

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08K 5/07

C08K 11/00 C07C 45/45

C08L 27/06



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119035.8

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100819C

[22] 申请日 1994.12.14 [21] 申请号 94119035.8

[30] 优先权

[32] 1993.12.15 [33] FR [31] 9315064

[71] 专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 M·阿勒斯 S·查塞恩 M·盖伊

G·穆

[56] 参考文献

EP046161A 1982.02.24 C07C45/45

EP0646161A 1982.02.24 C07C45/45

US4102839 1978.06.25 C08K5/07

审查员 郭 俭

[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 李 勇

权利要求书 3 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 用于聚氯乙烯的稳定化组合物及其用途

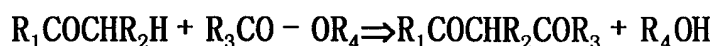
[57] 摘要

本发明涉及一种含氯聚合物(PVC)的稳定化组合物,其特征在于它含有酯与酮在碱性试剂存在下的反应得到的未提纯粗产物,该粗产物含有至少10%(重量)的 $\beta$ -二酮,并且为粉末。

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

1. 一种用于聚氯乙烯的稳定化组合物，它含有酯与酮在碱性试剂存在下的缩合反应得到的未提纯粗产物，基于粗产物的重量，所述粗产物含有 10% - 95% (重量) 的  $\beta$ -二酮，并且是粉末，所述粗产物的制备包括下述步骤：

(a) 在碱性试剂和溶剂的存在下，根据下式所示反应进行所述缩合反应：



式中：

$R_1$  和  $R_3$  可相同或不同，每个表示烃基；

$R_2$  为氢或烃基；

$R_1$  和  $R_2$  可以相连，使  $\beta$ -二酮成环；

$R_4$  表示烃基；

(b) 酸化所得反应混合物；

(c) 用水将所得混合物洗涤；

(d) 将溶剂蒸发。

2. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于，基于粗产物的重量，所述粗产物含有 20% - 85% (重量) 的  $\beta$ -二酮。

3. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于，所述碱性试剂是阳离子的氨化物或氢化物。

4. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于， $R_1$  和  $R_3$  可

相同或不同，每个表示  $C_1 - C_{30}$  烃基。

5. 根据权利要求 4 的稳定化组合物，其特征在于， $R_1$  和  $R_3$  可相同或不同，每个表示  $C_1 - C_{18}$  烃基。

6. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于， $R_2$  为烷基。

7. 根据权利要求 6 的稳定化组合物，其特征在于， $R_2$  为具有至多 4 个碳原子的烷基。

8. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于，未提纯粗产物实际上是重结晶所述未提纯粗产物时的固体残余物。

9. 根据权利要求 8 的稳定化组合物，其特征在于，基于重结晶固体残余物的重量，所述重结晶固体残余物含有 20% - 40% (重量) 的  $\beta$ -二酮。

10. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于， $R_1$  和  $R_3$  可相同或不同，表示：

- 具有至多 24 个碳原子的直链或支链链烯基或芳烷基，
- $C_7 - C_{10}$  芳烷基，
- 具有不多于 14 个碳原子的芳基或脂环基，

$R_4$  表示  $C_1 - C_4$  烷基。

11. 根据权利要求 10 的稳定化组合物，其特征在于， $R_4$  表示甲基。

12. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于，所述酯是硬脂酸甲酯，所述酮是苯乙酮和所述碱性试剂是氯化钠。

13. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于，所述粉末的粒径不大于  $500\mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求 13 的稳定化组合物，其特征在于，所述粉

末的粒径不大于 200 $\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求 1 的稳定化组合物，其特征在于，所述粉末的粒径在组成该稳定化组合物的添加剂的粒径范围内。

16. 根据权利要求 15 的稳定化组合物，其特征在于，所述其它添加剂选自镁和/或铝的硫酸盐和/或碳酸盐、水滑石或者钙和/或钡的硬脂酸盐，并且所述其它添加剂的粒径与所述未提纯粗产物的粒径相近，为不大于 100 $\mu\text{m}$ 。

17. 根据上述权利要求中任一要求的稳定化组合物，其特征在于，所述粉末得自在 20 $^{\circ}\text{C}$  为固体的所述粗产物，并使用至少一种下列技术得到：

- 在溶剂中沉淀，
- 深冷研磨，和
- 在冷的顺流或逆流气流中喷雾/干燥。

18. 根据权利要求 1-14 中任一要求的稳定化组合物，其特征在于，它还含有其它添加剂。

19. 权利要求 1-18 中任一要求的稳定化组合物用于稳定化聚氯乙烯的用途。

## 用于聚氯乙烯的稳定化组合物及其用途

本发明涉及含有 $\beta$ -二酮的含氯聚合物的稳定化组合物以及用该组合物制得的成型制品。

$\beta$ -二酮是具有各种工业应用的一类化合物,特别是用于提取金属和稳定含氯聚合物。

$\beta$ -二酮现已成为含氯聚合物如PVC的最好有机稳定剂,这正是它们工业上日趋重要的原因。

但是, $\beta$ -二酮的制造成本限制了它们的发展。事实上,在含氯聚合物(PVC)工业中,出于经济上的考虑,不可能使用太昂贵的稳定剂。

经过长期的广泛研究,本申请人出人意料地发现,在其它条件相同情况下,含有未提纯粗品 $\beta$ -二酮的含氯聚合物(PVC)的稳定化组合物至少与含有相同量的重结晶提纯的 $\beta$ -二酮的稳定化组合物具有相当的稳定化作用,所述未提纯粗品由酯和酮在碱性试剂存在下的缩合反应得到,含有10%—95%、优选20%—85%(重量)的 $\beta$ -二酮,并且为粉末。

酯和酮的缩合反应可表示如下:



其中：

ACat 选自阳离子的氯化物或氢化物；

$R_1$  和  $R_3$  可相同或不同，每个表示烃基，最好为  $C_1$ — $C_{30}$ 、优选  $C_1$ — $C_{18}$  烃基；

$R_2$  是氢或烃基，烃基通常为烷基、优选最多具有 4 个碳原子；

$R_1$  与  $R_2$  可以相连，形成环状  $\beta$ —二酮；

$R_4$  表示烃基。

基团  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  可以是各种基团，即：

$R_1$  和  $R_2$  可以相同或不同，表示：

—至多具有 24 个碳原子的直链或支链链烯基或芳烷基，

— $C_7$ — $C_{10}$  芳烷基，

—具有不多于 14 个碳原子的芳基或脂环基，脂环基可非强制性地含有碳—碳双键，

这些基团可以是取代的或未取代的，例如可被卤原子取代，芳基或脂环基例如可被甲基或乙基取代。

上述基团还可以在脂肪链中含有一个或数个下式基团：

—O—，—CO—O—，—CO—

$R_1$  和  $R_3$  还可一起形成一个  $C_2-C_5$  二价基团，该基团可含有氧和氮杂原子；

$R_2$  可以是：

—氢原子（优选）

—取代或未取代  $C_1-C_4$  烷基，链中可插有—O—、—CO—O—或—CO—基团；

$R_4$  表示  $C_1-C_4$  烷基，优选甲基。

阳离子 Cat 通常为碱金属、优选钠。

上述缩合反应是本领域熟练技术人员公知的。它特别被更详细地描述于下列出版物中：

R. Hauser 等人，“The acylation of ketones to form diketones”，Organic Reactions—Vol. VII, Chapter 3, P. 59—196, John Wiley 编辑，New York, 1954

Wiedman 等，C. R. , 238 (1954), P. 699

Morgan 等，Ber. , 58 (1952), P. 333

Livingstone 等，Am. Soc. , 46 (1924), P. 881—888

Levine Robert 等，Am. Soc. , 67 (1945), P. 1510—1517

上述文献作为参考文献，并入本说明书中。

根据优选实施方案，根据原料是否容易得到和制得反应产品的活性，来选择原料试剂；因此优选酯为起始原料。

酯可使用硬酯酸甲酯，特别是工业品硬脂酸甲酯，它可以含有

其它脂肪酸酯杂质，特别是软脂酸甲酯；

酮可使用苯乙酮；和

碱性试剂可使用氯化钠。

每摩尔酯或酮最好使用 2mol 氯化物，并且相对于酯、使用稍微过量（5—30%摩尔）的酮。

由于氯化钠的存在，优选在惰性气氛中进行反应，优选在氮气流中进行反应。

反应优选在 30℃—70℃ 进行。

如果在室温（20℃）下进行反应，反应速度太慢。而温度太高时，例如 60℃ 和更高时，一方面将促进酮、特别是苯乙酮的自身缩合，另一方面又促进酰胺的形成。

可使用的溶剂为惰性溶剂，如醚特别是异丙醚、脂肪烃（如环己烷）或芳香烃（甲苯）。

虽然从技术上可以在高于常压的高压下进行反应，但从经济上考虑优选在常压下进行反应，或者在低压下进行反应以降低上述的温度为 35—55℃。但很少采用低于 10<sup>4</sup>Pa 的压力。

反应结束后，必须将介质酸化。为此，将反应溶液倒入酸的水溶液中，酸优选为乙酸、盐酸和硫酸。优选将水层的 PH 值调整为 1—3。

加入反应试剂的方法可采用下述三种方式：

a) 将苯乙酮加到氯化物/溶剂混合物中，先形成苯乙酮的烯醇阴

离子，然后加入酯；

b) 先加入溶剂、氯化物和所有酯，然后慢慢加入苯乙酮；

c) 将苯乙酮和酯同时加入氯化物/溶剂混合物中。

优选采用方式 b)，然后在用水稀释至 5—20% 的摩尔过量 (1.2 至 2 倍) 硫酸中将反应混合物酸化，使 PH 约为 1.5。

至少用水洗涤一次后，用任意方法除去溶剂，例如用蒸馏法，得到室温下为固体的粗产物，它通常含有 40%—90% 重量的  $\beta$ -二酮。

本发明发现，这种粗产物研磨成粉末后，即可直接用作含氟聚合物的稳定化组合中的添加剂。

这种粉末的粒径一般不大于 500 $\mu\text{m}$ 、优选不大于 200 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的优选方法，将该粗产物研磨至其粒径与组成稳定化组合物的其它添加剂的粒径相似。其粒径可以与各种添加剂的最小粒径相似。这些添加剂之一例如可以是镁和/或铝的硫酸盐和/或碳酸盐，例如水滑石类盐，其粒径不大于 100 $\mu\text{m}$ ，通常为 20—100 $\mu\text{m}$ ，或者可以是钙和/或钡的硬脂酸盐，其粒径为不大于 100 $\mu\text{m}$ ，通常为 50—100 $\mu\text{m}$ 。

为制得具有希望粒径的粉末，可采用本领域熟练技术人员已知的所有技术方法，特别是：

a) 在溶剂中沉淀，

b) 深冷研磨，

c) 在冷的顺流或逆流气流中喷雾/干燥。

根据方法 a)，在室温下将该反应的固体粗产物溶于适宜溶剂中、如乙醇或甲醇中，在  $10^3\text{Pa}$  的低压下蒸去溶剂，然后通入氮气。

根据方法 b)，将液氮和该粗反应产物加入一研磨机中，粗反应产物为几毫米至几厘米的片料，它用粗研磨或反应溶液的“絮片化”得到。“絮片化”是使反应溶液通过一连续冷却的转筒，而除去溶剂。用刮除机以“絮片”形式回收固化于筒壁上的产物。

可以使用其它液化惰气如液化  $\text{CO}_2$  代替液氮。

根据方法 c)，将粗反应产物以熔融态喷雾，并通过对该产物呈惰性的逆流或顺流气体如贫氧空气。回收产物的微粒，其粒径很容易达到不大于  $100\mu\text{m}$ ，并能达到  $10\mu\text{m}$ 。

根据公知方法，可以将粗反应产物从适宜有机溶剂、一般为乙醇中重结晶。通过简单过滤从母液中分离出的重结晶产物呈粉末状，它主要由  $\beta$ -二酮组成。对于某些应用，必须使用纯化的  $\beta$ -二酮。在接枝聚合物的稳定化组合物中使用纯度大于 95% 重量的  $\beta$ -二酮不属于本发明的范围。

相反，根据本发明，用适宜方法（如蒸发法或上述絮片化技术）除去母液中的重结晶用溶剂后，得到的固体重结晶残余物通常含有至少 10%、最通常 20%—40% 的  $\beta$ -二酮，并且这种重结晶残余物制成粉末后，在相同重量下对聚合物的稳定化作用与基于重结晶提纯的  $\beta$ -二酮的稳定化组合物的稳定化作用基本相同。

这些固体重结晶残余物与粗反应产物的使用方式相同，用相同

的方法将其粉碎。

对含氯聚合物、特别是 PVC 的稳定化通常需要组合使用几种稳定剂，它们可以有互补作用，有时还有协同效应。

因此，本发明稳定化组合物除含有粉末状的粗反应产物和/或重结晶残余物以外，还可含有有效量的至少一种选自下列的添加剂：

a) 镁和/或铝的碳酸盐和/或硫酸盐，特别是水滑石类盐。这些产品例如被描述于 US—A—4, 299, 759、US—A—4, 427, 816、EP—A—453, 379 和 EP—A—509, 864 中。

b) FR—A—2, 356, 674 和 FR—A—2, 356, 695 公开的有机一元醇或多元醇，

c) 铅化合物，特别是如公开于 Encyclopedia of PVC, Leonard I. Nass (1976)，第 299—303 页中的那些铅化合物，

d) 选自钙、钡、镁和铈的金属盐 (EP—A—391, 311)，

e) 有机锌化合物 (EP—A—391, 811)，

f) 磷酸酯，特别是磷酸三烷基酯或烷基和苯基酯或三苯基酯 (EP—A—391, 811)，

g) 有机锡化合物 (EP—A—509, 864)，

h) 聚有机硅氧烷油 (EP—A—509, 864)，

i) 通常为复杂化合物的环氧化物，如环氧化的聚甘油酯、环氧化的亚麻子油或环氧化的鱼油，

j) 常规配料，如酚类抗氧化剂或抗 UV 试剂如二苯酮、苯并三唑

或空阻胺（一般称作 Hals）。

一般情况下，无论其制备方法、无论其特性粘度如何，所有类型的 PVC 都适用，本体、悬浮、乳液及其它聚合方法制得的 PVC 均适用。

乙烯基氯的均聚物还可化学改性，例如氯化改性。许多乙烯基的共聚物地可被稳定化，即，使其受热时不变黄和降解。这些共聚物特别是乙烯基氯与其它具有可聚合烯键的单体共聚合得到的共聚物，共聚单体例如为乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯，马来酸或富马酸或它们的酯，烯烃如乙烯、丙烯或己烯，丙烯酸或甲基丙烯酸的酯，苯乙烯，或乙烯基醚如乙烯基十二烷基醚。

这些共聚物通常含有至少 50%、优选至少 80% 重量的氯乙烯单元。

本发明组合物还可含有含有少量其它聚合物的基于含氯聚合物的混合物，所述其它聚合物例如为氯化聚烯烃或丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物。

PVC 本身或它与其它聚合物的混合物是本发明组合物中最常用的含氯聚合物。

本发明组合物可以是硬质配方、即它不含有增塑剂，或者是半硬质配方、即含有少量增塑剂，例如用于建筑材料、制备各种型材或电缆，或者是只含有食品添加剂的组合物，或用于制备瓶子的组合物配方。

这些配方通常含有耐冲击增强剂，如甲基丙烯酸酯—丁二烯—苯乙烯共聚物。

它们还可以是增塑的配方，例如用于制备农用薄膜的配方。

使用的增塑剂是已知化合物，如邻苯二甲酸烷基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)(通常称作邻苯二甲酸二辛酯)。

该组合物含有增塑剂时，其含量通常为含氯聚合物重量的5%—120%重量。

本发明组合物中含有碱性的镁和铝的碳酸盐具有几个优点。

即，在含有铅化合物的组合物中，碱性的镁和铝的碳酸盐的存在可以降低铅化合物的用量，并且如使用镉，也可减少镉的用量，而不会降低聚合物的热稳定性，这是比较有利的，因为这样有一定毒性的化合物可部分被无毒无害的化合物代替。

一般以粉料形式向含氯聚合物中掺入各种稳定剂或配料，通常事先制备各种固体配料的预混物。

当然，可以在将它们掺入含氯聚合物中之前，先制备本发明组合物中的2种或多种组成化合物的混合物。

可使用所有常用方法将各种稳定剂或配料掺入聚合物中。例如可使用压辊混合机或捏合机，在足以使组合物呈流体的温度下(对于PVC即150℃—200℃)，将聚合物组合物混合匀化足够的一段时间(几分钟至几十分钟)。

含氯聚合物组合物、特别是PVC组合物可根据所有常规技术使

用，如挤塑、注塑、挤出吹塑、压延成型或滚塑成型。

下列实施例用于说明本发明。在本说明书中，除非另外指明，所有份数和百分比均以重量计。

#### 实施例 1：粗反应产物 P1 的制备

向装有回流冷凝器和搅拌器并可与真空源或者氮气源连通的 2000cm<sup>3</sup> 反应器中加入 260ml 甲苯，然后在氮气氛下加入 78g NaNH<sub>2</sub>，然后将上述介质的温度调至 40℃，并在整个反应过程控制温度为 40℃。

将所有设备的压力调至 6×10<sup>4</sup>Pa。

加入 310g 工业品硬脂酸甲酯（含有 10% 软脂酸甲酯）。然后用 3 小时加入 120g 苯乙酮。加完苯乙酮后，将反应混合物搅拌 45 分钟（温度 40℃，压力 6×10<sup>4</sup>Pa）。

然后将该热甲苯溶液加入 10% 的硫酸溶液中，使沉降后水层的 PH 为 1.5。

洗涤 2 次后，将甲苯溶液通过一连续冷却的转筒使其挥发，形成絮片形状的粗产物 P1，即 420g 在 20℃ 为固体的产物，分析（GPC 色谱分析）表明它含有 78% 的 β—二酮（产率 82%）。

#### 实施例 2：重结晶残余物 H1 的制备

重复实施例 1 的操作。将得到的除去甲苯的粗反应产物溶于 1500ml 乙醇中。过滤并在 2 号多孔玻璃上将产物干燥。用乙醇将产物洗 2 次（2×500ml），然后干燥。得到 304g 纯产品 PP1，含有 97%

重量的 $\beta$ -二酮。

将滤液蒸干，得到重结晶残余物 H1，其熔点为 40—45℃，含有 28%重量的 $\beta$ -二酮（GPC 色谱分析）。

#### 实施例 3：粉料 P1 的制备

向配有冷却装置和在容器底部有三桨叶搅拌器的圆形搅拌反应器中，在 20℃加入 3 份含有 7%水的乙醇，并用 1 小时向其中加入 1.0 份加热至 70℃的实施例 1 中制备的粗反应产物 P1。将反应器中的内容物温度保持在 20℃~25℃。在  $2 \times 10^3$  Pa 的低压下将乙醇蒸去，此间要小心操作使反应物的温度不超过 25℃。然后注入氮气，直至除去痕量水。得到浅黄色粉料 P1，其粒径约为 120 $\mu$ m。

#### 实施例 4：粉料 H1 的制备

用 1 份实施例 2 中制得的重结晶残余物 H1 代替粗反应产物 P1，重复实施例 3 的操作，这样得到一种粟状粉料，其粒径为约 130 $\mu$ m。

#### 实施例 5：粉料 P1 的制备

借助于螺杆传输机，向装配有 1mm 筛网的锤磨机中加入 1 份/小时实施例 1 中的粗反应产物 P1 和 0.3 份/小时液氮。将研磨的产物气动传输至一个过滤分离系统中，得到粒径为 50 $\mu$ m 的白色粉料。

用 H1 代替 P1，并用液化 CO<sub>2</sub> 代替液氮，得到类似的粉料。

#### 实施例 6：粉料 P1 的制备

将实施例 1 中得到的粗反应产物 P1 在 70℃通过一喷雾环以 1

份/小时的速度加入以逆流方式操作的造粒塔的顶部。从逆流方向加入约 10 份/小时保持在 15°C—20°C 的含有 8% (体积) 氧气的空气。从该塔的底部以 1 份/小时的速度回收球形微粒 P1, 其粒径为 40 $\mu\text{m}$ 。经过滤和冷却至 15/20°C 后, 贫氧空气被循环至造料塔的底部。

得到粒径为 100 $\mu\text{m}$  的粉料。用 H1 代替 P1, 得到类似的结果。

#### 实施例 7

使用具有下列组成的半硬质 PVC 组合物粉料为原料:

——悬浮聚合制备的 PVC

粉料 (商品名 Solvic 271 GB) 100 份

——DOP (邻苯二甲酸二辛酯) 25 份

——2-乙基己酸钙 0.4 份

——辛酸锌 0.15 份

——亚磷酸酯 OS 150<sup>®</sup>

(亚磷酸二苯基异十二烷基酯) 1.0 份

——极性聚乙烯蜡 PE 191<sup>®</sup>

(Hoechst 出售) 1.0 份

——Irganox 1076<sup>®</sup> 抗氧化剂

(Ciba—Geigy 出售) 0.1 份

——环氧化的豆油 3 份

使用作为参比的上述组合物, 每 100 份 PVC 树脂中分别加入 0.1、0.2 和 0.3 份实施例 5 中得到的粉料 H1 和实施例 2 中得到的

重结晶粉料 PP1, 用实验室混合机 CNTAB17 混合匀化 10 分钟, 制备不同的样品。

使用上述制得的粉料, 使其在 180℃ 用 10 分钟经过一双辊磨, 制得厚度为 1mm 的片材。

从上述制得片材上切下长 27.5cm 和宽 2cm 的试样。然后将该试样置于一可移动平板上, 该平板被引入 190℃ 的烘箱中, 并以恒速 (0.45cm/min) 撤出, 共计 1 小时。这样得到具有不同停留时间的热降解试样 (Metrastat 试验)。

通过使用 Minolta CR 200<sup>®</sup> 比色仪测定变黄指数随时间的变化, 按标准 (Y、x、y) 将热降解程度定量分级。可以得到三个有意义的比较参数, 即:

——初始着色 (IC), 它是在烘箱中处理 2.5 分钟时的变黄指数 (误差  $\Delta Y = 1.5$ );

——着色稳定性 (CS), 它是变黄指数变化值达到 2 时所对应的时间 (分钟) (误差  $\Delta T = 2$  分钟);

——长期热稳定性 (LTTS) 或焦化时间, 它是试样发生降解 (变黑) 时的时间 (分钟) (误差  $\Delta T = 4$  分钟)。

表 1 给出了试验结果。

从表 1 中可以看出, 使用 H1 (重结晶残余物) 比 PP1 的效果更好。着色稳定性更清楚地说明了这一点。

另外, H1 同 P1 一样, 改进了长期热稳定性。

表 1

每100份PVC 树脂中添加剂的份 数	I.C.(%)	C.S.(分钟)	LTTS(分钟)
参比	13.6	7.8	37
0.1 PP1	9.4	20	33
0.2 PP1	8.8	18.2	33
0.3 PP1	9.8	21	37
0.1 H1	10.2	20.6	36
0.2 H1	10.5	22	38
0.3 H1	14.7	24.8	44

### 实施例 8

使用具有下列组成的 PVC 组合物（硬质配方）作原料：

—— 悬浮聚合法制得的 PVC 粉料 （商品名为 S110P（Atochem））	100 份
—— 硬脂酸钙（稳定剂 stavinor PSME, Atochem）	0.7 份
—— 硬脂酸锌（稳定剂 EN 70, Atochem）	0.8 份
—— 亚磷酸苯基二癸基酯 （稳定剂 Irgastab CH 300, Ciba—Geigy）	0.8 份
—— 聚乙烯基醇（稳定剂 Rhodiastab PVAL, Erkol）	0.2 份
—— 水滑石（镁铝碳酸氢盐） （稳定剂 Alcamizer 4, Mitsui）	0.2 份
—— 研磨碳酸钙（填料 Omyalite 95T, Omya 制造）	9.5 份
—— 氧化钛颜料（CL 2220, Kronos 制造）	5 份
—— 耐冲击增强剂（丙烯酸 类聚合物）（Paraloid KM 355,	

Rohm and Haas 制造)	6.5 份
——Henkel 公司制造的润滑剂:	
—Loxiol G20 (芳香二元酸 与脂肪醇的酯)	0.6 份
—Loxiol G30 (蜡状酯)	0.3 份
—Loxiol G21 (12-羟基硬酯酸)	0.2 份

向上述组合物中加入:

——0.25 份实施例 5 中得到的产品 P1

——0.25 份实施例 2 中得到的产品 PP1, 得到两种样品。

使用 CNTA B17 实验室用混合机, 将上述两种样品混合匀化 10 分钟。

使用 Braberder<sup>®</sup> 塑度仪, 对这些粉料进行动态热稳定性试验。该设备的组成如下:

——与连续或非连续变速驱动装置 (0—200r/min) 偶联的电动系统,

——电加热控制温度的恒温硅油浴,

——配有夹套容器的混合机, 能用循环的硅油加热, 它具有由销钉锁定系统固定的两个转子,

——比色仪。

使用料斗和 5kg 力驱动的活塞, 将 52g 每种样品加入 150℃ 的该混合机中。每隔 5 分钟, 取出一个样品, 得到粒料, 直至 PVC 混合

物已经变黑或被焦烧。

使用 Minolta CR 200<sup>®</sup> 比色仪，根据 ASTM 标准 E313 的 CIE 标准 (L, a, b)，测量每个粒料的白度指数 (WI)，根据 ASTM 标准 D1925 的标准 (Y, x, y)，测量其变黄指数 (YI)。

这样得到了每一配方在不同时间下的热降解程度。结果见下表 2。

表 2

时间	产物 P1 ( 实施例 5 )	产物 PP1 ( 实施例 2 )
5 分钟	YI = 7.3 WI = 63.5	YI = 6.7 WI = 65.3
10 分钟	YI = 7.4 WI = 63.7	YI = 8.3 WI = 62.2
15 分钟	YI = 8.3 WI = 61.3	YI = 9.2 WI = 59.5
20 分钟	YI = 8.1 WI = 61.3	YI = 9.1 WI = 60.0
25 分钟	YI = 8.4 WI = 61.1	焦烧 "
30 分钟	焦烧	

表2结果表明,研磨的粗反应产物P1与重结晶提纯产品PP1相比,前者具有更好的热稳定作用,其变黄指数随时间变化较慢,白度保持的时间更长。

#### 实施例9

使用具有下列组成的半硬质PVC组合物粉料为起始原料:

——悬浮聚合制备的PVC

粉料(商品名Solvic 271 GB) 100份

——DOP(邻苯二甲酸二辛酯) 25份

——2-乙基己酸钙 0.4份

——乙酸锌 0.15份

——亚磷酸酯OS 150<sup>®</sup>

(亚磷酸二苯基异癸基酯) 1.0份

——极性聚乙烯蜡PE 191<sup>®</sup>

(Hoechst出售) 1.0份

——Irganox 1076<sup>®</sup> 抗氧化剂

(Ciba-Geigy出售) 0.1份

——环氧化的豆油 3份

使用作为参比的上述组合物,每100份PVC树脂中分别加入0.1、0.2和0.3份实施例5中得到的粉料P1和L1和实施例2中得到的重结晶粉料PP1,用实验室混合机CNTA B17混合匀化10分

钟，制备不同的样品。

使用上述制得的粉料，使其在 180℃ 用 10 分钟经过一双辊磨，制得厚度为 1mm 的片材。

从上述制得片材上切下长 27.5cm 和宽 2cm 的试样。然后将该试样置于一可移动平板上，该平板被引入 190℃ 的烘箱中，并以恒速 (0.45cm/min) 撤出，共计 1 小时。这样得到具有不同停留时间的热降解试样 (Metrastat 试验)。

通过使用 Minolta CR 200<sup>®</sup> 比色仪测定变黄指数随时间的变化，按标准 (Y、x、y) 将热降解程度定量分级。可以得到三个有意义的比较参数，即：

—— 初始着色 (IC)，它是在烘箱中处理 2.5 分钟时的变黄指数 (误差  $\Delta Y = 1.5$ )；

—— 着色稳定性 (CS)，它是变黄指数变化值达到 2 时所对应的时间 (分钟) (误差  $\Delta T = 2$  分钟)；

—— 长期热稳定性 (LTTS) 或焦烧时间，它是试样发生降解 (变黑) 时的时间 (分钟) (误差  $\Delta T = 4$  分钟)。

表 3 给出了试验结果。

表 3 结果表明，在相同重量下，PP1 (重结晶产品) 的稳定化作用与 P1 (未重结晶的粗反应产物) 的相近，特别是着色稳定性和初始着色表现出相同的变化。

另外，在相同重量下，用 P1 代替 PP1 也改进了长期稳定性。

另外，使用 L1（重结晶残余物）与使用 PP1 的效果相近，特别是在着色稳定性方面。

另外，如同 P1 一样，L1 也改进了长期稳定性。

表 3

每 100 份 PVC 树脂中添加剂的份 数	I.C. (%)	C.S. (分钟)	LTTS (分钟)
Control	13.6	7.8	37
0.1 PP1	9.4	20	33
0.2 PP1	8.8	18.2	33
0.3 PP1	9.8	21	37
0.1 P1	10.0	12.9	39
0.2 P1	9.0	14.4	37.5
0.3 P1	8.9	11.5	38.5
0.1 L1	10.2	20.6	36
0.2 L1	10.5	22	38
0.3 L1	14.7	24.8	44

### 实施例 10

使用具有下列组成的 PVC 组合物（硬质配方）作起始原料：

—— 悬浮聚合法制得的 PVC 粉料 （商品名为 S110P（Atochem））	100 份
—— 硬脂酸钙（稳定剂 stavinor PSME, Atochem）	0.7 份
—— 硬脂酸锌（稳定剂 ZN 70, Atochem）	0.8 份
—— 亚磷酸苯基二癸基酯 （稳定剂 Irgastab CH 300, Ciba—Gergy）	0.5 份
—— 聚乙烯基醇（稳定剂 Rhodiastab PVAL, RP Chimie）	0.1 份
—— 水滑石（镁铝碳酸氢盐） （稳定剂 Alcamizer 4, Mitsui）	0.4 份
—— 研磨碳酸钙（填料 Omyalite 95T, Omya 制造）	9.5 份
—— 氧化钛颜料（CL 2220, Kronos 制造）	5 份
—— 耐冲击增强剂（丙烯酸 类聚合物）（Paraloid KM 355,	

Rohm and Haas 制造) 6.5 份

——Henkel 公司制造的润滑剂:

—Loxiol G60 (芳香二元酸  
与脂肪醇的酯) 0.4 份

—Loxiol G21 (12-羟基硬酯酸) 0.2 份

——Rohm and Haas 制造的加工助剂 (Paraloid kron) 1 份

向上述组合物中加入:

——0.25 份实施例 5 中得到的产品 P1,

——0.25 份产品 P2 (P2 为硬脂酰基苯甲酰基甲烷, 非本发明范围), 得到两种试样。

在 Papenmeler 型快速混合机中, 在 1800 转/分钟和 115°C 下将每一试样混合均匀。

将上述得到的粉料挤出成型为试条, 所用单螺杆挤出机的特征为:

—制造商: Andouart

—锥形螺杆: 压缩比=2.8

长径比=20

直径 D=40mm

挤出条件为:

—螺杆转速=23 转/分钟

—温度:

区域	1	2	3	模头
	175°C	180°C	185°C	190°C

在两种条件下，用紫外线照射上述挤出的试条：

1) Uvcon 条件：

—Atlas 的 Uvcon 装置

—照射光谱：最大波长=340nm 和滤波器<290nm

—黑体温度=55°C

—湿度饱和环境

2) Xenotest 条件

1200 CPS Xenotest

—辐射量=80w/m<sup>2</sup>

—室温 T (°C) =30°C

—循环

=29 min sen—>65%相对湿度

=1 min sen—>99%相对湿度

—3 个氙灯

—滤波器类型：3 suprax 1/3 滤波器

—黑体

得到了每个配方的耐紫外光性能随时间的变化。表 4 示出了结果。

表 4

	Uvcon 条件			Xenotest 条件	
	P1	P2		P1	P2
$\Delta b1$	10.71	17.10	$\Delta b2$	4.31	5.73

$\Delta b1$ : 曝光 600 小时后与开始时的变黄指数的差值,

$\Delta b2$ : 曝光 1000 小时后与开始时的变黄指数的差值。

表 4 可以看出, 本发明的 P1 与非本发明范围的 P2 相比, 暴露于 UV 光时, 其变黄指数变化较慢。