

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1078480A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93103520.1

[51] Int.Cl³

C08K 5/49

[43] 公开日 1993 年 11 月 17 日

分案原申请号 89108797.4

[22] 申请日 89.11.22

[71] 申请人 北美埃尔夫爱抚化学股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 约瑟夫·西尔伯曼

威廉·李·史密斯

[74] 专利代理机构 上海专利事务所

代理人 张绮霞

// (C08K 5/49, 5:36, 5:34)

说明书页数: 33 附图页数:

[54] 发明名称 含有含卤热塑性聚合物的稳定剂组合物的组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明揭示了一种含有含卤热塑性聚合物和稳定剂组合物的组合物及其加工方法, 其中的稳定剂包括 a) 一种或一种以上含金属的基础稳定剂化合物, 以及 b) 很细地分散的共稳定的磷酸盐材料, 包括无水或含水的磷酸氢钠或钾, 磷酸二氢钾, 或焦磷酸碱属盐。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种含由热塑性聚合物组合物，包括含卤热塑性聚合物和一稳定剂，该稳定剂包括：

a) 一种或一种以上含金属的基础稳定剂化合物；以及

b) 很细地分散的共稳定的磷酸盐材料，包括无水 或含水的磷酸氢钠或钾，磷酸二氢锂，或焦磷酸碱金属盐。

2. 按权利要求 1 所述的含卤热塑性聚合物组合物，其特征在于包括每 100 份（重量）所述的聚合物有 0.1 至 10 份（重量）所述的稳定剂组合物。

3. 按权利要求 2 所述的含卤热塑性聚合物组合物，其特征在于还包括色泽控制添加剂。

4. 按权利要求 3 所述的含卤热塑性聚合物组合物，其特征在于所述色泽控制添加剂是 α - 苯基吡啶，二氢吡啶，苯甲酰基十八烷酰甲烷，硫代二甘醇一 双- β - 氨基巴豆酸酯，羟基羧酸镁铝 (hydrotalcite)，硫醇盐，巯基酯，或硫代硼酸盐。

5. 按权利要求 4 所述的含卤热塑性聚合物组合物，其特征在于还包括一种或一种以上润滑剂，填料材料，颜料材料，或冲击性能改善剂。

6. 一种针对热作用稳定的含卤热塑性聚合物组合物的加工方法，其特征在于所述的方法包括在加热所述聚合物组合物前将所述的聚合物组合物与权利要求 1 至 5 中任一所提出的稳定剂组合物混合拌和。

7. 按权利要求 6 所述的稳定含卤热塑性聚合物组合物的方法，其特征在于在所述的聚合物组合物中每 100 份聚合物中混有 0.1 至 10 份（重量）所述的稳定剂组合物。

含有含卤热塑性聚合物和稳定剂组合物的组合物 及其制备方法

许多含卤素聚合物和共聚物在性质上是热塑性的，因此，为了在诸如模塑、压延、或挤出的加工过程时要软化它们，就需要加热。加工这些聚合物所需要的热通常是在190℃，或更高些，并且被这些聚合物的变质和分解的趋势而在程度上和时间上有所限制。聚合物的分解导致由其产生的树脂组合物的物理性能变坏。除此之外，可能产生树脂颜色的严重变暗，因而会妨碍其用于浅色或透明的制品中。

这种变坏和分解是在许多应用中使用聚氯乙烯的主要缺点。为了克服这个缺点，作为用于含卤素乙烯聚合物的稳定剂，已经提供了许多产品。在发现的作为稳定剂是有用的产品中，是那些含金属的化合物诸如金属皂、有机金属化合物、以及甚至是无机金属化合物。

一些已有稳定剂系列还未能完全防止包括聚氯乙烯的树脂或聚合物的变质，在当树脂和稳定剂组合物在生产中进行加热期间，可以是5至30分钟或更长的时间里，各种主要成分，包括例如颜料、增塑剂、稳定剂、和润滑剂，可以与树脂混合，并且该混合物受到了热和压力的作用而形成一基本均相的混合物。如果发现树脂在这剧烈加热期间变质，就缩短加热时间或降低温度以设法防止。

在注射成型工艺中，是将加热树脂熔融组合物注射进模子中，一般地，当温度升高时树脂组合物的粘度下降，因此，就可以通过增加树脂组合物的温度来缩短注射成型工艺的操作周期。因而，能提高注射成型和其他制造工艺的加工温度是有意义的。

有机锡化合物，特别是那些硫原子上连结锡原子的，比如那些含有巯基的，已经被认为是对于诸如氯乙烯聚合物的含卤素聚合物的非

常有效的稳定剂。锡稳定剂化合物表现了在生产加工中有减少聚合物分解的功能，该稳定剂使得聚合物本身、或含有聚合物的树脂可以以模塑、压延或挤出而只有最小程度的褪色或变质。

使用上述有机锡稳定剂组合物中的有机锡稳定剂量的减少是经济上有益的，并对用户来说意味着明显的价格上的节约。因此，在给定的树脂配方中，就要求用较便宜的材料代替至少是一部分的锡化合物，而不产生任何热稳定的明显降低。此外，还可要求通过加入便宜的协同共稳定化合物来增加较低有效的有机锡或其他稳定剂化合物的稳定性能。还要求在升高温度时得到较长的加工时间，并能在高温加工树脂组合物。

使用磷酸盐材料作为乙烯聚合物的基础稳定剂是公开在美国专利2,218,645,发布给A. Japs.该专利指出某些磷酸盐或硼酸盐，特别是磷酸三钠或硼酸铅，可以用作乙烯聚合物稳定剂，声称所得组合物显示出颜色上的改进。

发给Haefner等的美国专利2,868,765 涉及在以水为基底的氯乙烯聚合反应混合物中使用少量磷酸盐，磷酸盐是在聚合反应发生前加到水溶液中，通过聚合反应完全后经水洗以彻底去除大多数磷酸盐。然后将这样处理过的聚合物与其他热稳定剂化合物合并使用。

发给D. Horll的美国专利4,345,040 和4,374,205 涉及使用含有磷酸金属盐的水溶液处理多孔型后氯化氯乙烯聚合物。该多孔聚合物的水溶液处理要求聚合物是多孔的以足够吸收必须是在水溶液中的磷酸盐。

本发明提供了一种用于增强含卤热塑性组合物的长期热熔稳定性的稳定剂组合物，该稳定剂组合物包括了一种混合物：

- a)一种或一种以上的含金属的基础稳定化合物；以及
- b)包括了无水的或水合的磷酸单氢钠或钾，磷酸二氢锂或焦磷酸

碱金属盐的很细地分散的协同稳定 (Co-stabilizing) 磷酸盐材料。当细分散的磷酸盐材料是磷酸单氢钠时，其进一步的特征是 B. E. T 法测得的比表面积 (S. A.) 至少为 0.5 平方米/克。

本发明还包括含卤热塑性聚合物与本发明的稳定剂相组合的热稳定组合物。此外，本发明还提供了通过加入本发明的稳定剂来使含卤热塑性聚合物热稳定的方法。

本发明的稳定剂给予了诸如聚氯乙烯的含卤树脂在温度升高时的粘度稳定性，只要同时能地延迟褪色的出现。

另外，使用按照本发明的细分的磷酸盐共稳定剂可有价值地减少为达到在给定热稳定程度所要求下的基础有机金属稳定剂的用量。还有，磷酸盐共稳定剂可改进低效用的含金属稳定剂化合物的功能，由此提供聚氯乙烯高分子树脂的长期稳定性。

显示优越熔融稳定性的较好的含卤树脂是聚氯乙烯、尽管还可考虑其他卤化聚乙烯聚合物，与醋酸乙烯、1,1-二氯乙烯、富马酸二烷基苯乙烯酯或马来酸二烷基苯乙烯酯、或其他单烯烃酸的烷基酯的共聚物，以及卤化乙烯聚合物与其他热塑性树脂的掺杂物及混合物。所用的卤化聚乙烯聚合物一般是，较好地也是氯化物，尽管其他诸如溴、氟的卤化物也可使用。还包括氯化聚氯乙烯和卤化聚烯烃。

一般地，按照本发明可以被稳定的卤化乙烯聚合物树脂是卤乙烯单体的均聚物，卤乙烯单体和其他单体的共聚物，包括嵌段共聚物和接枝共聚物，以及卤乙烯单体和其他聚合物的合金、掺杂物和混合物。可以复合多种卤化乙烯聚合物来进行压延、注射成型和吹塑成型，还可形成诸如纤维、挡板、窗框、膜、管、弯头和其他接管物、以及瓶等的制品。卤化乙烯聚合物可以与其他诸如染料、颜料、阻燃剂、润滑剂、冲击调节剂和加工助剂等的配料成分混合，并和其他助剂混合以防止、减少或掩盖由加热、老化、受光或气候而引起的褪色或变质。

本发明的热塑性组合物包括一种或一种以上的含卤聚合物，以及作为基础稳定剂为含金属化合物的诸如金属皂、有机金属化合物、或者它们的衍生物或混合物。往该组合物中加入很细地分散的粉状形式的碱金属磷酸盐，该磷酸盐选自一组包括磷酸单氢钠（即已知的磷酸二钠或D S P）、磷酸单氢钾、磷酸二氢锂、及焦磷酸碱金属盐，用在本发明中的较好的磷酸盐为无水D S P。细分散的磷酸盐的加入改进了所得乙烯树脂组合物的长期热稳定剂。

对于根据本发明的“很细地分散”，在磷酸盐材料为磷酸单氢钠时，意指其特征为比表面积至少为0.5 平方米/克，用著名的B. E. T. 理论来阐明，这在下面要进一步讨论。当磷酸盐材料测得的B. E. T. 比表面积大于1.1 平方米/克时，可看到特别增强的性能改进，尤其是在使用无水D S P时。

用来测定粉状固体有效表面积的B. E. T. 方法是测量以单分子层吸附在样品上的气体的量（参见Perry及Chilton, Chemical Engineer's Handbook, 第五版, 8—7 页(1973)）。B. E. T. 理论由Brunauer、Emmett 和Teller 在(J. Am. Chem. Soc. 60卷, 309 页(1938 提出。如果测得要求以气体分子的单分子层完全覆盖粉料的气体的量，就可用气体分子的截面积计算其表面积。通过气体吸附技术测得的表面积直接与适用于化学反应中的表面积有关。该吸附在被吸附物的沸点或接近沸点时进行。该固体应该在试验前彻底除去任何挥发物的吸附。本说明书中实施例中所有表面积的测量都是以氮气为被吸附物用单点测定技术在Micromeritics Flowsorb II 2300 上做的，这些测量的精确度为约±3%。

本发明提供了用于增强含卤热塑性组合物的长期热稳定性能的稳定剂合物，该稳定剂组合物包括：

a)一种或一种以上的含金属基础稳定剂化合物；以及

b)很细地分散的共稳定剂磷酸盐材料，包括无水或含水磷酸单氢钠或钾、磷酸二氢锂、或焦磷酸碱金属盐。当细分的磷酸盐材料是磷酸单氢钠时，其进一步特征在用B. E. T. 法测得的比表面积至少约为0.5 平方米/克，较好地约为1.1 平方米/克。

含金属稳定剂组分可以是单个化合物或者可以是几种化合物的组合物。含金属稳定剂组分一般地以每一百份聚合物树脂的0.1 至8 份的量存在(PHR)。锡稳定剂较好地是0.1 至3 PHR，而铅稳定剂特别用得更多些，可高至2 至5 PHR。

本发明稳定性组合物较好地包括约5 至95% 的基础稳定剂，及约5 至95% 的磷酸盐共稳定剂。稳定性组合物较好地以0.1 至10 PHR 的浓度使用。

含金属的基础稳定剂和磷酸盐可以混合起来形成稳定性组合物，或可分别加入至聚合物组合物中。当预混合时，细分的磷酸盐较好地是以自由流动粉料的形式，但基础稳定剂可以是固体的或液体的。

本发明还包括了与本发明的稳定剂结合的含卤热塑性聚合物的热稳定的组合物，此外，本发明提供了通过加入本发明的稳定剂来使含卤热塑性聚合物对热作用稳定化的方法。

一般地，稳定剂与卤化乙烯聚合物一起用，该聚合物包括卤化乙烯均聚物、卤化乙烯共聚物和含有所述均聚物或共聚物的聚合物共混合物作为在实施本发明中有用的卤化乙烯均聚物，卤化乙烯共聚物和包含卤化乙烯均聚物或卤化乙烯其聚物的聚合物共混合物可以是，比如：

(1) 聚氯乙烯，后氯化的聚氯乙烯及其他后卤化的聚合物，聚1, 1-二氯乙烯，聚溴乙烯，聚氟乙烯，聚1,1-二氟乙烯；

(2) 氯乙烯与可共聚的烯键类的不饱和单体的共聚物，该不饱和单体有，比如，二氯1,1-乙烯，醋酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，苯甲酚乙烯酯，富马酸二乙酯，马来酸二乙酯，其他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，丙烯酸乙酯及其他丙烯酸烷酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸羟乙酯及其他甲基丙烯酚烷酯，2-氯丙烯酸甲酯，苯乙烯，诸如乙烯基乙醚、乙烯基、氯乙醚、乙烯基苯醚的乙烯基醚，诸如乙烯基甲醚、乙烯基苯醚的乙烯基醚、1-氯-1-氯乙烯，丙烯腈，氯丙烯腈，二乙酸亚2-丙烯酯，二乙酸氯亚2-丙烯酯，乙烯和丙烯；以及

(3) 诸如下述的聚合物共混合物：

聚氯乙烯和聚乙烯，聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯，聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸丁酸，聚氯乙烯和聚苯乙烯，聚氯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，以及聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。

可用在本发明中的典型卤化乙烯共聚物包括：氯乙烯-醋酸乙烯，氯乙烯-1,1二氯乙烯，氯乙烯-二乙烯基富马酸酯，氯乙烯-三氯乙烯以及氯乙烯-2-乙基-丙烯酸己酯：

可用在本发明中的聚合物共混物包括至少二种不同聚合物品种的物理混合物并含有25%至95%重量份的卤化乙烯均聚物或卤化乙烯共聚物。可用在本发明中的卤化乙烯共聚物是包括了25至95摩尔百分数的卤乙烯单元的共聚物。

本发明的优点是既适用于刚性又适用于柔性含卤聚合物。

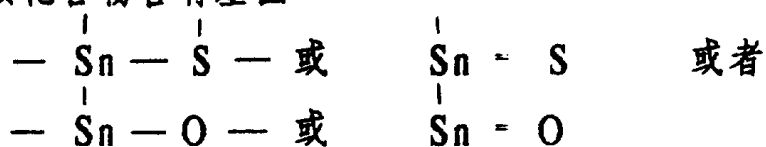
在本发明的范围内有用的含金属基础稳定剂化合物包括那些已知的，广泛地揭示过的用作象氯乙烯稳定剂的化合物和化合物的混合物。这些基础稳定剂可以选自含金属化合物，其金属是锂、钠、钾、镁、钙、锌、镉、镉、钡、锰、铁、钴、钛、铝、锡、铅、铋或铟，或者是二种或二种以上这些含金属化合物的混合物。这些含金属化合物作为PVC稳定剂的许多用法描述在英国专利1,001,344号和Robert G. Weiler的文章“作为用于柔性乙烯热稳定剂的非一般金属”（

Uncommon Metals as Heat Stabilizers for Flexible Vinyl), 第534 — 537 页, 28卷, 技术论文, 塑性工程学会, Inc. 1982, 其中所揭示的内容在此引为参考。

含硫的锡化合物用作为卤化乙烯聚合物稳定剂公开在美国专利4, 029, 618 号中, 其公开的内容在此引为参考。

有机锡化合物代表了一类非常著名的并广泛使用的用于卤化乙烯聚合物的含锡稳定剂。包括在有用的有机锡化合物类中的是那些含有一个或一个以上的四价锡原子, 各锡原子具有至少一个直接的锡- 碳键, 的化合物。这些化合物揭示在大量的美国专利和其他参考文献。

另一类重要的和广泛使用的含锡稳定剂是含有一个或一个以上四价锡原子的化合物, 其锡原子具有至少一个直接的锡- 硫或锡- 氧键, 即, 该化合物含有基团:



带有锡- 硫键的这类化合物的例子描述在授予 Jennings 的美国专利3, 764, 571 号中, 带有锡- 氧键的化合物的例子描述在授予 Hennenbleikner 等的美国专利3, 167, 527 中。

锡化合物可以单独使用或联合使用, 如 Brecker 的美国专利3, 674, 737 号中描述的以在原位反应的混合物的形式, 如给 Brecker 的美国专利4, 255, 320 号中描述的以混合物的形式, 以及如给 Bresser 等的美国专利4, 576, 984 号中的共混物形式。

除此之外, 与上述有关的锡化合物、混合物、共混物等, 可以如 Larkin 的美国专利3, 715, 333 号中所述的, 与卤化有机锡合并使用。

这里有用的含金属稳定剂在防止当卤化乙烯聚合物被加热到加工温度时, 逐步放出卤化氢, 或与放出的卤化氢反应并中和方面的能力是众所周知的。从聚合链而来的卤化氢的不断消除产生了聚烯链, 可

以确信该聚烯链对在聚合物加热过程中发生的粘度和颜色的变化有至少一部分的责任。

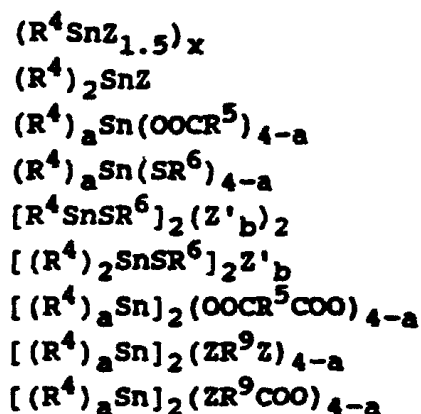
如上所述，这些通常的，众所周知的卤化乙烯聚合物的含金属热稳定剂包括元素周期表的ⅠA和ⅠB组元素的化合物，如同锡、铝、铋和锑化合物。对于氯乙烯聚合物，通常众所周知的热稳定剂在L. I. Nass 编者的“PVC大全”的第9章中已有讨论(M. Dekker 出版，纽约，1976)，在此引为参考。

特别有效的金属化合物中的一类是有机锡化合物，有机锡化合物是那些含有一个或一个以上四价锡原子，各化合物有至少一个锡-碳直接连结的键，锡原子剩余的价与氢、氧、或硫成键的化合物。实例包括由键合于由下述而得残基：

1)由羧酸、二羧酸单酯、醇或多元醇中从氧原子上除去氢原子或；

2)由硫醇、巯基酸、巯基醇、巯基酸酯或巯基醇酯中，从硫原子上除去氢原子。

这类化合物中已知的是那些含有一个或一个以上四价锡原子，各有至少一个直接的锡-硫或锡-氧键的化合物，以及包括有机锡氧化物、硫化物、烷氧化物、羧酸酯、硫醇盐、巯基酸衍生物、巯基醇衍生物以及硫醇醇和巯基酸酯。它们可以用下述式子表示



式中a 是1 或2;

x 是3 至20的整数, 包括3 和20;

Z是氧和/ 或硫;

Z' 是氧和/ 或硫;

b 当Z' 是硫时是1 至4 的整数, 当Z' 是氧时是1;

R^4 、 R^5 和 R^6 分别是取代的或未取代的烃基, R^6 还可以是 $-R^7-C$
 $OO R^8$ 或 $-R^9 OOC R^8$, (其中 R^7 是 C_{1-20} 亚烷基), 或 R^6 可以是H;

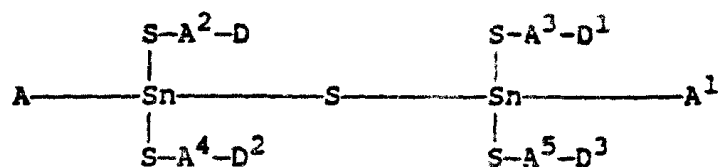
R^7 是烃基; 以及

R^9 是 C_{2-20} 亚烷基。

在一个实施例中, 含金属化合物是三卤化单有机锡、二卤化二有机锡、或其混合笔与碱金属硫化物和一个或一个以上单羧酸、多羧酸、硫醇、巯基酚、巯基醇、硫酸酯或硫醇酯的反应产物。

应用的代表性锡化合物包括:

马来酸二丁基锡, 二(马来酸十八烷酯)二丁基锡, 单丁基锡(异辛基巯基乙酸酯)硫化物, 单丁基锡(巯基油酸酯)硫化物, 巯基油酸酯单丁基锡, 单丁基锡三(羟基乙基硫醇盐)硫化物, 以及下式的硫桥化合物。



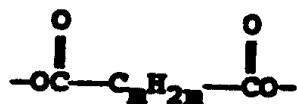
式中A和 A^1 是1 至12个碳原子的烷基。诸如, 甲基、丁基和辛基;

A^2 , A^3 , A^4 和 A^5 是低级亚烷基, 诸如, 乙烯; 以及

D , D^1 , D^2 和 D^3 各自是OH, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(C_{8-20} \text{ 烷基}), C_{6-18} \text{ 烷基}$

, 或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{O}(\text{C}_{6-20}\text{烷基}),$ 或者

D, 和 D¹, 或 D² 和 D³ 一起组成下式基团



式中 n 是 1 至 8 整数。

当使用除了这些以锡为基础的稳定剂时, 得到在稳定卤化乙烯树脂方面的出色结果。诸如那些由碱金属(钠、钾), 碱土金属(镁、钙、钡)和其他金属衍生而来的, 诸如锌、二价锡、铝、铋或它们的混合物或者与各种其他添加剂构成的体系是特别合适的。这些添加剂可以是, 具体地说, 是 β -二酮, 环氧化物, 比如, 环氧化豆油、亚磷酸盐、磷酸盐、三苯基亚磷酸盐和诸如叔-丁基儿茶酚及其他的抗氧化剂。因此, 可以用钡、镉、钙、锡、锌、铅、锡、镁、钴、镍、钛和铅的苯酚、芳香族羧酸、脂肪酸或环氧脂肪酸的盐类。

合适的盐包括二(壬基苯酚)钡盐, 二(二壬基苯酚)镉盐, 二(戊基苯酸)镉盐, 二(辛基苯酚)钡盐, 二(辛基苯酚)镉盐, 二(壬基-O-甲酚)钡盐, 二(辛基苯酚)铅盐, 2-乙基己酸锡, 月桂酸锡, 硬脂酸锡, 辛酸锌, 癸酸锌, 硬脂酸钡, 2-乙烯己酸钡, 月桂酸钡, 蓖麻酸钡盐, 硬脂酸铅, 硬脂酸铅, 硬脂酸镁, 辛酸钙, 硬脂酸钙, 环烷酚锡, 苯甲酸锡, β -叔-丁基苯甲酸锡, 辛基水杨酸钡, 环氧硬脂酸锡, 环氧硬脂酸镉, 大豆油的环氧化酸的锡盐, 及环氧硬脂酸铅。

含金属化合物可以是钡、钙、铅、镁、钾、锡(包括 Sn^{++}) 或锌的羧酸、苯酚、硫酸或磷酸盐。当用碱金属或碱土金属和/或锌时, 特别合适的金属衍生物是羧酸盐, 推荐的可以是, 非限定的, 月桂酸盐, 硬脂酸盐, 苯甲酸盐, 癸酸盐, 辛酸盐, 2-乙烯己酸盐, 环烷酸盐, 新链烷酸盐(neoalkaneate)和油酸盐。然而, 诸如某些碳酸盐,

氧化物和硫酸盐一系列衍生物也可优先使用。

如果铈是被选作为金属，当硫酯被用在与三硫醇铈盐合用时得到有用的结果，这些三硫醇盐是从脂肪族硫醇、巯基酸的酯或硫醇酯按需要而衍生出来的。

用在本发明中的细分的碱金属磷酸材料包括一种或一种以上无水磷酸单氢钠或钾，磷酸二氢锂，或混有磷酸单氢钠（D S P）的焦磷酸碱金属盐，特别是以无水的形式，是较好的。当细分的磷酸盐材料是D S P时，其进一步特征是用B . E . T . 法测得的比表面积在约0.5 平方米/ 克以上，较好地约1.1 平方米/ 克以上。较好的D S P材料不仅提供优异的共稳定化作用，还容易地以相对低的价格得到。

再具体地，D S P的合适形式是无水 Na_2HPO_4 和水合物 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。另一组碱金属磷酸盐是磷酸氢二钾（ K_2HPO_4 ）和磷酸二氢锂（ LiH_2PO_4 ）。当加至选择好的含金属稳定剂中时每种可作为共稳定剂。焦磷酸碱金属盐，比如 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，当被加至含金属稳定剂中时还显示协同性能。将一种或一种以上这些碱金属磷酸氢盐或碱金属焦磷酸盐加到一种或一种以上含金属基础稳定剂化合物中大大地改进了给予卤化乙烯聚合物的稳定程度。除外，如果需要，磷酸盐化合物可部分替代基础含金属稳定剂化合物而不明显地降低给予卤化乙烯聚合物的长效热稳定性。事实上，合并两种主要成分的结果产生了一种表现出效果的改进，它是比基础含金属稳定剂化合物本身有更大稳定作用的稳定剂。因此，利用上述磷酸盐有可能显著地减少为给予某一程度稳定作用而需要的含金属稳定剂（比如，锡化合物）的浓度。

利用磷酸盐共稳定剂可容易地在所有稳定作用方面提供显著的改进。例如，本发明允许减少加到聚合物熔融物中的硫醇锡盐热稳定剂的量，硫醇锡盐浓度水平的减少所产生的结果是产品改善了耐气候性。

将本发明的各种细分的磷酸盐共稳定剂加到通常的低效的锡稳定剂化合物中，可为各种加工方法提供相当长时间的稳定性。这种共稳定剂的加入延长了含卤聚合物热稳定的熔融粘度时间。

本发明的碱金属磷酸盐共稳定剂提供了改善的含卤聚合物的熔融粘度稳定性。这种改善意味着含卤聚合物可以在升高的温度下经受比其原先可能经受的更长的时间；这还意味着该组合物可以经受比原先可能经受的更高的加工温度。因为热塑性组合物的粘度在温度升高时是下降的，较高的熔融温度可允许有较快的加工和周期时间。因此，本发明提供了更大的注射成型和挤出成型的产量。

本发明还提供了显著的经济效益，在与再循环热塑性塑料操作中产生的刮屑有关。因为刮屑，比如通道结块和损坏的部件，已被置于高的温度，就存在与可以与原始材料结合的再研磨过的刮屑有关的限制；这个数字一般不超过20%。由于通过这里描述的碱金属磷酸盐提供给含卤树脂较大的耐受因热而引起变质的能力，再循环材料的量就可以是100%，即，损坏的部件，通道结块，铸件的飞边等和可被再研磨，并且全部用于挤出和注射成型再循环。

还期望的是使用碱土金属磷酸盐和其焦磷酸盐类似物。这些化合物，比如 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{P O}_4)_2$, $\text{Ca P}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_3(\text{P O}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ 以及其无水或水合模式，已经发现当被加到选择的含金属稳定剂中时表现为有效的共稳定剂。碱土金属磷酸盐的使用描述在下述实施例中以展示所要求的结果。

差示描述量热法 (DSC) 测量是由于状态的变化，化学组合物的变化或分子活性的变化而引起的作为温度函数的焓的变化。由无水

磷酸氢二钠显示的吸热变化取决于初始材料和干燥方式。一种聚氯乙烯配方等的可在剪切下温度约为210℃内进行。具有聚合物加工温度以上的转变温度的碱金属磷酸氢盐可作为非常有效的共稳定剂。

在许多应用中，轻微程度的褪色仍可能存在，可通过加入少量颜色添加剂来处理，该色料添加剂用来帮助和保持体系颜色的控制。

各种调色添加剂，比如 α - 苯基吡啶，二氢吡啶，苯甲酰基硬脂酸酐甲烷，二代二乙二醇- 双- β - 氨基巴豆酸酯，hydrotalcite (羟基碳酸镁铝)，硫醇，硫酯或硫代硼酸盐，是合适于与协同共稳定剂一起可促进好的颜色。

调色添加剂，一般地，是众所周知的并在许多美国专利中作为含硫或硫醇稳定剂的助剂有叙述。

此外，有机硫代酸酐已成功地用作调色添加剂，萘类也可用作调色添加剂。

实施例

下述实施例说明本发明的较好的实际例子，不应被认为是对本发明范围的限制。所有份额和百分数均为重量单位，除了特别指出的。

加工方法：

下述实例是通过利用强力混料机，特定地是采用Henschell，以加工稳定化的卤代乙烯聚合物，如下所述：

- 1)将卤化乙烯聚合物树脂加入混料机中；
- 2)在开始混合之后尽可能快地，将稳定剂加到混料机中；
- 3)命名温度升到65℃；
- 4)加入润滑剂，蜡，填料，使温度升至100℃；
- 5)在100℃，加入TiO₂ (如果配方中要求的) 并混合30分钟。
- 6)将该批料倒至搅拌冷却器使冷至室温。

在下述实施例中，为了测量稳定时间利用熔融流变仪设备，比如

Brabender, 的基本方法如下:

1)将熔融流变仪清洁并预热至预定的试验温度 (典型的是190 — 210 ℃) 并调节好转子速度 (典型的是60 R P M);

2)通过粉料充填槽加入62.0克试验 P V C 粉状混合物, 安装好充料活塞和负载砝码让粉料进入转子并促使流动 (熔融);

3)当显示流动性的扭矩曲线完成时, 除去充料槽活塞和负载砝码, 并用“浮动(floating)”砝码代替。

4)如果需要, 在1 分钟内增加转速 (典型的是加至120 R P M);

5)使物料混合直至在扭矩曲线的方向上出现的是清楚明确的向上变化趋向 (至少250 米·克)

6)停下转子, 卸掉混合头(mixing head) 从室内去除热物料, 进行通常的清洁以备下次再用;

实验例1

制备包括下列成分的热塑性树脂组合物:

成分	份额
聚氯乙烯聚合物	100.0
脂肪酸混合酯 (润滑剂)	1.2
硬脂酸钙 (润滑剂)	0.5
二氧化钛 (颜料)	1.0
碳酸钙 (填料)	4.0

往其中加入下列稳定剂和/ 或共稳定剂:

试验轮次	稳定剂
A	1.05份 B T1
B	1.2 份 T2
C	0.83份 D S P +1.2份 T2
D	1.3 份 T3

- E 0.83份 D S P +1.3份 T3
 F 0.6 份 T4
 G 0.83份 D S P +0.6份 T4
 H 0.81份锡酯
 I 0.83份 D S P +0.81 份锡酯

其中 D S P - Na_2HPO_4 (无水)

B T1 - 25% 甲基锡 (I O M A)₃ + 75% 甲基锡 (I O M A)₂

T2 - $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$

T3 - 73% $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2 +$
 27% $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_3$

T4 - $(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{Sn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_2$

锡酯 - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OOCCH}_2\text{CH}_2)_2 \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$

I O M A - 巯基乙酸异辛酯

结果

巴拉本德 (Brabender) 稳定性, $T=205^\circ\text{C}$ 60 R P M (第1 分钟) 增加至120 R P M (至结束)

试验轮次	时间 (分钟)	改善 (%)
A	7.2	———
B	7.2	———
C	10.3	43.1
D	7.7	———
E	10.9	39.0
F	3.5	———
G	4.0	14.3
H	6.3	———
I	9.5	49.2

可从实验的结果中看出的，在所有情况中无机磷酸盐的加入使聚合物稳定期延长到了显著程度。

在上述实验中看到试验 A 表示了通过甲基锡稳定剂得到的稳定性；试验 B 和 D 显示了可通过 20% 以上的二辛基锡稳定剂和 30% 以上的混合的单和二辛基锡稳定剂得到相同的稳定效果，从试验 C 和 E 显示的特性的改进，清楚地表明，与 D S P 同用，可以减少所需的辛基锡稳定剂的量而能达到等同于甲基锡稳定剂的使用性能。

实施例 2

制备包括下述成分的热塑性树脂组合物

成分	份额
聚氯乙烯	100.0
冲击性能改进剂	5.0
加工助剂	1.0
润滑剂（二类）	1.63
硬脂酸酰胺蜡	0.75

往其中加入下列稳定剂和 / 成共稳定剂：

试验轮次	稳定剂
A	2.5 份 T5
B	2.5 份 T5 + 1.0 份 Na_2HPO_4
C	2.5 份 T6
D	2.5 份 T6 + 1.0 份 Na_2HPO_4
E	2.5 份 T4
F	2.5 份 T4 + 1.0 份 Na_2HPO_4

T5=二丁基锡 (IOMA)₂

T6=60.8% 二丁基锡双 (硬脂酰基马来酸酯)+

36.3% 二丁基锡马来酸酯+

29% 抗氧化剂

T4-二丁基锡二月桂酚酯

结果

巴拉本德稳定性

T-190°C, 75 R P M

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	13.2	———
B	17.8	34.8
C	11.6	———
D	17.4	50.0
E	5.9	———
F	10.8	83.1

实施例结果中可以看到, 在所有情况中, 无机磷酸酯盐的加入能显著地延长了聚合物组合物的稳定期。实施例2 中用的D S P 的表面积为1.29平方米/克。本实施例的试验A和B描述了与D S P 合用可得到的二丁基锡双- I O M A 的性能改进; 试验C和D, 以及E和F描述了D S P 给不包含硫原子的有机锡稳定剂提供了改善。

实施例3

制备包含下述成份的热塑性树脂组合物:

成分	份额
聚氯乙烯	100.0
冲击性能改善剂	5.0
石蜡	0.8
加工助剂	1.0
润滑剂	2.0
二氧化钛 (颜料)	12.0

往其中加入下述稳定剂和/或共稳定剂:

试验轮次 稳定剂

A 2.5 份 T6

B 2.5 份 T6 +1.0份 Na_2HPO_4 (S. A.-1.74平方米/克)

C 2.5 份 T4

D 2.5 份 T4 +1.0份 Na_2HPO_4 (S. A.-1.29平方米/克)

T6-60.8% 二丁基锡双(硬脂酰基马来酸酯)+

36.3% 二丁基锡马来酸盐+2.9% 抗氧化剂

结果

巴拉本德稳定性

T=190℃ 75 RPM

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	12.9	———
B	16.0	24.0
C	14.6	———
D	20.6	47.6

可从实施例结果看出的,在所有情况下加入了无机磷酸盐能显著地延长了聚合物组合物的热稳定期。

实施例4

制备包括下述成分的热塑性树脂组合物:

成份	份数
聚氯乙烯	100.0
二氧化钛	12.0
冲击性能改善剂	5.0
石蜡	0.8
加工助剂	1.0

硬脂酸钙 2.0

含硫的补充剂 (硫代磷酸盐) 0.1

往其中加入下列稳定剂和/或共稳定剂:

试验轮次 稳定剂

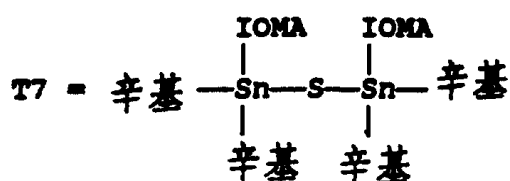
A 0.8 份 T2

B 0.8 份 T2 + 0.8 份 Na_2HPO_4

C 1.0 份 T7

D 1.0 份 T7 + 0.8 份 Na_2HPO_4

T2-辛基锡双 (IOMA)



结果

巴拉本德稳定性 (T=190℃ 75 RPM)

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	11.3	———
B	13.7	21.1
C	14.1	———
D	18.4	30.5

从实施例的结果可以看出的, 在所有情况中无机磷酸盐的加入延长了聚合物组合物的稳定期至显著有效的程度。用在实施例4中的 Na_2HPO_4 的 B. E. T 测定的比表面积为 1.76 平方米/克。

实施例5

还发现另外一个新的现象, 即, 共稳定剂的比表面积与稳定聚合物的熔融稳定时间的增加量之间有直接关系。

低表面积 (低于 0.5 平方米/克) 的磷酸氢二钠 (无水) 与巯基

锡一起不显示协同作用。然而，已经发现，磷酸盐的表面积可以通过水合再接着脱水而增加到可观的程度。

将40克磷酸氢二钠（B. E. T法的表面积为0.47平方米/克）与66.6毫升水混合成浆以形成磷酸氢二钠在水中的60% 溶液。迅速搅抖该浆20分钟，然后通过旋转蒸发蒸出水份，除水的条件是：

（I）在25℃、25毛下进行40分钟。

（II）温度升至71℃，25毛进行240 分钟。

在干燥过程中慢慢滚动烧瓶中的东西，所得 Na_2HPO_4 具有表面积2.2 平方米/ 克。

该磷酸盐的使用性能的评估是以下列配方来进行：

成分	份额
聚氯乙烯	100.0
脂肪酸酯	1.5
硬脂酸钙	0.3
二氧化钛	1.0
碳酸钙	3.0

实验在下述巴拉本德流变仪条件下进行：

T=205℃，RPM（第1 分钟），增加至120 RPM（至结束）

试验轮次	稳定剂
A	0.7 份有机锡（单独）
B	0.7 份有机锡+0.8份 Na_2HPO_4 （水合/ 脱水处理前的） S. A=0.47 平方米/ 克
C	0.7 份有机锡+0.8份 Na_2HPO_4 （水合/ 脱水处理后的） S. A=2.2平方米/ 克

试验轮次	时间（分钟）	改进（%）
A	8.8	———

B	9.3	5.7
C	14.3	62.5

从结果可以看出本发明的协同稳定剂，具有高表面积，无论是原先就有的还是通过水合/脱水处理得到的，显示出色的结果。

实施例6

制备包括下列成份的热塑性树脂组合物：

成分	份额
聚氯乙烯	100.0
脂肪酸的混合酯（润滑剂）	1.2
硬脂酸钙（润滑剂）	0.5
二氧化钛（颜料）	1.0
碳酸钙（填充料）	4.0

在本实施例中，所选用的刚性氯乙烯聚合物是以“GEON 86”的商标出售的。往该热塑性树脂组合物中加入包含下列成份有协同作用的共稳定剂组合物。

试验轮次	稳定剂
A	1.0 份稳定剂 A
B	1.0 份稳定剂 A + 2.0 份 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
C	1.0 份稳定剂 A + 1.3 份 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
稳定剂 A - [80% B T2 + 20% 溶剂]	
B T2 - [67% $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IOMA})_2$ + 27% $(\text{Bu-Sn-S})_2\text{S}$ + 6% 石油]	
IOMA - 巯基乙酸异辛基酯	

结果

巴拉本德稳定性

T = 205°C, 60 RPM (第1 分钟), 增加至 120 RPM (至结束)

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	11.0	———
B	17.0	54.5
C	12.1	10.0

无机磷酸盐可以以很细地分散研磨的粉料，或与其他固体或液体添加剂混合加入。含有锡和无机磷酸盐组合物是自由流动粉料。液体锡组合物可以通过无机磷酸粉料来吸收，这样就可使用，或者可将无机磷酸盐加填料调成淤浆，然后干燥并用作添加剂。

如同可从实施例的结果看出的，在所有情况中，无机磷酸盐的加入显著延长了聚合物组合物的稳定期。

实施例7

制备包含下述成分的热塑性树脂组合物：

成分	份额
聚氯乙烯	100.0
脂肪酸复合酯 (润滑剂)	1.2
硬脂酸钙 (润滑剂)	0.5
二氧化钛 (颜料)	1.0
碳酸钙 (填充料)	4.0

在本实施例中，所用的刚性氯乙烯聚合物是以“GEON 86”的商标出售的，经该热塑性树脂组合物中加入有协同作用的共稳定剂组合物，包括以下成分：

试验轮次	稳定剂
A	1.0 份稳定剂 A
B	1.3份 K_2HPO_4 + 1.0 份稳定剂 A
C	1.3份 $Mg_3(P O_4) \cdot 8 H_2O$ + 1.0 份稳定剂 A
稳定剂 A = [80% B T 2 + 20% 溶剂]	

B T2-[67%Bu₂ Sn(I OMA)₂+27%(Bu Sn S)₂ S+6% 矿物油]

结果

巴拉本德稳定性

T-205℃, 60 R P M (第1 分钟),增加至120 R P M (至最后)

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	8.9	———
B	14.3	60.7
C	10.0	12.4

可以实施例的结果看到的, 在所有情况中, 无机磷酸盐的加入可显著的延长聚合物组合物的稳定期。还观察到磷酸氯二钾在这方面特别有效。

实施例8

制备包含下述成分的热塑性树脂组合物:

成分	份额
聚氯乙烯	100.0
脂肪酸复合酯 (润滑剂)	1.2
硬脂酸钙 (润滑剂)	0.5
二氧化钛 (颜料)	1.0
碳酸钙 (填充料)	4.0

在本实施例中, 所用的刚性氯乙烯聚合物是以“GEON86”的商标出售的, 往该热塑性树脂组合物中加进包括下述成分的有协同性能的共稳定剂组合物。

试验轮次	稳定剂
A	1.0 份稳定剂 A
B	0.38 份 Li H ₂ P O ₄ + 1.0 份稳定剂 A

C 0.69 份 $Mg(H_2PO_4)$ + 1.0 份稳定剂 A

稳定剂 A - [80% B T2 + 20% 溶剂]

B T2 - [67% Bu Sn (I OMA)₂ + 27% (Bu Sn S)₂ S + 6% 矿物油]

结果

巴拉本德稳定性

T - 205°C, 60 RPM (第1 分钟), 增加至 120 RPM (至结束)

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	10.2	———
B	14.2	39.2
C	11.3	8.8

可以从实施例的结果看出, 在所有情况中, 无机磷酸盐的加入显著地延长了聚合物组合物的稳定期。锂盐的效果是特别显著的。

实施例9

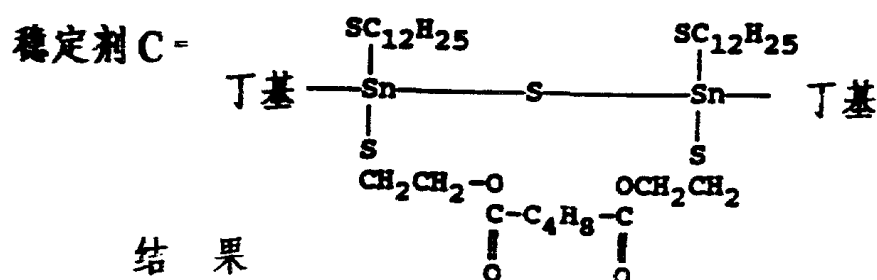
制备包括下列成分的热塑性树脂组合物:

成 分	份 额
聚氯乙烯	100.0
脂肪酸复合物 (润滑剂)	1.2
硬脂酸钙 (润滑剂)	0.5
二氧化钛 (颜料)	1.0
碳酸钙 (填充料)	4.0

在本实施例中, 所用的刚性氯乙烯聚合物是以“GEON 86”商标出售的, 往该热塑性树脂混合物中加入协同性能的共稳定剂组合物, 包括下列组分:

试验轮次	稳定剂
------	-----

A 0.63份 稳定剂 **B**
B 0.63份 稳定剂 **B**+2.0份 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
C 0.87份 稳定剂 **C**
D 0.87份 稳定剂 **C**+2.0份 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 稳定剂 **B** = 76% $\text{Ba Sn(S)(SCH}_2\text{CH}_2\text{OH)}$ + 19% 溶剂
 (二元酯) + 5% 妥尔油脂肪酸的巯基乙酯



结 果

巴拉本德稳定性

T = 205 °C, 60 RPM (第1 分钟) 增至 120 RPM (至最后)

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	4.6	---
B	9.9	115.2
C	7.1	---
D	14.1	98.6

可从实施例结果中看出的，在所有情况中：无机磷酸盐的加入显著地延长了聚合物组合物的稳定期，在本实施例中利用含有

$\begin{array}{c} | \\ \text{Sn} = \text{S} \\ | \end{array}$
 和 $\begin{array}{c} | \\ - \text{Sn} - \text{S} - \\ | \end{array}$
 基团的稳定剂得到加倍的稳定度。

实施例10

制备包括下列成分的热塑性组合物，

成 分	份 额
聚氯乙烯	100.0
冲击性能改善剂	10.0

加工助剂	1.0	
润滑剂(二种类型)	1.5	
调色料(颜料)	0.05	
硬脂酸钙	0.3	} 稳定剂
硬脂酸锌	0.2	
过氧化大豆油	3.0	

下述各轮试验均使用上述配方,同时变化具体调色添加剂,加或不加0.83份 Na_2HPO_4 (无水D SP)

试验轮次	着色添加剂	分钟		改进(%)
		无D SP	有D SP	
1	DLAD	3.8	6.5	71.1
2	苯甲酰硬脂酰甲烷	6.5	15.6	140.0
3	α -苯基吡啶	6.6	12.0	81.8
4	硫代二甘醇-双- β 氨基巴豆酸酯	5.0	9.5	90.0
5	Alcamizer	8.8	12.0	36.4
6	无	3.5	5.7	62.8

DLAD= 2,6-二甲基-3,5- 酞酸十二烷酯- 二氢吡啶

Alcamizer= 羟基碳酸镁铝(hydro talcite)

第1—4轮包括0.15 P H R调色添加剂,第5轮包括0.3 P H R添加剂。

可以从实施例的结果看出的,在所有情况中,无机磷酸盐的加入显著地延长了聚合物组合物的稳定期,该组合物含有金属皂作为基础稳定剂。还可看到的是以带D SP的金属皂为基础的稳定剂体系所表

现出来的稳定时间可与由含锡稳定剂的相比较。

实施例11

带无机磷酸盐的四硫醇锡盐可用于氯乙烯聚合物组合物作为热稳定剂。

四硫醇锡盐在PVC中作为热稳定剂的使用，已经得出由于快速形成氯化锡降解助剂而造成聚合物的毁坏性降解。已经发现某种碱金属磷酸盐可以很好地改善用四硫醇锡稳定聚氯乙烯的稳定性。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 PHR) 的加入提高 $\text{Sn}(\text{IOMA})_4$ (1.9 PHR) 的加工稳定时间从5分钟至20.2分钟。通过使用色泽控制添加剂还可增强颜色和稳定期。某种二元磷酸盐，当加到含有四硫醇锡盐作为基础稳定剂的氯乙烯聚合物配方中去时，显示出颜色和加工稳定性的出人意料的改进。这种磷酸盐包括无水 Na_2HPO_4 ， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 及 K_2HPO_4 。结果是意想不到的，无论是四硫酸锡还是碱金属磷酸盐的本身并不显示出来的稳定特性。表示这些突出改进的结果汇总于下面的表I和表II。在本实施例的各轮试验中都用了下列配方。

成 分	份 额
PVC (GEON 103 EP)	100.0
TiO ₂	12
D-200*	5
加工助剂**	0.3
硬脂酸钙	2
石蜡	1.0

* 由M & T化学公司出售的商标为Durastrength D-20 的冲击性能改善剂

**由Metco美国公司出售的商标为Metablen P-551的加工助剂。

往各轮试验配方中加入下述组合物的稳定剂或共稳定剂：

表 I			
试验轮次	份额	稳定剂	稳定时间(分钟)
1	--	无	9.6
2	1.3	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IOMA})_2$	19.1
3	1.6	$\text{BuSn}(\text{IOMA})_3$	21.4
4	1.5	$\text{BuSn}(\text{IOMA})_3$	22.6
5	1.9	$\text{Sn}(\text{IOMA})_4$	5.0
6	1.9	$\text{Sn}(\text{IOMA})_4 +$	20.2
	2.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
7	1.9	$\text{Sn}(\text{IOMA})_4 +$	19.9
	2.5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
8	1.5	$\text{Sn}(\text{IOMA})_4 +$	21.0
	2.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
9	1.9	$\text{Sn}(\text{DDM})_4$	7.2
10	1.9	$\text{Sn}(\text{DDM})_4 +$	18.5
	2.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
11	2.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8.9
12	1.9	$\text{Sn}(\text{IOMA})_4 +$	23.1
	2.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	1.0	2-MES	
13	1.9	$\text{Sn}(\text{IOMA})_4 +$	27.7
	2.0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} +$	
	1.0	IOMA	

2-ME S= 巯基硬脂酸乙酯

DDM= 十二烷基硫基

表二描述了借助二元金属磷酸盐的颜色改进。除了样品是每隔2分钟从巴拉本德流变仪中取出之外，试验被描述在表Ⅱ中，用目测来比较颜色。并根据下列缩写来决定

颜色 程度

W—白色 L—明亮
Y—黄色 P—暗淡
G—灰色 D—黑

表 I

试验轮次	份 额	稳 定 剂	时 间 (分 钟)					
14	---	~~None~~ 无	DY	G				
15	1.9	Sn(IOMA) ₄	G					
16	1.9	Sn(IOMA) ₄	W	W	LY	PY	G	
	2.0	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O						
17	1.9	Sn(IOMA) ₄	W	W	W	PW	LY	DY
	2.0	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O						
	1.0	2-MET						
18	1.9	Sn(IOMA) ₄	W	W	DY	G		
	2.0	K ₂ HPO ₄						
19	2.0	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	Y	G				

2-MET= 巯基树脂酸乙酯

结果证实了由四硫醇锡盐和碱金属磷酸盐合用的而得到的出乎意料的协同效果。通过加入色泽控制添加剂(比如2-MET或IOMA) 还可得到进一步的改进。已有技术没有任何四硫醇锡和碱金属磷酸盐的合用。再有, 还显示出所有稳定期都有显著改进。

实施例12

制备包括下述成分的热塑性树脂组合物

成 分	份 额
聚氯乙烯聚合物	100.0
二氧化钛(颜料)	12.0
冲击性能改善剂	5.0

石蜡	0.8
加工助剂	1.0
硬脂酸钙	2.0
含硫补充剂(硫代磷酸盐)	0.1

(色泽控制添加剂)

往其中加入下述稳定剂和/或共稳定剂

试验轮次	稳定剂
A	1.2 份 $\text{Sn}(\text{IOMA})_4$
B	1.2 份 $\text{Sn}(\text{IOMA})_4 + 0.8$ 份 Na_2HPO_4
C	0.9 份 $\text{Sn}(\text{IOMA})_4$
D	0.9 份 $\text{Sn}(\text{IOMA})_4 + 0.8$ 份 Na_2HPO_4

结 果

巴拉本德稳定性 ($T = 190^\circ\text{C}$ 75 RPM)

试验轮次	时间(分钟)	改进 (%)
A	5.3	---
B	9.4	77.4
C	4.2	---
D	7.8	85.7

可从实验结果看到的,在所有情况中,无机磷酸盐的加入将聚合物组合物的稳定期延长到了显著的程度。实施例12中所用的 Na_2HPO_4 表面积为1.76平方米/克。

实施例13

如下面的实施例所示,当稳定剂混合物中包括了氯化锡时,可以看到磷酸氢二钠的协同效果。

所有的配方是:

成 分	份 额
-----	-----

聚氯乙烯	100.0
二氧化钛(颜料)	12.0
冲击性能改善剂	5.0
加工助剂	1.0
硬脂酸钙	2.0
石蜡	0.2
稳定剂	X

稳定剂	份 额	稳定剂中 Sn 含量 (%)		熔融稳定时间 (分 种)
a. BuSn (S) IOMA	0.46	13		14.8
b. BuSn (S) IOMA	0.46	13		20.8
+ Na ₂ HPO ₄	0.8			
c. BuSn (S) IOMA	0.41	12		14.6
BuSnCl ₃	0.03	1		
d. BuSn (S) IOMA	0.41	12		20.8
+ BuSnCl ₃	0.03	1		
+ Na ₂ HPO ₄	0.8			
2.				
a. SnCl(IOMA) ₃	1.6	24		2.9
b. SnCl(IOMA) ₃	1.6	24		14.2
+ Na ₂ HPO ₄	2.0			
c. SnCl(IOMA) ₃	1.6	24		16.4
+ 巯基乙酸	0.4			
异辛基酯				
+ Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	2.0			

实施例14

如果稳定剂是氯化锡和游离硫醇的混合物，同样也可看到用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的改进特性。

所用的配方是：

成 分	份 额
聚氯乙烯	700
润滑剂	1.5
硬脂酸钙	0.3
稳定剂	X

稳定剂	份 额	稳定剂中的 Sn (%)	至降解的时间 (分种)
a. BuSnCl_3	0.18	7.4	4
+ IOMA	0.38		
b. BuSnCl_3	0.18	7.4	14
+ IOMA	0.38		
+ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4		

三氯-丁基锡和 IOMA 的组合物，一般不视为有效的稳定化组合物，通过按本发明加入磷酸盐，而变得出乎意外地有效。

实施例15

制备包括下列成分的热塑性树脂组合物：

成 分	份 额
聚氯乙烯	100.0
二氧化钛(颜料)	12.0
碳酸钙	4.0
硬脂酸钙	0.4
润滑剂	0.8

往其中加入下列稳定剂和/或共稳定剂:

试验轮次	稳定剂
A	0.26份 $\text{Sb}(\text{IOMA})_3$
B	0.26份 $\text{Sb}(\text{IOMA})_3$ + 1.0份 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (干的)

结 果

巴拉本德稳定性 (T- 190 °C 75 RPM)

试验轮次	时间 (分钟)	改进 (%)
A	7.8	---
B	11.0	41.0

可以从实验结果看到的, 脱水的磷酸一氢二钠七分子水的水合物提供了改进41% 的熔融稳定性。

从上面的实例中看到的结果所示, 乙烯树脂化合物的稳定性能的改进碱金属磷酸盐的利用, 比如磷酸氢二钠, 可给稳定剂组合物的整个稳定性提供协同效果。此外, 由无机磷酸盐替代金属给用户带来了经济上的节省。可以期望这种无机物添加可利用在所有可能的金属稳定组合物。

可以利用联合含金属化合物和碱金属或碱土金属磷酸盐的一切稳定剂组合物以稳定的众多树脂成分。