

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027922.6

[51] Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100523066C

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C08L 57/08 (2006.01)

[22] 申请日 2004.8.11

[21] 申请号 200480027922.6

[30] 优先权

[32] 2003.8.19 [33] US [31] 10/643,800

[86] 国际申请 PCT/US2004/026197 2004.8.11

[87] 国际公布 WO2005/019323 英 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.27

[73] 专利权人 凯姆杜拉公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 爱德华·克莱纳 雷杜·拜克罗格鲁
慕昆·萨 迈克尔·H·费希
彼得·弗兰克 库克·金·贝

[56] 参考文献

JP5 - 311022A 1993.11.22
JP3 - 39346A 1991.2.20
CN1154381A 1997.7.16
JP61 - 34041A 1986.2.18
US5575951A 1996.11.19

审查员 袁海宾

[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2页 说明书28页

[54] 发明名称

用于含卤素聚合物的稳定化系统

[57] 摘要

本发明公开了一种稳定化处理含卤素聚合物的方法，包括向所述聚合物中加入热稳定化量的混合物，所述混合物包括至少一种聚亚烷基二醇和至少一种强酸金属盐，所述强酸选自高氯酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、烷基硫酸、磷钨酸、 HPF_6 、 HBF_4 和 $HSbF_6$ 所组成的组。

1. 一种稳定化处理聚氯乙烯的方法，包括向所述聚氯乙烯中添加热稳定化量的如下混合物，所述混合物包括：

A) 0.01-10重量份的至少一种选自四甘醇、四丙二醇、四甘油、三(四甘醇)亚磷酸酯和三(四丙二醇)亚磷酸酯的聚亚烷基二醇，基于100重量份的所述聚氯乙烯；

B) 0.001-5重量份的至少一种高氯酸金属盐，基于100重量份的所述聚氯乙烯。

2. 如权利要求1所述方法，其中所述混合物不含胺。

3. 如权利要求1所述方法，其中所述混合物还包括至少一种另外的添加剂或稳定剂。

4. 如权利要求3所述方法，其中所述稳定剂不含亚磷酸酯。

5. 如权利要求3所述方法，其中所述另外的添加剂或稳定剂选自多元醇、缩水甘油化合物、水滑石、沸石、填料、金属皂、碱金属和碱土金属化合物、润滑剂、增塑剂、亚磷酸酯、颜料、环氧化合物、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、光亮剂和起泡剂所组成的组。

6. 如权利要求4所述的方法，其中所述另外的添加剂或稳定剂为二糖醇。

7. 一种热稳定树脂组合物，其包括聚氯乙烯和热稳定化量的如下混合物，所述混合物包括：

A) 0.01-10重量份的至少一种选自四甘醇、四丙二醇、四甘油、三(四甘醇)亚磷酸酯和三(四丙二醇)亚磷酸酯的聚亚烷基二醇，基于100重量份的所述聚氯乙烯；

B) 0.001-5重量份的至少一种高氯酸金属盐，基于100重量份的所述聚氯乙烯。

8. 如权利要求7所述方法，其中所述混合物不含胺。

9. 如权利要求7所述组合物，其中所述混合物还包括至少一种另外的添加剂或稳定剂。

10. 如权利要求9所述组合物，其中所述稳定剂不含亚磷酸酯。

11. 如权利要求9所述组合物，其中所述另外的添加剂或稳定剂选自多元醇、缩水甘油化合物、水滑石、沸石、填料、金属皂、碱金属和碱土金属化合物、润滑剂、增塑剂、亚磷酸酯、颜料、环氧化合物、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、光亮剂和起泡剂所组成的组。

12. 如权利要求9所述组合物，其中所述另外的添加剂或稳定剂为二糖醇。

用于含卤素聚合物的稳定化系统

技术领域

本发明涉及一种稳定剂系统，包括至少一种高氯酸盐和至少一种聚亚烷基二醇。本发明尤其涉及用含有聚亚烷基二醇和高氯酸盐的组合物热稳定化处理一种含卤素聚合物，尤其是聚氯乙烯（PVC）。

背景技术

用于PVC的热稳定剂可包括铅、钡、镉、锡、钙或锌化合物。鉴于保护环境的考虑，目前致力于消除PVC化合物中的这些金属并且用有机基化学物质将其代替。有人提出了几种有机基稳定剂。但其仍存在很大问题，相对于混合金属的稳定剂，这些稳定剂的PVC稳定性功效低和/或成本也很高。

相对于铅、镉和钡稳定剂，钙/锌稳定剂毒性低。如申请日为2002年7月3日的美国专利申请10/190,130已经公开了一种制备可用于Ca/Zn或Ca/Mg稳定剂的钙中间体的方法。

Lee等人在 *Polymer (Korea)* 19 (5), 543-50 (1995), 和18 (6), 1021-9 (1994) 中公开了聚乙二醇PEG400或聚丙二醇同环氧化大豆油(ES0)以及Zn/Ca硬脂酸盐共同使用，用来稳定化处理PVC。

美国专利6,348,517公开了组合使用聚乙二醇、聚丙二醇及其酯，如己二酸酯和二苯甲酸酯，及其醚，与混合Zn/Ca脂肪酸盐，来稳定化处理PVC，以抵抗消毒过程中的电离辐射。

日本专利50024388公开了H₂O/CCl₄中的乙二醇(0.1phr)与2phr Ca/Zn硬脂酸盐和ES0组合稳定化处理PVC。

日本专利56055445公开了聚乙二醇和/或聚乙二醇-聚丙二醇嵌共聚物以及βπ-二酮作为PVC稳定剂。

英国专利1151108公开了用二丙二醇(dipropylenglycol)和其他高沸点多羟基化合物，如季戊四醇和季戊四醇，光稳定化PVC。

法国专利1211814公开了用丙三醇或丙二醇与硬脂酸钙或 Na_2CO_3 稳定化处理与食品接触的PVC。

金属稳定剂已被有机基稳定剂(OBS)替代。见2001年5月的Modern Plastics及美国专利6,194,494。

WO 02/48249A2公开了胺/高氯酸盐系统的用途。

其他专利包括美国专利5,543,449应用高氯酸盐和末端环氧化物稳定处理;以及美国专利5,519,077使用了高氯酸盐、末端环氧化物以及抗氧化剂。

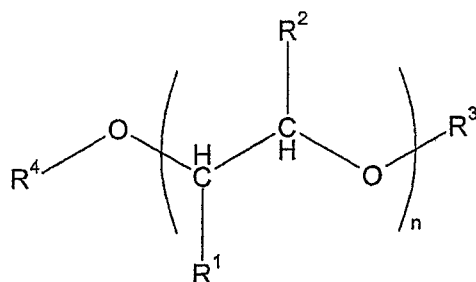
发明概述

本发明涉及用聚亚烷基二醇,如四甘醇、四丙二醇或聚乙二醇或聚丙二醇(其分子量范围为约100到约500,优选约200到约400,更优选约200到约300)等,与高氯酸盐,如 NaClO_4 或 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 或 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 等的溶液或混合物作为有效的PVC热稳定剂。在PVC稳定化处理过程中,该稳定剂的这两种成分产生很强的协同增效作用。

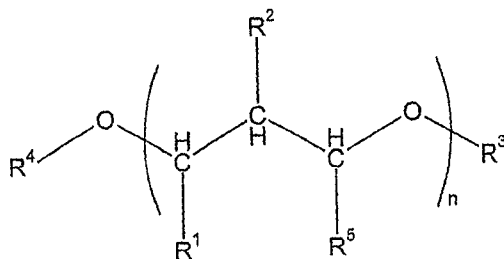
本发明使用了不含氮有机中间体,如聚乙二醇,及少量的高氯酸金属盐,如高氯酸钠,用于PVC的热稳定化处理,消除了存在于稳定剂中的重金属离子。所述方法避免了含氮的碱性和/或弱碱性的有机化学物质,如胺,这些物质可致使PVC降解。与其他PVC有机基稳定剂不同的是,这些稳定剂有高效,等于或甚至高于某些基于钡/锌或钙/锌盐的工业标准混合金属稳定剂。

更特别的是,本发明涉及一种稳定化处理含卤素聚合物的方法,包括向所述聚合物中加入热稳定处理量的一种混合物,所述混合物包括:

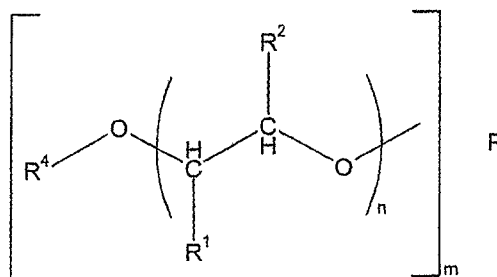
A) 至少一种有下列通式的聚亚烷基二醇:



或



或



其中 R^1 , R^2 和 R^5 独立地选自氢、烷基、羟基、羟烷基、硫醇和硫代烷基组成的组;

R^3 和 R^4 独立地选自氢、烷基和酰基; 以及

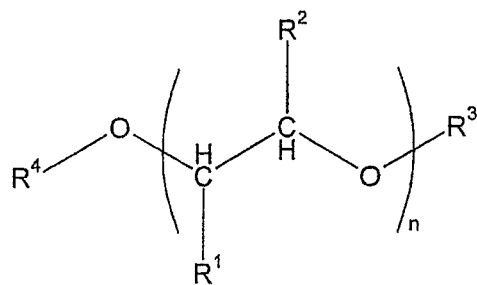
n 是从1至20的整数;

m 是3并且 P 上的三个取代基可以相同或不同; 和

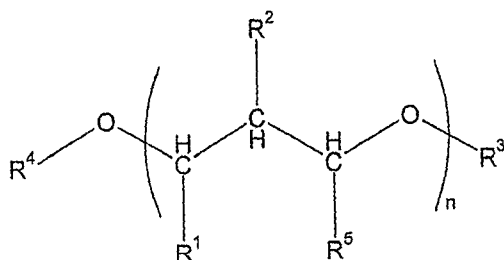
B) 至少一种强酸金属盐, 所述强酸选自高氯酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、烷基硫酸、磷钨酸、 HPF_6 、 HBF_4 、和 HSbF_6 所组成的组。

在另一个实施方案中, 本发明涉及一种热稳定树脂组合物, 其包括一种含卤素聚合物和热稳定处理量的一种混合物, 所述混合物包括

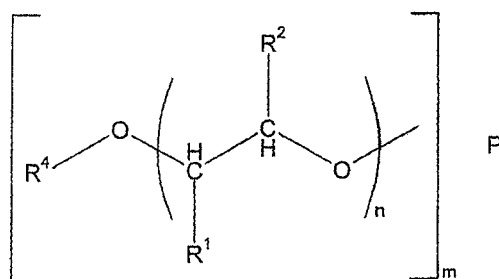
A) 至少一种有下列通式的聚亚烷基二醇:



或



或



其中 R^1 、 R^2 和 R^5 独立地选自氢、烷基、羟基、羟烷基、硫醇和硫代烷基组成的组；

R^3 和 R^4 独立地选自氢、烷基和酰基；以及

n 是从1至20的整数；

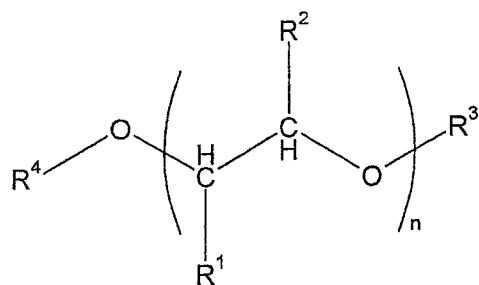
m 是3并且 P 上的三个取代基可以相同或不同；和

B) 至少一种强酸金属盐，所述强酸选自高氯酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、烷基硫酸、磷钨酸、 HPF_6 、 HBF_4 、及 HSbF_6 所组成的组。

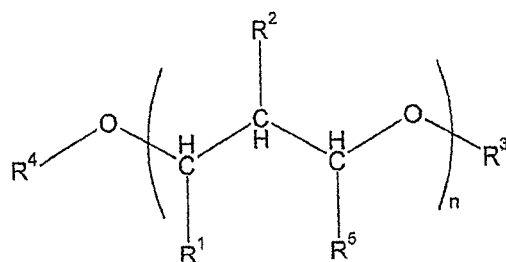
优选实施方式的描述

本发明涉及一种稳定化处理含卤素聚合物的方法，包括向所述聚合物中加入热稳定处理量的混合物，所述混合物包括

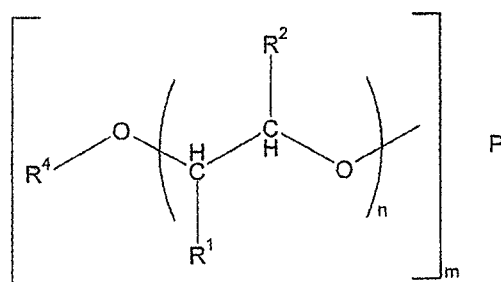
A) 至少一种具有下列通式的聚亚烷基二醇：



或



或



其中 R^1 、 R^2 和 R^5 独立地选自氢、烷基、羟基、羟烷基、硫醇和硫代烷基组成的组；

R^3 和 R^4 独立地选自氢、烷基和酰基；以及

n 是从1至20的整数；

m 是3并且 P 上的三个取代基可以相同或不同；和

B) 至少一种强酸金属盐，所述强酸选自高氯酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、烷基硫酸、磷钨酸、 HPF_6 、 HBF_4 、和 HSbF_6 所组成的组；烷基硫酸的实例有十二烷基硫酸。

可以用这些化合物的混合物。

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 中的任何一个都可以是烷基，优选的是1-20个碳原子的烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十

六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基以及它们的异构体和类似物。

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 中的任何一个可以是羟烷基或硫代烷基，它们可以是，例如羟甲基、硫代甲基和它们的类似物。

其中 R^3 和/或 R^4 可以是酰基，优选的是1-20个碳原子的酰基，如甲酰基、乙酰基、己酰基、月桂酰基、棕榈酰基、硬脂酰基、肉豆蔻酰基、油酰基、亚油酰基(linoleyl)、丁酰基、蓖麻油酰基(ricinoleyl)、乙基己酰基、柠檬酰基(citryl)以及类似物。

用于本发明的聚亚烷基二醇的优选实例包括三甘醇、四甘醇、五甘醇(pentaethylene glycol)、六甘醇(hexaethylene glycol)、七甘醇(heptaethylene glycol)、三丙二醇、四丙二醇、和分子量的范围为约100至约500的聚乙二醇或聚丙二醇。

此外，可应用的聚亚烷基二醇还包括聚甘油，例如二甘油、三甘油、四甘油、五甘油、六甘油、七甘油、八甘油、十甘油，三(二丙二醇)亚磷酸酯，三(三丙二醇)亚磷酸酯，三(四丙二醇)亚磷酸酯，三(二甘醇)亚磷酸酯，三(三甘醇)亚磷酸酯，三(四甘醇)亚磷酸酯，及其类似物。

所述聚亚烷基二醇在这些稳定化含氯聚合物组合物中的含量较好地是0.01-10重量份，优选0.05-5重量份，更优选的是0.1-2重量份，基于PVC100重量份。

所述强酸盐的阳离子优选的是碱金属或碱土金属离子，如钠、钾、锂、铷、铯、钙、镁、锶、钡及其类似物。钠、钾和钙盐是优选的。 NaClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、三氟甲磺酸钠、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaSbF_6 、十二烷基硫酸钠、三氟醋酸钠和磷钨酸钠水合物是更优选的。

本发明在实践中特别优选的是高氯酸盐。它们的例子是分子式为 $\text{M}(\text{ClO}_4)_m$ 的那些，其中M是Li、Na、Mg、K、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、La、Cs或Ce，其中m是1、2或3，其取决于M的价数。可以应用这些高氯酸盐不同的常见的形式，如作为盐、作为水溶液或有机溶剂中的溶液，其自身或被吸附在载体上，载体如PVC、硅酸钙、沸石或水滑石(hydrotalcites)。这些的例子使用醇(多元醇，环糊精)或使用醚醇或酯醇配合或溶解的高

氯酸盐。EP0 394 547和0 457 471以及WO 94/24200描述了其他实施方案。最优选的是高氯酸钠、高氯酸钾和高氯酸钙。

所述高氯酸化合物使用含量的实例是0.001 - 5重量份，优选0.01 - 3重量份，更优选的是0.01 - 2重量份，基于PVC100重量份。

本发明还提供了如上所述稳定剂系统与至少一种其他传统添加剂或稳定剂的组合。优选的是多元醇和/或二糖醇，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，例如氧化物和氢氧化物，润滑剂，增塑剂，亚磷酸盐，颜料，环氧化脂肪酸酯和其他环氧化合物，抗氧化剂，紫外线吸收剂和光稳定剂，荧光增白剂以及发泡剂。特别优选的是环氧化大豆油、碱土金属或铝皂和磷酸盐。

特别优选的是宜于产生生理上无害的产物的那些组分。

这类另外的组分的例子如下所列，并在下一部分说明 (cf. *Handbook of PVC Formulating*, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993 和 Synoptic Document No. 7, Scientific Committee for Food (SCF)-EU)。

1. 多元醇和二糖醇

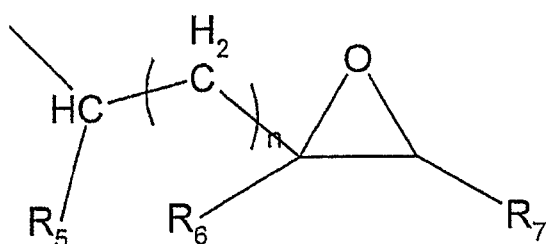
这类化合物可能的实例是：甘油、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、三羟甲基乙烷、二(三羟甲基丙烷)、聚乙烯醇、二(三羟甲基乙烷)、三羟甲基乙烷、糖和糖醇。其中优选季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨醇和二糖醇（如麦芽糖醇 (Malbit)）、拉克替醇 (lactitol)、cellobiitol 和异麦芽糖醇 (Palatinit)。

也可使用多羟基糖浆，如山梨糖醇糖浆、甘露糖醇糖浆和麦芽糖醇糖浆。

这些多羟基化合物典型的用量是0.01 - 20重量份，优选的是0.1 - 20重量份，特别优选的是0.1 - 10重量份，基于PVC100重量份。

2. 缩水甘油化合物

所述化合物包含与碳、氧、氮或硫原子直接相连的缩水甘油基团



或其中 R_5 和 R_7 都是氢， R_6 是氢或甲基，且 $n = 0$ ；或其中 R_5 和 R_7 都是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，而 R_6 是氢， $n = 0$ 或 1 。

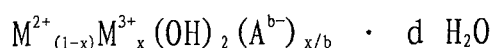
优选使用有两个官能团的缩水甘油化合物。但原则上使用含有一个、三个或更多官能团的缩水甘油化合物也是可能的。

主要应用的是含有芳香基团的二缩水甘油化合物。使用的环氧树脂的例子是GY-250 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)，双酚A与表氯醇 (epichloridrin) 的反应产物，其平均分子量 ≤ 700 。末端环氧化合物的用量优选至少0.1份，优选0.1 - 50重量份，更优选的是1 - 30重量份，特别优选的是1 - 25重量份，基于PVC100重量份。

3. 水滑石

本领域技术人员已知这些化合物的化学组成，如DE 3 843 581、美国专利4,000, 100、EP 0 062 813和WO 93/20135涉及到的。

水滑石系列的化合物可以通过下述通式描述：



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是阴离子；

b是1 - 2的数字；

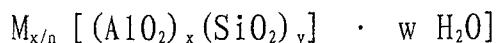
$0 < x < 0.5$ ；和

d是1 - 20的数字。

优选的化合物A = OH^- 、 ClO_4^- 、 HCO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 CO_3^{2-} 、 $(\text{CHOHCOO})_2^{2-}$ 、 $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ 、 HPO_3^- 或 HPO_4^{2-} 。

4. 沸石（碱金属和/或碱土金属的硅铝酸盐）

这些化合物可用下述通式表述



其中, n是阳离子M的电荷数;

M是碱金属或碱土金属, 如Li、Na、K、Mg、Ca、Sr或Ba;

y: x是0.8-5的数字, 优选0.8-1.2; 并且

w是0-300的数字, 优选0.5-30。

水滑石和/或沸石的用量可以是, 例如0.1-20重量份, 优选0.1-10重量份, 更优选0.1-5重量份, 基于含卤素聚合物100重量份。

5. 填料

填料, 例如碳酸钙、白云石、硅灰石、氧化镁、氢氧化镁、硅酸盐、硅酸钙、陶土、滑石、玻璃纤维、玻璃珠、木屑、云母、金属氧化物或氢氧化物、炭黑、石墨、石粉、重晶石、高岭土和白垩等都可以使用。优选是白垩 (*Handbook of PVC Formulating*, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, pp. 393-449) 和增强剂 (*Taschenbuch der Kunststoffadditive* [Plastics Additives Handbook], R. Gachter & H Miiller, Carl Hanser, 1990, pp. 549-615)。填料的用量至少1重量份, 例如5-200重量份, 优选10-150重量份, 更优选15-100重量份, 基于PVC100重量份。

6. 金属皂

金属皂主要是金属羧酸盐, 优选相对长链的羧酸的金属羧酸盐。这些化合物已知的例子是硬脂酸盐、油酸盐、棕榈酸盐、蓖麻油酸盐 (ricinolates)、羟基硬脂酸盐、二羟基硬脂酸盐、月桂酸盐、和油酸盐, 以及相关短链脂肪族或芳香族的羧酸盐, 如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、山梨酸、草酸、丙二酸、顺丁烯二酸、邻氨基苯甲酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、反丁烯二酸、柠檬酸、苯甲酸、水杨酸、邻苯二甲酸、苯连三酸、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸的盐。

典型的金属是Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、La、Ce和稀土金属。优选使用所谓协同作用的混合物, 如钡/锌稳定剂、镁/锌稳定剂、钙/锌稳定剂或钙/镁/锌稳定剂。

金属皂可单独或混合使用。普通金属皂的概述可以参看 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A16 (1985), pp.

361。

金属皂或它们的混合物用量可以为，例如0.001 - 10重量份，优选0.01 - 8重量份，更优选的是0.05 - 5重量份，基于PVC100重量份。

7. 碱金属和碱土金属化合物

基于本发明目的，这些化合物主要是上述酸的羧酸盐，以及它们相应的氧化物，或各自氢氧化物或碳酸盐。这些化合物与有机酸的混合物也是可能的。实例是LiOH、NaOH、KOH、CaO、Ca(OH)₂、MgO、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂、Al(OH)₃、CaCO₃和MgCO₃(和碱性碳酸盐，如白镁氧和碳酸钙镁石(huntite)，还有脂肪酸的钠盐和钾盐。在碱土金属羧酸盐和羧酸锌盐的例子中，使用这些化合物与MO或M(OH)₂(M = Ca、Mg、Sr或Zn)的加合物，所谓“高碱性的”(overbased)化合物，也是可能的。除本发明的稳定剂外，优选使用碱金属羧酸盐、碱土金属羧酸盐和/或羧酸铝盐。

当几种碱土金属羧酸盐与聚亚烷基二醇/高氯酸盐系统一起使用的时候，表现出协同效应，延长了稳定时间并改善PVC的颜色。用作润滑剂的硬脂酸钙(如下所述)改善了稳定剂的性能，但是其它可用的碱土金属羧酸盐(参见实施例6)，包括有机酸，如甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、乳酸、柠檬酸、乙酰丙酸、丁二酸、酒石酸、葡萄糖酸、2-乙基丁酸、苯酚磺酸、草酸、巯基乙酸及其类似酸的钙或镁盐。有机酸和β-二酮的碱土金属配合物，如苯甲酸1,3-二苯丙-1,3-二酮酸钙(CBDBM, calcium benzoate 1,3-diphenylpropane-1,3-dionate)(参见专利申请10/190,130,申请日2002年7月3日)也明显改善聚亚烷基二醇/高氯酸盐系统的性能(实施例6)。

8. 润滑剂

可能的润滑剂的例子是：脂肪酸、脂肪族醇、褐煤蜡、脂肪酸酯、聚乙烯蜡、酰胺蜡、氯化链烷烃、甘油酯和碱土金属皂，以及脂肪族酮，以及列举在EP 0 259 783中的润滑剂或润滑剂的组合。优选的是硬脂酸、硬脂酸酯和硬脂酸钙。

9. 增塑剂

有机增塑剂的例子可选自下列组或其混合物：

A) 邻苯二甲酸酯：例如邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲

酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯，也已知通常缩写的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)和邻苯二甲酸二(nC_9-C_{12})酯。

B) 脂肪族二羧酸酯，特别是己二酸、壬二酸、或癸二酸的酯，优选的是己二酸二-2-乙基己基酯和己二酸二异辛酯。

C) 偏苯三酸酯，如三(2-乙基己基)偏苯三酸酯，偏苯三酸三异癸基酯(混合物)、偏苯三酸三异十三基酯、偏苯三酸三异辛基酯(混合物)，以及偏苯三酸三 C_6-C_8 烷基酯、偏苯三酸三 C_6-C_{10} 烷基酯、偏苯三酸三 C_7-C_9 烷基酯、及偏苯三酸三 C_9-C_{11} 烷基酯。通用的缩写有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，如环氧不饱和脂肪酸，如环氧大豆油。

E) 高分子增塑剂：用于生产聚酯增塑剂的最常见的起始原料是二羧酸，如己二酸、邻苯二甲酸、壬二酸、或癸二酸；以及二醇，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) 磷脂：这些酯的定义见文献*Taschenbuch der Kunststoffadditive, supra*, Chapter 5.9.5, pp. 408-412。这些磷脂的例子是磷酸三丁酯、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、磷酸甲苯基二苯基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三(二甲苯基)酯。

G) 氯代烃类(链烷烃)化合物。

H) 碳氢化合物。

I) 单酯，如油酸丁基酯、油酸苯氧乙基酯、油酸四氢糠基酯、烷基磺酸酯。

J) 二醇酯，如二乙二醇苯甲酸酯。

K) 柠檬酯。

这些增塑剂的定义和例子见*Kunststoffadditive [Plastics Additives]*, R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., 1989, Chapter 5.9.6, pp. 412-415, 和*PVC Technology*, W. V. Titow, 4th Ed., Elsevier Publ., 1984, pp. 165-170。可以使用不同增塑剂的混合物。

增塑剂的用量可以是,例如,5-20重量份,优选10-20重量份,基于PVC100重量份。硬质或半硬质PVC包括,多达10%,优选多达5%的增塑剂或不添加增塑剂。

10. 颜料

适用的物质对本领域技术人员是已知的。无机颜料的例子包括 TiO_2 , 基于氧化锆的颜料, $BaSO_4$, 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, Sb_2O_3 , $(Ti, Ba, Sb) O_2$, Cr_2O_3 , 尖晶石, 如钴蓝和钴绿, $Cd(S, Se)$, 和群青色。有机颜料的例子包括偶氮颜料、酞菁蓝、喹吡啶酮颜料、花颜料、二酮吡咯并吡咯(diketopyrrolopyrrole)颜料、及蒽醌颜料。微粉化的 TiO_2 是优选的。不同种类的颜料可以混合使用。更详尽的定义和描述可见*Handbook of PVC Formulatio*, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993。

11. 亚磷酸酯(亚磷酸三酯)

有机亚磷酸酯是已知的用于含氯聚合物的共稳定剂(costabilizer)。当它们与此处所述聚亚烷基二醇/高氯酸盐系统(在如下例子,特别实施例5中)一起使用的时候,表现为有协同作用的共稳定剂。这些化合物的例子是亚磷酸三辛酯、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、亚磷酸三油酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸三苯酯、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)酯和亚磷酸三环己酯。

其他适合的亚磷酸酯是各种混合的亚磷酸芳基二烷基酯或亚磷酸烷基二芳酯,如苯基二辛基、苯基二癸基、苯基二(十二烷基)、苯基二(十三烷基)、苯基和缩水甘油基甲基丙烯酸酯作为均聚物或共聚物。这些环氧化合物可用于铝盐化合物(参见DE-A-4 031 818)。商业产品的例子是Weston EHDP, Weston PDDP, Weston DPDP, 和Weston 430。

当所使用的聚亚烷基二醇是聚亚烷基二醇亚磷酸酯的时候,系统中不必再有额外的亚磷酸酯,因为作为多官能化添加剂的聚亚烷基二醇提供了聚亚烷基二醇和亚磷酸酯的官能团(见,例如实施例9)。

本发明一个重要的优点是,在一些实例中,通过对成分仔细正确的调整,使完全避免使用任何亚磷酸酯成为可能。因此,可以生产无亚磷酸酯

的稳定剂，其提供PVC优异的热稳定性（实施例11）。

亚磷酸酯化合物的优选使用量是0-50重量份，更优选的是0-30重量份，特别优选的是0-25重量份，基于PVC100重量份。

12. 抗氧化剂

例子包括：

烷基化单酚，如2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚，

烷基硫甲基酚，如2,4-二辛基硫甲基-6-叔丁基苯酚，

烷基化对苯二酚，如2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚，

羟基化硫代二苯醚，如2,2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)

亚烷基二苯酚，如2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)

苯甲基化合物，如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苯甲基醚；

羟基苯甲基化丙二酸酯，如丙二酸二(十八烷基)2,2-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苯甲基)酯，

羟基苯甲基芳香族化合物，如1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯，

三嗪化合物，如2,4-二辛基硫基-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，如2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基磷酸二甲基酯，

酰基氨基苯酚，如4-羟基月桂酰苯胺(hydroxylauranilide)，

β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酯， β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸的酯， β -(3,5-双环己基-4-羟基苯基)丙酸的酯，3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元或多元醇的酯， β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺，如N,N'-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基-丙酰基)六亚甲基二胺，维生素E(生育酚)，以及上述化合物的衍生物。也可以使用各种抗氧化剂的混合物。

工业实例包括Naugard® 10, Naugard 76, Naugard BHT, Naugard 45和AO 30。

抗氧化剂的用量的实例可以是0.01-10重量份，优选的是0.1-10重量份，更优选的是0.1-5重量份，基于PVC100重量份。

13. 紫外吸收剂和光稳定剂

实例包括:

2- (2'-羟基苯基) 苯并三唑, 如2- (2'-羟基-5'-甲基苯基) 苯并三唑, 2-羟基二苯甲酮, 有取代基或无取代基的苯甲酸的酯, 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, 如4,4'-二辛基氧草酰二苯胺 (dioctyloxyoxanilide), 2,2'-二辛基氧-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺, 2- (2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪, 如2,4,6-三(2-羟基-4-辛基氧苯基)-1,3,5-三嗪, 2- (2-羟基-4-辛基氧苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 空间位阻胺, 如二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯和二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯。也可以用紫外吸收剂和/或光稳定剂的混合物。

14. 发泡剂

发泡剂的例子是有机偶氮化合物和有机联亚氨基化合物, 四唑, 噁嗪、靛红酸酐、苏打和碳酸氢钠。优选的是偶氮二酰胺和碳酸氢钠以及它们的混合物。

15. 耐冲击改进剂和其他添加剂

耐冲击改进剂和工艺助剂, 凝胶剂、抗静电剂、生物灭菌剂、金属钝化剂、荧光增白剂、阻燃剂、防雾剂和增容剂的定义和例子见 *Kunststoffadditive*, R. Gachter/H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd 和4th Ed., 1989和2001, *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*", E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993, 和 *Plastics Additives*, G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st edition, 1998.

耐冲击改进剂的详细描述也可见 *Impact Modifiers for PVC*, J. T Lutz/D.L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

16. 烷醇胺

目前已经开始使用烷醇胺和高氯酸盐 (WO 02/48249 A2) 及其他有机基稳定剂 (OBS), 如尿嘧啶的一些衍生物 (见美国专利6,194,494), 作为混合金属基稳定剂的替代物。当部分金属稳定剂被聚亚烷基二醇/高氯酸盐所取代的时候, 或当使用烷醇胺/聚亚烷基二醇/高氯酸盐或OBS/聚亚烷基二醇/高氯酸盐的时候, 可获得有效的性能 (实施例7和10)。

可以用一种或多种添加剂和/或其混合物。

共添加剂，如缩水甘油化合物、磷酸盐、水滑石、沸石、碱金属和碱土金属化合物、以及环氧化脂肪酸酯使用的量是0.01 - 15重量份，优选的是0.1 - 10重量份，更优选的是2 - 3重量份。

待稳定化处理的含氯聚合物的例子是：

聚氯乙烯，

聚偏二氯乙烯，

乙烯基树脂，其结构含有氯乙烯单元，例如氯乙烯和脂肪族酸的乙烯基酯，特别是醋酸乙烯基酯的共聚物，氯乙烯与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及与丙烯腈的共聚物，氯乙烯与二烯烃化合物及与不饱和二羧酸或其酸酐的共聚物，如氯乙烯与顺丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯或马来酸酐的共聚物，后氯化聚合物以及氯乙烯共聚物，

氯乙烯和偏二氯乙烯与不饱和醛，酮及其他化合物，如丙烯醛，丁烯醛，乙烯基·甲基酮，乙烯基·甲基醚，乙烯基·异丁基醚及其类似物等的共聚物；

偏二氯乙烯的聚合物及其与氯乙烯和与其他可聚合的化合物的共聚物；

氯代乙酸乙烯基酯的聚合物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酯；

氯化苯乙烯，如二氯苯乙烯等的聚合物；

氯化橡胶；

乙烯的氯化聚合物；

氯丁二烯的聚合物和后氯化聚合物以及它们与氯乙烯的共聚物，氯化天然或合成橡胶，以及上述聚合物与其自身或其他可聚合的化合物的混合物；以及

与可聚合的化合物，如丙烯腈、乙酸乙烯酯或ABS等的共聚物，其中它们可以是悬浮聚合物、本体聚合物或其他乳液聚合物。

优选的是PVC均聚物，及其与聚丙烯酸酯的组合。

其他可能的聚合物是含有EVA，ABS或MBS的PVC接枝聚合物。其他优选物是上述均聚物及共聚物的混合物，特别是氯乙烯均聚物，与其它热塑性

和/或弹性聚合物，特别是与ABS、MBS、NBR、SAN、EVA、CPE、MBAS、pMA、PMMA、EPDM或与聚内酯，尤其选自ABS、NBR、NAR、SAN和EVA组成的组等的混合物。本领域技术人员对这些用于共聚物的缩写是熟知的，它们有如下含义：

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；及

EVA: 乙烯 - 乙酸乙烯酯。

其他可能的聚合物特别是基于丙烯酸酯 (ASA) 的苯乙烯 - 丙烯腈的共聚物。

本文优选的成分是聚合物组合物，其包括作为成分 (i) 和 (ii) 的 25 - 75 % (重量) 的PVC和75 - 25 % (重量) 的上述共聚物的混合物。特别重要的成分是由 (i) 100重量份的PVC和 (ii) 0 - 300重量份的ABS和/或SAN改性ABS和0 - 80重量份的共聚物NBR、NAR和/或EVA，尤其是EVA。

根据本发明的目的，稳定化处理含氯聚合物的再生材料也是可能的，特别是经过处理、使用或储存已经被降解的前述聚合物。可以使用PVC的再生材料。

根据本发明可以使用的化合物和含氯聚合物对本领域技术人员而言是熟知的，且详细描述见 *Kunststoffadditive, supra*、DE 197 41 773和 EP-A 99 105 418.0，它们都在此引入作为参考。

根据本发明的稳定化处理对于硬质PVC配方也是有利的，该硬质PVC配方用于透明或不透明的应用，如通常的管材、异型材和片材。稳定化处理尤其适用半硬质和软质配方，以及增塑溶胶中。稳定化处理要求无重金属化合物 (Sn稳定剂、Pb稳定剂、Cd稳定剂、Zn稳定剂) 并且特别适用于从PVC，生产生理学可接受的消费品，包括医用产品。

稳定剂系统可以有利地通过下述方式加入：作为乳液或分散液；在加入的成分或聚合物混合物混合的过程中作为干混合物；作为单包 (one-pack) 固体稳定剂系统被吸收进填料，如硅酸钙；直接加入到加工设备中 (如压延机、混合器、捏合机、挤压机或类似设备)，或作为溶液

或熔融物，或各做成作为单包无尘形式的片状或粒状。

由本发明提供的根据本发明所述的稳定化PVC，可以用已知的设备按照已知的方法，如上述的工艺设备，混合本发明的稳定剂系统，如果需要的话，以及其他添加剂与PVC，而制得。此处的稳定剂可以被单独加入或以混合物形式加入，或者用其他如母料等已知的形式加入。

本发明所述的稳定化的PVC可以按照已知的方式制成所需要的形状。这种方法的例子是：研磨、压延、挤压、注塑成型和旋压，以及挤压吹塑。稳定化的PVC也可被加工成泡沫体。

根据本发明的稳定化的PVC，特别适用于，例如中空制品（瓶子）、包装薄膜（热成型薄膜）、吹塑薄膜、管、泡沫体、重质异型材（窗框）、半透明壁异型材、建筑异型材、壁板、零件、办公室薄材、及设备外壳（电脑，家庭设备）。

还可用于硬质PVC泡沫成型件和PVC管，如用于饮用水和废水用的管件，压力管、气管、电缆传送管、电缆保护管、工业管道用管、排污管、出水管、槽管、和排水管。这种连接件的更具体的描述见 *Kunststoffhandbuch PVC*, Vol. 2/2, W. Becker/H. Braun, 2nd Ed., 1985, Carl Hanser Verlag, pp. 1236-1277。

本发明的优点和重要技术特征将在下面的实施例中做更清楚的说明。

实施例1.

静态热稳定性

压延配方

PVC复合物在170°C下在辊压机中碾压3分钟。将得到的片材剪成带状，并在Mathis炉上于190°C下加热。以2mm/min的速度将其从炉中取出，并用装有FloScan软件（Dr. Stapfer GmbH, Germany）的扫描仪测量红、绿和蓝（RGB）数值。如前所述在这些数值的基础上可将与双键摩尔浓度成正比的反射消光（Ergb）计算出来（Bacaloglu, R., et al., *J. Vinyl Additive Technol.*, 5: 206 (1999)）。PVC的降解与Ergb成正比，即Ergb数值越高，PVC降解程度越高。对于半透明的或透明的带状产品，Ergb数值根据它们的厚度而呈现正态化分布。对比试验（配方4）有Ba/Zn商业上

可购得的稳定剂。表中添加剂的量是phr。

配方	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
PVC Oxy 226	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1	1	1	1
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3
三甘醇	0.89			
四甘醇		1.15		
五甘醇			1.41	
高氯酸钠·H ₂ O	0.059	0.059	0.059	
Ba/Zn稳定剂				1.5
分钟	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
40	0.40	0.40	0.39	0.33
60	0.90	0.75	0.88	0.65
80	3.75	1.25	1.63	1.93

透明度试验(clarity test)在压光的金属板上进行,数据结果如下:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
雾度%	9.92	6.87	8.17	7.36
黄度指数YI	14.63	12.88	13.59	11.32
D1925				

实施例2.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

<u>配方</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
PVC Oxy 225	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1	1	1	1
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200			1.77	
聚乙二醇300	1.77			
聚乙二醇400		2.36		
60%高氯酸钠	0.146	0.146	0.146	
Ba/Zn稳定剂				1.5
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
40	0.362	0.465	0.307	0.191
60	0.809	1.16	0.649	0.625
80	2.147	3.822	1.823	3.665

实施例3.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

<u>配方</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
PVC Oxy 226	100	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1	1	1	1	1
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200	1.18	1.18	1.18	1.18	
高氯酸钠/H ₂ O	0.059	0.118			
三氟甲磺酸钠			0.073	0.145	
Ba/Zn稳定剂					1.5
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
40	0.349	0.290	0.550	0.444	0.281
60	0.714	0.614	1.571	1.003	0.473
80	1.801	1.230	焦化	3.162	1.050
90	2.514	1.587		5.015	1.858

实施例4.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

<u>配方</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
PVC Oxy 225	100	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1	1	1	1	1
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
三丙二醇	1.77				
聚丙二醇425		1.77			
聚乙二醇200			1.77		
聚乙二醇300				1.77	
60%高氯酸钠	0.146	0.146	0.146	0.146	
Ba/Zn稳定剂					1.5
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
40	0.271	0.323	0.303	0.353	0.348
60	0.406	0.581	0.445	0.715	0.475
80	0.779	1.306	0.852	2.599	0.718

实施例5.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

配方	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>
PVC Oxy 225	100	100	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Weston® EHDP ⁽¹⁾	0.25	1.0	0.25	0.50	1.0	
聚乙二醇200	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	
60% NaClO ₄ · H ₂ O	0.69	0.69	0.345	0.345	0.345	
Ba/Zn稳定剂						1.50
分钟	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
20	0.220	0.185	0.220	0.185	0.185	0.179
40	2.57	0.342	0.504	0.284	0.295	0.347
60	焦化	焦化	1.042	0.741	0.643	0.793
80			焦化	焦化	1.401	3.013

⁽¹⁾注释: 产品购自Crompton Corporation, Morgantown, West Virginia.

实施例6.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

<u>配方</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>33</u>	<u>34</u>
PVC Oxy 225	100	100	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45	45	45
环氧油	5	5	5	5	5	5
有机亚磷酸酯	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
60% NaClO ₄ · H ₂ O	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
硬脂酸钙		0.50			0.50	0.50
硬脂酸	0.20					
苯甲酸钙						0.50
CBDBM				0.60	0.30	
Ba/Zn稳定剂			2.0			
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
30	0.328	0.289	0.193	0.203	0.241	0.251
40	8.79	0.338	0.251	0.251	0.299	0.309
60	焦化	0.598	0.637	0.454	0.463	0.521
80		6.615	1.842	1.130	0.927	1.110

实施例7.

压延配方

试验流程和条件同实施例1.

<u>配方</u>	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
PVC Oxy 450	100	100	100
DIDP	45	45	45
环氧化油	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1	1	1
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200		0.6	0.10
三乙醇胺	0.764		0.40
60%高氯酸钠	0.146	0.25	0.25
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
40	0.330	0.327	0.289
60	0.847	0.763	0.696
70	1.413	3.744	1.733
80	2.376	>10	>10

实施例8.

压延配方

试验流程和条件同实施例1.

Hexapol G-3和Hexapol G-6分别是市场上可购得的三甘油和六甘油, 购自Hexagon Enterprises, Inc., Mountain Lakes, New Jersey. 它们评估的组成如下:

	<u>Hexapol G-3</u>	<u>Hexapol G-6</u>
甘油	13%	1%
二甘油	17%	6%
三甘油	50%	28%
六甘油	15%	63%
其他	5%	十甘油 2%

<u>配方</u>	<u>36</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
PVC Oxy 450	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1	1	1	1
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200			0.35	
60%高氯酸钠	0.35	0.35	0.25	
Hexapol G-3	2.5			
Hexapol G-6		2.5		
Ba/Zn稳定剂				2.0
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
40	0.788	0.925	0.210	0.264
60	1.121	1.248	0.253	0.315
70	5.158	6.401	1.734	1.127

实施例9.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

三(二丙二醇)亚磷酸酯可从Crompton Corporation(Morgantown, West Virginia)获得, 商品名为Weston® 430。

<u>配方</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
PVC Oxy 450	100	100	100
DIDP	45	45	45
环氧化油	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯		1.0	
Weston® 430	1.20		
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200		0.35	
60%高氯酸钠	0.25	0.25	
Ba/Zn稳定剂			2.0
<u>分钟</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>	<u>Ergb</u>
30	0.417	0.281	0.280
40	2.545	0.305	0.275
60	>10	0.635	0.417

实施例10.

压延配方

试验流程和条件同实施例1。

配方	43	44	45	46	47	48	49
PVC Oxy 450	100	100	100	100	100	100	100
DIDP	45	45	45	45	45	45	45
环氧化油	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸钙	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有机亚磷酸酯	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
聚乙二醇200	0.35	0.35	0.35	0.35	0.23	0.12	
6-氨基-1,3-二 甲基-尿嘧啶		0.20	0.40	0.60	0.20	0.40	
60%高氯酸钠	0.25	0.25	0.25	0.25	0.17	0.08	
Ba/Zn稳定剂							2.0
分钟	Ergb	Ergb	Ergb	Ergb	Ergb	Ergb	Ergb
40	0.345	0.298	0.226	0.372	0.271	0.347	0.261
60	0.729	0.547	0.334	0.431	0.392	0.594	0.374
70	5.073	1.987	0.507	0.674	0.539	0.752	0.425
80	焦化	焦化	1.132	1.592	0.877	1.562	0.524

实施例11.

增塑溶胶配方

下述增塑溶胶复合物与(50、51、52和53)所示稳定剂混合,除去气泡,倾倒在一個25mil厚度的金属平板上。凝胶作用在204°C下进行3分钟。稳定性试验在204°C的炉中进行,每隔2分钟取样,黄度指数(YI)如下所示:

配方	50	51	52	53
Geon 129	100	100	100	100
DINP	70	70	70	70
Drapex 6.8	5	5	5	5
亚磷酸酯1		1.5		
亚磷酸酯2			1.5	
GY-250 ⁽¹⁾				2.0
聚乙二醇200		0.47	0.47	0.47
60%高氯酸钠		0.33	0.33	0.33
Ba/Zn稳定剂	2.0			
分钟	YI	YI	YI	YI
0	11.81	9.30	9.55	9.4
2	12.6	12.8	12.0	13.4
4	13.8	15.1	13.5	14.1
6	16.5	17.1	18.4	17.4
8	48.6	23.8	21.1	26.8
10	95.6	34.9	28.6	33.7
12	107.9	55.5	53.4	49.1

⁽¹⁾ 注: GY-250(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York)是一种市场上可购得的环氧树脂,由双酚A和表氯醇发生反应而制成。平均分子量 ≤ 700 。

由于可以在不偏离本发明的原则下做出许多变化和改进,对本发明要求保护的范圍的理解应根据所附的权利要求书。