物包含低于 10% 的微晶尺寸大于 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的盐的微晶,且其中含卤素的含氧酸盐或两种或多种卤素的含氧酸混合物在稳定剂组合物中的浓度为 0.01-50%重量。

2. 根据上款 1 的稳定剂组合物,特征在于它包含,基于含卤素的含氧酸的盐的总含量,低于 10 % 重量的微晶尺寸大于 100 nm 的含卤素的含氧酸的盐的微晶。

3. 根据上款 1 或 2 的稳定剂组合物,特征在于它包含碱土金属氢氧化物。

4. 根据上款 3 的稳定剂组合物,特征在于它还包含至少一种其它添加剂。

5. 制备用于含卤素的聚合物的稳定剂组合物的方法,其中将通式 $M(\text{ClO}_4)_k$ 的含卤素的含氧酸的盐,其中 M 是 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La, Ce 或通式 NR_4^+ 的铵阳离子,基团 R 相互分别独立地是 H 或具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基基团和 k, 根据 M 的化合价,是数 1, 2 或 3, 或两种或多种含卤素的含氧酸的混合物的水溶液与无机或有机酸酐或无机碱酸酐,或与其两种或多种的混合物反应,以形成反应产物,且其中含卤素的含氧酸盐或两种或多种卤素的含氧酸混合物在稳定剂组合物中的浓度为 0.01-50% 重量。

6. 根据上款 5 的方法,其中无机碱在反应中形成。

7. 根据上款 6 的方法,特征在于水溶液包含至少 10 % 重量的含卤素的含氧酸的盐或两种或多种含卤素的含氧酸的盐的混合物。

8. 根据上款 6 或 7 的方法,特征在于基于含卤素的含氧酸的总含量,在反应中形成低于 10 % 重量的微晶尺寸大于 200 nm 的含卤素的含氧酸的盐的微晶。

9. 根据上款 8 的方法,特征在于反应产物与一种或多种添加剂混合。

10. 聚合物组合物,至少包含一种含卤素的聚合物和根据上款 1-4 中任何一项的稳定剂组合物或通过根据上款 5-9 中任何一项的方法制成的稳定剂组合物,其中聚合物组合物包括数量为每百份树脂 0.1-20 重量份的稳定剂组合物。

发明详述

"稳定剂组合物"在本发明中要理解为一种可用于含卤素的聚合

物的稳定化的组合物。为了获得该稳定化作用,根据本发明的稳定剂组合物一般与所要稳定的含卤素的聚合物混合并随后处理。但同样可以将按照本发明的稳定剂组合物与所要稳定的含卤素的聚合物在处理过程中混合。

按照本发明的稳定剂组合物具有至少两种成分。作为第一成分,按照本发明的稳定剂组合物包含至少一种通式 $M(\text{ClO}_4)_k$ 的含卤素的含氧酸的盐,其中 M 是 Li,Na,K,Mg,Ca,Sr,Zn,Al,La,Ce 或通式 NR_4^+ 的铵阳离子,其中基团 R 相互分别独立地是 H 或具有 1-约 10 个碳原子的直链或支链烷基基团。指数 k,根据化合价 M,是数 1,2 或 3。

按照本发明的稳定剂组合物可例如包含仅一种含卤素的含氧酸的

盐。但在本发明中,按照本发明的稳定剂组合物同样可以包含含卤素的含氧酸的两种或多种盐的混合物。在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物包含过氯酸钠。

含卤素的含氧酸的盐或两种或多种含卤素的含氧酸的混合物在按照本发明的稳定剂组合物中的含量是约 0.01-约 50 % 重量,尤其约 0.05-约 20 % 重量。含卤素的含氧酸的盐或两种或多种这些盐的混合物的含量的例子是约 0.1-约 5 % 重量或约 0.2-约 1.5 % 重量。

含卤素的含氧酸的盐在按照本发明的稳定剂组合物中以尤其细分的形式存在。在本发明优选实施方案的范围内,低于 10 % 重量的含卤素的含氧酸的盐或两种或多种这些盐的混合物具有尺寸大于 $3\mu\text{m}$ 的微晶。接着是,至少约 90 % 重量的盐具有尺寸小于 $3\mu\text{m}$ 的微晶。

在本发明的优选的实施方案的范围内,根据本发明的稳定剂组合物包含含卤素的含氧酸或两种或多种含卤素的含氧酸的混合物的盐,其中低于约 10 % 重量的盐或盐混合物是尺寸大于 $1\mu\text{m}$,优选尺寸大于 500 nm 的微晶形式。在本发明进一步优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物基本上没有微晶尺寸大于约 250 nm 的含卤素的含氧酸的盐的微晶。在本发明尤其优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物包含微晶尺寸大于约 100 nm 或高于约 50 nm 或高于约 20 nm 或高于约 10 或约 5 nm 的含卤素的含氧酸的盐的微晶。

在本文中所提及的含卤素的含氧酸的盐的微晶尺寸原则上可通过确定颗粒尺寸的任何方法而确定。原则上合适的是,例如,筛网方法,沉降方法或基于电磁波,尤其光的衍射或折射的方法。还合适的是电子显微镜方法,如扫描电子显微镜检查或传输电子显微镜检查。

在本发明的进一步优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物没有例如可通过 X-射线衍射方法检测的微晶。按照本发明的稳定剂组合物因此优选包含尺寸超出这些方法的检测离子限度的微晶。这些微晶的尺寸优选低于约 10 纳米,优选低于约 5 纳米。

除了含卤素的含氧酸的盐或两种或多种这些盐的混合物,按照本发明的稳定剂组合物包含无机或有机酸或无机碱。无机或有机酸或无

机碱是能够形成优选固体酸或碱酸酐的固体化合物。例如,有能够形成酸酐的有机酸,例如马来酸,邻苯二甲酸和琥珀酸。

也合适的是,例如,能够形成酸酐的无机酸,例如硼酸。

但尤其适用作按照本发明的稳定剂组合物的成分的是能够形成酸酐的无机碱。合适的无机碱是周期表主族 I 和 II 的元素的氢氧化物和周期表副族的元素的氢氧化物。氢氧化镁,氢氧化钙,氢氧化钡和氢氧化锶是尤其合适的。

按照本发明的稳定剂组合物可在本发明中包含,例如,仅一种有机或无机酸或一种无机碱。但在本发明中,按照本发明的稳定剂组合物也可包含两种或多种有机酸或两种或多种无机酸的混合物或两种或多种无机碱的混合物或一种或多种有机酸或一种或多种无机酸的混合物。

在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物包含作为无机碱的氢氧化钙或氢氧化镁,尤其氢氧化钙。

除了所述酸或碱或酸和碱的混合物和含卤素的含氧酸的盐,按照本发明的稳定剂组合物也可包含其它的添加剂。

合适的添加剂包括,例如,氨基醇。合适的氨基醇在本发明中原则上可以是具有至少一种 OH 基团和伯、仲或叔氨基基团或两个或多个所述氨基基团的组合的任何化合物。在本发明中,原则上固体和液体氨基醇都适用作按照本发明的稳定剂组合物的成分。在本发明中,但液体氨基醇的含量,例如,选择使得整个稳定剂组合物基本上是固体形式。

在本发明的进一步优选的实施方案内,根据本发明的稳定剂组合物包含最大约 5% 重量的液体氨基醇或两种或多种液体氨基醇的混合物,但优选含量是较低,例如 1% 重量或更低。在本发明的尤其优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物不含液体氨基醇。

在本发明的优选的实施方案的范围内,适用于本发明的氨基醇的熔点高于约 30°C,尤其高于约 50°C。合适的氨基醇是,例如,基于直链或支链,饱和或不饱和脂族单-或多-胺的单-或多-羟基化合物。

在此合适的是,例如,具有 2 最高约 40,例如 6 最高约 20,碳原子的伯单-或多-氨基化合物的携带 OH-基团的衍生物。这些衍生物的例子是

乙基胺,n-丙基胺,异丙基胺,仲-丙基胺,叔-丁基胺,1-氨基-异丁烷,具有2-约20个碳原子的取代的胺,如2-(N,N-二甲基氨基)-1-氨基乙烷的携带OH-基团的衍生物。二胺的合适的携带OH-基团的衍生物是,例如,基于具有分子量约32-约200 g/mol的二胺,具有至少两个伯,两个仲,或一个伯和一个仲氨基基团的相应的二胺的那些。其例子是二氨基乙烷,异构体二氨基丙烷,异构体二氨基丁烷,异构体二氨基己烷,哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺,IPDA),4,4'-二氨基二环己基甲烷,1,4-二氨基环己烷,氨基乙基乙醇胺,胍,胍水合物或三胺,如二亚乙基三胺或1,8-二氨基-4-氨基甲基辛烷,三乙基胺,三丁基胺,二甲基苄基胺,N-乙基-,N-甲基-,N-环己基-吗啉,二甲基环己基胺,二吗啉代二乙基醚,1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷,1-氮杂双环[3,3,0]辛烷,N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺,N,N,N',N'-四甲基丁烷二胺,N,N,N',N'-四甲基-1,6-己烷二胺,五甲基二亚乙基三胺,四甲基二氨基乙基醚,二(二甲基氨基丙基)脲,N,N'-二甲基哌嗪,1,2-二甲基咪唑和二(4-N,N-二甲基-氨基环己基)甲烷。

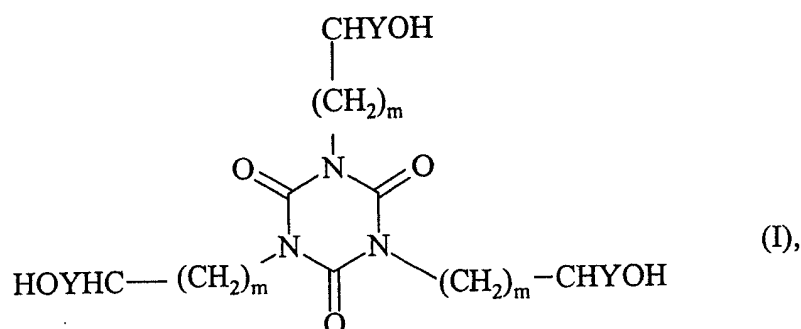
尤其合适的是具有2-约40,优选6-约20,碳原子的脂族氨基醇,例如1-氨基-3,3-二甲基-戊-5-醇,2-氨基己烷-2',2''-二乙醇胺,1-氨基-2,5-二甲基环己-4-醇,2-氨基丙醇,2-氨基-丁醇,3-氨基丙醇,1-氨基-2-丙醇,2-氨基-2-甲基-1-丙醇,5-氨基-戊醇,3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己醇,1-氨基-1-环戊烷-甲醇,2-氨基-2-乙基-1,3-丙烷二醇,2-(二甲基氨基乙氧基)-乙醇,具有6-约20个碳原子的芳族-脂族或芳族-环脂族氨基醇,其中作为芳族结构考虑杂环或碳环体系如萘或尤其苯衍生物,如2-氨基苄基醇,3-(羟基-甲基)苯胺,2-氨基-3-苯基-1-丙醇,2-氨基-1-苯基乙醇,2-苯基 glycinol 或2-氨基-1-苯基-1,3-丙烷二醇,以及两种或多种这些化合物的混合物。

在本发明的尤其优选的实施方案的范围内,所用的氨基醇是具有包含氨基基团的环状环体系的杂环化合物,所述OH基团直接或优选通过间隔基键接到环上。

在本发明的尤其优选的实施方案的范围内,使用在环中具有至少2,

优选至少 3 个氨基基团的杂环氨基醇。作为适用于本发明的氨基醇的中心环成分,尤其合适的是异氰酸酯的三聚反应产物。

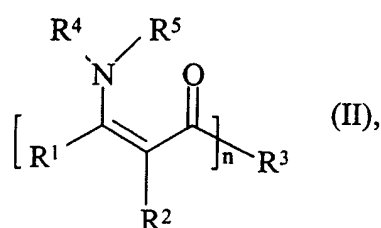
特别优选的是通式 I 的含羟基-基团的异氰尿酸酯



其中基团 Y 和指数 m 是相同的或不同的和 m 是整数 0-20 和 Y 是氢原子或具有 1-约 10 个碳原子的直链或支链,饱和或不饱和烷基基团。在本发明中,特别优选使用三(羟基甲基)异氰尿酸酯(THEIC)作为按照本发明的稳定剂组合物的成分。

按照本发明的稳定剂组合物可,例如,包含仅一种氨基醇。但在本发明中,按照本发明的稳定剂组合物可同样包含两种或多种不同的氨基醇的混合物。

另外适用作本发明的添加剂的具有通式 II 结构成分的化合物



其中 n 是数 1-100,000,基团 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^1$ 和 R^2 相互分别独立地是氢,具有 1-44 个碳原子的未取代的或取代的直链或支链,饱和或不饱和脂族烷基基团,具有 6-44 个碳原子的未取代的或取代的饱和或不饱和环烷基基团,具有 6-44 个碳原子的未取代的或取代的芳基基团或具有 7-44 个碳原子的未取代的或取代的芳烷基基团,或基团 R^1 是具有 2-44 个碳原子的未取代的或取代的酰基基团或基团 R^1 和 R^2 键接形成芳族

或杂环体系和其中基团 R^3 是氢,具有 1-44 个碳原子的未取代的或取代的,直链或支链,饱和或不饱和脂族烷基或亚烷基基团或氧基烷基或氧基亚烷基基团或硫基烷基或硫基亚烷基基团或氨基烷基或氨基亚烷基基团,具有 6-44 个碳原子的未取代的或取代的饱和或不饱和环烷基或环亚烷基基团或氧基环烷基或氧基环亚烷基基团或硫基环烷基或硫基环亚烷基基团或氨基环烷基或氨基环亚烷基基团或具有 6-44 个碳原子的未取代的或取代的芳基或亚芳基基团或具有 1-20 个 O 或 S 原子或 O 和 S 原子的醚或硫醚基团,或是通过 O,S,NH,NR⁴ 或 CH₂C(O)键接到方括号中的结构成分上的聚合物,或基团 R^3 键接到基团 R^1 上使得总共形成具有 4-24 个碳原子的未取代的或取代的,饱和或不饱和杂环体系,或两种或多种通式 I 的化合物的混合物。

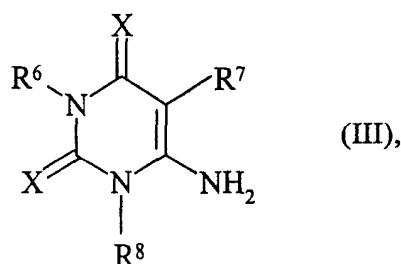
在本发明的优选的实施方案的范围内,作为具有通式 I 的化合物,使用一种基于 α,β -不饱和 β -氨基酸的化合物,尤其基于 β -氨基巴豆酸的化合物。尤其合适的是相应的氨基酸与单价或聚价醇或硫醇的酯或硫代酯,其中 X 在每种所述情况下是 O 或 S。

如果基团 R^3 与 X 一起是醇或硫醇基团,这种基团可,例如,由甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,2-乙基己醇,异辛醇,异壬醇,癸醇,月桂基醇,肉豆蔻基醇,棕榈基醇,硬脂基醇,乙二醇,丙二醇,1,3-丁烷二醇,1,4-丁烷二醇,1,6-己烷二醇,1,10-癸烷二醇,二甘醇,硫代-二乙醇,三羟甲基丙烷,甘油,三(2-羟甲基)异氰尿酸酯,三乙醇胺,季戊四醇,二-三羟甲基丙烷,二甘油,山梨醇,甘露糖醇,二-季戊四醇以及所述醇的相应的硫基衍生物形成。

在本发明的尤其优选的实施方案的范围内,作为通式 II 的化合物,使用其中 R^1 是具有 1-4 个碳原子的线性烷基基团, R^2 是氢和 R^3 是具有 2-12 个碳原子的直链或支链,饱和,一至六-价烷基或亚烷基基团或线性,支化或环状 2 至-6-价醚醇基团或硫醚醇基团的化合物。

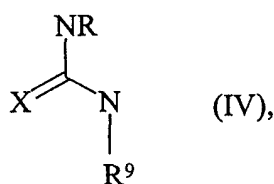
通式 II 的合适的化合物包括,例如, β -氨基巴豆酸硬脂基酯,1,4-丁烷二醇二(β -氨基巴豆酸)酯,硫代-二乙醇- β -氨基巴豆酸酯,三羟甲基丙烷三- β -氨基巴豆酸酯,季戊四醇-四- β -氨基-巴豆酸酯,二季戊四醇-六

- β -氨基巴豆酸酯和类似物。所述化合物可在按照本发明的稳定剂组合中单独或作为其两种或多种的混合物存在。在本发明中同样适用作通式 II 化合物的化合物是通式 III 的氨基嘧啶化合物



其中基团 R^6 和 R^7 具有以上已给出的含义和基团 R^8 是氢,具有 1-44 个碳原子的未取代的或取代的直链或支链,饱和或不饱和脂族烃基团,具有 6-44 个碳原子的未取代的或取代的饱和或不饱和环脂族烃基团或具有 6-44 个碳原子的未取代的或取代的芳族烃基团。

根据结构式 III 的化合物因此落入根据结构式 I 的化合物的范围内,其中通式 I 中的 n 是 1 和根据通式 I 的基团 R^1 和 R^3 键接形成通式 IV 的结构成分



其中 X 是 S 或 O。在通式 IV 的化合物的情况下, R^1 因此是 $N-R^9$,而 R^3 是 $-RN-C=X$ 且两个基团通过 N-C 键共价键接形成杂环环。

在本发明中,优选使用其中 R^9 是氢的通式 IV 的化合物。

在本发明的进一步优选的实施方案内,在按照本发明的稳定剂组合物中,使用通式 III 的化合物,其中 R^6 和 R^8 是具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基基团,例如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基或己基,具有 1-6 个碳原子的 OH-基团-取代的直链或支链烷基基团,例如羟基甲基,羟基乙基,

羟基丙基,羟基丁基,羟基戊基或羟基己基,具有 7-9 个碳原子的芳烷基基团,例如苄基,苯基乙基,苯基丙基,二甲基苄基或苯基异丙基,其中所述芳烷基基团可以,例如,被卤素,羟基或甲氧基取代,或具有 3-6 个碳原子的链烯基基团,例如乙烯基,烷基,甲基烯丙基,1-丁烯基或 1-己烯基。

在本发明的优选的实施方案的范围内,在按照本发明的稳定剂组合物中,使用通式 III 的化合物,其中 R^6 和 R^8 是氢,甲基,乙基,n-丙基,异丙基,n-,异-,仲-或叔-丁基。

另外适用作通式 I 的化合物的是,例如,其中基团 R^1 和 R^2 键接形成芳族或杂芳族体系的化合物,例如氨基苯甲酸,氨基水杨酸或氨基吡啶羧酸和合适的其衍生物。

在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物包含通式 I 的化合物或两种或多种通式 I 的化合物的混合物,例如通式 III 的化合物,其量是约 0.1-约 99.5% 重量,尤其约 5-约 50% 重量或约 5-约 25% 重量。

在本发明中,进一步合适的添加剂是,例如,具有至少一个巯基-官能, sp^2 -杂化碳原子的化合物。具有至少一种巯基-官能, sp^2 -杂化碳原子的化合物在本发明中要理解为原则上是具有结构成分 $Z=CZ-SH$ 或结构成分 $Z_2C=S$ 的任何化合物,其中两种结构元素可以是单个化合物的互变异构形式。 sp^2 -杂化碳原子可以是未取代的或取代的脂族化合物的成分或芳族体系的成分。合适的种类的化合物是,例如,硫代氨基甲酸衍生物,硫代氨基甲酸酯,硫代羧酸,硫代苯甲酸衍生物,硫代丙酮衍生物和硫代脲或硫代脲衍生物。具有至少一个巯基官能, sp^2 -杂化碳原子的合适的化合物例如,在具有文件索引 101 09 366.7 的非在先出版的德国专利申请中提及。

在本发明的优选的实施方案的范围内,硫代脲或硫代脲衍生物用作具有至少一个巯基-官能, sp^2 -杂化碳原子的化合物。

还适用于按照本发明的稳定剂组合物的添加剂的例子是卞唑或卞唑衍生物或其两种或多种的混合物。

进一步合适的添加剂是,例如,2,4-吡咯烷二酮或其衍生物,例如,在

具有文件索引 101 09 366.7 的非在先出版的德国专利申请中提及。

也合适的添加剂是,例如,环氧化合物。这些环氧化合物的例子是环氧化大豆油,环氧化橄榄油,环氧化亚麻子油,环氧化蓖麻油,环氧化磨碎坚果油,环氧化玉米油,环氧化棉子油,以及缩水甘油基化合物。

缩水甘油基化合物包含直接键接到碳,氧,氮或硫原子上的缩水甘油基基团。缩水甘油基或甲基缩水甘油基酯可通过在分子中具有至少一个羧基基团的化合物和表氯醇或甘油二氯醇或甲基-表氯醇的反应而得到。该反应有利地在存在碱的情况下进行。

作为在分子中具有至少一个羧基基团的化合物,可以使用,例如,脂族羧酸。这些羧酸的例子是戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸,癸二酸或二聚或三聚亚油酸,丙烯酸,甲基丙烯酸,己酸,辛酸,月桂酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸或壬酸以及以下提及的单-或多-羧酸。还合适的是环脂族羧酸,如环己烷羧酸,四氢邻苯二甲酸,4-甲基四氢邻苯二甲酸,六氢邻苯二甲酸,内亚甲基四氢邻苯二甲酸或 4-甲基六氢邻苯二甲酸。还合适的是芳族羧酸,如苯甲酸,邻苯二甲酸,间苯二甲酸,三苯六酸或焦苯六酸。

缩水甘油基醚或甲基缩水甘油基醚可通过具有至少一个游离醇 OH 基团或苯酚 OH 基团的化合物和合适地取代的表氯醇在碱性条件下或在存在酸性催化剂的情况下反应和随后碱处理而得到。这种类型的醚,例如,衍生自无环醇,如乙二醇,二甘醇或高级聚(氧基亚乙基)二醇,丙烷-1,2-二醇或聚(氧基亚丙基)二醇,丁烷-1,4-二醇,聚(氧基四亚甲基)二醇,戊烷-1,5-二醇,己烷-1,6-二醇,己烷-2,4,6-三醇,甘油,1,1,1-三羟甲基丙烷,二-三羟甲基丙烷,季戊四醇,山梨醇,以及聚表氯醇,丁醇,戊基醇,戊醇,以及衍生自单官能醇,如异辛醇,2-乙基己醇,异癸醇或技术醇混合物,例如技术脂肪醇混合物。

合适的醚还衍生自环脂族醇,如 1,3-或 1,4-二羟基-环己烷,二(4-羟基环己基)甲烷,2,2-二(4-羟基环己基)丙烷或 1,1-二(羟基甲基)环己-3-烯,或它们具有芳族核,如 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺。合适的环氧化合物也可衍生自单核苯酚,例如苯酚,间苯二酚或对苯二酚,或它们是基于多

核苯酚,如二(4-羟基苯基)甲烷,2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,2,2-二(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷,4,4'-二羟基二苯基砷,或基于苯酚与甲醛所得在酸性条件下的缩合产物,例如苯酚线性酚醛清漆。

适用作本发明添加剂的其它的端环氧化物是,例如,缩水甘油基-1-萘基醚,缩水甘油基-2-苯基苯基醚,2-二苯基缩水甘油基醚,N-(2,3-环氧丙基)邻苯二甲酰亚胺或2,3-环氧丙基-4-甲氧基苯基醚。

也合适的是N-缩水甘油基化合物,例如可通过表氯醇与包含至少一个氨基氢原子的胺的反应产物的脱氢氯化而得到。这些胺是,例如,苯胺,N-甲基苯胺,甲苯胺,n-丁基胺,二(4-氨基苯基)甲烷,m-亚二甲苯基二胺或二(4-甲基氨基苯基)甲烷。

同样合适的是衍生自二硫醇,如乙烷-1,2-二硫醇或二(4-巯基甲基苯基)醚的S-缩水甘油基化合物,例如二-S-缩水甘油基醚衍生物。

尤其合适的环氧化合物,例如,描述于EP15 A 1 046 668的3-5页,特意参考其中所含的公开内容,这被认为是本文公开内容的一部分。

另外适用作本发明的添加剂的是1,3-二羰基化合物,尤其 β -二酮和 β -酮酯。在本发明中合适的是通式 $R'C(O)CHR''-C(O)R'''$ 的二羰基化合物,例如,描述于EP 1 046 668的第5页,特意参考有关基团 R' , R'' 和 R''' 的内容且其公开内容这被认为是本文公开内容的一部分。尤其合适的是,例如,乙酰基丙酮,丁酰基丙酮,庚酰丙酮,硬脂酰基丙酮,棕榈酰基丙酮,月桂酰基丙酮,7-叔-壬基硫代庚烷二酮-2,4,苯甲酰基丙酮,二苯甲酰基甲烷,月桂酰基苯甲酰基甲烷,棕榈酰基苯甲酰基甲烷,硬脂酰基苯甲酰基甲烷,异辛基苯甲酰基甲烷,5-羟基-己炔基苯甲酰基甲烷,三苯甲酰基甲烷,二(4-甲基苯甲酰基)甲烷,苯甲酰基-p-氯苯甲酰基甲烷,二(2-羟基苯甲酰基)甲烷,4-甲氧基苯甲酰基苯甲酰基甲烷,二(4-甲氧基苯甲酰基)甲烷,苯甲酰基甲酰基甲烷,苯甲酰基乙酰基苯基甲烷,1-苯甲酰基-1-乙酰基壬烷,硬脂酰基-4-甲氧基苯甲酰基甲烷,二(4-叔-丁基苯甲酰基)甲烷,苯甲酰基苯基乙酰基甲烷,二(环己酰基)甲烷,二戊叔酰甲烷,2-乙酰基-环戊酮,2-苯甲酰基环戊酮,二乙酰乙酸甲基,乙基,丁基,2-乙基己基,十二烷基或十八烷基酯以及具有1-18个碳原子的丙酰基或丁酰

基乙酸酯,以及硬脂酰基乙酸乙基,丙基,丁基,己基或辛基酯或多核 β -酮酯,例如描述于特意作为参考的 EP-A 433 230,或硬脂酰基乙酸以及其锌,镁或碱盐或所述化合物的碱,碱土或锌螯合物,只要它们存在。

1,3-二酮化合物可在按照本发明的稳定剂组合物中以最高约 20% 重量,例如最高约 10% 重量的量存在。

多元醇也适用作按照本发明的稳定剂组合物中的添加剂。合适的多元醇是,例如,季戊四醇,二季戊四醇,三季戊四醇,二(三羟甲基丙烷),肌醇,聚乙烯基醇,二(三羟甲基乙烷),三羟甲基丙烷,山梨醇,麦芽糖醇,异麦芽糖醇,乳糖醇,lycaine,甘露糖醇,乳糖,麦白糖,三(羟基甲基)异氰尿酸酯,直辉中基性岩,四羟甲基环己醇,四羟甲基环戊醇,四羟甲基环庚醇,甘油,二甘油,聚甘油,硫代二甘油或 1-0- α -D-葡萄糖吡喃基-D-甘露糖醇二水合物。

适用作添加剂的多元醇可在按照本发明的稳定剂组合物中以最高约 30% 重量,例如最高约 10% 重量的量存在。

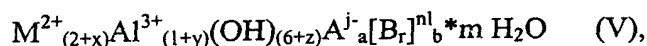
也适用作添加剂的是,例如,空间位阻胺,如在 EP-A 1 046 668 的 7-27 页提及的那些。特意参考其中公开的空间位阻胺,其中所提及的化合物被认为是本文公开内容的一部分。

适用作添加剂的空间位阻胺可在按照本发明的稳定剂组合物中以最高约 30% 重量,例如最高约 10% 重量的量存在。

也适用作按照本发明的稳定剂组合物中的添加剂的是水滑石,沸石和碱式铝碳酸盐。合适的水滑石,沸石和碱式铝碳酸盐,例如,描述于 EP-A 1 046 668 的 27-29 页,EP-A 256 872 的 3,5 和 7 页,DE-C 41 06411 的 2 和 3 页和 DE-C 41 06 404 的 2 和 3 页。特意参考这些说明书,且在所述位置上的其公开内容被认为是本文公开内容的一部分。

适用作添加剂的水滑石,沸石和碱铝碳酸盐可在按照本发明的稳定剂组合物中以最高约 50% 重量,例如最高约 30% 重量的量存在。

另外适用作按照本发明的稳定剂组合物中的添加剂的是,例如,通式 V 的水铝钙石



其中 M 是钙,镁或锌或其两种或多种的混合物,A 是 j-价无机或有机酸阴离子,j 是 1,2 或 3,B 是除 A 之外的无机或有机酸阴离子,r 是整数 ≥ 1 和,如果是 $r > 1$,表示酸阴离子的聚合度,和 1 是 1,2,3 或 4 和表示酸阴离子的化合价,对于 $r=1$,1 是 2,3 或 4 和,对于 $r > 1$,1 表示聚阴离子的各个单体单元的化合价和是 1,2,3 或 4 和 rl 表示聚阴离子的总化合价,和以下规则适用于参数 x,y,a,b,r,z 和 j:

$$0 \leq x < 0.6,$$

$$0 \leq y < 0.4,$$

$$\text{其中 } x=0 \text{ 或 } y=0,$$

$$0 < a < 0.8/r \text{ 和}$$

$$z = 1 + 2x + 3y - ja - r/b.$$

在本发明的优选的实施方案的范围内,使用通式 V 的化合物作为添加剂,其中 M 是钙,可与镁或锌或镁和锌混合。

在通式 V 中,A 是 r-价无机或有机酸阴离子,其中 r 是 1,2 或 3。存在于适用于本发明的水铝钙石 s 中的酸阴离子是卤化物离子, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ,烷基和二烷基磷酸盐,烷基硫醇化物和烷基磺酸盐,其中烷基基团可以是相同的或不同的,直链,支化或环状和优选具有 1-约 20 个碳原子。还合适的酸阴离子 A 是视需要官能化的二-,三-或四-羧酸的阴离子,如马来酸酯,邻苯二甲酸酯,乌头酸盐,苯三酸酯,均苯四酸酯,马来酸酯,酒石酸盐,柠檬酸盐以及羟基邻苯二甲酸或羟基 mesic 酸的异构体形式的阴离子。在本发明的优选的实施方案的范围内,A 是无机酸阴离子,尤其卤化物离子,例如 F^- , Cl^- 或 Br^- ,优选 Cl^- 。

在通式 V 中,B 是除 A 之外的酸阴离子。如果通式 V 中的 r 是数

1, 字母 B 表示 1-价无机或有机酸阴离子, 其中 1 是数 2, 3 或 4. 存在于通式 V 的化合物中的酸阴离子 B 的例子是, 例如, O^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , 烷基和二烷基磷酸盐, 烷基硫醇化物和烷基磺酸盐, 其中烷基基团可以是相同的或不同的, 直链或支化或环状和优选具有 1-约 20 个碳原子. 还合适的酸阴离子 A 是视需要官能化的二-, 三-或四羧酸, 如马来酸酯, 邻苯二甲酸酯, 乌头酸盐, 苯三酸酯, 均苯四酸酯, 马来酸酯, 酒石酸盐, 柠檬酸盐的阴离子, 以及羟基邻苯二甲酸或羟基 mesic 酸的异构体形式的阴离子. 在本发明中, 结构式 V 中的 B 优选为硼酸盐或视需要官能化二-, 三-或四-羧酸的阴离子. 特别优选的是羧酸阴离子和具有至少两个羧基基团的羟基羧酸的阴离子, 尤其优选柠檬酸盐.

如果通式 V 中的 r 是大于 1 的数, 术语 $[B_r]^{r1-}$ 表示具有聚合度 r 和各个单体单元的化合价 1 的无机或有机聚阴离子, 所述聚阴离子具有总化合价 rl , 其中 1 等于或高于 1. 合适的聚阴离子 $[B_r]^{r1-}$ 的例子是聚丙烯酸酯, 多羧酸盐, 聚硼酸盐, 聚硅酸盐, 聚磷酸盐和聚膦酸盐.

在所有的上述情况下, 酸阴离子 A 和 B 可以任何所需比率/b 存在于通式 V 的化合物中.

通式 V 的化合物不是具有水滑石或水铝钙石型层化结构的化合物, 而是 M^{2+} /水合氧化铝与二价金属的盐的一种物理混合物. 对用于本发明组合物中的通式 V 化合物的 X-射线衍射清楚地表明, 它们不是已知类型的离散结晶化合物, 而是对 X-射线无定形的混合物.

为了制备根据通式 V 的化合物, 按照已知的步骤可将氧化形式的所需阳离子(如 $NaAlO_2$, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$)的溶液或悬浮液与所需阴离子的盐或相应的酸的溶液或悬浮液混合并在温度 40-95°C 下反应, 反应时间可以在 15 和 300 分钟之间变化.

如果反应产物需要表面处理, 表面处理介质可直接加入反应产物和产物可通过过滤从母液中分离并在合适的温度 100-250°C 下干燥. 表面处理介质的加入量是, 例如, 约 1-约 20% 重量.

在按照本发明的稳定剂组合物中, 通式 V 的化合物的用量可以是

最高约 50 % 重量,例如最高约 30 % 重量或最高约 15 % 重量。

在本发明的进一步实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物包含至少一种碱性钙盐。合适的碱性钙盐是,例如,氧化钙,碳酸钙或,除非它已经是按照本发明的稳定剂组合物的必需成分,氢氧化钙。碱性钙盐可视需要被表面改性的。

另外适用作按照本发明的稳定剂组合物的添加剂的是具有尤其约 2-约 22 个碳原子的饱和,不饱和,直链或支化,芳族,环脂族或脂族羧酸或羟基羧酸的金属氧化物,金属氢氧化物和金属皂。

作为金属阳离子,金属氧化物,适用作添加剂的金属氢氧化物或金属皂尤其具有二价阳离子;钙或锌或铅或其两种或多种的混合物的阳离子是尤其合适的,但在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物是无锌的。

合适的羧酸阴离子的例子包括单价羧酸,如乙酸,丙酸,丁酸,戊酸,己酸,庚酸,辛酸,新癸酸,2-乙基己酸,壬酸,癸酸,未癸酸,十二酸,三癸酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,月桂酸,异硬脂酸,硬脂酸,12-羟基硬脂酸,9,10-二羟基硬脂酸,油酸,3,6-二氧杂庚酸,3,6,9-三氧杂癸酸,榆树酸,苯甲酸,p-叔-丁基苯甲酸,二甲基羟基苯甲酸,3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯甲酸,甲苯甲酸,二甲基苯甲酸,乙基苯甲酸,n-丙基苯甲酸,水杨酸,p-叔辛基水杨酸,山梨酸的阴离子,二价羧酸或其单酯,如草酸,丙二酸,马来酸,酒石酸,肉桂酸,杏仁酸,苹果酸,乙醇酸,草酸,水杨酸,具有聚合度约 10-约 12 的聚二醇二羧酸,邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸或羟基邻苯二甲酸的阴离子,三-或四-价羧酸或其单-,二-或三-酯,例如半苯六酸,三苯六酸,焦苯六酸或柠檬酸的阴离子,以及例如,描述于 DE-A 41 06 404 或 DE-A 40 02 988 的所谓的过碱性羧酸盐,最后所述文件的公开内容被认为是本文公开内容的一部分。

在本发明的优选的实施方案的范围内,使用具有衍生自具有约 8-约 20 个碳原子的饱和或不饱和羧酸或羟基羧酸的阴离子的金属皂作为添加剂。特别优选的是钙或锌的硬脂酸盐,油酸盐,月桂酸盐,棕榈酸盐,榆树酸盐,支链烷烃酸盐,羟基硬脂酸盐,二羟基硬脂酸盐,p-叔-丁基

苯甲酸盐或(异)辛酸盐或其两种或多种的混合物。在本发明的进一步优选的实施方案内,按照本发明的稳定剂组合物具有硬脂酸钙或硬脂酸锌或其混合物。

按照本发明的稳定剂组合物可包含所述金属氧化物,金属氢氧化物或金属皂,或其两种或多种的混合物,其量是最高约 50 % 重量,例如最高约 30 % 重量。

按照本发明的稳定剂组合物可另外包含作为热稳定剂组分的有机锡化合物或两种或多种有机锡化合物的混合物。合适的有机锡化合物是,例如,三(异辛基-巯基乙酸) 甲基锡,三(异辛基-3-巯基丙酸) 甲基锡,三(异癸基-巯基乙酸) 甲基锡,二(异辛基-巯基乙酸) 二甲基锡,二(异辛基-巯基乙酸) 二丁基锡,三(异辛基-巯基乙酸) 单丁基锡,二(异辛基-巯基乙酸) 二辛基锡,三(异辛基-巯基乙酸) 单辛基锡或二(2-乙基己基- β -巯基丙酸) 二甲基锡。另外,在按照本发明的稳定剂组合物中,可以使用三提及的且其制备在 EP-A 0 742 259 的 18-29 页上描述的有机锡化合物。特意参考上述公开内容,其中所述的化合物和其制备要理解为本文公开内容的一部分。

按照本发明的稳定剂组合物可包含最高约 20 % 重量,尤其最高约 10 % 重量的所述有机锡化合物。

在本发明的进一步实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物可包含具有 1-3 个有机基团的有机亚磷酸酯,所述基团的两个或多个可以是相同的或所有的可以是不同的。合适的有机基团是,例如,具有 1-24 个碳原子的直链或支链,饱和或不饱和烷基基团,具有 6-20 个碳原子的未取代的或取代的烷基基团或具有 7-20 个碳原子的未取代的或取代的芳烷基基团。合适的有机亚磷酸酯的例子是三(壬基苯基),三月桂基,三丁基,三辛基,十三烷基,三十二烷基,三苯基,辛基二苯基,二辛基苯基,三(辛基苯基),三苄基,丁基二甲酚基,辛基-二(辛基苯基),三(2-乙基己基),三甲苯基,三(2-环己基-苯基),三- α -萘基,三(苯基苯基),三(2-苯基乙基),三(二甲基苯基),三甲酚基或三(p-壬基苯基)亚磷酸酯或三硬脂基山梨醇-三亚磷酸酯或其两种或多种的混合物。

按照本发明的稳定剂组合物可包含最高约 30 % 重量,尤其最高约 10 % 重量的所述亚磷酸酯化合物。

按照本发明的稳定剂组合物也可包含作为添加剂的封端硫醇,例如 EP-A 0 742 259 的 4-18 页提及。特意参考所述说明书的公开内容,这要理解为本文公开内容的一部分。

按照本发明的稳定剂组合物可包含最高约 30 % 重量,尤其最高约 10 % 重量的所述封端硫醇。

按照本发明的稳定剂组合物也可包含润滑剂,如石蜡蜡,聚乙烯蜡,聚丙烯蜡,褐煤蜡,酯润滑剂,如脂肪酸酯,纯化或氢化天然或合成三甘油酯或部分酯,酰胺蜡,氯石蜡,甘油酯或碱土皂。适合使用的润滑剂还描述于"Kunststoff 添加剂",R.Gächter/H.Müller,Carl Hanser Verlag,第三版,1989,页数 478-488。还合适的润滑剂是,例如,脂肪酮(例如描述于 DE 4,204,887),以及硅氧烷-基润滑剂(例如,在 EP-A 0 259 783 中提及),或其组合,(例如在 EP-A 0 259 783 中提及)。特意参考所述文件,有关润滑剂的公开内容被视为本文公开内容的一部分。尤其适用于本发明的是来自 Baerlocher GmbH(Unterschleißheim,德国)的润滑剂产物系列 Baerolub®。

按照本发明的稳定剂组合物可包含最高约 70 % 重量,尤其最高约 40 % 重量的所述润滑剂。

另外适用作按照本发明的稳定剂组合物的添加剂是有机增塑剂。

合适的作为增塑剂是,例如,选自以下的化合物: 邻苯二甲酸酯,如二甲基,二乙基,二丁基,二己基,二-2-乙基己基,二-n-辛基,二异辛基,二异壬基,二异癸基,二环己基,二甲基环己基,二甲基二醇,二丁基二醇,苄基丁基或二苯基邻苯二甲酸酯以及邻苯二甲酸酯的混合物,例如在酯醇中具有 7-9 或 9-11 个碳原子的烷基邻苯二甲酸酯的混合物或在酯醇中具有 6-10 和 8-10 个碳原子的烷基邻苯二甲酸酯的混合物。尤其适用于本发明的是二丁基,二己基,二-2-乙基己基,二-n-辛基,二异辛基,二异壬基,二异癸基,二异十三烷基和苄基丁基邻苯二甲酸酯以及烷基邻苯二甲酸酯的所述混合物。

也合适的增塑剂是脂族二羧酸的酯,尤其己二酸,壬二酸或癸二酸的酯或其两种或多种的混合物。这些增塑剂的例子是己二酸二-2-乙基己基酯,己二酸二异辛基酯,己二酸二异壬基酯,己二酸二异癸基酯,己二酸苄基丁基酯,己二酸苄基辛基酯,壬二酸二-2-乙基己基酯,癸二酸二-2-乙基己基酯和癸二酸二异癸基酯。在本发明的进一步实施方案的范围内,优选的是乙酸二-2-乙基己基酯和己二酸二异辛基酯。

也合适的增塑剂是三苯六酸酯,如 1,2,4-苯三酸三-2-乙基己基酯,1,2,4-苯三酸三异十三烷基酯,1,2,4-苯三酸三异辛基酯以及在酯基团中具有 6-8,6-10,7-9 或 9-11 个碳原子的三苯六酸酯或两种或多种所述化合物的混合物。

合适的增塑剂还是,例如,聚合物增塑剂,例如在"Kunststoff 添加剂",R.Gächter/H.Müller,Carl Hanser Verlag,第三版,1989,章节 5.9.6,页数 412-415,或"PVC 技术",W.V.Titow,第四版,Elsevier Publishers,1984,页数 165-170 中提及。最常用于制备聚酯增塑剂的起始原料是,例如,二羧酸,如己二酸,邻苯二甲酸,壬二酸或癸二酸,和二醇,如 1,2-丙烷二醇,1,3-丁烷二醇,1,4-丁烷二醇,1,6-己烷二醇,新戊基二醇或二甘醇或其两种或多种的混合物。

也合适的增塑剂是磷酸酯,如在"Taschenbuch der Kunststoff 添加剂",章节 5.9.5,页数 408-412 中的那些。合适的磷酸酯的例子是磷酸三丁基酯,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,磷酸三苯基酯,磷酸三甲酚基酯或磷酸三(二甲苯基)酯,或其两种或多种的混合物。

也合适的增塑剂是氯化烃(石蜡)或例如描述于"Kunststoff 添加剂",R.Gächter/H.Müller,Carl Hanser Verlag,第三版,1989,章节 5.9.14.2,页数 422-425,和章节 5.9.14.1,页数 422 的烃。

按照本发明的稳定剂组合物可包含最高约 99.5% 重量,尤其最高约 30% 重量,最高约 20% 重量或最高约 10% 重量的所述增塑剂。在本发明的优选的实施方案的范围内,描述增塑剂作为按照本发明的稳定剂组合物的成分的下限是约 0.1% 重量或更多,例如约 0.5% 重量,1% 重

量,2%重量或5%重量。

颜料也适用作按照本发明的稳定剂组合物的成分。合适的无机颜料的例子是二氧化钛,炭黑, Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , $(\text{Ba},\text{Sb})\text{O}_2$, Cr_2O_3 ,尖晶石,如钴蓝和钴绿, $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ 或群青蓝。合适的有机颜料是,例如,偶氮颜料,酞菁颜料,喹吖啶酮颜料,花青素,二酮吡咯并吡咯颜料和蒽醌颜料。

按照本发明的稳定剂组合物也可包含填料,如描述于"PVC 配制手册"(E.J.Wickson,John Wiley & Sons,Inc.,1993)的 393-449 页的那些,或增强剂,如描述于"Taschenbuch der Kunststoff 添加剂"(R.Gächter/H.Müller,Carl Hanser Verlag,1990)的 549-615 页的那些。尤其合适的填料或增强剂是,例如,碳酸钙(白垩),白云石,硅灰石,氧化镁,氢氧化镁,硅酸盐,玻璃纤维,滑石,高岭土,白垩,炭黑或石墨,木材粉或其它可再生的原料。在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物包含白垩。

在本发明的进一步实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物可包含抗氧化剂,UV 吸收剂和光稳定剂或发泡剂。合适的抗氧化剂,例如,描述于 EP-A 1 046 668 的 33-35 页。本发明优选的抗氧化剂是 Irganox® 系列产品(制造商:Ciba Specialty Chemicals),例如 Irganox®1010 或 1076 或来自 Great Lake 的 Lowinox 系列产品。

合适的 UV 吸收剂和光稳定剂在 EP-A 1 046 668 的 35 和 36 页中提及。特意参考公开内容,所述公开内容被视为本文的一部分。

合适的发泡剂是,例如,有机偶氮和氢化偶氮化合物,四唑,恶嗪,衣托酸酐,柠檬酸的盐,例如柠檬酸铵,以及碳酸钠和碳酸氢钠。尤其合适的是,例如,柠檬酸铵,偶氮二碳酸酯或碳酸氢钠或其两种或多种的混合物。

按照本发明的稳定剂组合物也可包含冲击强度改性剂和处理助剂,胶凝剂,抗静电,杀虫剂,金属减活化剂,荧光增白剂,阻燃剂以及防雾化合物。这些种类化合物的合适的化合物,例如,描述于"Kunststoff 添加剂",R.Keßler/H.Müller,Carl Hanser Verlag,第三版,1989 以及"PVC 配制手册",E.J.Wilson,J.Wiley & Sons,1993。

为了制备按照本发明的稳定剂组合物,将含卤素的含氧酸的盐或两种或多种这些盐的混合物的水溶液与无机或有机酸酐或与无机碱酸酐反应。

本发明因此还涉及一种制备用于含卤素的聚合物的稳定剂组合物的方法,其中含卤素的含氧酸,或两种或多种含卤素的含氧酸的混合物与无机或有机酸酐或无机碱酸酐,或与其两种或多种的混合物反应形成反应产物。

为此,在本发明的第一实施方案的范围内,无机或有机酸酐或无机碱酸酐或两种或多种无机或有机酸酐的混合物或两种或多种无机碱酸酐的混合物制成粉末形式。但根据本发明的方法可同样使用一种或多种无机酸酐和一种或多种无机碱酸酐的混合物进行。

用于本发明方法的粉末优选具有低于约 100 μm ,尤其低于约 60 μm 和更尤其低于约 40 μm 的平均颗粒尺寸。

为了实施根据本发明的方法,上述酸酐化合物之一或上述混合物之一与含卤素的含氧酸的盐或两种或多种这些盐的混合物的水溶液反应。在按照本发明的方法中,该反应进行使得酸酐与含氧酸或混合物两种或多种这些酸的含卤素的盐的水溶液所供给的水反应,以形成相应的酸或碱。

在反应过程中占主导的条件可基本上根据需要选择,前提是所述酸酐的反应受水溶液的水的影响。例如,约 0-约 100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,尤其约 20-约 80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度可用于该反应。在本发明的优选的实施方案的范围内,参与反应的组分选择使得该反应可基本上在室温下进行。

但按照本发明,温度在反应过程中例如由于反应自身的放热性质而升高。

粉状组分与水溶液的反应可原则上以任何所需方式进行,前提是确保粉末和水溶液的充分混合。例如,常规混合装置,如扫帚-型混合器或犁头混合器适用于实施按照本发明的方法。但尤其合适的是导致相互反应的组分的尤其细分布的工艺,例如流床方法,喷雾塔方法或射流方法。

根据本发明的方法也可,例如,作为混合和研磨工艺的组合而进行。在这种情况下,例如在如上所述研磨酸酐或两种或多种酸酐的混合物的过程中,含卤素的含氧酸的盐或两种或多种这些盐的混合物的水溶液可在研磨操作中供给。

如果按照本发明的稳定剂组合物包含一种或多种除两种主要组分之外的添加剂,这些添加剂可在水溶液与酸酐或酸酐反应之前,过程中或之后加入稳定剂组合物。仅在添加剂对参与反应的化合物惰性时,在反应之前或过程中加入添加剂。否则,即如果添加剂不是惰性的,它们仅在反应之后加入(其中按照本发明的稳定剂组合物要包含这些添加剂)。

在本发明的优选的实施方案的范围内,为了实施根据本发明的方法,酸酐组分和水溶液按照摩尔比酸酐:水如 1:1 或高于 1:1,例如 1.1:1-约 1.5:1 使用。

按照本发明的稳定剂组合物适用于的含卤素的聚合物的稳定化。

这些含卤素的聚合物的例子是氯乙烯的聚合物,在聚合物主链中包含氯乙烯单元的乙烯基树脂,氯乙烯和脂族酸的乙烯基酯,尤其乙酸乙烯酯的共聚物,氯乙烯与丙烯酸和甲基丙烯酸的酯或丙烯腈或其两种或多种的混合物的共聚物,氯乙烯与二烯化合物或不饱和二羧酸或酸酐其的共聚物,例如共聚氯乙烯与马来酸二乙酯,富马酸二乙基酯或马来酸酐的共聚物,氯乙烯的后氯化聚合物和共聚物,氯乙烯和偏二氯乙烯与不饱和醛,酮和其它化合物如丙烯醛,巴豆醛,乙烯基甲基酮,乙烯基甲基醚,乙烯基异丁基醚和类似物的共聚物,偏二氯乙烯与氯乙烯和其它可聚合化合物的聚合物和共聚物,如以上已提及的那些,氯乙酸乙烯基酯和二氯二乙烯基醚的聚合物,乙酸乙烯酯的氯化聚合物,丙烯酸和 α -取代的丙烯酸的氯化聚合物酯,氯化聚苯乙烯,例如聚二氯苯乙烯,乙烯的氯化聚合物,氯丁二烯的聚合物和后氯化聚合物和其与氯乙烯的共聚物以及两种或多种所述聚合物的混合物或包含一种或多种上述聚合物的聚合物混合物。在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的稳定剂组合物用于生产 PVC-U 的模塑制品,如窗户型材,工业型

材,管和板。

另外适合用按照本发明的稳定剂组合物稳定化的是 PVC 与 EVA,ABS 或 MBS 的接枝聚合物。用于这些接枝共聚物的优选的基材另外是前述均-和共-聚合物,尤其氯乙烯均聚物与其它热塑性或弹性体聚合物的混合物,尤其与 ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE; MBAS, PAA(聚丙烯酸烷基酯), PAMA(聚甲基丙烯酸烷基酯), EPDM, 聚酰胺或聚内酯的共混物。

同样适合用按照本发明的稳定剂组合物稳定化的是卤化和非卤化聚合物的混合物,例如上述非卤化聚合物与 PVC 的混合物,尤其聚氨酯和 PVC 的混合物。

另外,也可将含氯聚合物的回收物用按照本发明的稳定剂组合物稳定化,原则上上述卤化聚合物的任何回收物适用于此。PVC 回收物例如适用于本发明。

本发明因此还涉及一种至少包含卤化聚合物和按照本发明的稳定剂组合物的聚合物组合物。

在本发明的优选的实施方案的范围内,按照本发明的聚合物组合物包含 0.1-20 phr,尤其约 0.5-约 15 phr 或约 1-约 12 phr 的按照本发明的稳定剂组合物。单位 phr 表示"每 100 份树脂"和因此涉及每 100 重量份聚合物的重量份。

按照本发明的聚合物组合物优选包含作为卤化聚合物的至少一定比例的 PVC,所述 PVC 含量尤其是至少约 20% 重量,优选至少约 50% 重量,例如至少约 80% 重量或至少约 90% 重量。

本发明还涉及一种稳定化含卤素的聚合物的方法,其中含卤素的聚合物或两种或多种含卤素的聚合物的混合物或混合物一种或多种含卤素的聚合物和一种或多种无卤聚合物的混合物与按照本发明的稳定剂组合物混合。

聚合物或多种聚合物和按照本发明的稳定剂组合物的混合原则上可在处理聚合物之前或过程中的任何时候进行。例如,稳定剂组合物可在处理之前混入为粉末或粒剂形式的聚合物。但同样可将稳定剂组合

物以乳液或分散体形式,糊状混合物形式,干混合物形式或溶液或熔体形式加入例如在处理过程中在挤出机中处于软化或熔融态的聚合物或多种聚合物。

按照本发明的聚合物组合物可按照已知的方式变成所需形式。合适的方法是,例如,压光机,挤塑,注塑,烧结,挤塑吹制或增塑糊工艺。按照本发明的聚合物组合物也可,例如,用于生产发泡材料。原则上,根据本发明的聚合物组合物适用于生产硬或软 PVC,尤其用于生产 PVC-U。

按照本发明的聚合物组合物可加工形成模塑制品。本发明因此还涉及至少包含按照本发明的稳定剂组合物或按照本发明的聚合物组合物的模塑制品。术语"模塑制品"在本发明中原则上包括可由按照本发明的聚合物组合物制成的任何三维结构。在本发明中术语"模塑制品"包括,例如,金属编织层,汽车元件,例如汽车元件如用于汽车内部,发动机空间或外表面上的元件,电缆绝缘体,装饰膜,农业膜,软管,成型密封件,办公室膜,中空体(瓶),包装膜,(深拉膜),吹膜,管,发泡材料,重型型材(窗框),轻壁型材,结构型材,侧线,配件,板,发泡板,具有再循环核的共挤出物,或用于电器或机器,例如电脑或家用电器的外壳。可由按照本发明的聚合物组合物生产的模塑制品的其它例子是合成皮革,地毯,纺织品涂层,壁覆盖物,卷材涂料和用于机动车辆的底封。

本发明通过以下实施例更详细描述。

实施例

1.将 7.14 g 70 % 重量过氯酸钠在水中的水溶液与 45 g 氢氧化钙(颗粒尺寸 D_{50} :6.5 μm)混合并将该混合物随后干燥(组合 3)。对于干燥混合物的电子显微镜研究显示出具有尺寸最高 10 μm 的微晶。通过记录该混合物的 X-射线衍射(Cu/K-辐射),在 $2\theta=25.14$ 度的反射说明存在结晶过氯酸钠。

2.将 7.14 g 70 % 重量过氯酸钠在水中的水溶液与 6.66 g 氧化钙(颗粒尺寸 D_{50} :14.5 μm)和 36.2 g 氢氧化钙(颗粒尺寸 D_{50} :6.5 μm)的混合物混合(组合 1)。对该混合物的电子显微镜研究显示,该混合物没有过氯酸钠的明确微晶。X-射线衍射的记录表明在 $2\theta=25.14$ 度没有反射,

因此说明不存在微晶尺寸大于 5 nm 的结晶过氯酸钠。

为了测试按照本发明的稳定剂组合物的有效性,制备出根据本发明的配方和两种对比配方(配方 2 和 3)并测试其有效性。通过在干态下将两种成分混合在一起而得到的过氯酸钠和氢氧化钙的混合物用作组合 2.包含在组合 2 中的成分氢氧化钙和钠过-氯酸盐的颗粒尺寸分别是约 6.4 μm 和约 15 μm . 1 使用以下配方:

	配方 1	配方 2	配方 3
PVC	100	100	100
白垩	2.1	2.1	2.1
二氧化钛	0.1	0.1	0.1
硬脂酸钙(Ceasit SW)	0.5	0.5	0.5
石蜡蜡(如 BL*LKT)	0.6	0.6	0.6
PE 蜡(如 BL*PA)	0.5	0.5	0.5
氧化 PE 蜡(如 BL*PA 25)	0.1	0.1	0.1
氢氧化钙	0.2	0.2	0.2
水铝钙石	0.6	0.6	0.6
BGAC	0.3	0.3	0.3
组合 1	0.2		
组合 2		0.2	
组合 3			0.2
*BL=Baerolub			

PVC 和每种上述配方在 190 $^{\circ}\text{C}$ (rolling 时间 3 分钟)下用于生产辊片材.所得 PVC 片材在 Congo red 试验中根据 DIN VDE 0472 Part 614 测试且其热稳定性在 Mathis 炉中在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下在每 5 分钟增加的情况下测试,随后视觉评估质量. 得到以下结果:

	配方 1	配方 2	配方 3
Congo red 试验	4 分钟	19 分钟	2 分钟
Mathis 试验中的颜色保持	1	3	2
起始颜色	1	1	2

1=核

6=最差核