[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 13/02 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805557.8

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249143C

[22] 申请日 2002.2.27 [21] 申请号 02805557.8
[30] 优先权
[32] 2001.2.27 [33] DE [31] 10109366.7
[86] 国际申请 PCT/EP2002/002115 2002.2.27
[87] 国际公布 WO2002/068526 德 2002.9.6
[85] 进入国家阶段日期 2003.8.26
[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 J·霍克 S·福根
审查员 艾变开

[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 吴亦华

权利要求书 4 页 说明书 39 页

[54] 发明名称

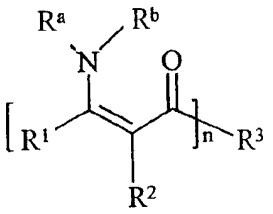
用于卤化聚合物的稳定剂组合、其应用和含有这种组分的聚合物

[57] 摘要

本发明涉及用于含卤素的聚合物的稳定剂组合、含有这种稳定剂组合的聚合物组合以及应用所述的稳定剂组合或聚合物组合而可以制备的型材。

1. 稳定剂组合，其至少含有一种具有一个巯基官能团的 sp^2 杂化 C-原子的化合物和一种羟基酸的含卤素的盐，其中对于具有巯基官能团的 sp^2 杂化 C-原子的化合物不涉及到氰基乙酰脲。

2. 根据权利要求 1 的稳定剂组合，其还含有咔唑或至少一种咔唑衍生物或 2,4-琥珀酰亚胺或至少一种 2,4-琥珀酰亚胺-衍生物或至少一种具有通式 I 的结构单元的化合物



(I),

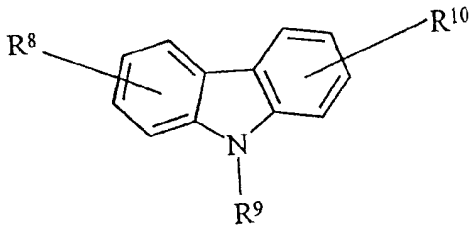
式中，n 表示 1-100000 的数字，基团 R^a、R^b、R^1 和 R^2 各互不相关地表示氢、经取代或未经取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基、经取代或未经取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基、或经取代或未经取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基、或经取代或未经取代的具有 7-44 个 C-原子的芳烷基，或基团 R^1 表示经取代或未经取代的具有 2-44 个 C-原子的酰基，或基团 R^1 和 R^2 连接形成芳族或杂环体系，并且式中基团 R^3 表示氢、经取代或未经取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基或亚烷基或烷氧基或氧化烯基或巯基烷基或巯基亚烷基或氨烷基或氨亚烷基、经取代或未经取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基或环亚烷基或环烷氧基或氧基环烯基或巯基环烷基或巯基环亚烷基或氨环烷基或氨环亚烷基、或经取代或未经取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基或亚芳基、或一种具有 1-20 个 O 或 S-原子或 O-和 S-原子的醚基或硫醚基、或表示一种聚合物，其是通过 O、S、NH、NR^a 或 $CH_2C(O)$ 与括号中的结构单元相连接的，或基团 R^3 与基团 R^1 这样相连接，以致总体形成经取代或未经取代的、饱和或不饱和的

具有 4-24 个 C-原子的杂环系统，在此，基团 R^1 在一个具有 R^3 的环状系统中不表示 NH 或 NR^a，或由二种或多种上述的化合物构成的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的稳定剂组合，其特征在于，具有至少一种具有一个巯基官能团的 sp^2 杂化 C-原子的化合物和羟基酸的含卤素的盐和至少一种具有通式 I 的结构单元的化合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的稳定剂组合，其特征在于，作为羟基酸的含卤素的盐含有一种高氯酸盐或由二种或多种高氯酸盐构成的混合物。

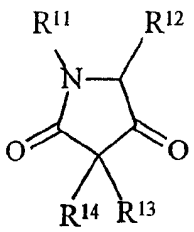
5. 根据权利要求 1 或 2 的稳定剂组合，其特征在于，含有一种通式 III 的咔唑或咔唑衍生物，



(III),

式中，基团 R^8、R^9 和 R^{10} 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的经取代或未经取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、一种饱和或不饱和的经取代或未经取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基或经取代或未经取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的稳定剂组合，其特征在于，含有通式 IV 的 2,4-琥珀酰亚胺或 2,4-琥珀酰亚胺衍生物

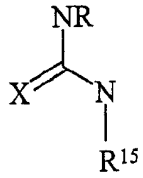


(IV),

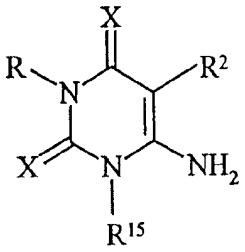
式中，基团 R^{11}、R^{12}、R^{13} 和 R^{14} 各互不相关地表示氢或一种线性或分枝的、饱和或不饱和的、经取代或未经取代的具有 1-24 个 C-原

子的烷基或经取代或未经取代的饱和或不饱和的具有 6-24 个 C-原子的环烷基或经取代或未经取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基，或其中二种或多种构成的混合物。

7. 根据权利要求 2 的稳定剂组合，其特征在于，所述通式 I 的化合物中 n 为 1，R^1 和 R^3 与通式 VI 的结构单元相连接


(VI)

式中 X 表示 S 或 O，并还含有一种β-氨基巴豆酸的衍生物或一种通式 V 的化合物


(V),

式中基团 R 为具有 1 至 6 个 C-原子的线性或分枝的烷基，具有 1 至 6 个 C-原子的线性或分枝的经 OH 基取代的烷基，具有 7 至 9 个 C-原子的芳烷基，或具有 3 至 6 个 C-原子的链烯基，且 R^2 具有在权利要求 2 中所述的意义且基团 R^{15} 表示氢、经取代或未经取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烃基、经取代或未经取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的脂环烃基或经取代或未经取代的具有 6-44 个 C-原子的芳族烃基、或由其中的二种或多种构成的混合物。

8. 根据权利要求 3 的稳定剂组合，其特征在于，还含有至少一种另外的添加剂。

9. 聚合物组合，其至少含有一种卤化聚合物和一种根据权利要求 1-8 之一的稳定剂组合。

10. 根据权利要求 8 的聚合物组合，其特征在于，含有 0.1-10 重量%的量的稳定剂组合。

11. 根据权利要求 1-8 之一的稳定剂组合在制备聚合物型材或表面涂层剂中的应用。

12. 根据权利要求 9 或 10 的聚合物组合在制备聚合物型材或表面涂层剂中的应用。

13. 用于稳定含卤素的聚合物的方法，在该方法中，一种含卤素的聚合物或由二种或多种含卤素的聚合物构成的混合物或由一种或多种含卤素的聚合物和一种或多种不含卤素的聚合物构成的混合物与根据权利要求 1-8 之一的稳定剂组合混合。

14. 至少含有一种根据权利要求 1-8 之一的稳定剂组合的型材。

15. 至少含有一种根据权利要求 9 或 10 的聚合物组合的型材。

用于卤化聚合物的稳定剂组合、其应用和含有这种组分的聚合物

本发明涉及用于卤化聚合物的稳定剂组合，含有这种稳定剂组合的聚合物组合以及应用所描述的稳定剂组合或聚合物组合制备的型材。

众所周知，含卤素的塑料在加工过程中的热负荷下或在长时间的使用中易于发生不期望的分解和降解反应。在卤化聚合物，特别是PVC的分解时生成盐酸，其由聚合物线材消除产生，从而导致生成具有显色的多烯链的变色的、不饱和的塑料。

在此特别产生问题的是，含卤素的聚合物只有在较高的加工温度下才具有用于加工所必需的流变学框架条件。然而在这种温度下，对于未经稳定的聚合物已经发生了聚合物的明显的分解，这不仅导致了上述的不期望的颜色变化，而且还导致材料性能的改变。此外，在这种加工温度下由未经稳定的、含卤素的聚合物释放出的盐酸可导致对加工装置明显的腐蚀。这个过程特别起作用，即当在将这种卤化的聚合物加工成型材，例如通过挤压加工，造成生产中断，从而聚合物物料在挤压机中停留较长的时间。在这个停留时间内可发生上述的分解反应，这样在挤压机中的物料变成不能使用的，并且挤压机有可能被损坏。

另外，发生这种分解的聚合物易于在加工装置中形成粘附，其很难再去除掉。上述的问题通常通过使用稳定剂解决，其在加工前或在加工过程中加入到含卤素的聚合物中。这种已知的稳定剂例如为铅-稳定剂、钡-稳定剂、镉-稳定剂、有机锡-稳定剂以及钡-镉-、钡-锌或钙-锌-稳定剂。

除了此处已描述的在由含卤素的聚合物制备型材的早期阶段所出现的问题外，对于这种型材在较长时间内的使用性能，颜色稳定性和

尽可能的不改变的材料性能也是重要的。特别是对于型材，其经受光、变化的温度或其它的外界影响，随着使用时间的增长导致颜色和材料性的改变，视情况可能直至型材的不可使用。

然而由现有技术已知的、含重金属的稳定剂在加工工业中和被应用者以各种不同的理由拒绝使用。

为了克服起始颜色和颜色稳定的问题，在过去使用有机稳定剂组合物，其一方面在加工成型材阶段，另一方面在长时间的使用中克服了颜色和材料性能的改变。

就此例如 FR-A 2 491 480 描述了一种稳定剂组合，其含有二氢吡啶和氨基巴豆酸的衍生物。对于所描述的稳定剂组合所产生的问题是，它的在加工过程中对于起始颜色方面的作用没有象所期望的那样。

DE-A 1 569 056 涉及一种经稳定的成形物料。所描述的成形物料由氯乙烯的聚合产物或混合聚合产物和经单或二芳族取代的尿素或硫脲与有机亚磷酸酯的稳定剂组合构成。另外稳定剂组合还可含有氧化镁或硬脂酸镁。然而对于所描述的成形物料所产生的问题的是，其颜色稳定性没有象所期望的那样。

德国专利文献 746 081 涉及一种用来改善高聚合含卤素的材料耐热性的方法。其描述了用起碱性作用的物质与胺或脲一起来稳定含卤素的聚合物，所述胺或脲具有一个活动的、通过碱可取代的氢原子。然而对于所描述的方法所产生的问题是，所述高聚合含卤素的材料的起始颜色没有象所期望的那样。此外，所述稳定剂在温度高于 160℃时就失去了它的作用。

DE-C 36 36 146 涉及一种用来稳定含氯树脂的方法。在所描述的方法中氨基巴豆酸酯和无金属离子的环氧化合物添加到经聚合的树脂中。然而对于所描述的方法所产生的缺点是，树脂的起始颜色不能满足已提出的要求。

DE-C 26 49 924 涉及一种抗静电的鞋。其描述了用于鞋的外鞋底，其由氯乙烯衍生物构成，并且含有非离子的抗静电物质、离子的抗静电物质和非金属稳定剂。特别地将氨基巴豆酸的衍生物与四价氨络合

物、烷基苯磺酸酯或三乙醇胺烷基硫酸酯和辛酸酯一起用作为组合。然而对于所描述的化合物事实上所产生的缺点是，其显示用这种组合物稳定的含卤素的塑料鉴于其起始颜色就没有良好的作用。

JP63010648（Adeka Argus Chem. Co. Ltd.）涉及一种 PVC-树脂，其通过混合 PVC-树脂、丙烯酸缩水甘油酯树脂和含氮的化合物而得。作为合适的含氮化合物描述了例如氨基巴豆酸的羟基醚、二氢吡啶和尿素化合物。然而所描述的组合物显示了对于起始颜色缺少稳定性和不能满足对于颜色保持的高要求。

EP-A 1 046 668 涉及用于含氯聚合物的稳定剂组合。所描述的组合由 6-氨基尿嘧啶衍生物和至少一种选自由下列化合物组的其它化合物构成，所述化合物组为高氯酸盐-化合物、缩水甘油基化合物、β-二酮、β-酮酯、二氢吡啶、聚二氢吡啶、空间阻碍的胺、碱铝硅酸盐（Alkalialumosilikaten）、水滑石、碱金属-和碱土金属氢氧化物、碱金属-和碱土金属碳酸盐或-羧酸盐、抗氧化剂和润滑剂以及有机锡-稳定剂。然而对于所描述的组合所产生的缺点是，其稳定剂组合在所使用的范围内缺少 UV-稳定性。

US-A 5,464,892 涉及一种 PVC-树脂组合物，其作为稳定剂含有高氯酸盐和金属羧酸盐。对于所描述的组合物所产生的缺点是，其对于起始颜色缺少稳定性。

US-A 5,872,166 涉及 PVC-稳定剂，其含有未经取代或经烷基取代的苯甲酸的盐，视需要与一种或多种脂族的脂肪酸、碳酸盐或硅酸盐稳定剂和视需要的一种或多种具有 2-10 个 OH-基的多元醇的高碱性混合物。然而对于所描述的稳定剂所产生的缺点是，其对于起始颜色缺少稳定性。

EP 0 962 491 A1 涉及使用氰基乙酰脲来稳定含卤素的聚合物。对于所描述的氰基乙酰脲所产生的问题是，其由于在其制备时的合成步骤的步骤数而具有经济的和生态的缺点。

所以有对用于卤化聚合物的稳定剂组合的需求，其不含重金属且尽管如此仍形成非常好的起始颜色和颜色稳定性。对于稳定剂组合的

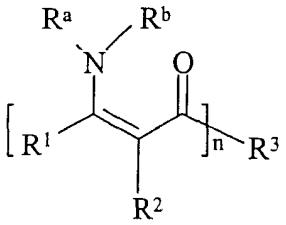
特别需求在于，稳定剂组合保证在由含卤素的聚合物制备型材时有良好的起始颜色，并且即使在短时间的生产停顿下，从而材料承受较高的热负荷时其还保持得到良好的起始颜色。对稳定剂的进一步需求在于，使得由含卤素的聚合物制备的型材在长时间的使用中有良好的颜色保持成为可能。

基于此本发明的任务是，提供用于含卤素的聚合物的稳定剂组合，其满足上述的需求。另外本发明的任务还有，提供一种用来稳定含卤素的聚合物的方法。此外本发明的任务还有，提供聚合物组合，其具有良好的起始颜色和良好的颜色稳定性。

本发明所提出的任务通过一种稳定剂组合、一种用来稳定含卤素聚合物的方法和一种聚合物组合而解决，如其在下文中所描述的那样。

本发明的对象是一种稳定剂组合，其至少含有一种具有巯基官能团的 sp^2-杂化 C-原子的化合物和一种羟基酸的含卤素的盐，在此，对于具有巯基官能团的 sp^2-杂化 C-原子的化合物不涉及到氰基乙酰脲。

本发明的另一个对象是一种稳定剂组合，其至少含有一种具有巯基官能团的 sp^2-杂化 C-原子的化合物和一种羟基酸的含卤素的盐或一种咔唑或至少一种咔唑衍生物或 2,4-琥珀酰亚胺或至少一种 2,4-琥珀酰亚胺-衍生物或至少一种具有通式 I 的结构单元的化合物



(I),

式中，n 表示 1-100000 的数字，基团 R^a、R^b、R^1 和 R^2 各互不相关地表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基、或一种视需要取代的具有 7-44 个 C-原子的芳烷基，或基团 R^1 表示一种视需要取代的具有 2-44 个 C-原子的酰基，或基团 R^1 和 R^2 连接形成

芳族或杂环体系，并且式中基团 R^3 表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基或亚烷基或烷氧基或氧化烯基或巯基烷基或巯基亚烷基或氨烷基或氨亚烷基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基或环亚烷基或环烷氧基或氧基环烯基或巯基环烷基或巯基环亚烷基或氨环烷基或氨环亚烷基、或一种视需要取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基或亚芳基、或一种具有 1-20 个 O 或 S-原子或 O-和 S-原子的醚或硫醚基、或表示通过 O、S、NH、NR^a 或 $CH_2C(O)$ 与括号中的结构单元相连接的一种聚合物，或基团 R^3 与基团 R^1 相连接以致总体形成一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 4-24 个 C-原子的杂环系统，其中基团 R^1 在具有 R^3 基团的环状系统中不表示 NH 或 NR^a，或由二种或多种上述的化合物构成的混合物。

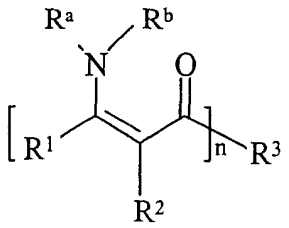
对于“稳定剂组合”在本发明中理解为一种组合，其可用来稳定含卤素的聚合物。为了达到这种稳定效果，根据本发明的稳定剂组合通常与要稳定的、含卤素的聚合物混合并随后加工。然而同样可能的是，即在加工过程中将根据本发明的稳定剂组合混合到要稳定的、含卤素的聚合物中。

根据本发明的稳定剂组合具有至少二种组分。根据本发明的稳定剂组合含有至少一种化合物作为第一种组分，其具有至少一个巯基官能团的、sp^2-杂化的 C-原子，例如硫脲或一种硫脲衍生物。

在本发明的范围内基本上所有具有结构单元 Z=CZ-SH 或结构单元 $Z_2C=S$ 的化合物适合作为具有至少一个巯基官能团的、sp^2-杂化 C-原子的化合物，在此，二种结构单元可以是单一化合物的互变异构形式。在此，sp^2-杂化 C-原子可以是视需要经取代的脂族化合物或芳族物系的组分。适合的化合物类型例如是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、丙硫酮衍生物或硫脲或硫脲衍生物。

当根据本发明的稳定剂组合，除了一种具有至少一个巯基官能团、sp^2-杂化 C-原子的化合物和一种含卤素的羟基酸的盐外，没有来自由

下列物质构成的物质组的化合物时，这些物质组里的物质为咔唑或咔唑衍生物或 2,4-琥珀酰亚胺或 2,4-琥珀酰亚胺-衍生物或具有通式 I 的结构单元的化合物



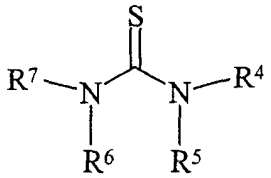
(I),

式中，n 表示 1-100000 的数字，基团 R^a、R^b、R^1 和 R^2 各互不相关地表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基、或一种视需要取代的具有 7-44 个 C-原子的芳烷基，或基团 R^1 表示一种视需要取代的具有 2-44 个 C-原子的酰基，或基团 R^1 和 R^2 连接形成芳族或杂环的体系，并且式中基团 R^3 表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基或亚烷基或烷氧基或氧化烯基或巯基烷基或巯基亚烷基或氨烷基或氨亚烷基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基或环亚烷基或环烷氧基或氧基环烯基或巯基环烷基或巯基环亚烷基或氨环烷基或氨环亚烷基、或一种视需要取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基或亚芳基、或一种具有 1-20 个 O 或 S-原子或 O-和 S-原子的醚或硫醚基、或表示通过 O、S、NH、NR^a 或 $CH_2C(O)$ 与括号中的结构单元相连接的一种聚合物，或基团 R^3 与基团 R^1 连接以致总体形成一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 4-24 个 C-原子的杂环体系，其中基团 R^1 在具有 R^3 基团的环状系统中不表示 NH 或 NR^a，或由二种或多种上述的化合物构成的混合物，那么稳定剂组合含有作为具有至少一个巯基官能团的、sp^2-杂化 C-原子的化合物，没有来自氰基乙酰脲类的化合物，特别是没有如在 EP 0 962 491 A1 中所描述的氰基乙酰脲。

在本发明的优选的实施方案的范围内，使用硫脲或一种硫脲衍生

物作为具有至少一个巯基官能团的、sp^2-杂化 C-原子的化合物。

对于硫脲衍生物，在本发明的范围内理解为通式 II 的化合物，



(II),

式中，基团 R^4-R^7 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的脂族烷基、一种饱和或不饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基、一种视需要取代的具有 7-44 个 C-原子的芳烷基、或一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的酰基，或分别两个基团 R^4 和 R^5 或 R^6 和 R^7 成对地形成一种饱和或不饱和的、视需要取代的具有 4 至约 10 个 C-原子的环状化合物，或基团 R^7 和 R^4 或 R^7 和 R^5 或 R^6 和 R^4 或 R^6 和 R^5 各二个地形成一种饱和或不饱和的视需要取代的具有 2 至约 10 个 C-原子的均质环（Homocyclus）或杂环化合物，其中在上述情况下，各个未参与成环的基团各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、一种饱和或不饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基，并且参与成环的基团不是通过-C(O)-基与氮原子连接的。

在优选的实施方案范围内，根据本发明的稳定剂组合含有硫脲或硫脲衍生物，特别是一种在一个或二个氮原子处有空间要求高的脂族、脂环族或芳族取代基的硫脲衍生物。

所以在本发明的范围内，这是优选的，即当根据本发明的稳定剂组合具有至少一种通式 II 的化合物时，在该化合物中至少 R^4-R^7 基团之一表示具有至少 6 个 C-原子的芳基，并且至少 R^4-R^7 基团之一表示

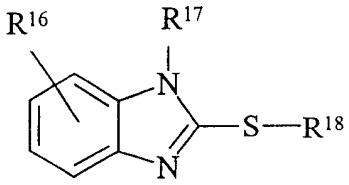
氢。在本发明的一个特别优选的实施方案范围内，根据本发明的稳定剂组合含有至少一种通式 II 的化合物，在该化合物中，基团 R^4 或 R^5 之一和基团 R^6 或 R^7 之一表示具有至少 6 个 C-原子的芳基。

在本发明的特别优选的实施方案范围内，根据本发明的稳定剂组合含有例如硫脲、苯硫脲或 N,N'-二苯基硫脲或其混合物。

在本发明的范围内，根据本发明的稳定剂组合也可只具有通式 II 的一种化合物。然而根据本发明也是可能的，即根据本发明的稳定剂组合具有由二种或多种上述的通式 II 的化合物构成的混合物。

根据本发明的稳定剂组合优选含有至少约 0.1 重量%硫脲或硫脲衍生物。对于上述化合物的含量的上限为约 80 重量%，然而优选最高为约 30 重量%。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含有约 1 至约 25，例如为约 3 至约 15 或约 5 至约 10 重量%硫脲或硫脲衍生物，特别是苯硫脲或 N,N'-二苯基硫脲或其混合物。

在本发明的另一个实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合作为具有至少一个巯基官能团的、sp^2-杂化 C-原子的化合物，含有一种巯基苯并咪唑或一种通式 VII 的巯基苯并咪唑衍生物



(VII),

式中，基团 R^{16} 和 R^{17} 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、或一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 2-24 个 C-原子的酰基、或一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基，且基团 R^{18} 表示氢。

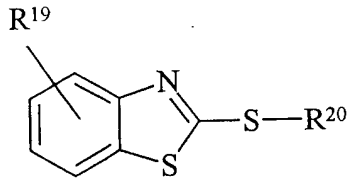
在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 VII 的化合物，式中 R^{16} 表示 H 或 F 且 R^{17} 表示 H

或 C_{16-18}-酰基。

当根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 VII 的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物时，那么这种化合物或这些化合物占总的稳定剂组合份额的约 0.1 至约 50 重量%，优选为约 1 至约 20 重量%。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 VII 的化合物而不含有其它的稳定剂锡或铅。

在本发明的另一个实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合作为具有至少一个 sp^2-杂化 C-原子的化合物含有一种通式 VIII 的巯基苯并噻唑或一种通式 VIII 的巯基苯并噻唑衍生物



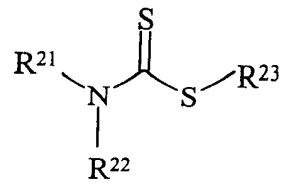
(VIII),

式中，基团 R^{19} 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、或一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 2-24 个 C-原子的酰基、一种饱和或不饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基，且基团 R^{20} 表示氢。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 VIII 的化合物，式中 R^{19} 表示 H 或 F。

当根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 VIII 的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物时，那么这种化合物或这些化合物占总的稳定剂组合份额的约 0.1 至约 50 重量%，优选为约 1 至约 20 重量%。

在本发明的另一个实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 IX 的硫代氨基甲酸



(IX),

式中，基团 R^{21}、R^{22} 和 R^{23} 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 2-24 个 C-原子的酰基、一种饱和或不饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 IX 的化合物，式中 R^{21} 或 R^{22} 或 R^{21} 和 R^{22} 表示氢且 R^{23} 表示线性的具有 1-12 个 C-原子的烷基。

当根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 IX 的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物时，那么这种化合物或这些化合物占总的稳定剂组合份额的约 0.1 至约 50 重量%，优选为约 1 至约 20 重量%。

除了具有至少一个巯基官能团的 sp^2-杂化 C-原子的化合物外，例如一种根据通式 II、VII、VIII 或 IX 之一的化合物或由二种或多种这些通式的化合物构成的混合物，根据本发明的稳定剂组合还含有至少另一种化合物，适合作为至少这另一种化合物的例如是羟基酸的含氯盐，特别是高氯酸盐。对于合适的高氯酸盐的实例是通式为 $M(ClO_4)_n$ 的那种盐类，在此，M 表示 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Zn、Al、La 或 Ce。下标 n 为相应于 M 的价态的数字 1、2 或 3。所述的高氯酸盐可以与醇（多元醇、环糊精）或醚醇或酯醇络合。多元醇偏酯也可算作酯醇。对于多元醇或多元醇，它们的二聚体、三聚体、寡聚物和聚合物也是合适的，如以不同的聚合度和皂化度的二-、三-、四-和聚乙二醇，以及二-、三-和四季戊四醇或聚乙烯醇。作为多元醇偏酯优选甘油一醚和甘油一硫醚。糖醇或硫糖也是合适的。

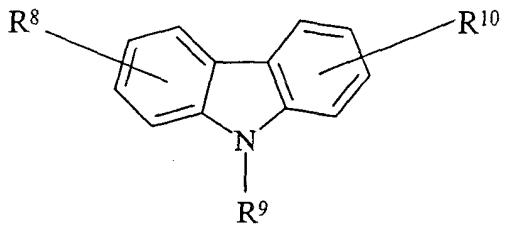
在此，高氯酸盐可以各种不同的通用的供给形式使用，例如作为盐类或水溶液而加入到合适的载体材料中，如 PVC、硅酸钙、沸石或水滑石或通过化学反应而结合到水滑石中。一种作为根据本发明的稳定剂组合的组分所合适的高氯酸钠和硅酸钙的组合例如可通过一种高氯酸钠的水性溶液（高氯酸钠的含量约 60%或更高）与硅酸钙（例如一种合成的、无定形的硅酸钙）的组合而进行。对于可使用的硅酸钙的合适的粒度例如为约 0.1 至约 50,例如为约 1 至约 20μm。合适的含高氯酸盐的供给形式例如在 US-A 5,034,443 有描述，明确地引用其含高氯酸盐的供给形式的相关公开，在此，该公开被视为本专利的公开的组成部分。

其它的合适的供给形式例如在 EP-A 394,547、EP-A 457,471 和 WO 94/24200 中有描述，明确地引用其合适的供给形式的相关公开，在此，该公开被视为本专利的公开的组成部分。

在本发明的范围内，根据本发明的稳定剂组合可含有约 0.1 至约 40 重量%，例如约 1 至约 35 重量%，特别地约 10 至约 20 重量%的量的含卤素的羟基酸的相应盐类，各含量与供给形式相关。以含卤素的羟基酸的阴离子的含量计，例如以高氯酸盐阴离子的含量计，该含量例如为约 0.01 至约 20 重量%，特别地为约 1 至约 10 重量%。

例如咔唑或咔唑衍生物或由二种或多种这些化合物构成的混合物适合作为根据本发明的稳定剂组合的其它的组分。

对于“咔唑或咔唑衍生物”在本发明的范围理解为通式 III 的化合物



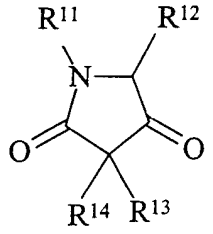
(III),

式中，基团 R^8、R^9 和 R^{10} 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、一种饱和或不

饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基。

当根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 III 的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物时，那么这种化合物或这些化合物占总的稳定剂组合份额的约 0.1 至约 40 重量%，优选为约 1 至约 20 重量%。

在本发明的另一个实施方案范围内，根据本发明的稳定剂组合含有 2,4-琥珀酰亚胺或一种 2,4-琥珀酰亚胺-衍生物。对于“2,4-琥珀酰亚胺或 2,4-琥珀酰亚胺”在本发明的范围内理解为通式 IV 的化合物



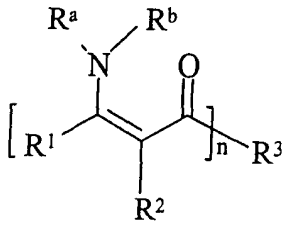
(IV),

式中，基团 R^{11}、R^{12}、R^{13} 和 R^{14} 各互不相关地表示氢、一种线性或分枝的饱和或不饱和的视需要取代的具有 1-24 个 C-原子的烷基、一种饱和或不饱和的视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-24 个 C-原子的芳基。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有通式 IV 的一种化合物，式中 R^{11} 表示苯基，R^{12} 表示乙酰基和 R^{13} 和 R^{14} 表示氢。

当根据本发明的稳定剂组合含有一种通式 IV 的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物时，那么这种化合物或这些化合物占总的稳定剂组合份额的约 0.1 至约 40 重量%，优选为约 1 至约 20 重量%。

具有通式 I 的结构单元的化合物也适合作为根据本发明的稳定剂组合的组分



(I),

式中，n 表示 1-100000 的数字，基团 R^a、R^b、R^1 和 R^2 各互不相关地表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基、或一种视需要取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基、或一种视需要取代的具有 7-44 个 C-原子的芳烷基，或基团 R^1 表示一种视需要取代的具有 2-44 个 C-原子的酰基，或基团 R^1 和 R^2 连接形成芳族或杂环体系，并且式中基团 R^3 表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烷基或亚烷基或烷氧基或氧化烯基或巯基烷基或巯基亚烷基或氨烷基或氨亚烷基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的环烷基或环亚烷基或环烷氧基或氧基环烯基或巯基环烷基或巯基环亚烷基或氨环烷基或氨环亚烷基、或一种视需要的取代的具有 6-44 个 C-原子的芳基或亚芳基、或一种具有 1-20 个 O 或 S-原子或 O-和 S-原子的醚或硫醚基、或表示通过 O、S、NH、NR^a 或 $CH_2C(O)$ 与括号中的结构单元相连接的一种聚合物，或基团 R^3 与基团 R^1 相连接以致总体形成一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 4-24 个 C-原子的杂环系统，其中基团 R^1 在具有 R^3 基团的环状系统中不表示 NH 或 NR^a，或由二种或多种上述的化合物构成的混合物。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，一种基于 α,β-不饱和的 β-氨基羧酸，特别是一种基于 β-氨基巴豆酸的化合物用作为通式 I 的化合物。此处特别合适的是具有一元或多元醇或硫醇的相应的氨基羧酸的酯或硫代酯。在此 X 在上述的情况下各表示 O 或 S。

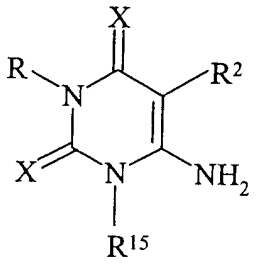
当基团 R^3 与 X 一起表示一种醇或硫醇时，那么这种基团可例如由

甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、2-乙基己醇、异辛醇、异壬醇、癸醇、月桂醇、肉豆蔻醇、棕榈醇、十八烷醇、亚乙基二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、二甘醇、硫代-二乙醇、三羟甲基丙烷、甘油、三（2-羟甲基）异氰脲酸酯、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、木糖醇、二-季戊四醇以及上述的醇的相应的巯基衍生物构成。

在本发明的一个特别优选的实施方案的范围内，作为通式 I 的化合物使用一种化合物，其 R^1 表示线性的具有 1-4 个 C-原子的烷基，R^2 表示氢，R^3 表示线性或分枝的、饱和的具有 2-12 个 C-原子的一至六价的烷基或亚烷基或线性的、分枝或环状的 2-6 价的醚醇基或硫醚醇基。

通式 I 的合适的化合物包括例如β-氨基巴豆酸硬脂酸酯、1,4-丁二醇-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的化合物。在根据本发明的稳定剂组合中可以各自单独地含有上述的化合物或含有作为由二种或多种这些化合物构成的混合物。

在本发明的范围内，通式 V 的氨基尿嘧啶化合物也是适合作为通式 I 的化合物

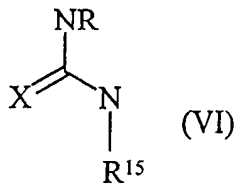


(V),

式中基团 R 和 R^2 已经具有上述的意义且基团 R^{15} 表示氢、一种视需要取代的线性或分枝的饱和或不饱和的具有 1-44 个 C-原子的脂族烃基、一种视需要取代的饱和或不饱和的具有 6-44 个 C-原子的脂环烃基或一种视需要取代的具有 6-44 个 C-原子的芳族烃基。

从而根据通式 V 的化合物属于根据通式 I 的化合物，在此，在通

式 I 中的 n 为 1 且根据通式 I 的基团 R^1 和 R^3 与通式 VI 的结构单元相连接



(VI)

式中，X 表示 S 或 O。在通式 V 的化合物的情况下，R^1 表示 N-R^{15}，而 R^3 表示-RN-C=X 且二个基团通过 N-C-共价键连接成杂环。

在本发明的范围内优选使用通式 V 的化合物，其 R^2 表示氢。

在本发明的另一个优选的实施方案的范围内，在根据本发明的稳定剂组合中使用通式 V 的化合物，其 R 和 R^{15} 表示一种线性或分枝的具有 1-6 个 C-原子的烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基）、一种经 OH 基取代的线性或分枝的具有 1-6 个 C-原子的烷基（例如羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基或羟己基）、一种具有 7-9 个 C-原子的芳烷基（例如苄基、苯乙基、苯丙基、二甲基苄基或苯基异丙基），在此上述的芳烷基例如可被卤素、羟基或甲氧基取代或一种具有 3-6 个 C-原子的链烯基，例如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1-丁烯基或 1-己烯基。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，在根据本发明的稳定剂组合中使用通式 V 的化合物，式中 R 和 R^{15} 表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正-、异-、仲-或叔-丁基。

同样适合作为通式 I 的化合物的是例如化合物，其基团 R^1 和 R^2 连接形成芳族或杂芳族体系，例如氨基苯甲酸、氨基水杨酸或氨基吡啶羧酸和其合适的衍生物。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有约 0.1 至约 99.5 重量%，特别地约 5 约 50 重量%或约 5-25 重量%的量的一种通式 I 的化合物或由二种或多种通式 I 的化合物构成的混合物，例如一种通式 V 的化合物。

在本发明的另一个优选的实施方案范围内，根据本发明的稳定剂组合含有至少一种通式II的化合物和一种羟基酸的含卤素的盐，特别是一种高氯酸盐、或由二种或多种这些盐构成的混合物，或至少一种通式II的化合物和一种通式I的化合物或由二种或多种通式I的这样的化合物构成的混合物，或一种通式I的化合物和一种羟基酸的含卤素的盐或由二种或多种这种盐构成的混合物和一种通式I的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物。

根据本发明的适合的稳定剂组合含有例如

- 约30至约70重量%的一种具有至少一个巯基官能团的sp^2-杂化C-原子的化合物，特别是通式II的硫脲或硫脲衍生物，或由二种或多种这样的化合物构成的混合物和

- 约30至约70重量%的一种羟基酸的含卤素的盐或由二种或多种这样的盐构成的混合物，

或

- 约30至约70重量%的一种具有至少一个巯基官能团的sp^2-杂化C-原子的化合物，特别是通式II的硫脲或一种硫脲衍生物，或由二种或多种这样的化合物构成的混合物和

- 约30至约70重量%的一种具有通式I的结构单元的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物，特别是一种基于β-氨基巴豆酸的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物

或

- 约20至约60重量%的一种具有至少一个巯基官能团的sp^2-杂化C-原子的化合物，特别是通式II的硫脲或硫脲衍生物，或由二种或多种这样的化合物构成的混合物和

- 约20至约60重量%的一种羟基酸的含卤素的盐或由二种或多种这样的盐构成的混合物和

- 约20至约60重量%的一种具有通式I的结构单元的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物，特别是一种基于β-氨基巴豆酸的化合物或由二种或多种这样的化合物构成的混合物。

在本发明的另一个实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合还可含有添加剂。

例如环氧化合物适合作为添加剂。对于这种环氧化合物的实例是环氧化豆油、环氧化橄榄油、环氧化亚麻子油、环氧化蓖麻油、环氧化花生油、环氧化玉米油、环氧化棉籽油以及缩水甘油基化合物。

缩水甘油基化合物含有缩水甘油基，其直接与碳-、氧-、氮或硫原子键合。缩水甘油基或甲基缩水甘油基是通过一种在分子中具有至少一个羧基的化合物与表氯醇或 α-二氯甘油或甲基-表氯醇的转化反应而得到。转化反应适宜于在有碱的存在下进行。

例如脂族羧酸可用作为在分子中具有至少一个羧基的化合物。对于这些羧酸的实例是戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或二聚或三聚的亚油酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、己酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸或壬酸以及在下文中提到的一元羧酸或多元羧酸。脂环羧酸也是适合的，如环己烷羧酸、四氢化邻苯二甲酸、4-甲基四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、内亚甲基四氢化邻苯二甲酸或 4-甲基六氢化邻苯二甲酸。另外芳族羧酸也是适合的，如苯甲酸、苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸或 1,2,4,5-苯四酸。

缩水甘油醚或甲基缩水甘油醚通过具有至少一个自由醇 OH-基或一个酚 OH-基的化合物与一种经适合取代的表氯醇在碱性条件下或在酸性催化剂的存在下的转化反应和随后的碱处理而得到。这种类型的醚例如由无环醇，如亚乙基二醇、二甘醇或更高的聚（氧乙烯基）乙二醇、丙烷-1,2-二醇、或聚（氧丙烯基）乙二醇、丁烷-1,4-二醇、聚（氧四亚甲基）乙二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三甲基醇丙烷、双-三甲基醇丙烷、季戊四醇、山梨醇以及从聚表氯醇、丁醇 、戊醇、戊醇以及由单官能团的醇，如异辛醇、2-乙基己醇、异癸醇或工业醇混合物，例如工业脂肪醇混合生成。

合适的醚也由脂环醇，如 1,3 或 1,4-二羟基环己烷、双（4-羟基环己基）甲烷、2,2-双（4-羟基环己基）丙烷或 1,1-双（羟基甲基）环己烷-3-烯生成，或它们具有芳核，如 N,N-双（2-羟基乙基）苯胺。适合

的环氧化合物也可从单核酚生成，如从酚、间苯二酚或氢醌生成，或它们基于多核酚，如双（4-羟基苯基）甲烷、2,2-双（4-羟基苯基）丙烷、2,2-双（3,5-二溴-4-羟基苯基）丙烷、4,4'-二羟基二苯基砜，或基于在酸性条件下得到的酚与甲醛的缩合产物，如线型酚醛树脂。

在本发明的范围内另外作为添加剂合适有末端环氧化物，例如是缩水甘油基-1-萘醚、缩水甘油基-2-苯基苯醚、2-二苯基缩水甘油醚、N-（2,3-环氧丙基）苯邻二甲酰亚胺或2,3-环氧丙基-4甲氧苯醚。

N-缩水甘油基化合物也是适合的，如它们是可通过表氯醇与胺的反应产物的脱去氯化氢得到的，其中胺含有至少一个氨基氢原子。这样的胺例如是苯胺、N-甲苯胺、甲苯胺、正丁胺、双（4-氨基苯基）甲烷、间-苯撑二甲基二胺或双（4-甲基氨基苯基）甲烷。

S-缩水甘油基化合物也是合适的，例如二-S-缩水甘油醚衍生物，其从二硫醇，如乙烷-1,2-二硫醇或双（4-巯基甲基苯基）醚生成。

例如在EP-A 1 046 668第3-5页中描述了特别合适的环氧化合物，在此明确涉及其所含有的公开，并且视其为本发明的公开的组成部分。

另外在本发明的范围内合适作为添加剂的还有1,3-二羰基化合物，特别是β-二酮和β-酮酸酯。在本发明的范围内通式$R'C(O)CHR''-C(O)R'''$的二羰基化合物是合适的，如其在EP-1 046 668第5页中所描述的，特别鉴于基团R'、R''和R'''在此明确地被涉及到，并且它的公开被视为本发明的公开的组成部分。在此特别合适的例如是乙酰丙酮、丁酰丙酮、庚酰丙酮、硬脂酰丙酮、棕榈酰丙酮、月桂酰丙酮、7-叔-壬基硫代庚二酮-2,4苯甲酰丙酮、二苯甲酰甲烷、月桂酰苯甲酰甲烷、棕榈酰苯甲酰甲烷、硬脂酰苯甲酰甲烷、异辛酰苯甲酰甲烷、5-羟基己酰苯甲酰甲烷、三苯甲酰甲烷、双（4-甲基苯甲酰）甲烷、苯甲酰-对-氯苯甲酰甲烷、双（2-羟基苯甲酰）甲烷、4-甲氧基苯甲酰苯甲酰甲烷、双（4-甲氧基苯甲酰）甲烷、苯甲酰甲酰甲烷、苯甲酰乙酰苯甲烷、1-苯甲酰-1-乙酰壬烷、硬脂酰-4-甲氧基苯甲酰甲烷、双（4-叔-丁基苯甲酰）甲烷、苯甲酰苯乙酰甲烷、双（环己酰）甲烷、二新戊酰甲烷、2-乙酰环戊酮、2-苯甲酰环戊酮、二乙酰乙酸甲

酯、-乙酯、-丁酯、2-乙基己酯、-十二烷酯或十八烷酯以及具有 1-18 个 C-原子的丙酰或丁酰乙酸酯以及硬脂酰乙酸乙酯、-丙酯、-丁酯、-己酯或-辛酯或多核的β-酮酸酯，如其在 EP-A 433 230 中所描述的，并被明确地涉及到，或脱水乙酸及其锌-、镁-或碱金属盐或上述化合物的碱金属-、碱土金属-或锌螯合物，只要其存在的话。

在根据本发明的稳定剂组合中可含有直至约 20 重量%，例如直至约 10 重量%的量的 1,3-二酮化合物。

另外在根据本发明的稳定剂组合的范围内多元醇也是合适作为添加剂的。合适的多元醇例如是季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、双三羟甲基丙烷、环己六醇、聚乙烯醇、双三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、山梨醇、麦芽糖醇、异麦芽糖醇、乳糖醇、Lycasin、甘露糖醇、乳糖、明串珠菌二糖、三(羟甲基)异氰脲酸酯、宫殿糖醇(Palatinit)、四羟甲基环己醇、四羟甲基戊醇、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-吡喃葡糖基-D-甘露糖醇-二水合物。

在根据本发明的稳定剂组合中可含有直至约 30 重量%，例如直至 10 重量%的量的适宜作为添加剂的多元醇。

例如有空间阻碍的胺也合适作为添加剂，如其在 EP-A 1 046 668 第 7-27 页中描述的。其所公开的空间阻碍的胺被明确涉及到，并且其所述的化合物被视为本发明的公开的组成部分。

合适作为添加剂的空间阻碍的胺可以在根据本发明的稳定剂组合中含有直至约 30 重量%，例如直至约 10 重量%的量。

另外，水滑石、沸石和碱铝碳酸盐适合在根据本发明的稳定剂组合中作为添加剂。合适的水滑石、沸石和碱铝碳酸盐例如在 EP-A 1 046 668 第 27-29 页、EP-A 256 872 第 3，5 和 7 页、DE-C 41 06 411 第 2 和 3 页或 DE-C 41 06 404 第 2 和 3 页中所描述的。这些出版物被明确地涉及到，并且它们在所给定的出处的公开被视为本发明的公开的组成部分。

合适作为添加剂的水滑石、沸石和碱铝碳酸盐可在根据本发明的稳定剂组合中含有直至 50 重量%，例如直至 30 重量%的量。

在根据本发明的稳定剂组合的范围内，例如通式 X 的 Hydrocalumite 也是合适作为添加剂的

$$M^{2+}_{(2+x)}Al^{3+}_{(1+y)}(OH)_{(6+z)}A^{k-}_{a}[B_n]^{nl}_{b}*mH_2O \qquad (X),$$

式中，M 表示钙、镁或锌或由其中的二种或多种构成的混合物，A 表示 k-价的无机或有机酸阴离子，k 表示 1、2 或 3，B 表示一种与 A 不同的无机或有机酸阴离子，n 表示一个≥1 的整数，假如 n>1，则给出了酸阴离子的聚合度，且 l 表示 1、2、3 或 4 并给出酸阴离子价态，在此对于 n=1，l 表示 2、3 或 4 和 n>1，l 表示聚阴离子的单体单元的价态，并且表示 1、2、3 或 4，nl 表示聚阴离子的总价态，下面的规则适用于参数 x、y、a、b、n、z 和 k:

$0 \leqslant x<0.6$,

$0 \leqslant y<0.4$，其中或者 $x=0$ 或者 $y=0$,

$0<a<0.8/n$ 且

$z=1+2x+3y-ka-n/b$。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内通式 X 的化合物用作为添加剂，在此，M 表示钙，其视需要可以是与镁或锌或镁和锌的混合物。

在通式 X 中，A 表示 k-价的无机或有机酸阴离子，k 表示 1、2 或 3。对于在根据本发明可使用的 Hydrocalumite 范围内存在的酸阴离子的实例是卤化物离子、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-和二烷基磷酸酯、烷基硫醇盐和烷基磺酸酯，其中烷基可以是相同或不同的、直链、分枝或环状的，且优选具有 1 至约 20 个 C-原子。也合适作为酸阴离子 A 的是视需要官能化的二-、三或四羧酸的阴离子，如顺丁烯二酸、邻苯二甲酸酯、乌头酸、偏苯三酸酯、1,2,4,5-苯四酸酯、顺丁烯二酸、酒石酸、柠檬酸以及羟基苯二甲酸或 Hydroxymesinsaeure 的异构形式的阴离子。在本发明的一个优选的实施方案的范围内 A 表示无机酸阴离子，特别是卤化物离子，例如 F^-、Cl 或 Br^-优选为 Cl^-。

在通式 X 中，B 表示酸阴离子，其是与 A 不同的。对于在通式 X

中 n 表示数字 1 的情况下，字母 B 表示 1-价的、无机或有机酸阴离子，其中 1 表示数字 2、3 或 4。对于在根据本发明可用的通式 X 的化合物的范围内存在的酸阴离子 B 的实例是 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-和二烷基磷酸酯、烷基硫醇盐和烷基磺酸酯，其中烷基可以是相同或不同的、直链的、分枝或环状的，且优选具有 1 至约 20 个 C-原子。也合适作为酸阴离子 A 的是视需要官能化的二-、三或四羧酸的阴离子，如顺丁烯二酸、邻苯二甲酸酯、乌头酸、偏苯三酸酯、1,2,4,5-苯四酸酯、顺丁烯二酸、酒石酸、柠檬酸以及羟基苯二甲酸或 Hydroxymesinsaeure 的异构形式的阴离子。在本发明的范围内在式 X 中的 B 优选地表示硼酸盐或一种视需要官能化的二-、三或四羧酸的阴离子。在此特别优选的是羧酸阴离子和具有至少二个羧基的羟基羧酸的阴离子，其中柠檬酸酯完全特别优选的。

对于在通式 X 中 n 表示大于 1 的数的情况下，术语$[B_n]^{nl-}$表示具有聚合度 n 和聚阴离子的各个单体单元的化合价为 l（总价态为 nl）的无机或有机聚阴离子，在此 l 等于或大于 1。对于合适的聚阴离子$[B_n]^{nl-}$的实例是聚丙烯酸酯、聚羧酸酯、聚硼酸酯、聚硅酸酯、聚磷酸酯、聚膦酸酯。

在所有上述的情况中，酸阴离子 A 和 B 可以任意的比例 a/b 在通式 X 的化合物中含有。

对于通式 X 的化合物，不涉及到水滑石类或氢化明矾石类的层状构造的化合物，而是涉及到一种 M^{2+}/氧化铝水合物与二价金属盐的物理混合物。在根据本发明的组分所用的通式 X 的化合物的 X-射线衍射图清楚地显示，不涉及到一种已知种类的不连续结晶的化合物，而是涉及到射线无定形的混合物。

为了能制备根据通式 X 的化合物，已知的方法为，所期望的阳离子（例如 $NaAlO_2$、$Ca(OH)_2$、$Zn(OH)_2$、$Al(OH)_3$）的氧化形式的溶液或悬浮液与所期望的阴离子盐或相应的酸的溶液或悬浮液混合，在 40-95℃下进行反应。在此，反应时间可在 15 至 300 分钟之间变动。

当期望反应产物进行表面处理时，可直接用表面处剂处理反应产

物，产物通过过滤而从母液中分离出，并且在100-250℃之间的合适的温度下干燥。表面处理剂的加入量例如为约1至约20重量%。

在根据本发明的稳定剂组合的范围内可使用直至约50重量%，例如直至约30重量%或直至约15重量%的量的通式X的化合物。

也合适作为根据本发明的稳定剂组合的添加剂的是金属氧化物、金属氢氧化物和饱和的、不饱和的、直链或分枝的、芳族的、脂环或脂族的具有约2至约22个C-原子的羧酸或羟基羧酸的金属皂。

合适作为添加剂的金属氧化物、金属氢氧化物或金属皂优选具有二价阳离子作为金属阳离子，钙或锌或其混合物的阳离子是特别适合的。

对于合适的羧酸阴离子的实例包括一价的羧酸，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、十一酸、十二酸、十三酸、十四酸、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、3,6-二氧庚酸、3,6,9-三氧癸酸、二十二酸、苯甲酸、对-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、甲基甲酸、二甲基苯甲酸、乙基苯甲酸、正丙基苯甲酸、水杨酸、对-叔-辛基水杨酸、山梨酸，二价羧酸或其单酯的阴离子，如草酸、丙二酸、顺式丁烯二酸、酒石酸、肉桂酸、扁桃酸、苹果酸、乙二醇酸、草酸、水杨酸，具有约10至约12聚合度的聚乙二醇二羧酸、邻苯二甲酸、异邻苯二甲酸、对苯二甲酸、或羟基邻苯二甲酸，三或四价羧酸或其单-、二或三酯的阴离子，如在苯连三酸、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸或柠檬酸以及还有所谓的高碱性的羧酸盐，如其例如在DE-A 41 06 404或DE-A 40 02 988中所描述的，在此最后所列举的文献的公开被视为本发明的公开的组成部分。

在本发明的一个优选的实施方案的范围内，优选使用金属皂，其阴离子从具有约8至约20个C-原子的饱和或不饱和羧酸或羟基羧酸生成。在此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、山俞酸盐、Versatate、羟基硬脂酸盐、二羟基硬脂酸盐、对-叔-丁基苯甲酸盐或（异）辛酸盐或由其中二种或多种构成的混合物。

在本发明的另一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合具有硬脂酸钙或硬脂酸锌或其混合物。

根据本发明的稳定剂组合可含有上述的直至约 50 重量%，例如约 30 重量%的量的金属氧化物、金属氢氧化物或金属皂或由其中二种或多种构成的混合物。

此外根据本发明的稳定剂组合还可含有作为热稳定剂组合的一种有机锡化合物或由二种或多种有机锡构成的混合物。合适的有机锡例如是甲锡-三-（异辛基-硫代乙醇酸酯）、甲锡-三-（异辛基-3-巯基丙酸酯）、甲锡-三-（异癸基-硫代乙醇酸酯）、二甲锡-双-（异辛基-硫代乙醇酸酯）、二丁锡-双-（异辛基-硫代乙醇酸酯）、单丁锡-三-（异辛基-硫代乙醇酸酯）、二辛锡-双-（异辛基-硫代乙醇酸酯）、单辛锡-三-（异辛基-硫代乙醇酸酯）或二甲锡-双-（2-乙基己基-β-巯基丙酸酯）。

此外，在 EP-A 0 742 259 第 18-29 页中描述的和在其中所描述的有机锡化合物的制备也是在本发明的稳定剂组合的范围内可使用的。上述的公开被明确涉及到，在此其所述的化合物及其制备被理解成本发明的公开的组成部分。

根据本发明的稳定剂组合可含有直至约 20 重量%，特别是直至约 10 重量%的量的所描述的有机锡化合物。

在本发明的另一个实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合可含有具有 1-3 个同一的、成对相同或不同有机基团的有机亚磷酸酯。合适的有机基团例如是线性或分枝的、饱和或不饱和的具有 1-24 个 C-原子的烷基，具有 6-20 个 C-原子的视需要取代的烷基或视需要取代的具有 7-20 个 C-原子的芳烷基。对于合适的有机亚磷酸酯的实例是三-（壬基苯基）-、三月桂基-、三丁基-、三辛基-、三癸基-、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-、丁基二羟甲苯基-（Butyldikresyl-）、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-苯基苯基）-、三-（二甲基苯基）-、三羟甲苯基或三-（对-壬基苯基）-亚磷酸酯或三硬脂酰-山梨醇-三亚磷酸

酯或由其中二种或多种构成的混合物。

根据本发明的稳定剂组合可含有直至约 30 重量%，特别地直至 10 重量%的量的所描述的亚磷酸酯化合物。

根据本发明的稳定剂组合另外还可含有作为添加剂的封闭的硫醇，如其在 EP-A 0742 259 第 4-18 页中所描述的。明确涉及到在上述的文献中的公开，其被理解为本发明的公开的组成部分。

根据本发明的稳定剂组合可含有直至约 30 重量%，特别地直至约 10 重量%的所描述的封闭的硫醇。

根据本发明的稳定剂组合另外还可含有润滑剂，如褐煤蜡脂、脂肪酸酯、经纯化或经加氢的天然或合成三甘油酯或偏酯、聚乙烯蜡、酰胺蜡、氯代石蜡烃、甘油酯或碱土金属皂。此外可应用的润滑剂也在“塑料添加剂”，R. Gaechter/H. Mueller, Carl Hanser 出版社，第三版，1989，第 478-488 页中有描述。另外合适作为润滑剂的例如是脂肪酮，如其在 DE 4,204,887 中所描述的以及基于硅的润滑剂，如其例如在 EP-A 0 259 783 中所描述的或它们的组合，如其在 EP-A 0 259 783 中所描述的。在此明确涉及到上述的专利文献，对所涉及到的润滑剂的公开被视为本发明的公开的组成部分。

根据本发明的稳定剂组合可含有直至约 70 重量%，特别地直至约 40 重量%的量的所描述的润滑剂。

有机增塑剂也合适作为用于根据本发明的稳定剂组合的添加剂。

作为增塑剂合适的例如是来自苯二甲酸酯组的化合物，如二甲基-、二乙基-、二丁基-、二己基-、二-2-乙基己基-、二-正-辛基-、二-异辛基-、二-异壬基-、二-异癸基-、二环己基-、二-甲基环己基-、二甲基甘醇-、二丁基甘醇-、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，例如具有 7-9 或 9-11 个 C-原子的烷基邻苯二甲酸酯在酯醇中的混合物或具有 6-10 和 8-10 个 C-原子的烷基邻苯二甲酸酯在酯醇中的混合物。在此，特别地在本发明的意义上合适的是二丁基-、二己基-、二-2-乙基己基-、二-正辛基-、二-异辛基-、二-异壬基-、二-异癸基-、二-异三癸基-和苄基丁基邻苯二甲酸酯以及上述的烷基邻苯二

甲酸酯的混合物。

另外作为增塑剂合适的是脂族的二羧酸酯，特别是己二酸、壬二酸或癸二酸的酯或由其中二种或多种构成的混合物。对于这种增塑剂的实例是二-2-乙基己基己二酸酯、二-异辛基己二酸酯、二-异壬基己二酸酯、二-异癸基己二酸酯、苄基丁基己二酸酯、苄基辛基己二酸酯、二-2-乙基己基壬二酸酯、二-2-乙基己基癸二酸酯和二-异癸基癸二酸酯。在本发明的另一个实施方案的范围内优选的是二-2-乙基己基乙酸酯和二-异辛基己二酸酯。

作为增塑剂也合适的是偏苯三酸酯，如三-2-乙基己基偏苯三酸酯、三-异三癸基偏苯三酸酯、三-异辛基偏苯三酸酯以及在酯组中具有6-8、6-10、7-9或9-11个C-原子的偏苯三酸酯或由二种或多种上述化合物构成的混合物。

另外合适的增塑剂例如是聚合物增塑剂，如其在“塑料添加剂”，R. Gaechter/H. Mueller, Carl Hanser出版社，第三版，1989，5.9.6章，第412-415页，或“PVC技术”，W. V. Titow，第4版，Elsevier出版社，1984，第165-170页所描述的。用于制备聚酯增塑剂的最常用的起始材料例如是二羧酸，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、新戊二醇或二甘醇或由其中的二种或多种构成的混合物。

也合适作为增塑剂的是磷酸酯，如其可在“塑料添加剂的袖珍本”，5.9.5章，第408-412页中找到。对于合适的磷酸酯的实例是三丁基磷酸酯、三-2-乙基丁基磷酸酯、三-2-乙基己基磷酸酯、三氯乙基磷酸酯、2-乙基-己基-二-苯基磷酸酯、三苯基磷酸酯、磷酸三甲苯酯或磷酸三二甲苯酯，或由其中的二种或多种构成的混合物。

另外作为增塑剂合适的是氯代烃（石蜡）或烃，如其在“塑料添加剂”，R. Gaechter/H. Mueller, Carl Hanser出版社，第三版，1989，5.9.14.2章，第422-425页和5.9.14.1章，第422页中所描述的。

根据本发明的稳定剂组合可含有直至约99.5重量%，特别地直至约30重量%，直至约20重量%或直至约10重量%的量的所描述的增

塑剂。在本发明的一个优选的实施方案的范围内，对于所描述的作为根据本发明的稳定剂组合的组分的增塑剂的下限为约 0.1 重量%或更大一点，例如约 0.5 重量%，1 重量%，2 重量%或 5 重量%。

同样合适作为根据本发明的稳定剂组合的组分的是色素。对于合适的无机色素的实例是二氧化钛、炭黑、Fe_2O_3、Sb_2O_3、(Ba, Sb)O_2、Cr_2O_3、尖晶石如钴蓝和钴绿、Cd(S, Se)或群青蓝。作为有机色素合适的例如是偶氮色素、酞菁色素、奎吖啶酮色素（Chinacridonpigment）、苝系色素、二酮基吡咯并吡咯色素或蒽醌色素。

根据本发明的稳定剂组合另外还可含有填料，如其在“PVC 制备手册”，E. J. Wickson, John Wiley&Sons 公司, 1993, 第 393-449 页所描述的，或增强剂，如其在“塑料添加剂袖珍本”，R. Gaechter/H. Mueller, Carl Hanser 出版社，1990，第 549-615 页中所描述的。特别合适的填料或增强剂例如是碳酸钙（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、木粉或其它的更新生长性原料。在本发明的一个优选的实施方案的范围内，根据本发明的稳定剂组合含有白垩。

在本发明的另一个实施方案范围内，根据本发明的稳定剂组合可含有抗氧化剂、UV-吸收剂和光稳定剂或发泡剂。合适的抗氧化剂例如是在 EP-A 1 046 668 第 33-35 页中所描述的。合适的 UV-吸收剂和光稳定剂在该专利的第 35-36 页中有描述。这二个公开被明确涉及到，在此这些公开被视为本发明的组成部分。

合适作为发泡剂的例如是有机偶氮-和氢化偶氮化合物、四唑、嗪、靛红酸酐、柠檬酸盐，例如柠檬酸铵，以及苏打和碳酸氢钠。特别合适的例如是柠檬酸铵、偶氮二酰胺或碳酸氢钠或由其中的二种或多种构成的混合物。

此外根据本发明的稳定剂组合还可含有冲击强度改善剂（Schlagzaehmodifikator）和加工辅助剂、凝结剂、抗静电剂、抗微生物剂、金属钝化剂、光学增白剂、防火剂以及防雾化合物。这类化合物的合适的化合物例如是在“塑料添加剂”，R. Kessler/H. Mueller,

Carl Hanser 出版社，第三版，1989 以及在“PVC 制备手册”，E. J. Wickson, J. Wiley&Sons 公司,1993 中所描述的。

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可以具有复杂的组合。原则上在本文中所述范围内的化合物基本上是可用作为根据本发明的组合的组分。基于此根据本发明的稳定剂组合例如可只含有这些化合物，其对起始颜色或颜色稳定是有作用的。然而此外根据本发明的稳定剂组合还可含有上述的化合物，特别是添加剂，其对含卤素的塑料的加工或者对由这样的塑料制备的型材的性能产生影响。

因此，根据本发明的稳定剂组合例如具有在下列的表 1-4 例举出的组分。下列的所有数据都是以重量百分比为单位，以总的稳定剂组合计。

表 1

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
（二）芳基硫脲	15 - 50	15 - 50	15 - 50	2 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10
氨基巴豆酸酯	15 - 50	15 - 50	15 - 50	2 - 10		2 - 10	2 - 10	2 - 10
高氯酸（载体的，10%）					2 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10
氢化明矾石/水滑石/沸石	20 - 40		20 - 40	40 - 80	40 - 80	40 - 80	40 - 80	
无机酸清除剂（例如氢氧化钙）								40 - 80
钙和/或锌皂		10 - 30	10 - 30	10 - 40	10 - 40	10 - 40	10 - 40	10 - 40

表 2

	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16
（二）芳基硫脲	2 - 10	15 - 50	5 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10
氨基巴豆酸酯	2 - 10		5 - 10		2 - 10	2 - 10	2 - 10	2 - 10
高氯酸（载体的，10%）	2 - 10	15 - 50		5 - 20	5 - 20	5 - 20	5 - 20	2 - 20
氢化明矾石/水滑石/沸石	40 - 80	20 - 40						4 - 10
钙和/或锌皂	10 - 40	10 - 30	5 - 25	5 - 25	5 - 25	5 - 25	5 - 25	5 - 25
内润滑剂（脂肪酸酯）			65 - 80	65 - 80	65 - 80	65 - 80	65 - 80	65 - 80
亚磷酸酯						5 - 20		
β-二酮							5 - 20	5 - 20
抗氧化剂	0,2 - 5							

表 3

	Nr. 17	Nr. 18	Nr. 19	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24
（二）芳基硫脲		2 - 10		8 - 20	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15
经取代的巯基苯并噻唑	2 - 10		2 - 10					
氨基巴豆酸酯	2 - 10			8 - 20	5 - 15		5 - 15	5 - 15
氨基水杨酸酯		2 - 10	2 - 10					
高氯酸（载体的，10%）	5 - 20	5 - 20	5 - 20			1 - 10	1 - 10	1 - 10
氢化明矾石/水滑石/沸石				20 - 40	20 - 40	10 - 30	10 - 30	
无机酸清除剂（例如氢氧化钙）						10 - 30	10 - 30	20 - 40
钙和/或锌皂	5 - 25	5 - 25	5 - 25	10 - 20	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
内润滑剂（脂肪酸酯）	65 - 80	65 - 80	65 - 80	10 - 20	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
外润滑剂（例如 PE 蜡、经氧化的 PE 蜡）				10 - 20	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
多元醇（例如三甲基醇丙烷或山梨醇）								5 - 15

表 4

	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27	Nr. 28	Nr. 29	Nr. 30
（二）芳基硫脲	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15		5 - 15	
取代巯基苯并噻唑					5 - 15		5 - 15
氨基巴豆酸酯	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15		
氨基水杨酸酯						5 - 15	5 - 15
高氯酸（载体的，10%）	1 - 10	1 - 10	1 - 10	1 - 10	1 - 10	1 - 10	1 - 10
氢化明矾石/水滑石/沸石				10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
无机酸清除剂（例如氢氧化钙）	20 - 40	20 - 40	20 - 40	10 - 30	10 - 30	10 - 30	20 - 40
钙和/或锌皂	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
内润滑剂（脂肪酸酯）	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
外润滑剂（例如 PE 蜡、经氧化的 PE 蜡）	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 30
多元醇（例如三甲基醇丙烷或山梨醇）	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15	5 - 15
亚磷酸酯		5 - 15					
β-二酮			5 - 15				

根据本发明的稳定剂组合适合用来稳定含卤素的聚合物。

对于这种含卤素的聚合物的实例是氯乙烯聚合物、在聚合物主链中含有氯乙烯单元的乙烯基树脂、氯乙烯和脂肪酸乙烯酯（特别是乙烯基乙酸酯）的共聚物、氯乙烯与丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯丙烯腈的

共聚物或由其中的二种或多种构成的混合物、氯乙烯与双烯化合物或不饱和的二羧酸或其酐的共聚物，例如氯乙烯与马来酸二乙酯、二乙基富马酸酯或马来酸酐的共聚物、后氯化的聚合物和氯乙烯的共聚物、氯乙烯和亚乙烯基二氯与不饱和的醛、酮和其它的化合物，如丙烯醛、巴豆醛、乙烯基甲基酮、乙烯基甲基醚、乙烯基丁基醚和类似的化合物的共聚物、亚乙烯基二氯与氯乙烯和其它的如上所述的可聚合的化合物的聚合物和共聚物、氯代醋酸乙烯酯和二氯二乙烯基醚的聚合物、乙烯乙酸酯的氯化聚合物、丙烯酸和α-取代的丙烯酸的氯化聚酯、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及其与氯乙烯的共聚物以及由二种或多种上述的聚合物或含有一种或多种上述聚合物的聚合物混合物。

根据本发明的稳定剂组合也适合用来稳定 PVC 与 EVA、ABS 或 MBS 的接枝聚合产物。对于这种接枝聚合物的优选的底物除了是上述的均聚产物和共聚产物外，还特别是氯乙烯-均聚产物与其它的热塑性或弹性聚合物的混合物，特别是与 ABS、MBS、NBR、SAN、EVA、CPE; MBAS、PAA（聚烷基丙烯酸酯）、PAMA（聚烷基丙烯酸甲酯）、EPDM、聚酰胺或聚内酯的掺合物。

根据本发明的稳定剂组合也适合用来稳定卤化的和非卤化的聚合物的混合物，例如上述非卤化的聚合物与 PVC 的混合物、特别是聚氨基甲酸酯与 PVC 的混合物。

此外，用根据本发明的稳定剂组合也可稳定含氯聚合物的再循环回收物，在此，基本上述的所有的卤化聚合物的再循环回收物都是适用的。在本发明的范围内例如 PVC-再循环回收物是适合的。

所以本发明的另一个对象涉及至少含有一种卤化聚合物和一种根据本发明的稳定剂组合的聚合物组合。

在本发明的一个优选的实施方案内，根据本发明的聚合物组合含有 0.1-20 phr 或 0.1-10phr，特别地约 0.5 至约 15 phr 或约 1 至约 12 phr 的量的根据本发明的稳定剂组合。单位 phr 表示“ 每百份树脂”，从而涉及每 100 聚合物重量份的重量份额。

优选地，根据本发明的聚合物组合至少部分地含有作为卤化聚合物的 PVC，在此，PVC-份额特别地至少约 20，优选至少约 50 重量%，例如为至少约 80 或至少约 90 重量%．在本发明的一个特别优选的实施方案范围内，根据本发明的聚合物组合例如具有在下表 5 中给出的组分（所有数据以 phr 为单位）:

表 5

聚合物组合	P1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P7	P8
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100
聚丙烯酸酯						0,5 - 10	0,5 - 10	0,5 - 10
填料（白垩）	0 - 70	0 - 50		1,0 - 10	1,0 - 10	1,0 - 10	1,0 - 10	1,0 - 10
增塑剂	40 - 70	0 - 50	40 - 70					
色素（二氧化钛）					1,0 - 10	1,0 - 10	1,0 - 10	1,0 - 10
内/外润滑剂						0,5 - 4		
无机酸清除剂							0,5 - 4	
实施例 1-10						2,0 - 7		
实施例 11-19							2,0 - 7	
实施例 20-30				2,0 - 7	2,0 - 7			2,0 - 7
实施例 1-19	2,5 - 12	2,5 - 12	2,5 – 12					

本发明也涉及用来稳定含卤素的聚合物的方法，在该法中一种含卤素的聚合物或由二种或多种含卤素的聚合物构成的混合物或由一种或多种含卤素的聚合物和一种或多种不含卤素的聚合物构成的混合物与根据本发明的稳定剂组合混合。

聚合物或聚合物和根据本发明的稳定剂组合的混合原则上可在聚合物的加工过程之前或过程之中的任一时间进行。所以根据本发明的稳定剂组合例如可在加工前混入以粉状或粒状存在的聚合物中。然而这也是可能的，即稳定剂组合加入到处于软化或熔化的状态的聚合物中，例如在挤压机中加工的过程中作为乳状液或作为分散剂、作为膏状混合物、作为干燥混合物、作为溶液或作为熔液加入。

根据本发明的聚合物组合可以已知的方式制成所期望的形状。合适的方法例如是压延、挤压、压铸、烧结、挤压-起泡或增塑溶胶-法。根据本发明的聚合物组合也可例如用来制备泡沫材料。根据本发明的聚合物组合基本上适合用来制备硬或软-PVC。

根据本发明的聚合物组合可加工成型材。所以本发明的对象还有至少含有一种根据本发明的稳定剂组合或一种根据本发明的聚合物组合的型材。

概念“型材”在本发明的范围内基本上包括所有的三维的物体，其可由根据本发明的聚合物组合制备。在本发明的范围内概念“型材”例如包括电线包皮、汽车构件（例如在汽车车内、在发动机腔中或在外表面所用的汽车构件）、电缆绝缘层、装饰薄膜、农用薄膜、软管、密封材料、办公薄膜、空心物体（袋）、包装薄膜（深冲薄膜）、发泡薄膜、管材、泡沫材料、重型型材（窗架）、光壁型材、建筑型材、侧轨（Sidings）、装置（Fittings）、板材、泡沫板、具有重复使用的核芯的同心压出型材、电器或机器（如计算机或家用电器）的外壳。对于由根据本发明的聚合物组合可制备的型材的其它的实例是人造革、地面铺层、纺织物涂层、台布、卷材涂层、货车底盘保护材料。

下面通过实施例更清楚地解释本发明。

实施例

1. 配方

检测下列配方的稳定剂作用:

实施例 1: 用于比较没有二苯基硫脲/具有二苯基硫脲/组合的 PVC 的配方

配方	1	2	3	4	5
PVC	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
白垩	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
硬脂酸钙	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
沸石	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
氢氧化钙	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
高氯酸盐（10%）			0,20		0,20
氨基巴豆酸酯				0,30	0,30
脂肪酸酯	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
二苯基硫脲		0,30	0,30	0,30	0,30
PE-蜡	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
经氧化的 PE-蜡	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
二氧化钛	0.10	0,10	0.10	010	010

实施例 2：根据本发明的稳定剂组合与具有氨基尿嘧啶的稳定剂组合的 UV-稳定性的比较

表 2.1

配方	6	7	8
PVC	100,00	100,00	100,00
白垩	2,00	2,00	2,00
硬脂酸钙	0,60	0,60	0,60
沸石	0,75	0,75	0,75
氢氧化钙	0,20	0,20	0,20
高氯酸盐（10%）	0,10	0,10	0,10
氨基巴豆酸酯	0,20		
脂肪酸酯	0,60	0,60	0,60
二苯基硫脲	0,10		
PE-蜡	0,50	0,50	0,50
经氧化的 PE-蜡	0,30	0,30	0,30
二氧化钛	0,10	0,10	0,10
氨基尿嘧啶		0.30	0.10

实施例 3: 不同二苯基硫脲/氨基巴豆酸酯的组合与现有技术的其它化合物的比较

表 3.1

配方	9	10	11	12	13
PVC	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
白垩	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
硬脂酸钙	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
沸石	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
氢氧化钙	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
高氯酸盐（10%）	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
氨基巴豆酸酯	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
脂肪酸酯	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
二苯基硫脲	0,30				
PE-蜡	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
经氧化的 PE-蜡	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
二氧化钛	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
双酚 A-缩水甘油醚					
二-叔-丁酚		0,30			
聚乙二醇			0,30		
苯基吲哚				0,30	
脱氢乙酸					0,30

表 3.2

配方	14	15	16	17	18
PVC	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0
白垩	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
硬脂酸钙	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
沸石	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
氢氧化钙	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
高氯酸盐（10%）	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
氨基巴豆酸酯	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
脂肪酸酯	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
二苯基硫脲	0,30				
PE-蜡	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
经氧化的 PE-蜡	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
二氧化钛	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
双酚 A-缩水甘油醚	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
二-叔-丁酚		0.30			
聚乙二醇			030		
苯基吲哚				030	
脱氢乙酸					030

2. 检测

根据上面所给出的配方制得的干燥混合物在 190℃下在 3 分钟内用实验室碾压机将其加工成片材。所得到的 PVC-试块的热稳定性不仅静态地根据 DIN VDE 0472/T614 的 Kongo-Rot-测试仪中定量地测定，而且在 Mathis-炉中（200℃，每 5 分钟进样）视觉定性判断。为了确定起始颜色，将 PVC-片在 180℃下进一步加工成压片。根据 CIE-LAB-颜色体系测定其颜色。为了确定 UV-稳定性，试块用人造光照射 24、48、72 小时，人造光通过型号为 OSRAM-ULTRA-VITALUX（UV-A 照射）的照射灯在 ARA-LUX-仪器中产生。随后试块的颜色以 CIE-LAB-颜色体系测定。

3. 结果

实施例 1

	HCl (分钟)	L-值	a-值	b-值	起始颜色判断（视觉的）	颜色保持判断（视觉的）
配方 1	13	47,3	19,1	10,6	5	6
配方 2	8	77,5	6,4	22,3	3	5
配方 3	18	83,3	1,9	21,9	2	2
配方 4	11	86,4	-0,7	17,3	2	2
配方 5	22	87,0	-0,5	14,7	1	1

实施例 2

		照射前			
	HCl (分钟)	L-值	a-值	b-值	颜色判断（视觉的）
配方 6	19	89,2	-0,6	10,5	1
配方 7	19	88,0	-0,6	10,8	1
配方 8	19	87,3	-1,2	16,3	3

		照射后（72小时）			
		L-值	a-值	b-值	颜色判断（视觉的）
配方 6		86,0	1,3	16,4	1
配方 7		82,7	2,2	21,1	3
配方 8		82,9	1,9	19,1	3

实施例 3

	HCl (分钟)	L-值	a-值	b-值	起始颜色判断（视觉的）	颜色保持判断（视觉的）
配方 9	19	88,8	-0,2	11,3	1	1
配方 10	21	83,2	1,2	32,4	4	4
配方 11	16	83,5	1,5	32,6	4	4
配方 12	30	86,1	-0,6	16,4	2	3
配方 13	18	84,3	0,3	26,8	4	4
配方 14	19	86,5	0,0	12,3	1	1
配方 15	25	84,9	1,1	27,7	4	4
配方 16	22	85,1	-0,1	29,7	4	4
配方 17	34	87,4	-0,8	16,9	3	3
配方 18	22	83,6	-0,3	27,7	4	4