

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/57

C08L 27/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03104292.9

[43] 公开日 2004 年 7 月 28 日

[11] 公开号 CN 1515616A

[22] 申请日 1996.10.11 [21] 申请号 03104292.9
分案原申请号 96112735.X

[30] 优先权

[32] 1995.10.13 [33] CH [31] 2912/1995

[32] 1995.11.7 [33] CH [31] 3151/1995

[71] 申请人 克罗姆普顿乙烯添加剂有限公司
地址 德国兰佩特海姆

[72] 发明人 W·维纳 H·H·夫里德里奇
K·马尔萨彻尔 H·L·麦纳
R·德里维斯

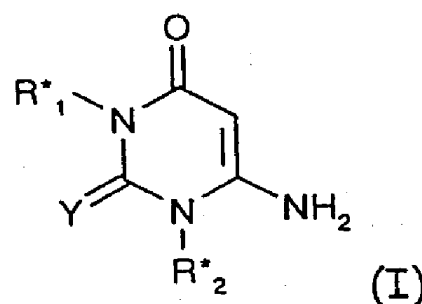
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 62 页

[54] 发明名称 用于含氯聚合物的稳定剂组合物

[57] 摘要

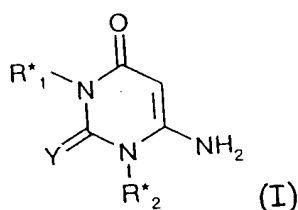
本发明描述了主要用于 PVC 的稳定剂组合物，它包括：A) 至少一种式 I 化合物和 B) 至少一种选自下述各组的化合物：B1) 高氯酸盐化合物，B2) 缩水甘油化合物，B3) β -二酮类和 β -酮酯类，B4) 二氢吡啶类和聚二氢吡啶类，B5) 多羟基化物和二糖醇类，B6) 位阻胺(四烷基哌啶化合物)，B7) 碱金属硅铝酸盐(沸石)，B8) 水滑石，B9) 碱金属铝碳酸盐(道生利特)，B10) 碱金属(或碱土金属)的氢氧化物，碳酸(氢)盐或羧酸盐，B11) 抗氧化剂和润滑剂，B12) 有机锡稳定剂。



ISSN 1008-4274

1. 一种稳定剂组合物, 包括:

A) 至少一种式 I 化合物:



其中 R_1^* 和 R_2^* 彼此相互独立代表 $C_1 - C_{12}$ 烷基; $C_3 - C_6$ 链烯基; 未取代的或被 1 至 3 个 $C_1 - C_4$ 烷基, $C_1 - C_4$ 烷氧基, $C_5 - C_8$ - 环烷基或被羟基或氯原子取代的 $C_5 - C_8$ 环烷基, 或未取代的或苯环部分被 1 至 3 个 $C_1 - C_4$ 烷基, $C_1 - C_4$ 烷氧基, $C_5 - C_8$ 环烷基或被羟基或氯原子取代的 $C_7 - C_9$ 苯基烷基,

和 R_1^* 和 R_2^* 可另外代表氢和 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 以及

Y 为 S 或 O, 和

B5) 多羟基化合物和二糖醇类。

2. 根据权利要求 1 的稳定剂组合物, 其中 R_1^* 和 R_2^* 彼此独立代表 H 和 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷基。

3. 根据权利要求 1 的稳定剂组合物, 其中组分 A) 的化合物为 6-氨基-1,3-二甲基尿嘧啶, 6-氨基-1,3-二-正丙基尿嘧啶, 6-氨基-1,3-二-正丁基-尿嘧啶, 6-氨基-1,3-二乙基-硫尿嘧啶或 6-氨基-1,3-二-正丁基-硫尿嘧啶。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的稳定剂组合物, 所述组合物另外包括至少一种环氧化脂肪酸酯。

5. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的稳定剂组合物, 所述组合物另外包括锌和/或碱金属和/或碱土金属的羧酸盐或羧酸铝盐。

6. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的稳定剂组合物, 所述组合物另外包括至少一种选自下述各组的其它物质: 亚磷酸酯, 抗氧化剂, β

- 二羧基化合物，增塑剂，填料，润滑剂和颜料。

7. 根据权利要求6的稳定剂组合物，其中所述填料白垩。

8. 根据权利要求6的稳定剂组合物，其中所述润滑剂为硬脂酸钙。

9. 根据权利要求6的稳定剂组合物，其中使用二氧化钛作为颜料。

10. 一种组合物，包括含氯聚合物和权利要求1至9中任一项所述的稳定剂组合物。

11. 根据权利要求10的组合物，其中使用PVC作为含氯聚合物。

12. 稳定含氯聚合物的方法，该方法包括向含氯聚合物中掺入权利要求1至9中任一项所述的稳定剂组合物。

- C₄ 烷氧基, C₅ - C₈ 环烷基或羟基或氯原子,
 并且 R₁*和 R₂*另外可以代表氢和 C₁ - C₁₂ 烷基, 以及
 Y 为 S 或 O,
 可以与 B)至少一种选自下述各组的化合物组合:
 高氯酸盐和/或
 缩水甘油化合物和/或
 β - 二酮, β - 酮酯和/或
 二氢吡啶类化合物, 聚二氢吡啶类和/或
 多羟基化合物, 二糖醇类和/或
 位阻胺(四烷基哌啶类化合物)和/或
 碱金属硅铝酸盐(沸石)和/或
 水滑石和/或
 碱金属铝碳酸盐(道生利特)和/或
 碱金属(或碱土金属)的羧酸盐, 碳酸(氢)盐和氢氧化物, 和/
 或
 抗氧剂和润滑剂和/或
 有机锡化合物。

对于式 I 化合物:

C₁ - C₄ 烷基是指, 例如, 甲基, 乙基, 正 - 丙基, 异丙基, 正 - ,
 异 - , 仲 - 或叔丁基。

C₁ - C₁₂ 烷基是指, 例如, 除上面刚提及的那些基团之外, 还包括
 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 2 - 乙基己基, 异辛基, 癸基, 壬基, 十一
 烷基或十二烷基。

C₁ - C₄ 烷氧基是指, 例如, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基,
 丁氧基或异丁氧基。

C₅ - C₈ 环烷基是指, 例如, 环戊基, 环己基, 环庚基或环辛基。

C₇ - C₉ 苯烷基是指, 例如, 苄基, 1 - 或 2 - 苯乙基, 3 - 苯基
 丙基, α, α - 二甲基苄基或 2 - 苯基异丙基, 优选苄基。

当环烷基或苯基烷基中的苯基被取代时, 则它们优选被所述取代基
 中的两个或一个取代基取代, 尤其是被 Cl, 羟基, 甲基或甲氧基取代。

$C_3 - C_6$ 链烯基是指，例如，乙烯基，烯丙基，甲代烯丙基，1-丁烯基或1-己烯基，优选烯丙基。

优选下述式 I 化合物，其中：

R_1^* 和 R_2^* 彼此独立代表 $C_1 - C_4$ 烷基和氢。特别优选其中 R_1^* 与 R_2^* 相同并代表甲基，乙基，丙基，丁基或烯丙基，或者 R_1^* 与 R_2^* 不同并代表乙基和烯丙基的式 I 化合物。

为实现在含氯聚合物中的稳定化作用，组分 A) 化合物以最好为 0.01 至 10 % (重量比)，优选为 0.05 至 5 % (重量比)，尤其是 0.1 至 3 % (重量比) 的量使用。

B) 中所提及的各组化合物如下所述：

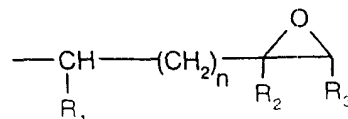
高氯酸盐化合物

上述化合物的实例为式 $M(ClO_4)_n$ 所表示的那些化合物，其中 M 代表 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Al, La 或 Ce。根据 M 的价值，指数 n 为 1, 2 或 3。所述高氯酸盐可以与醇(多羟基化合物，环糊精)或醚醇或酯醇配合。醇酯还包括多羟基化合物的部分酯。对于多元醇或多羟基化合物，它们的二聚体，三聚体，低聚体和聚合物也同样合适，如二-，三-，四-和聚-乙二醇，以及二-，三-和四-季戊四醇或不同聚合度的聚乙烯醇。高氯酸盐可以以各种已知形式掺入，例如，以盐或水溶液形式施加于底物，如 PVC，硅酸钙，沸石或水滑石，或通过化学反应在水沸石中键合。甘油单醚和甘油单硫醚为优选的多羟基化合物的部分醚。其它形式见 EP 394 547，EP 457 471 和 WO 94/24200 中所述。

按 100 份 PVC 重量计，高氯酸盐可以以，例如，0.001 至 5，最好 0.01 至 3，尤其是 0.01 至 2 份重量比的量使用。

缩水甘油化合物

这些化合物含有缩水甘油基



其中该基团直接与碳，氧，氮或硫原子键合，并且其中或者 R_1 和 R_3 均为氢， R_2 为氢或甲基且 $n=0$ ，或者 R_1 和 R_3 一同表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ，在这种情况下 R_2 为氢且 $n=0$ 或 1 。

I) 缩水甘油基和 b-甲基缩水甘油基酯，它们可通过使其分子中具有至少一个羧基的化合物与表氯醇或二氯甘油或 b-甲基表氯醇反应制得。反应最好在碱存在下进行。

脂族羧酸可用作分子中含有至少一个羧基的化合物。这些羧酸的实例包括戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸或二聚或三聚亚油酸，丙烯酸和异丁烯酸，己酸，辛酸，月桂酸，肉豆蔻酸，棕榈酸，硬脂酸和壬酸，以及在有机锌化合物方面所提及的酸。

然而，使用脂环族羧酸也是可行的，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，六氢化邻苯二甲酸或4-甲基六氢化邻苯二甲酸。

使用芳族羧酸也是可行的，如苯甲酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，1, 2, 4-苯三酸或1, 2, 4, 5-苯四酸。

1, 2, 4-苯三酸和多羟基化合物的羧基一端接加合物也可被使用，其中的多羟基化合物为如甘油或2, 2-双(4-羟基环己基)丙烷。

其它可在本发明范围之内可被使用的环氧化物见 EP 0506 617 中所述。

II) 缩水甘油基或 (b-甲基缩水甘油基) 醚，它们可通过使含有至少一个游离醇式羟基和/或酚式羟基的化合物与适当取代的表氯醇在碱性条件下反应，或者在酸性催化剂存在下反应且随后用碱处理而制得。

这种类型的醚可由，例如，无环醇衍生得到，这种醇如乙二醇，二甘醇和高聚氧化亚乙基二醇，丙烷-1, 2-二醇，或聚氧化亚乙基二醇，丙烷-1, 3-二醇，丁烷-1, 4-二醇，聚氧化亚丁基二醇，戊烷-1, 5-二醇，己烷-1, 6-二醇，己烷-2, 4, 6-三醇，甘油，1, 1, 1-三羟甲基丙烷，双三羟甲基丙烷，季戊四醇，山梨醇，以及由聚表氯醇，丁醇，叔戊醇，戊醇衍生得到，和由单官能醇衍生得到，这种醇如异辛醇，2-乙基己醇，异癸醇以及 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 链烷醇和 $\text{C}_9\text{-C}_{11}$ 链烷醇混合物。

然而，它们也可由脂环醇产生，这些脂环醇如1, 3-或1, 4-

二羟基环己烷，二(4-羟基环己基)甲烷，2, 2-二(4-羟基环己基)丙烷或1, 1-二(羟甲基)环己基-3-烯，或者它们具有芳核，如N，N-二(2-羟乙基)苯胺或P，P'-二(2-羟乙基氨基)二苯甲烷。

环氧化物化合物也可由单核酚类产生，如苯酚，间苯二酚或对苯二酚，或者基于多核酚类产生，这些酚如二(4-羟基苯基)甲烷，2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷，2, 2-二(3, 5-二溴代-4-羟基苯基)丙烷，4, 4'-二羟基二苯砜，或基于苯酚与甲醛在酸性条件下得到的缩合产物如酚醛清漆的环氧化物。

其它可能的末端氧化物有，例如，缩水甘油基-1-萘基醚，缩水甘油基-2-苯基苯醚，2-联苯基缩水甘油醚，N-(2, 3-环氧丙基)邻苯二甲酰亚胺和2, 3-环氧丙基-4-甲氧基苯醚。

III) (N-缩水甘油基)化合物，它们通过使表氯醇与含有至少一个氨基氢原子的胺的反应产物脱氯化氢而制得。这些胺包括，例如，苯胺，N-甲基苯胺，甲苯胺，正丁胺，二(4-氨基)甲烷，间二甲苯二胺或双(4-甲氨基苯基)甲烷，且还包括N，N，O-三缩水甘油基-间-氨基苯酚或N，N，O-三缩水甘油基-对-氨基苯酚。

然而，(N-缩水甘油基)化合物还包括环状亚烷基脲如亚乙基脲或1, 3-亚丙基脲的N，N'-二-，N，N'，N''-三-和N，N'，N''，N'''-四-缩水甘油基衍生物，以及乙内酰脲类如5, 5-二甲基乙内酰脲或甘脲的N，N'-二缩水甘油基衍生物和异氰脲酸三缩水甘油酯。

IV) S-缩水甘油化合物，如二-S-缩水甘油衍生物，它们由二硫醇如乙烷-1, 2-二硫醇或二(4-巯甲基苯基)醚产生。

V) 包含式I基团(其中 R_1 和 R_3 一同表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 且 n 为0)的环氧化物包括二(2, 3-环氧环戊基)醚，2, 3-环氧环戊基缩水甘油基醚或1, 2-双(2, 3-环氧基环戊)氧基)乙烷。包含式I基团(其中 R_1 和 R_3 一同表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 且 n 为1)的环氧树脂为，例如，3, 4-环氧-6-甲基环己烷羧酸(3',4'-环氧-6'-甲基环己基)-甲基酯。

合适的末端环氧化物包括 (™表示®) :

a) 双酚 A 的液态二缩水甘油醚, 如 Araldite™ Gy 240, Araldite™ Gy250, Araldite™ Gy260, Araldite™ Gy266, Araldite™ Gy 2600, Araldite™ MY790;

b) 双酚 A 的固态二缩水甘油醚, 如

Araldite™ GT 6071,
Araldite™ GT 7071, Araldite™ GT 7072, Araldite™ GT 6063, Araldite™ GT 7203, Araldite™ GT 6064, Araldite™ GT 7304, Araldite™ GT 7004,
Araldite™ GT 6084, Araldite™ GT 1999, Araldite™ GT 7077, Araldite™ GT 6097, Araldite™ GT 7097, Araldite™ GT 7008, Araldite™ GT 6099,
Araldite™ GT 6608, Araldite™ GT 6609, Araldite™ GT 6610;

c) 双酚 F 的液态二缩水甘油醚, 如 Araldite™ GY 281, Araldite™ Py 302, Araldite™ G Py306;

d) 四苯乙烷的固态多缩水甘油醚, 如 CG Epoxy Resin™ 0163;

e) 固态和液态线性苯酚甲醛树脂的多缩水甘油醚, 如 EPN1138, EPN 1139, GY1180, Py 307;

f) 固态和液态线性邻-甲酚甲醛清漆树脂多缩水甘油醚, 如 ECN 1235, ECN 1273, ECN 1280, ECN 1299;

g) 醇的液态缩水甘油醚, 如 Shell™ 缩水甘油醚 162, Araldite™ Dy0390, Araldite™ Dy 0391;

h) 羧酸的液态缩水甘油醚, 如 Shell™ Cardura E 对苯二酸酯, 1, 2, 4-苯三酸酯, Araldite™ Py 284;

i) 固态杂环环氧树脂 (异氰脲酸三缩水甘油酯), 如 Araldite™ PT 810;

J) 液态脂环族环氧树脂, 如 Araldite™ Cy 179;

k) 液态对-氨基苯酚的 N, N, O-三缩水甘油醚, 如 Araldite™ My 0510;

D)四缩水甘油 - 4, 4'-亚甲基苄胺或 N, N, N', N'-四缩水甘油二氨基苯甲烷, 如 Araldite™ My 720, Araldite™ My 721。

优选使用具有两个官能团的环氧化物化合物。然而, 原则上也可以使用具有一个, 三个或多个官能团的环氧化物化合物。

主要使用具有芳基的环氧化物化合物, 尤其是二缩水甘油化合物。

如果合适, 也可以使用不同环氧化物化合物的混合物。

特别优选的末端环氧化物为基于双酚的二缩水甘油醚, 双酚如 2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A), 双(4-羟基苯基)甲烷或双(邻/对-羟基苯基)甲烷混合物(双酚 F)。

按 100 份 PVC 重量计, 末端环氧化物化合物的使用量优选为至少 0.1 份, 例如 0.1 至 50 份, 最好为 1 至 30 份, 尤其是 1 至 25 份(重量比)。

β - 二酮, β - 酮酯类

可使用的 1, 3 - 二羰基化合物可以是线性或环状二羰基化合物。优选使用具有下式结构的二羰基化合物:



其中

R₁'代表 C₁ - C₂₂ 烷基, C₅ - C₁₀ 羟烷基, C₂ - C₁₈ - 链烯基, 苯基, 被 OH, C₁-C₄ 烷基, C₁ - C₄ 烷氧基, 或被卤素取代的苯基, C₇ - C₁₀ 苯基烷基, C₅ - C₁₂ - 环烷基, 被 C₁ - C₄ 烷基取代的 C₅ - C₁₂ 环烷基, 或者 R₁'代表式 - R₅' - S - R₆'或 - R₅' - O - R₆'基团,

R₂'代表氢, C₁ - C₈ 烷基, C₂ - C₁₂ 链烯基, 苯基, C₇-C₁₂ 烷基苯基, C₇ - C₁₀ 苯基烷基或基团 - COR₄',

R₃'的定义同 R₁'或代表 C₁ - C₁₈ 烷氧基,

R₄'代表 C₁ - C₄ 烷基或苯基,

R₅'代表 C₁ - C₁₀ 亚烷基, 以及

R₆'代表 C₁ - C₁₂ 烷基, 苯基, C₇ - C₁₈ 烷基苯基或 C₇ - C₁₀ 苯基烷基。

这些化合物包括 EP 346 279 中所述的含有羟基的二酮类化合物和 EP 307 358 中所述的氧杂 - 和硫杂 - 二酮化合物, 以及基于 US 4339 383 中所述异氰酸的酮酯。

作为烷基, R_1' 和 R_3' 尤为 C_1 - C_{18} 烷基, 如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 癸基, 十二烷基或十八烷基。

作为羟烷基, R_1' 和 R_3' 尤为基团 $-(CH_2)_n-OH$, 其中 n 为 5, 6 或 7。

作为链烯基, R_1' 和 R_3' 例如可以是乙烯基, 烯丙基, 甲基烯丙基, 1-丁烯基, 1-己烯基或油基, 优选烯丙基。

作为被 OH, 烷基, 烷氧基或卤素取代的苯基, R_1' 和 R_3' 可以是, 例如, 甲苯基, 二甲苯基, 叔丁基苯基, 甲氧苯基, 乙氧苯基, 羟苯基, 氯苯基或二氯苯基。

作为苯基烷基, R_1' 和 R_3' 尤为苄基。作为环烷基或烷基环烷基, R_2' 和 R_3' 尤为环己基或甲基环己基。

作为烷基, R_2' 尤为 C_1 - C_4 烷基。作为 C_2 - C_{12} 链烯基, R_2' 尤为烯丙基。作为烷基苯基, R_2' 尤为甲苯基。作为苯基烷基, R_2' 尤为苄基。 R_2' 优选为氢。作为烷氧基, R_3' 可以是, 例如, 甲氧基, 乙氧基, 丁氧基, 己氧基, 辛氧基, 十二烷氧基, 十三烷氧基, 十四烷氧基或十八烷氧基。作为 C_1 - C_{10} 亚烷基, R_5' 尤为 C_2 - C_4 亚烷基。作为烷基, R_6' 尤为 C_4 - C_{12} 烷基, 如丁基, 己基, 辛基, 癸基或十二烷基。作为烷基苯基, R_6' 尤为甲苯基。作为苯基烷基, R_6' 尤为苄基。

上式 1, 3-二羰基化合物及它们的碱金属, 碱土金属以及锌螯合剂的例子包括乙酰丙酮, 丁酰丙酮, 庚酰丙酮, 硬脂酰丙酮, 棕榈酰丙酮, 月桂酰丙酮, 7-叔壬硫基-庚烷-2, 4-二酮, 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, 异辛基苯甲酰基甲烷, 5-羟基己酰基苯甲酰甲烷, 三苯甲酰基甲烷, 双(4-甲基苯甲酰基)甲烷, 苯甲酰基-对-氯苯甲酰基甲烷, 双(2-羟基苯甲酰基)甲烷, 4-甲氧基苯甲酰基-苯甲酰甲烷, 双(4-甲氧基苯甲酰基)甲烷, 1-苯甲酰基-1-乙酰基壬烷, 苯甲酰基-乙酰基苯甲酰基甲烷, 硬脂酰-4-甲氧基苯甲酰基甲烷, 双(4-叔丁基苯甲酰基)甲烷, 苯甲酰基-甲酰基甲烷, 苯甲酰基-苯乙酰基甲烷, 二-环己酰基-甲烷, 二-新戊酰基甲烷, 2-乙酰基环戊酮, 2

- 苯甲酰基环戊酮, 二乙酰乙酸的甲基, 乙基和烯丙基酯, 苯甲酰基-, 丙酰基-和丁酰基-乙酰乙酸甲基和乙基酯, 三乙酰甲烷, 乙酰乙酸甲基, 乙基, 己基, 辛基, 十二烷基或十八烷基酯, 苯甲酰乙酸甲基, 乙基, 丁基, 2-乙基己基, 十二烷基或十八烷基酯, 以及丙酰基-和丁酰基-乙酸 $C_1 - C_{18}$ 烷基酯。硬脂酰乙酸乙基, 丙基, 丁基, 己基或辛基酯和 EP 433 230 中所述的多核 β -酮酯和脱氢乙酸以及它们的锌, 镁或碱金属盐。

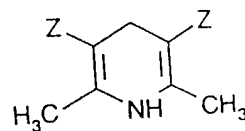
优选使用定义如下的上式 1, 3-二酮化合物, 其中 R_1' 代表 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 苯基, 被 OH, 甲基或甲氧基取代的苯基, $C_7 - C_{10}$ 苯基烷基或环己基, R_2' 代表氢且 R_3' 的定义同 R_1' 。

按 100 份 PVC 重量计, 1, 3-二酮化合物的使用量可以是, 例如, 0.01 至 10 份, 优选 0.01 至 3 份, 且尤为 0.01 至 2 份 (重量比)。

二氢吡啶类, 聚二氢吡啶类

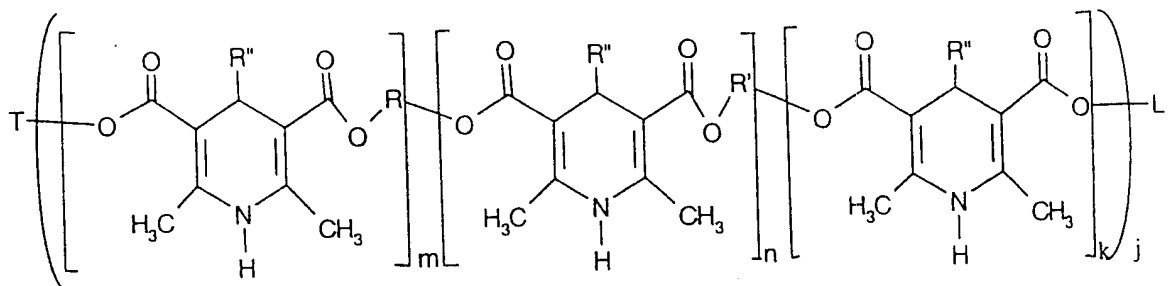
合适的单体二氢吡啶见如 FR 2039496, EP 2007, EP0362012, EP 0 286 887 和 EP 0024754 中所述。

优选具有下式结构的那些化合物:



其中 Z 代表 CO_2CH_3 , $CO_2C_2H_5$, $CO_2^m C_{12}H_{25}$ 或 $CO_2C_2H_4S^n C_{12}H_{25}$ 。

合适的聚二氢吡啶类尤为下式化合物:



其中 T 代表未取代的或被下述基团取代的 $C_1 - C_{22}$ 烷基: $C_1 - C_{18}$ 烷氧基, $C_1 - C_{18}$ 烷基硫基, 羟基, 丙烯酰氧基, 异丁烯酰氧基, 卤素, 苯基或萘基; 未取代的或被 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_1 - C_{18}$ 烷氧基或卤素取代的 $C_5 - C_{10}$ 芳基并且该芳基也可以是杂环的;

$C_3 - C_{10}$ 链烯基, $CH_3 - CO - CH_2 - CO - OR -$, $CH_3 - CO = CH_2 - COO-R^1$, $CH_3 - C(NR''''_2) = CH - COOR -$ 或 $CH_3 - C(NR''''_2) = CHCO-OR' -$;

L 的定义同 T, 或者代表由未取代的或被 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基, $C_1 - C_{12}$ 硫代烷氧基-, $C_6 - C_{10}$ 芳基-, $C_1 - C_{12}$ 羧基-或羟基-取代的直链或支链烷基基团得到的三-或多-价基团,

m 和 n 代表 0 至 20 数值.

k 代表 0 或 1,

j 为 1 至 6 的数值且条件 $j(k+m+n) > 1$ 和 $m+n > 0$ 应被满足.

R 和 R' 各自独立代表亚甲基或亚苯基, 或者代表具有 $-(C_pH_{2p-X})_t C_pH_{2p}$ -结构的亚烷基, 该亚烷基是未取代的或载有选自 $C_1 - C_{12}$ 烷氧基, $C_1 - C_{12}$ -硫代烷氧基, $C_6 - C_{10}$ 芳基, $C_1 - C_{12}$ 羧基和羟基的取代基.

p 为 2 至 18,

t 为 0 至 10,

x 为氧或硫,

或者, 当 k 为 0 且 $j > 1$ 时, R 和 R' 与 L 一同形成直接连键.

R'' 代表氢, 或 $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_2 - C_{18}$ 烷氧羰基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 它们各自为未取代的或被一或多个 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_1 - C_8$ 烷氧基, 卤素或 NO_2 取代基取代,

以及, 两个 R''' 基相同或不同并且代表氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_1 - C_{18}$ 羟烷基或 $C_1 - C_{18}$ 烷氧烷基或者一同代表未间断的或 O-间断的 $C_3 - C_5$ 亚烷基,

或者代表直链或支链 $C_2 - C_{22}$ 链烯基.

有关这些化合物的更详细描述见 EP 028 6887 中所述.

特别优选硫代二亚乙基-双[5-甲氧羰基-2, 6-二甲基-1, 4-二氢吡啶-3-羧酸酯]。

(聚)二氢吡啶类化合物在含氯聚合物中的用量, 按 100 份聚合物的重量计, 为 0.001 至 5 份, 优选 0.005 至 1 份(重量比)。

多羟基化合物, 二糖醇

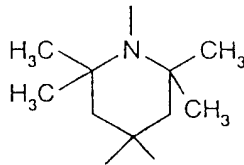
这种类型的合适化合物实例包括

季戊四醇，二（聚）季戊四醇，三（聚）季戊四醇，双三羟甲基丙烷，双-三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，肌醇，聚乙烯醇，山梨醇，麦芽糖醇，异麦芽糖醇，乳糖醇，lycasin，甘露糖醇，乳糖，明串珠菌二醇，异氰脲酸三（羟乙酯），宫殿糖醇（palatinite），四-羟甲基环己醇，四-羟甲基环戊醇，四-羟甲基吡喃醇，甘油，双甘油，聚甘油，硫代双甘油或1-O- α -D-吡喃葡萄糖基-D-甘露糖二水合物。其中优选化合物二糖醇。

按100份PVC重量计，多羟基化合物的使用量为，例如，0.01至20份，优选0.1至20份，尤为0.1至10份（重量比）。

位阻胺（四烷基哌啶化合物）

本发明可使用的位阻胺（特别是哌啶化合物）尤其以作为光稳定剂而著称。这些化合物含有一个或多个下式基团：

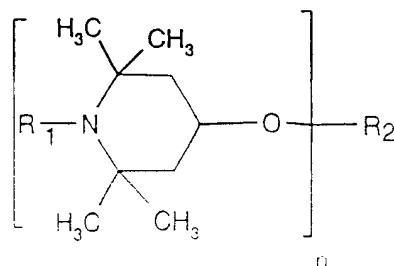


上述化合物可以是相对低分子量（<700）或相对高分子量的化合物。在后一种情况下，它们可以是低聚物或聚合物，优选分子量大于700且不含酯基的四甲基哌啶化合物。

作为稳定剂，特别重要的化合物为下述各类四甲基哌啶化合物。

在下述a)至f)各类化合物中，其结构图中具有下标标记的取代基相应于（出于技术原因）所述结构图的描述或定义部分中具有上标标记的取代基。因此，例如，式（II）中的取代基“R₁”相应于其描述部分的“R'¹”。

a)式II化合物：



(II).

其中

n 为数值 1 至 4, 优选为 1 或 2,

R^1 代表氢, 氧基, $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_3 - C_8$ 链烯基, $C_3 - C_8$ 炔基, $C_7 - C_{12}$ 芳烷基, $C_1 - C_{18}$ 链烷酰基, $C_3 - C_5$ 烯酰基, 缩水甘油基或基团 $-CH_2CH(OH)-Z$, 其中 Z 代表氢, 甲基或苯基, R^1 优选为 $C_1 - C_4$ 烷基, 烯丙基, 苄基, 乙酰基或丙烯酰, 以及

当 n 为 1 时, R^2 代表氢, 未间断的或被 1 或多个氧原子间断的 $C_1 - C_{18}$ 烷基, 氰基乙基, 苄基, 缩水甘油基, 下述羧酸的单价基团: 脂族, 脂环族, 芳脂族, 不饱和芳族羧酸, 氨基甲酸或含磷酸, 或者单价甲硅烷基, 优选具有 2 至 18 碳原子脂族羧酸单价基团, 具有 7 至 15 个碳原子的脂环族羧酸单价基团, 具有 3 至 5 碳原子的 α, β -不饱和羧酸单价基团或具有 7 至 15 个碳原子的芳族羧酸单价基团, 并且, 当 n 为 2 时, R^2 代表 $C_1 - C_{12}$ 亚烷基, $C_4 - C_{12}$ 亚链烯基, 亚二甲苯基, 脂族, 脂环族, 芳代脂族或芳族二羧酸, 二氨基甲酸或含磷酸的二价基团, 或二价甲硅烷基, 优选具有 2 至 36 碳原子的脂族二羧酸, 具有 8 至 14 碳原子的脂环族或芳族二羧酸或具有 8 至 14 碳原子的脂族, 脂环族或芳族二氨基甲酸的基团, 和, 当 n 为 3 时, R^2 代表下述化合物的三价基团: 脂族, 脂环族或芳族三羧酸, 芳族三氨基甲酸或含磷酸, 或者代表三价甲硅烷基, 以及, 当 n 为 4 时, R^2 代表四价脂族, 脂环族或芳族四羧酸基团。

当取代基中的任一个代表 $C_1 - C_{12}$ 烷基时, 它们包括, 例如, 甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正己基, 正辛基, 2-乙基己基, 正壬基, 正癸基, 正十一烷基或正十二烷基。

在 $C_1 - C_{18}$ 烷基定义中, R^2 可以是, 例如, 上面所列基团, 除此之外, 还可以是例如正十三烷基, 正十四烷基, 正十六烷基或正十八烷基。

当 R^1 代表 $C_3 - C_8$ 链烯基时, 它可以是, 例如, 1-丙烯基, 烯丙基, 甲代烯丙基, 2-丁烯基, 2-戊烯基, 2-己烯基, 2-辛烯基或 4-叔丁基-2-丁烯基。

作为 $C_3 - C_8$ 炔基, R^1 优先代表炔丙基。

作为 $C_7 - C_{12}$ 芳烷基, R^1 尤指苯乙基且更特别地是指苄基。

作为 $C_1 - C_8$ 链烷酰基, R^1 例如为甲酰基, 丙酰基, 丁酰基, 辛酰基, 但优选乙酰基, 并且对于 $C_3 - C_5$ 烯酰基, 尤指丙烯酰基。

当 R^2 代表单价羧酸基团时, 它可以为, 例如, 乙酸, 己酸, 硬脂酸, 丙烯酸, 异丁烯酸, 苯甲酸或 $\beta - (3, 5 - \text{二叔丁基} - 4 - \text{羟基苯基})$ 丙酸基团。

当 R^2 代表二价二羧酸基团时, 它可以是, 例如, 丙二酸, 琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 辛二酸, 癸二酸, 马来酸, 苯二甲酸, 二丁基丙二酸, 二苄基丙二酸, 丁基 - $(3, 5 - \text{二叔丁基} - 4 - \text{羟基苄基})$ - 丙二酸或二环庚烯二羧酸基团。

当 R^2 代表三价三羧酸基团时, 它可以为, 例如, 偏苯三酸或次氨基三乙酸基团。

当 R^2 代表四价四羧酸基团时, 它可以为, 例如, 丁烷 - 1, 2, 3, 4 - 四羧酸的四价键, 或者 1, 2, 4, 5 - 苯四酸的四价基。

当 R^2 代表二价二氨基甲酸基时, 它可以为, 例如六亚甲基二氨基甲酸或 2, 4 - 甲代亚苯基 - 二氨基甲酸基团。

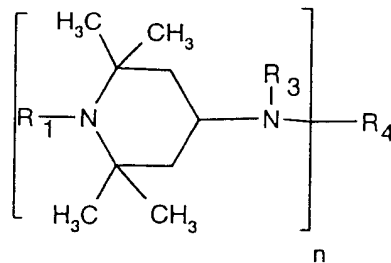
下述化合物为上述类型的多烷基哌啶化合物实例:

- 1) 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,
- 2) 1 - 烯丙基 - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,
- 3) 1 - 苄基 - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,
- 4) 1 - $(4 - \text{叔丁基} - 2 - \text{丁烯基}) - 4 - \text{羟基} - 2, 2, 6, 6 - \text{四甲基哌啶}$,
- 5) 4 - 硬脂酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,
- 6) 1 - 乙基 - 4 - 水杨酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,
- 7) 4 - 异丁烯酰氧基 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶,
- 8) 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶 - 4 - 基 - $\beta - (3, 5 - \text{二叔丁基} - 4 - \text{羟基苯基})$ 丙酸酯,
- 9) 马来酸二 $(1 - \text{苄基} - 2, 2, 6, 6 - \text{四甲基哌啶} - 4 - \text{基})$ 酯,
- 10) 琥珀酸二 $(2, 2, 6, 6 - \text{四甲基哌啶} - 4 - \text{基})$ 酯,
- 11) 戊二酸二 $(2, 2, 6, 6 - \text{四甲基哌啶} - 4 - \text{基})$ 酯,

- 12) 己二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,
- 13) 癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,
- 14) 癸二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)酯,
- 15) 癸二酸二(1, 2, 3, 6-四甲基-2, 6-二乙基哌啶-4-基)酯,
- 16) 苯二甲酸二(1-烯丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,
- 17) 1-炔丙基-4 β -氰基乙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶
- 18) 乙酸1-乙酰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯
- 19) 偏苯三酸三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,
- 20) 1-丙烯酰基-4-苄氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶,
- 21) 二乙基丙二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,
- 22) 二丁基丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)酯,
- 23) 丁基(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)酯,
- 24) 二苄基-丙二酸二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)酯,
- 25) 二苄基-丙二酸二(1, 2, 3, 6-四甲基-2, 6-二乙基-哌啶-4-基)酯,
- 26) 己烷-1', 6'-双(4-氨基甲酰氧基-1-正丁基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶),
- 27) 甲苯-2', 4'-双(4-氨基甲酰氧基-1-正丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶),
- 28) 二甲基-双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧基)-硅烷,
- 29) 苯基-三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氧基)硅烷,
- 30) 三(1-丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)亚磷酸酯,
- 31) 三(1-丙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)磷酸酯,
- 32) 苯基-[双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基)]-磷酸酯,
- 33) 4-羟基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶,
- 34) 4-羟基-N-羟乙基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶,
- 35) 4-羟基-N-(2-羟丙基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶,

36)1 - 缩水甘油基 - 4 - 羟基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶。

b)式 (III) 化合物



(III),

其中

n 代表数值 1 或 2,

R^1 的定义同 a) 中所述,

R^3 代表氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_2 - C_5$ 羟基烷基, $C_5 - C_7$ 环烷基, $C_7 - C_8$ 芳烷基, $C_2 - C_{18}$ 烷酰基, $C_3 - C_5$ 烯酰基或苯甲酰基, 和,

当 n 为 1 时, R^4 代表氢, $C_1 - C_{18}$ 烷基, $C_3 - C_8$ 链烯基, $C_5 - C_7$ 环烷基, 被羟基, 氰基, 烷氧羰基或氨基甲酰基取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 缩水甘油基, 式 $-CH_2 - CH(OH) - Z$ 或式 $-CONH - Z$ 基团, 其中 Z 代表氢, 甲基或苯基; 以及, 当 n 为 2 时, R^4 代表 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基, $C_6 - C_{12}$ 亚芳基, 亚二甲苯基, $-CH_2 - CH(OH)CH_2 -$ 基团或基团 $-CH_2 - CH(OH)CH_2 - O - D - O -$, 其中 D 代表 $C_2 - C_{10}$ 亚烷基, $C_6 - C_{15}$ 亚芳基或 $C_6 - C_{12}$ 亚环烷基, 或者,

在 R^3 不代表烷酰基, 烯酰基或苯甲酰基的条件下,

R^4 也可以代表二价脂族, 脂环族或芳族二元羧酸或二氨基甲酸的基团, 或者也可以代表 $-CO -$, 或者,

当 n 为 1 时 R^3 和 R^4 一同表示二价脂族, 脂环族或芳族 1, 2 - 或 1, 3 - 二羧酸基团。

当任何取代基代表 $C_1 - C_{12}$ - 或 $C_1 - C_{18}$ - 烷基时, 它们与上面 a) 中已定义的基团相同。

当任何取代基代表 $C_5 - C_7$ 环烷基时, 它们尤为环己基。

作为 $C_7 - C_8$ 芳烷基, R^3 尤指苯乙基, 或者更特别指苄基。作为

$C_2 - C_5$ 羟基烷基, R^2 尤指 2 - 羟基乙基或 2 - 羟基丙基。

作为 $C_2 - C_{18}$ 烷酰基, R^3 代表, 例如, 丙酰基, 丁酰基, 辛酰基, 十二烷酰基, 十六烷酰基, 十八烷酰基, 但优选乙酰基, 并且作为 $C_3 - C_5$ 烯酰基, R^3 尤为丙烯酰基。

当 R^4 代表 $C_2 - C_8$ 链烯基时, 则其为, 例如, 烯丙基, 甲代烯丙基, 2 - 丁烯基, 2 - 戊烯基, 2 - 己烯基或 2 - 辛烯基。

R^4 代表被羟基, 氰基, 烷氧羰基或氨基甲酰基取代的 $C_1 - C_4$ 烷基时, 可以为, 例如, 2 - 羟乙基, 2 - 羟丙基, 2 - 氰基乙基, 甲氧羰基甲基, 2 - 乙氧羰基乙基, 2 - 氨基羰基丙基或 2 - (二甲氨基羰基) 乙基。

当任何取代基代表 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基时, 它们包括, 例如, 1, 2 - 亚乙基, 亚丙基, 2, 2 - 二甲基 - 1, 3 - 亚丙基, 1, 4 - 亚丁基, 1, 6 - 亚己基, 1, 8 - 亚辛基, 1, 10 - 亚癸基或 1, 12 - 亚十二烷基。

当任何取代基代表 $C_6 - C_{15}$ 亚芳基时, 它们包括, 例如, 邻-, 间- 或对- 亚苯基, 1, 4 - 亚萘基或 4, 4' - 联亚苯基。

作为 $C_6 - C_{12}$ 亚环烷基, D 尤为亚环己基。

下述化合物为所述类型的多烷基哌啶化合物实例:

37) N, N' - 双(2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基)六亚甲基 - 1, 6 - 二胺,

38) N, N' - 双(2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基)六亚甲基 - 1, 6 - 二乙酰胺和 1, 6 - 二甲酰胺

39) 1 - 乙酰基 - 4 - (N - 环己基乙酰氨基) - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,

40) 4 - 苯甲酰氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四亚甲基哌啶,

41) N, N' - 双(2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - N, N' - 二丁基 - 己二酰二胺,

42) N, N' - 双(2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - N, N' - 二环己基 - 2 - 羟基亚丙基 - 1, 3 - 二胺

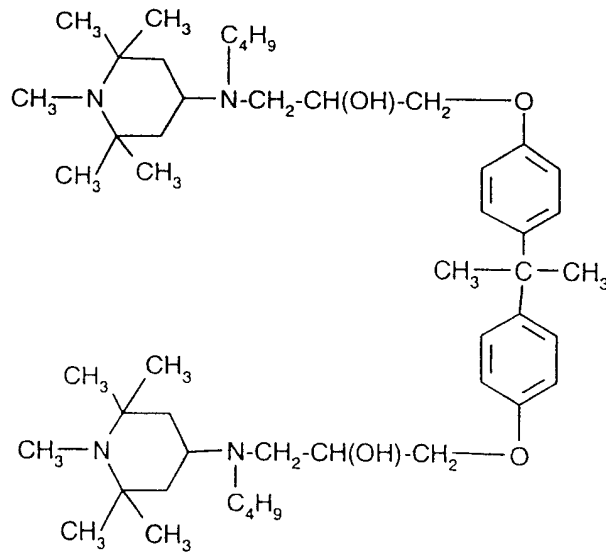
43) N, N' - 双(2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) - 对 - 亚二甲

苯基二胺,

44)N, N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酰二胺,

45)N-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-β-氨基二丙酸二
(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

46)下式化合物

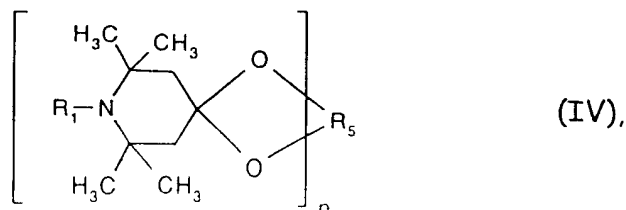


47)4-(双-2-羟乙基-氨基)-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶,

48)4-(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯甲酰氨基)-2, 2, 6,
6-四甲基哌啶,

49)4-异丁烯酰氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶,

c)式(IV)化合物



其中

n 为数值 1 或 2,

R^1 的定义同 a) 中所述, 以及

当 n 为 1 时, R^5 代表 $C_2 - C_8$ 亚烷基或 $C_2 - C_8$ - 羟基亚烷基或 $C_4 - C_{22}$ 酰氧基亚烷基, 以及当 n 为 2 时, R^5 为基团 $(-CH_2)_2C(CH_2-$

当 R^5 代表 $C_2 - C_8$ 亚烷基或 $C_2 - C_8$ 羟基亚烷基时, 其可以为, 例如, 1, 2 - 亚乙基, 1 - 甲基 - 1, 2 - 亚乙基, 亚丙基, 2 - 乙基亚丙基或 2 - 乙基 - 2 - 羟甲基亚丙基。

作为 $C_4 - C_{22}$ 酰氧基亚烷基, R^5 可以为, 例如, 2 - 乙基 - 2 - 乙酰氧基甲基亚丙基。

下述化合物为所述种类的多烷基哌啶化合物实例:

50) 9 - 氮杂 - 8, 8, 10, 10 - 四甲基 - 1, 5 - 二氧杂螺 - [5.5] 十一烷

51) 9 - 氮杂 - 8, 8, 10, 10 - 四甲基 - 3 - 乙基 - 1, 5 - 二氧杂螺 [5.5] 十一烷,

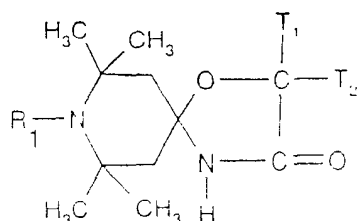
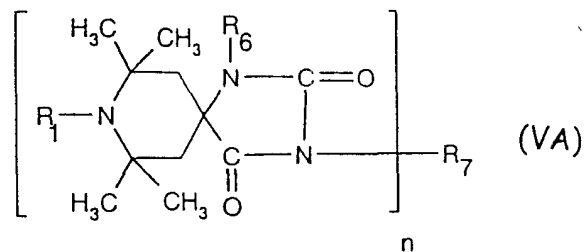
52) 8 - 氮杂 - 2, 7, 7, 8, 9, 9 - 六甲基 - 1, 4 - 二氧杂螺 [4.5] 癸烷

53) 9 - 氮杂 - 3 - 羟甲基 - 3 - 乙基 - 8, 8, 9, 10, 10 - 五甲基 - 1, 5 - 二氧杂螺 [5.5] 十一烷,

54) 9 - 氮杂 - 3 - 乙基 - 3 - 乙酰氧基甲基 - 9 - 乙酰基 - 8, 8, 10, 10 - 四甲基 - 1, 5 - 二氧杂螺 [5.5] 十一烷,

55) 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 螺 - 2' - (1', 3' - 二噁烷) - 5' - 螺 - 5'' - (1'', 3'' - 二噁烷) - 2'' - 螺 - 4''' - (2''', 2''', 6''', 6''' - 四甲基哌啶)。

d) 式 VA, VB 和 VC 化合物



作为 $C_7 - C_9$ 芳烷基, R^1 , T_1 和 T_2 尤为苯乙基, 或者更特别地为苜基。当 T_1 和 T_2 与它们键合的碳原子一同形成环烷烃环时, 此环可以为, 例如, 环戊烷, 环己烷, 环辛烷或环癸烷环。

当 R^7 代表 $C_2 - C_4$ 羟基烷基时, 其可以为, 例如, 2-羟基乙基, 2-羟基丙基, 2-羟基丁基或 4-羟基丁基。

作为 $C_6 - C_{10}$ 芳基, R^7 , T_1 和 T_2 尤为苯基, α -或 β -萘基, 它们可以是未取代的或被卤素或被 $C_1 - C_4$ 烷基取代。

当 R^7 代表 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基时, 其可以为, 例如, 亚乙基, 亚丙基, 2, 2-二甲基亚丙基, 1, 4-亚丁基, 1, 6-亚己基, 1, 8-亚辛基, 1, 10-亚癸基或 1, 12-亚十二烷基。

作为 $C_4 - C_{12}$ 亚烯基, R^7 尤为 2-丁烯撑, 2-戊烯撑或 3-己烯撑。

当 R^7 代表 $C_6 - C_{12}$ 亚芳基时, 其可以为, 例如, 邻-, 间-或对-亚苯基, 1, 4-亚萘基或 4, 4'-联亚苯基。

当 Z^1 代表 $C_2 - C_{12}$ 烷酰基时, 其可以为, 例如, 丙酰基, 丁酰基, 辛酰基, 十二烷酰基, 但优选乙酰基。

D 代表 $C_2 - C_{10}$ 亚烷基, $C_6 - C_{15}$ 亚芳基或 $C_6 - C_{12}$ 亚环烷基时, 其定义同 b) 中所述。

下述化合物为所述种类的多烷基哌啶化合物实例:

56) 3-苜基-1, 3, 8-三氮杂-7, 7, 9, 9-四甲基螺〔4.5〕癸烷-2, 4-二酮,

57) 3-正辛基-1, 3, 8-三氮杂-7, 7, 9, 9-四甲基螺〔4.5〕癸烷-2, 4-二酮,

58) 3-烯丙基-1, 3, 8-三氮杂-1, 7, 7, 9, 9-五甲基螺〔4.5〕癸烷-2, 4-二酮,

59) 3-缩水甘油基-1, 3, 8-三氮杂-7, 7, 8, 9, 9-五甲基螺〔4.5〕癸烷-2, 4-二酮,

60) 1, 3, 7, 7, 8, 9, 9-七甲基-1, 3, 8-三氮杂-螺〔4.5〕癸烷-2, 4-二酮

61) 2-异丙基-7, 7, 9, 9-四甲基-1-氧杂-3, 8-二氮杂

- 4 - 氧代 - 螺 [4.5] 癸烷,

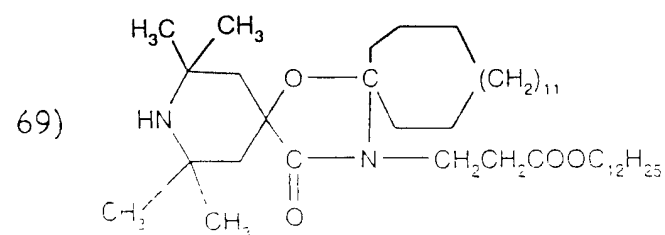
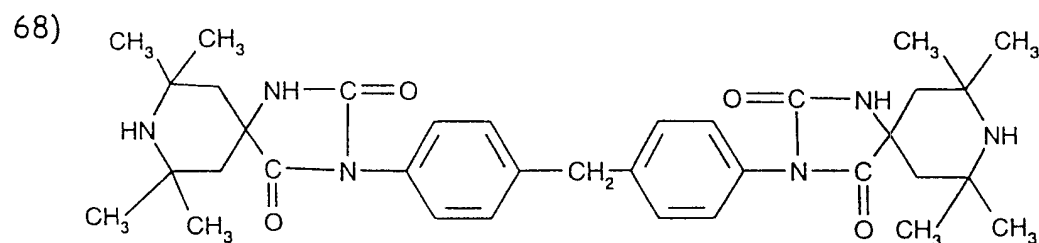
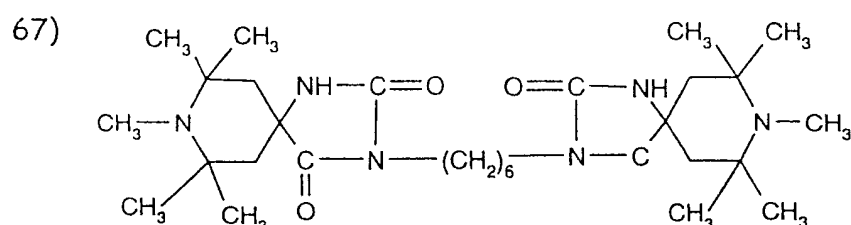
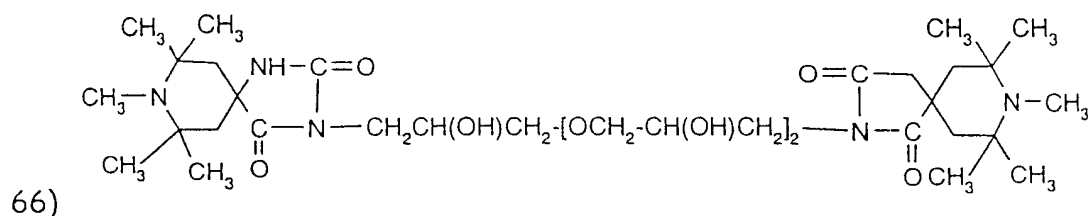
62) 2, 2 - 二丁基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧杂 - 3, 8 - 二氮杂 - 4 - 氧代 - 螺 [4.5] 癸烷,

63) 2, 2, 4, 4 - 四甲基 - 7 - 氧杂 - 3, 20 - 二氮杂 - 21 - 氧代 - 二螺 [5.1.11.2] 二十一烷,

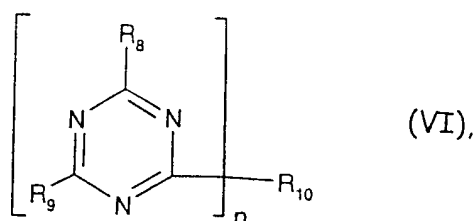
64) 2 - 丁基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1 - 氧杂 - 4, 8 - 二氮杂 - 3 - 氧代 - 螺 [4.5] 癸烷,

65) 8 - 乙酰基 - 3 - 十二烷基 - 1, 3, 8 - 三氮杂 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基螺 [4.5] 癸烷 - 2, 4 - 二酮,

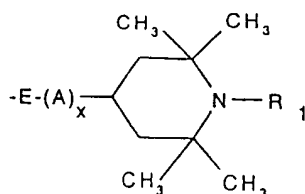
或下式化合物:



e)式 VI 化合物



其中 n 为数值 1 或 2 且 R^8 代表下式结构基团:



其中

R^1 的定义同 a) 中所述,

E 代表 $-O-$ 或 $-NR^{11}-$,

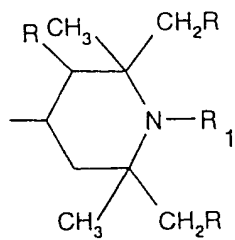
A 代表 $C_2 - C_6$ 亚烷基或 $-(CH_2)_3-O-$ 以及

x 为数值 0 或 1,

R^9 与 R^8 相同, 或者代表下述基团之一: $-NR^{11}R^{12}$, $-OR^{13}$, $-NHCH_2OR^{13}$ 或 $-N(CH_2OR^{13})_2$,

当 $n=1$ 时, R^{10} 与 R^8 或 R^9 相同, 以及, 当 $n=2$ 时, R^{10} 为基团 $-E-B-E-$, 其中 B 代表未间断的或被 $-N(R^{11})-$ 间断的 $C_2 - C_6$ 亚烷基,

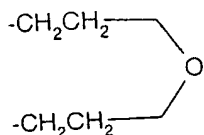
R^{11} 代表 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 环己基, 苄基或 $C_1 - C_4$ 羟基烷基或下式基团:



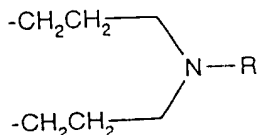
R^{12} 代表 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 环己基, 苄基, $C_1 - C_4$ 羟基烷基, 以及

R^{13} 代表氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基或苯基, 或者

R^{11} 和 R^{12} 一同代表 $C_4 - C_5$ 亚烷基或 $C_4 - C_5$ 氧杂亚烷基, 例如

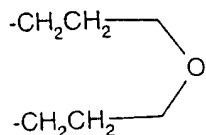


或

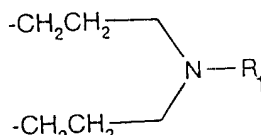
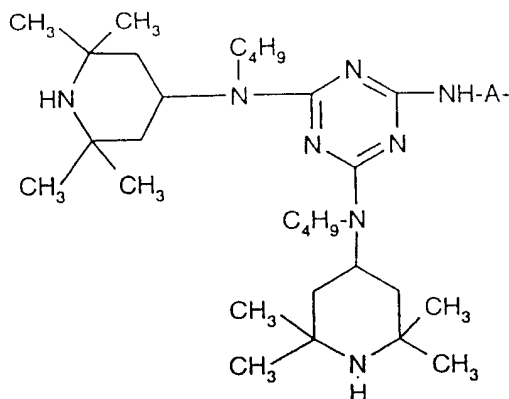


或

或者一同代表下式基团:



或

或者 R^{11} 和 R^{12} 各自代表下式基团:

当任何取代基代表 $C_1 - C_{12}$ 烷基时, 它们包括, 例如, 甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正己基, 正辛基, 2-乙基己基, 正壬基, 正癸基, 正十一烷基或正十二烷基。

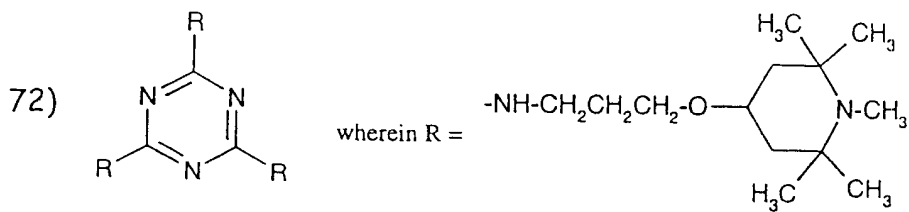
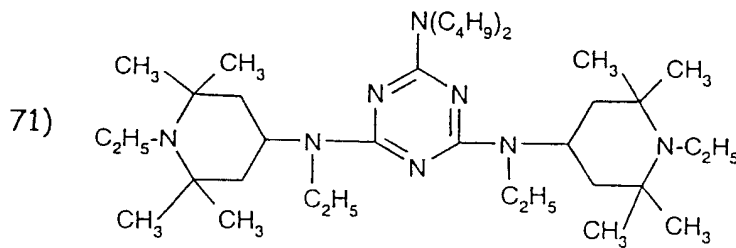
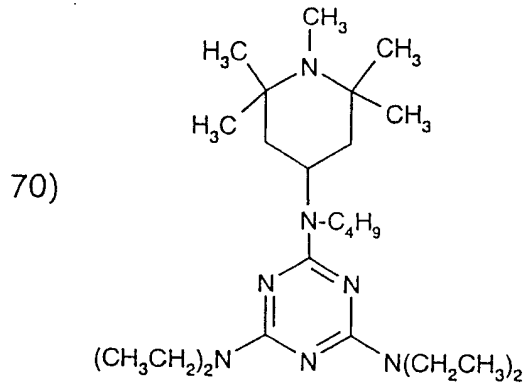
当任何取代基代表 $C_1 - C_4$ 羟烷基时, 它们包括, 例如, 2-羟基乙基, 2-羟基丙基, 3-羟基丙基, 2-羟基丁基或 4-羟基丁基。

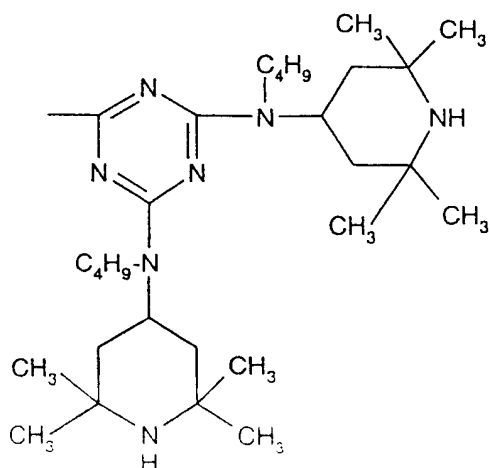
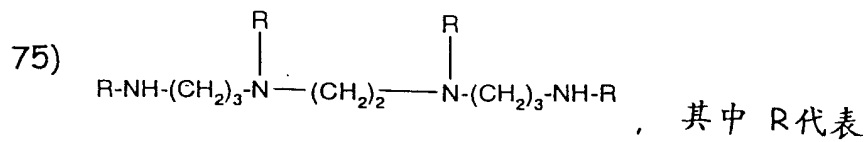
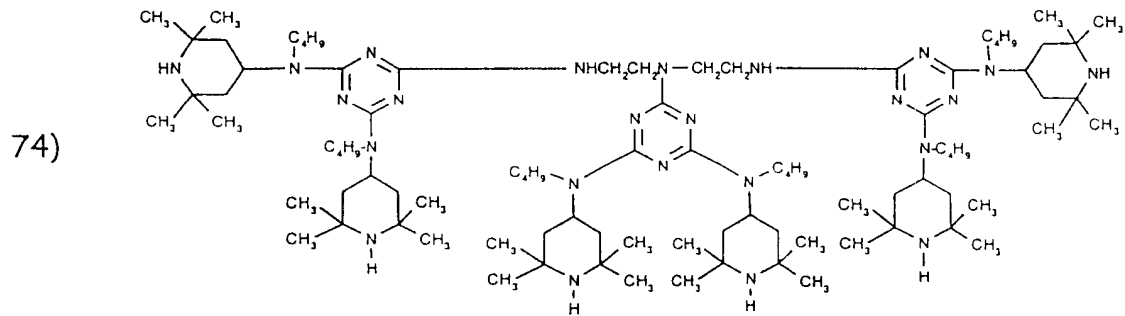
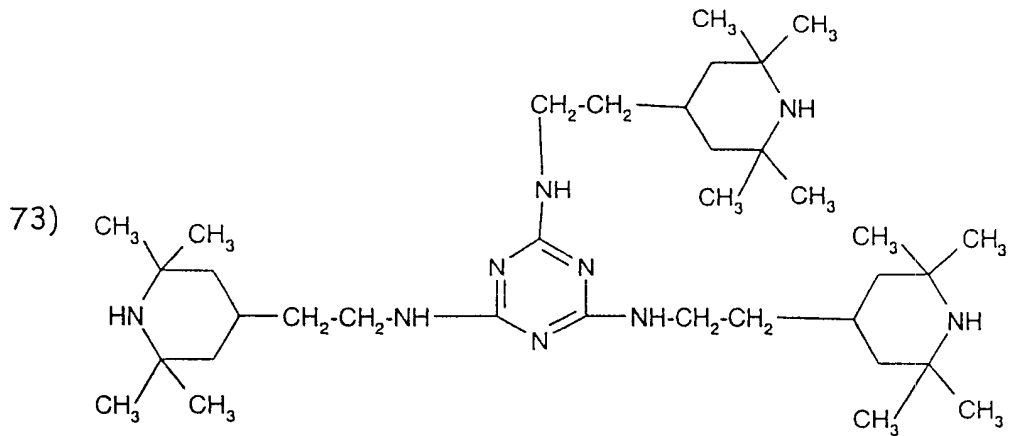
当 A 代表 $C_2 - C_6$ 亚烷基时, 其可以为, 例如, 亚乙基, 亚丙基, 2, 2-二甲基亚丙基, 1, 4-亚丁基或 1, 6-亚己基。

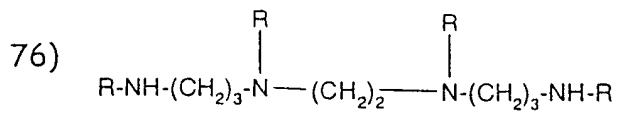
当 R^{11} 和 R^{12} 一同表示 $C_4 - C_5$ 亚烷基或 $C_4 - C_5$ 氧杂亚烷基时, 它们包括, 例如, 1, 4-亚丁基, 1, 5-亚戊基或 3-氧杂-1, 5

- 亚戊基。

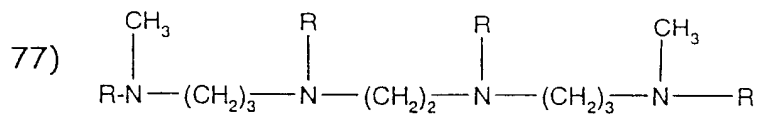
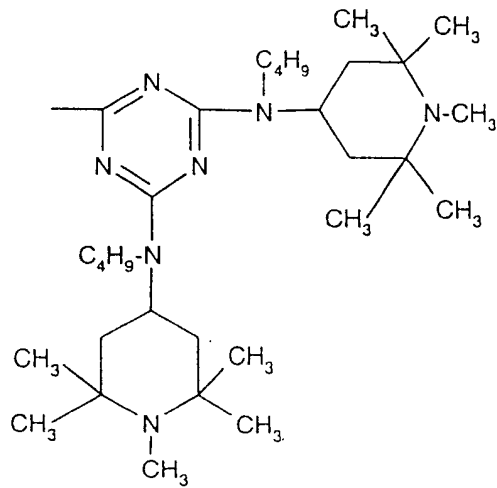
下式各式化合物为此类多烷基哌啶化合物的实例：



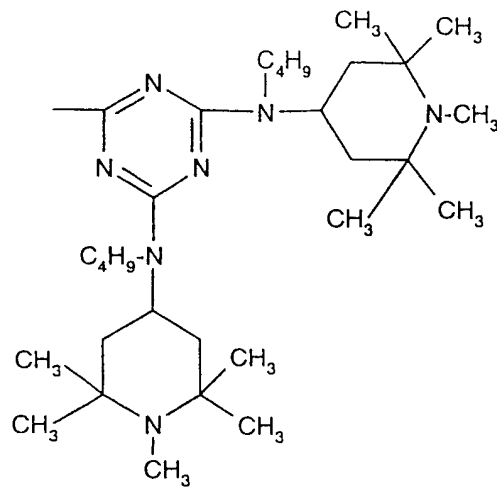


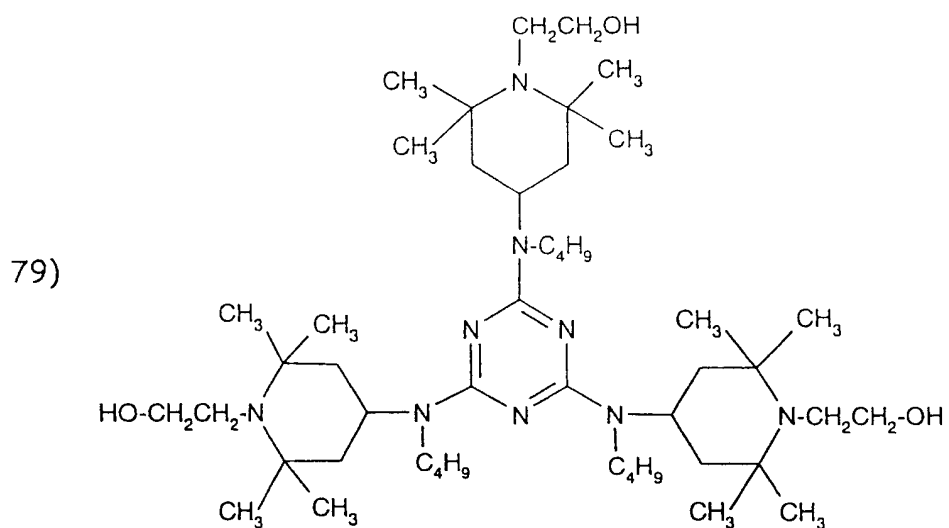
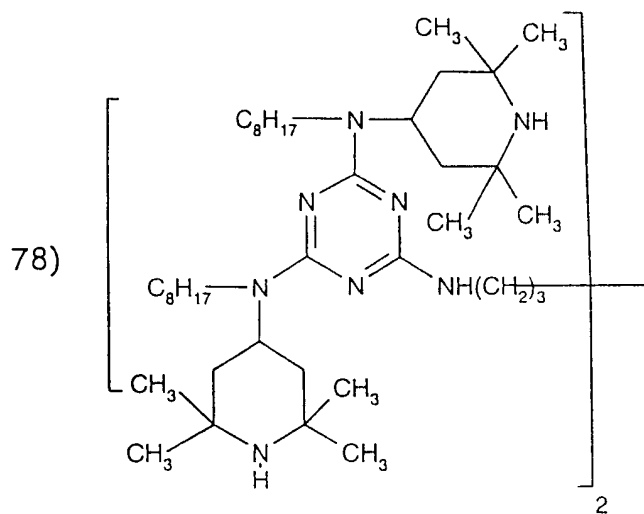


其中 R =

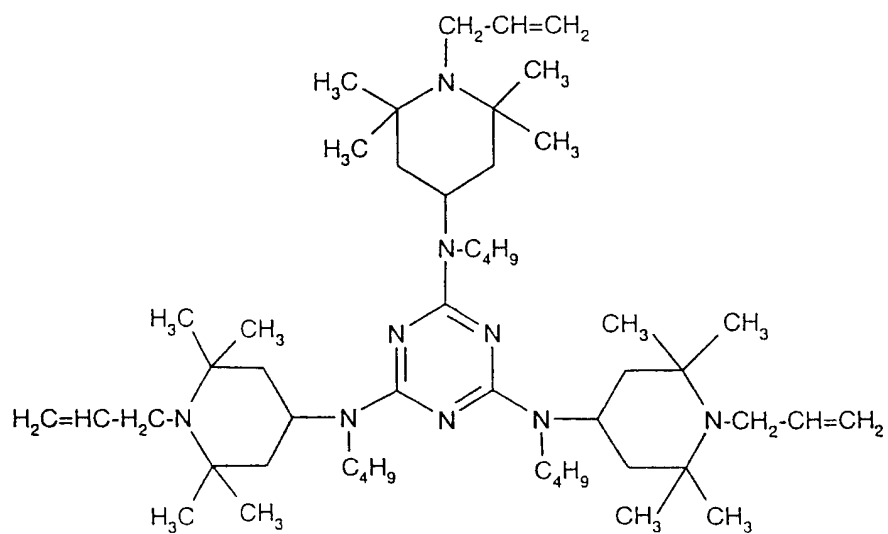


其中 R =



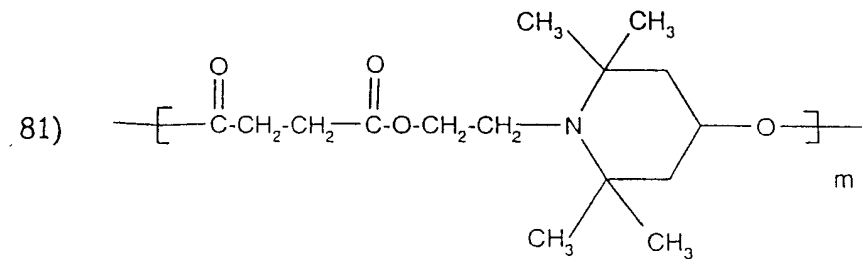


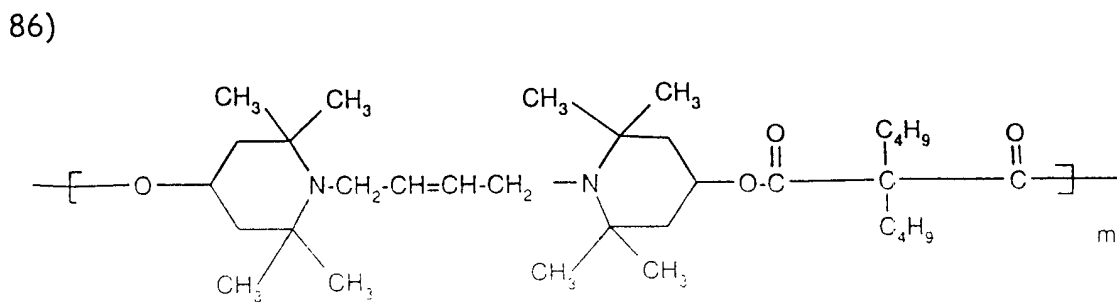
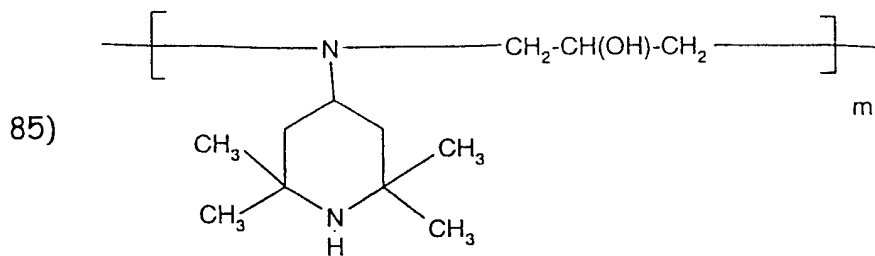
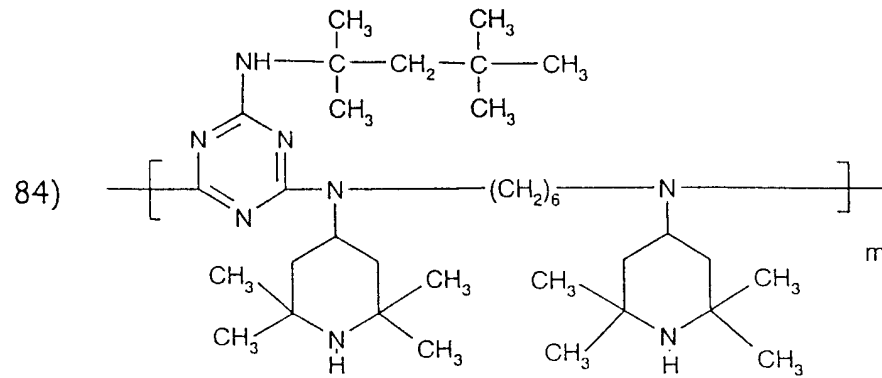
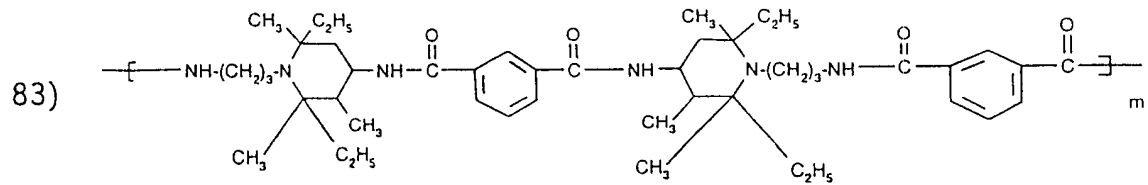
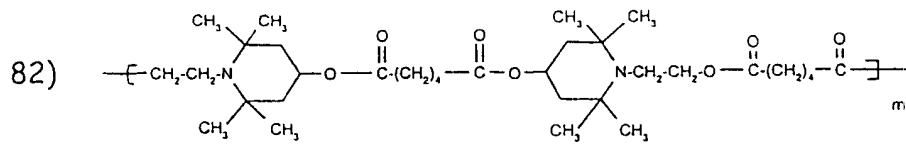
80)

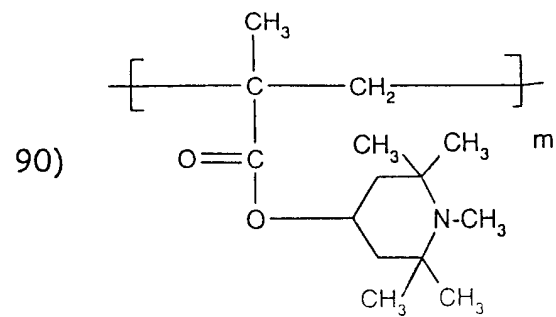
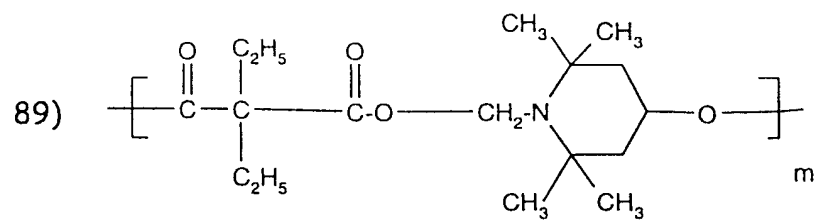
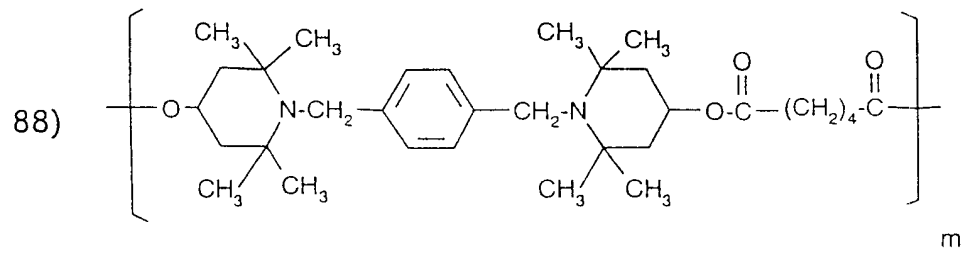
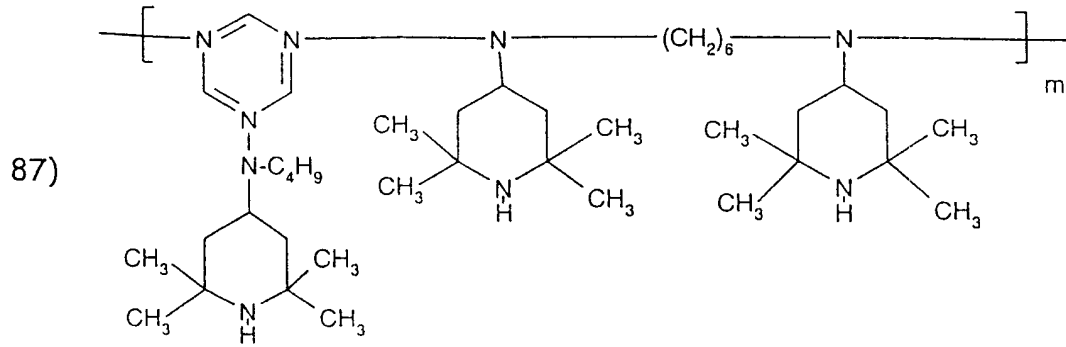


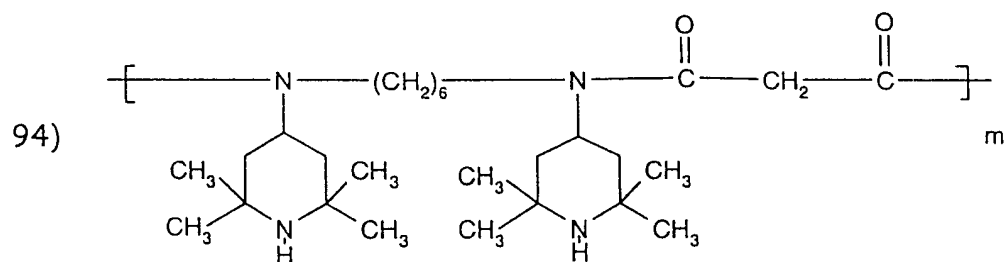
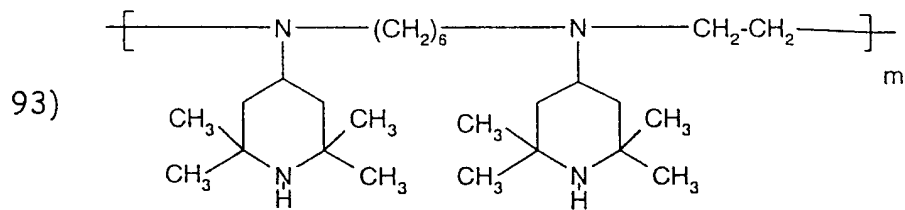
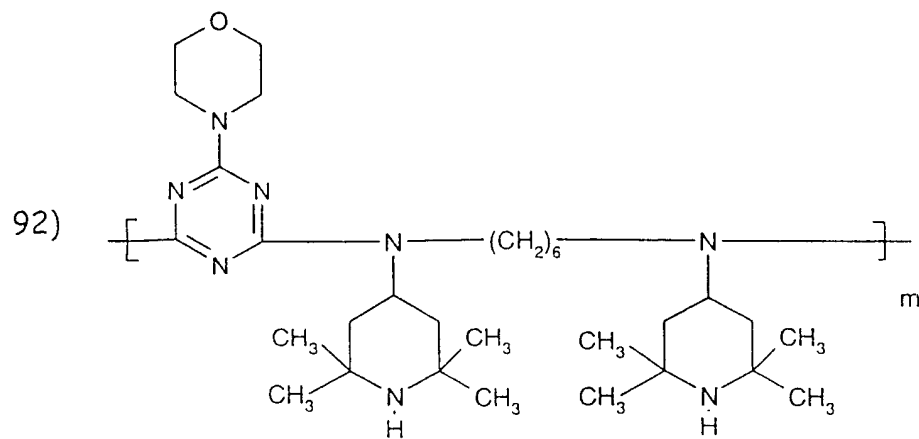
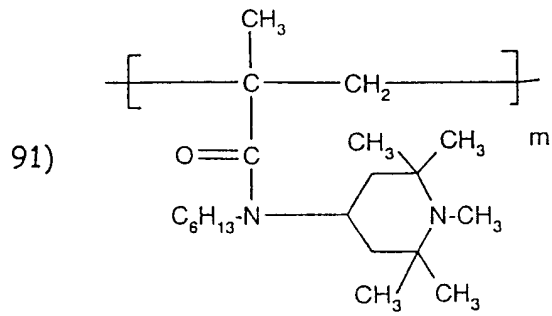
f) 低聚物或聚合物，它们的结构重复单元包含一个或多个式 (I)
2, 2, 6, 6 - 四烷基哌啶基团，尤其是含有这类基团的聚酯，聚醚，
聚酰胺，聚胺，聚氨酯，聚脲，聚氨基三嗪，聚(甲基)丙烯酸酯，聚
硅氧烷，聚(甲基)丙烯酰胺以及它们的共聚物。

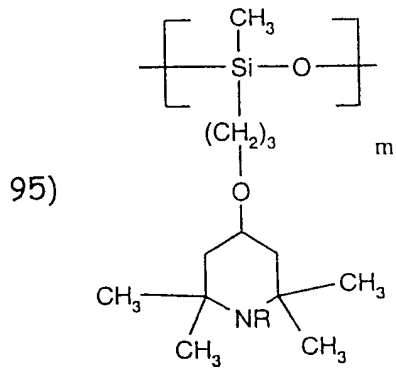
这种类型的 2, 2, 6, 6 - 多烷基哌啶光稳定剂实例包括下式各
式化合物，其中 m 代表数值 2 至大约 200。



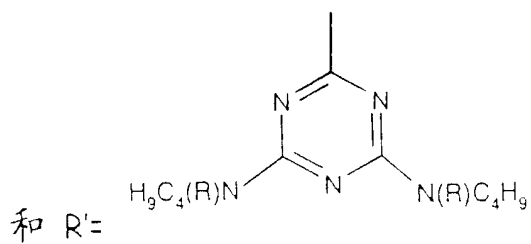
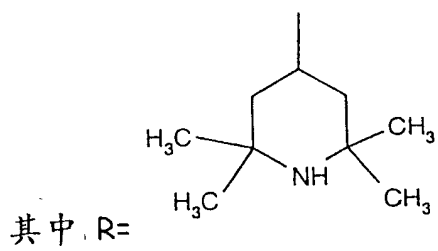
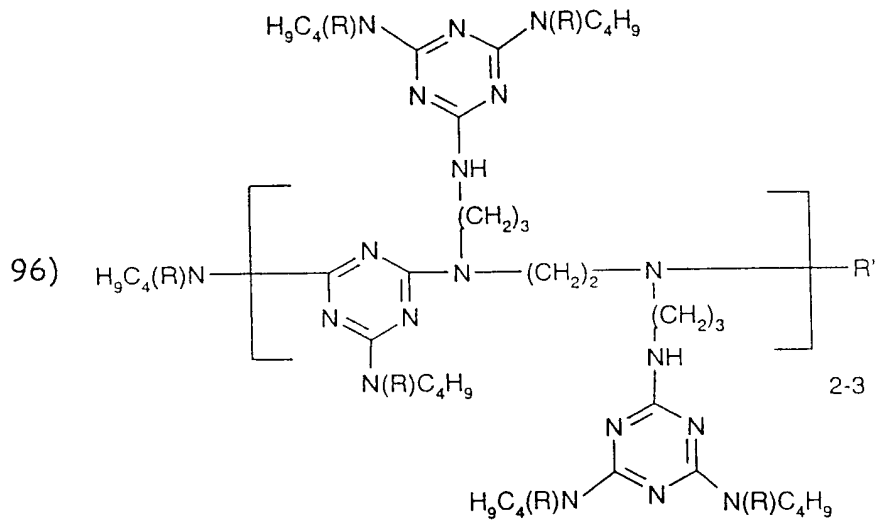








其中 R = H 或 CH₃



或 H

{通过三氯三嗪和 $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ 的反应产物与 4 - N - 丁基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶反应制得}。

这些种类化合物中, 种类 a) 和 f) 特别合适, 尤其是那些含有 S - 三嗪基团的四烷基哌啶化合物。此外, 化合物 74, 76, 84, 87, 92, 95 和 96 也特别合适。

根据文献 (例如, 参看 Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Vol.VIII, P.233-237, 3rd Ed, Thieme Verlag Stuttgart 1971), N - 哌啶基 - 三嗪类化合物的制备是已知的。各种 N - 哌啶基胺氰尿酸, 二氨基 - 氯 - 1, 3, 5 - 三嗪或各种取代的双二烷基氨基 - 氯 - 1, 3, 5 - 三嗪或二烷基氨基或烷基氨基 - 二氯 - 1, 3, 5 - 三嗪可以作为上述反应原料。

四 - 和五 - 烷基哌啶化合物的技术上重要实例是: 癸二酸二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 酯, 琥珀酸二 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) 酯, 癸二酸二 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) 酯, 正 - 丁基 - 3, 5 - 二叔丁基 4 - 羟基苄基 - 丙二酸 - 二 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) 酯, 1 - 羧乙基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物, N, N' - 双 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 六亚甲基二胺与 4 - 叔辛基氨基 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - S - 三嗪的缩合产物, 次氨基三乙酸三 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶) 酯, 四 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 1, 2, 3, 4 - 丁烷四羧酸酯, 1, 1' - (1, 2 - 乙二基) - 双 (3, 3, 5,

5 - 四甲基哌嗪酮), 4 - 苯甲酰基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶, 4 - 硬脂酰氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶, 双(1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) - 2 - 正丁基 - 2 - (2 - 羟基 - 3, 5 - 二叔丁基苄基) 丙二酸酯, 3 - 正辛基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1, 3, 8 - 三嗪螺[4.5]癸烷 - 2, 4 - 二酮, 癸二酸二(1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶) 酯, 琥珀酸二(1 - 辛氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶) 酯, N, N' - 双(2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六甲基二胺和 4 - 吗啉代 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - 三嗪的缩合产物, 2 - 氯 - 4, 6 - 二(4 - 正丁基氨基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶基) - 1, 3, 5 - 三嗪与 1, 2 - 双(3 - 氨基丙基氨基) 乙烷的缩合产物, 2 - 氯 - 4, 6 - 二(4 - 正丁基氨基 - 1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶基) - 1, 3, 5 - 三嗪与 1, 2 - 双(3 - 氨基丙基氨基) 乙烷的缩合产物, 8 - 乙酰基 - 3 - 十二烷基 - 7, 7, 9, 9 - 四甲基 - 1, 3, 8 - 三氮杂螺[4.5]癸 - 2, 4 - 二酮, 3 - 十二烷基 - 1 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 吡咯烷 - 2, 5 - 二酮, 3 - 十二烷基 - 1 - (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基) - 吡咯烷 - 2, 5 - 二酮。

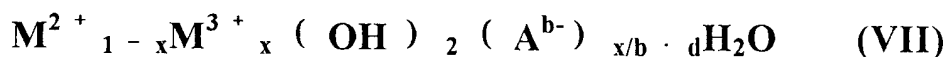
在本发明范围内, 使用不同位阻胺的混合物代替单一位阻胺也是可行的。

所加入的位阻胺的量取决于所希望的稳定程度。一般说来, 基于聚合物, 加入 0.01 至 0.5% (重量比), 尤其是 0.05 至 0.5% (重量比) 位阻胺。

水滑石和碱金属(碱土金属)铝硅酸盐(沸石)

这些化合物的化学组成对本领域技术人员而言是已知的, 例如, 见专利说明书 DE 384 3 581, US 4000100, EP 062 813, WO 93/201 35 中所述。

水滑石系列化合物可由通式 VII 表示



其中

M^{2+} = 一种或多种选自 Mg, Ca, Sr, Zn 或 Sn 的金属,

$M^{3+} = \text{Al, 或 B,}$

A^n 代表 n 价阴离子,

b 代表数值 1 至 2,

$0 < x \leq 0.5$, 和

m 代表数值 0 至 20.

优选:

$A^n = \text{OH}^-, \text{ClO}_4^-, \text{HCO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-, \text{CO}_3^{2-},$

$(\text{CHOHCOO})_2^{2-}, (\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}, \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-, \text{HPO}_3^-$ 或

HPO_4^{2-}

水滑石的实例包括:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (i), $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (ii),

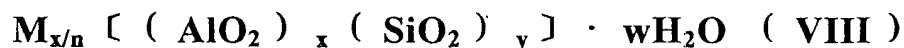
$4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (iii), $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-$

$9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$.

特别优选 i, ii 和 iii 类。

沸石 (碱金属和碱土金属硅铝酸盐)

这些化合物一般用式 (VIII) 表示



其中: n 表示阳离子 M 的电荷数;

M 为第 I 族或第 II 族的元素, 如 $\text{Li, Na, K, Mg, Ca, Sr}$ 或 Ba ;

$y:x$ 代表数值 0.8 至 15, 优选 0.8 至 1.2; 和

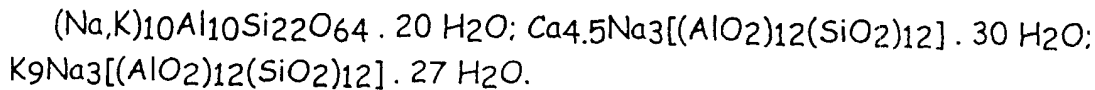
w 代表数值 0 至 300, 优选 0.5 至 30.

沸石例子包括下式硅铝酸钠:

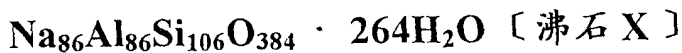
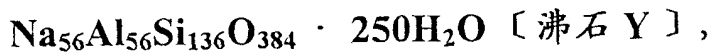
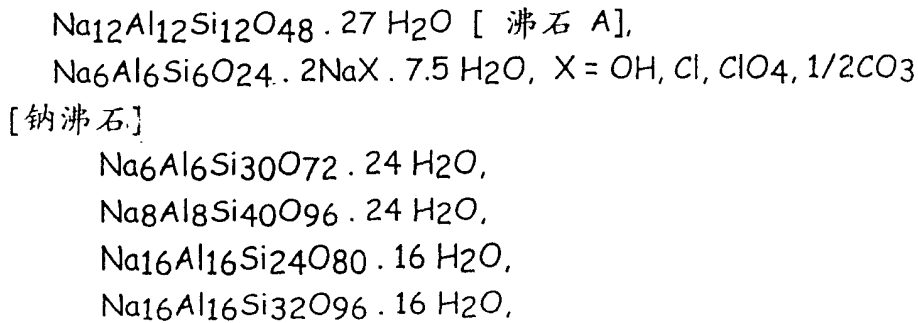
$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [沸石 A], $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$
 $\cdot 2\text{NaX} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$, $X = \text{OH, 卤素, ClO}_4$ [钠沸石]; $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16$
 H_2O ; $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ [沸石 Y], $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}$
 $\cdot 264\text{H}_2\text{O}$ [沸石 X];

或者为其中 Na 原子被 Li, K, Mg, Ca, Sr 或 Zn 原子部分或全部置换而

形成的沸石，如

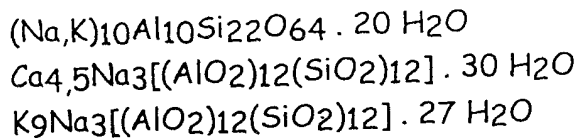


优选的沸石对应于下列各式：



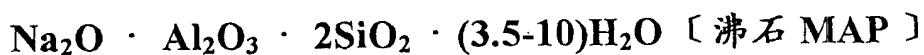
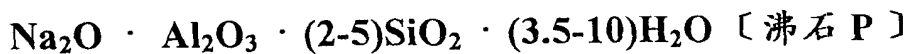
以及具有约 1 : 1 Al/Si 比值的 X 和 Y 型沸石。

或者为 Li, K, Mg, Ca, Sr, Ba 或 Zn 原子部分或完全置换 Na 原子而形成的沸石，如

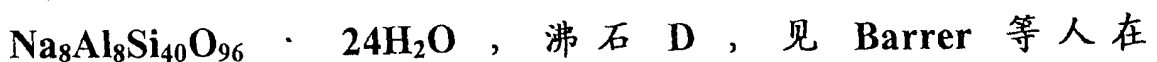
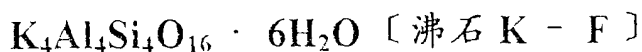
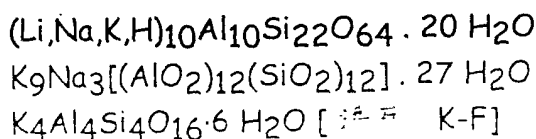


所列沸石也可以含有低水分或者可以是无水的。

其它适宜沸石包括：



或者为 Li, K 或 H 原子部分或完全置换 Na 原子而形成的沸石，如



J.Chem.Soc.1952,1561-1571 和 US 2950952 中所述;

下述沸石也是适宜的:

钾 offretite, 如 EP - A - 400961 中所述;

沸石 R, 如 GB 841 812 中所述;

沸石 LZ - 217, 如 US 4503 023 中所述;

无钙沸石 LZ - 218, 如 US 4 333 859 中所述;

沸石 T, 沸石 LZ - 220, 如 US 450 3023 中所述;

$\text{Na}_3\text{K}_6\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [沸石 L];

沸石 LZ - 211, 如 US 4503 023 中所述;

沸石 LZ - 212, 如 US 4503 023 中所述;

沸石 O, 沸石 LZ - 217, 如 US 4503 023 中所述;

沸石 LZ - 219, 如 US 4503 023 中所述;

沸石 Rho, 沸石 LZ - 214, 如 US 4503 023 中所述;

沸石 ZK - 19, 如 Am.Mineral.54 1607(1969)中所述;

沸石 W (K - M), 如 Barrer 等人在 J.Chem.Soc.1956,2882 中所述;

$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192} \cdot 98\text{H}_2\text{O}$ [沸石 ZK - 5, 沸石 Q]。

特别优选使用式 I 的 P 类沸石, 其中 x 为 2 至 5 且 Y 为 3.5 至 10, 特别是其中 X 为 2 且 Y 为 3.5 至 10 的式 I 沸石 MAP, 更特别是沸石 Na-P, 即 M 为 Na。这种沸石一般以变体 Na - P - 1, Na - P - 2 和 Na-P-3 形式存在, 它们的区别在于它们的立方形, 四方形或正交结构 (R.M.Barrer,B.M.Munday,J.Chem.Soc.A 1971,2909-2914)。刚刚提到的文献还描述了沸石 P - 1 和 P - 2 的制备。按照此文献, 沸石 P - 3 十分罕见, 因此它们的实用价值很小。沸石 P - 1 的结构与根据上述沸石结构图已知的水钙沸石的结构一致。在更近几年的文献中 (EP - A - 384 070) 报道了 P 类立方形沸石 (沸石 B 或 PC) 和正交形沸石 (沸石 P1) 之间的区别。该文献还提到相对新的具有小于 1.07:1 的 Si:Al 之比的 P 类沸石。这些“最大铝 P”沸石称作沸石 MAP 或 MA - P。依据制备方法, 沸石 P 可能含有少量其它沸石。WO 94/2662 中描述了十分纯的沸石 P。

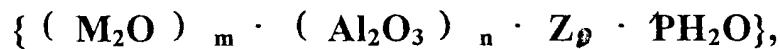
在本发明范围内，也可以使用水不溶性微粒铝硅酸钠，它们在水不溶性无机或有机分散剂存在下被沉淀和结晶。这些化合物可以在沉淀和/或结晶之前或之间以任何希望的方式加到反应混合物中。

更特别优选钠沸石 A 和钠沸石 P。

按 100 份含卤聚合物的重量计，水滑石和/或沸石的使用量可以为，例如，0.1 至 20 份，优选 0.1 至 10 份，尤其是 0.1 至 5 份（重量比）。

碱金属铝碳酸盐（道生利特）

这些化合物为下式化合物



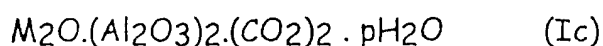
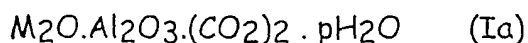
其中 M 代表 H, Li, Na, K, Mg $_{1/2}$, Ca $_{1/2}$, 或 Zn $_{1/2}$; Z 代表 CO $_2$, SO $_2$, (Cl $_2$ O $_7$) $_{1/2}$, B $_4$ O $_6$, S $_2$ O $_2$ （硫代硫酸盐）或 C $_2$ O $_2$ （草酸盐）；当 M 代表 Mg $_{1/2}$ 或 Ca $_{1/2}$ 时，m 为数值 1 至 2，在其它所有情况下，m 为数值 1 至 3；n 为数值 1 至 4；O 为数值 2 至 4；以及 P 为数值 0 至 30。

本发明可使用的式 (I) 铝盐化合物可以是天然存在的矿物或者为合成制备的化合物。金属可部分相互置换。所述铝盐化合物为结晶体，部分结晶体或无定形晶体，或者可以以干胶形式存在。铝盐化合物也可以以比较罕见的晶型存在。制备这类化合物的方法见 EP 394 670 中所述。天然存在的铝盐化合物的例子包括 indigirite, tunisite, 铝水方解石, 对铝铝水方解石, Strontiodresserite 和 hydrostrontiodresserite。铝盐化合物的其它例子包括碳酸铝钾 $\{(K_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_2 \cdot 2H_2O\}$, 硫代硫酸铝钠 $\{(Na_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (S_2O_2)_2 \cdot 2H_2O\}$, 亚硫酸铝钾 $\{(K_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (SO_2)_2 \cdot 2H_2O\}$, 草酸铝钙 $\{(CaO) \cdot (Al_2O_3) \cdot (C_2O_2)_2 \cdot 5H_2O\}$, 四硼酸铝镁 $\{(MgO) \cdot (Al_2O_3) \cdot (B_4O_6)_2 \cdot 5H_2O\}$, $\{ ([Mg_{0.2}Na_{0.6}]_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_2 \cdot 4.1H_2O \}$, $\{ ([Mg_{0.2}Na_{0.6}]_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_2 \cdot 4.3H_2O \}$ 和 $\{ ([Mg_{0.3}Na_{0.4}]_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_{2.2} \cdot 4.9H_2O \}$ 。

混合铝盐化合物可按照本领域已知的方法通过阴离子交换碱金属铝盐而制得，或者通过混合沉淀法制得（参见，例如，US 5 055 284）。

优选其中 M 代表 Na 或 K； Z 代表 CO₂， SO₂ 或 (Cl₂O₇)^{1/2}； m 为 1-3； n 为 1 - 4； O 为 2 - 4 且 P 为 0 - 20 的上式铝盐化合物， Z 尤为 CO₂。

此外还优选下述各式所示的化合物：



其中 M 代表金属，如 Na, K, Mg_{1/2}, Ca_{1/2}, Sr_{1/2} 或 Zn_{1/2} 且 P 代表数值 0 至 12。

特别优选碳酸氢钠铝 (Sodium aluminodihydroxy Carbonate) (DASC) 和同系钾化合物 (DAPC)。

道生利特也可以用碳酸氢锂铝或碳酸氢锂镁铝代替，如 EP 549 340 和 DE 4, 425, 266 中所述。

按 100 份含卤聚合物重量计，道生利特的使用量可以为，例如， 0.01 至 5 份，优选 0.1 至 3 份，尤其是 0.1 至 2 份 (重量比)。

本发明稳定剂组合物优先包括组分 a) 和至少一种选自下述各组物质的组分 B)：高氯酸盐化合物，缩水甘油化合物，或二氢吡啶类和聚二氢吡啶类化合物。

本发明稳定剂组合物可以与另外的含氯聚合物的生产和稳定过程中常规使用的添加剂一同使用，这些添加剂如：

锌化合物

具有 Zn-O 键的有机锌化合物为锌的烯醇盐和/或羧酸盐。后一种化合物是选自，例如，下述系列的化合物：脂族饱和 C₂ - C₂₂ 羧酸盐，脂族不饱和 C₃ - C₂₂ 羧酸盐，被至少一个 OH 取代的或者其链被至少一个氧原子间断的 (氧杂酸) 脂族 C₂ - C₂₂ 羧酸盐，具有 5 - 22 个碳原子的环状和二环羧酸盐，未取代的或被至少一个 OH 和/或 C₁ - C₁₆ 烷基取代的苯 (基) 羧酸盐，苯基 - C₁ - C₁₆ 烷基羧酸盐，或者未取代的或被 C₁ - C₁₂ 烷基取代的苯酚盐，或者松香酸盐。

作为例子，可特别提到单价羧酸的锌盐，这些羧酸如乙酸，丙酸，

丁酸，戊酸，己酸，庚酸，辛酸，新癸酸，2-乙基己酸，壬酸，癸酸，十一烷酸，十二烷酸，十三烷酸，肉豆蔻酸，棕榈酸，月桂酸，异硬脂酸，硬脂酸，12-羟基硬脂酸，9，10-二羟基硬脂酸，油酸，3，6-二氧杂-庚酸，3，6，9-三氧杂癸酸，二十二烷酸，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，甲苯甲酸，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，以及山梨酸；二价羧酸或其单酯的锌盐，这些酸如草酸，丙二酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，富马酸，戊烷-1，5-二羧酸，己烷-1，6-二羧酸，庚烷-1，7-二羧酸，辛烷-1，8-二羧酸，3，6，9-三氧杂癸烷-1，10-二羧酸，乳酸，丙二酸，马来酸，酒石酸，肉桂酸，扁桃酸，苹果酸，乙醇酸，草酸，水杨酸，聚乙二醇-二羧酸（ $n=10-12$ ），（邻）苯二甲酸，间苯二酸，对苯二酸和羟基对苯二酸；以及三-或四-价羧酸的二-或三-酯，这些酸如苯连三酸，偏苯三酸，1，2，4，5-苯四酸，柠檬酸，此外还有所谓的高碱性羧酸锌盐。

锌的烯醇盐优选为乙酰丙酮，苯甲酰丙酮或二苯甲酰甲烷的烯醇盐和乙酰乙酸酯及乙酸苯酰的烯醇盐以及 α,γ -二乙酰乙酰乙酸的烯醇盐。此外，也可使用无机锌化合物，如氧化锌，氢氧化锌，硫化锌或碳酸锌。

优选具有7至25碳原子羧酸的羧酸锌盐（锌皂），如苯甲酸盐或链烷酸盐，较优选 C_8 链烷酸盐，硬脂酸盐，油酸盐，月桂酸盐，棕榈酸盐，山^茶箭酸盐，有支链的烷烃羧酸盐，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。特别优选硬脂酸盐，油酸盐，有支链的烷烃羧酸，苯甲酸盐，对-叔丁基苯甲酸盐和2-乙基己酸盐。

除上述锌化合物之外，同样适宜的化合物还包括具有金属-O键的有机铝，铈或镧化合物。可使用的且优选的铝化合物包括羧酸盐和烯醇盐。

按100份含氯聚合物重量计，所述金属皂及其混合物的使用量可以为，例如0.001至10份，较有利地为0.01至5份，优选0.01至3份（重量比）。

所述稳定剂组合物可含有另外的稳定剂，助剂和加工剂，如碱金属及碱土金属化合物，润滑剂（glidants），增塑剂，颜料，填料，亚磷酸酯，硫代亚磷酸酯和硫代磷酸酯，巯基羧酸酯，环氧化脂肪酸酯，抗氧化剂，UV吸收剂和光稳定剂，荧光增白剂，冲击强度调节剂和加工助剂，胶凝剂，抗静电剂，生物杀伤剂，金属减活化剂，防火剂和推进剂，以及防雾剂（参见 E.J.Wickson 的“Handbook of PVC Formulating”，John Wiley & Sons, New York 1993）。

此处非限制性地列举了一些已知的添加剂和加工助剂：

碱金属和碱土金属化合物

应当理解，它们主要包括上述酸的羧酸盐，但还包括其相应的氧化物或氢氧化物或碳酸（氢）盐。它们与有机酸的混合物也是适宜的。例子包括 NaOH，硬脂酸钠， NaHCO_3 ，KOH，硬脂酸钾， KHCO_3 ，LiOH， Li_2CO_3 ，硬脂酸锂，CaO, Ca(OH)_2 ，MgO, Mg(OH)_2 ，硬脂酸镁， CaCO_3 ， MgCO_3 以及白云石，碳钙镁石，白垩，碱式碳酸镁和其它脂肪酸的 Na - 及 K - 盐。

NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)_2 ，MgO, Mg(OH)_2 , CaCO_3 和 MgCO_3 以及还有脂肪酸的钠及钾盐。

在碱土金属和锌的羧酸盐情况下，也可以使用它们与所谓的高碱性化合物 MO 或 M(OH)_2 （M = Ca, Mg, Sr 或 Zn）的加合物。

优选除本发明的稳定剂组合物之外的碱金属，碱土金属和/或铝的羧酸盐。

其它金属稳定剂

可特别提及的有有机锡稳定剂，优选羧酸盐，硫醇盐和硫化物。适宜化合物实例见 US 4, 743, 640 中所述。

润滑剂

适宜的润滑剂包括，例如：

褐煤蜡，脂肪酸酯，PE 蜡，氯化石蜡，甘油酯或碱土金属皂。适宜的润滑剂还可见“Kunststoffadditive” (Plastics additives), R.Gachter/H.Muller, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., 1989, P.478-488 中所述。还可提及的有脂肪酮基润滑剂（如 DE 4204887 中所述）和

硅氧烷基润滑剂(如 EP 225 261 中所述)或它们的混合物,如 EP 259 783 中所列。

增塑剂

适宜的有机增塑剂为下述各组化合物:

A)邻苯二甲酸酯类:

这类增塑剂的例子包括邻苯二甲酸的二甲酯,二乙酯,二丁酯,二己酯,二-2-乙基己酯,二正辛酯,二异辛酯,二异壬酯,二异十三烷酯,二环己酯,二甲基环己酯,双(2-甲基乙酯),二丁氧乙酯,苜·丁酯及二苯酯以及邻苯二甲酸酯的混合物,如由主要是直链醇形成的邻苯二甲酸的 C₇-C₉-和 C₉-C₁₁-烷基酯,邻苯二甲酸 C₆-C₁₀-正烷基酯和邻苯二甲酸 C₈-C₁₀-正烷基酯。这些化合物中,优选邻苯二甲酸的二丁酯,二己酯,二-2-乙基己酯,二正辛酯,二异辛酯,二异壬酯,二异癸酯,二异十三烷酯和苜基丁基酯以及所述的邻苯二甲酸烷基酯的混合物。特别优选邻苯二甲酸的二-2-乙基己酯,二异壬酯和二异癸酯,它们也以常见缩写词 DOP(邻苯二甲酸辛酯,邻苯二甲酸二-2-乙基己酯), DINP(邻苯二甲酸二异壬酯), DIDP(邻苯二甲酸二异癸酯)而著称。

B)脂族二羧酸的酯,特别是己二酸,壬二酸和癸二酸的酯。

这类增塑剂的实例有己二酸二-2-乙基己酯,己二酸二异辛酯(混合物),己二酸二异壬酯(混合物),己二酸二异癸酯(混合物),己二酸苜·丁酯,己二酸苜·辛酯,壬二酸二-2-乙基己酯,癸二酸二-2-乙基己酯以及癸二酸二异癸酯(混合物)。优选己二酸二-2-乙基己酯和己二酸二异辛酯。

C)1, 2, 4-苯三酸酯

例如 1, 2, 4-苯三酸三-2-乙基己酯, 1, 2, 4-苯三酸三异癸酯(混合物), 1, 2, 4-苯三酸三异十三烷酯, 1, 2, 4-苯三酸三异辛酯(混合物)以及 1, 2, 4-苯三酸的三-C₆-C₈烷基酯,三-C₆-C₁₀-烷基酯,三-C₇-C₉烷基酯和三-C₉-C₁₁烷基酯。最后提及的 1, 2, 4-苯三酸酯通过用合适的链烷醇混合物酯化 1, 2, 4-苯三酸而形成。优选的 1, 2, 4-苯三酸酯为 1, 2,

4-苯三酸三-2-乙基己酯和所述的由链烷醇混合物制得的1,2,4-苯三酸酯。常见缩写为TOTM(1,2,4-苯三酸三辛酯,1,2,4-苯三酸三-2-乙基己酯),TIDTM(1,2,4-苯三酸三异癸酯)和TITDTM(1,2,4-苯三酸三异十三烷酯)。

D)环氧化合物增塑剂

这些主要是环氧化不饱和脂肪酸,如环氧化豆油。

E)聚合物增塑剂

这些增塑剂的阐述及其例子见“Kunststoffadditive”(Plastics additives),R.Gachter/H.Muller,Carl Hanser Verlag,3rd Ed.,1989,Chapter 5.9.6,p412-415,以及“PVC Technology”,W.V.Titow,4th Ed.,Elsevier Publ.,1984,P165-170中所述。最常用于制备聚酯塑料的原料包括:二羧酸,如己二酸,邻苯二甲酸,壬二酸和癸二酸;二醇,如1,2-丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,新戊基乙二醇和二甘醇。

F)磷酸酯

有关这些酯的阐述见上述“Taschenbuch der Kunststoffadditive”(Handbook of Plastics Additives),Chapter 5.9.5,p.p.408-412中所述。这类磷酸酯的实例包括磷酸三乙酯,磷酸三-2-乙基丁酯,磷酸三-2-乙基己酯,磷酸三氯乙酯,磷酸2-乙基-己·二苯酯,磷酸甲苯·联苯酯,磷酸三苯酯,磷酸三甲苯酯和磷酸三二甲苯酯。优选磷酸三-2-乙基己酯和TM Reofos 50和90(Ciba-Geigy)。

G)氯化烃类(石蜡)

H)烃类

I)单酯,如油酸丁酯,油酸苯氧乙酯,油酸四氢呋喃甲酯以及烷基磺酸酯。

J)乙二醇酯,如二甘醇苯甲酸酯。

有关G)至J)组增塑剂的说明及例子见下述手册中所述:

“Kunststoffadditive”(Plastics Additives),R.Gachter/H.Muller,Carl Hanser Verlag,3rd Ed.,1989,Chapter 5.9.14.2,p.p.422-425(G组),和Chapter 5.9.14.1,p.422(H组)。

“PVC Technology”，W.V.Titow, 4th Ed., Elsevier Publishers, 1984, Chapter 6.10.2, Pages 171-173 (G组), Chapter 6.10.5, p174(H组), Chapter 6.10.3, p173(I组)和 Chapter 6.10.4 P173-174(J组)。

也可以使用这些不同增塑料的混合物。

按 100 份 PVC 重量计，增塑剂的使用量可以为，例如，5 至 120 份，优选 10 至 100 份，尤其是 20 至 70 份（重量比）。

颜料

适宜的颜料是本领域技术人员所公知的。无机颜料例子有 TiO₂，碳黑，Fe₂O₃, Sb₂O₃, (Ti, Ba, Sb)O₂，Cr₂O₃, 尖晶石类，如钴蓝和钴绿，Cd(S, Se)，群青蓝。有机颜料包括，例如，偶氮颜料，酞菁颜料，喹吡啶酮系颜料，花系染料，二酮-吡咯并吡咯颜料以及蒽醌颜料。优选微粉形式的 TiO₂。

有关其解说和进一步的说明参见“Handbook of PVC Formulating”，E.J.Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993。

填料

填料 (HANDBOOK OF PVC FORMULATING, E.J.Wickson John Wiley & Sons, Inc., 1993 pp.393-449) 和增强剂 (TASCHENBUCH der KAe (HANDBOOK of Plastics Additives), R.Gachter & H.Muller, Carl Hanser, 1990, pp.549-615)。(如碳酸钙，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，云母，金属氧化物和氢氧化物，碳黑或石墨)。

亚磷酸酯

例子包括亚磷酸三苯酯，亚磷酸二苯·烷基酯，亚磷酸苯·二烷酯，亚磷酸三(壬苯)酯，亚磷酸三月桂酯，亚磷酸三(十八烷)酯，二硬脂基-季戊四醇二亚磷酸酯，亚磷酸三(2, 4-二-叔丁基苯基)酯，二异癸基-季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 6-二-叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯，二-异癸氧基-季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯，二(2, 4, 6-三-叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯，三硬脂基-山梨醇三亚磷酸酯，亚磷酸二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯)·甲酯，亚磷

酸二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯)·乙酯。

特别适宜的亚磷酸酯为亚磷酸的三辛酯, 三癸酯, 三-十二烷酯, 三-十四烷酯, 三硬脂酯, 三油酯, 三苯酯, 三鲸蜡酯, 三-对壬基苯酯或三环己酯, 并且特别优选芳基-二烷基和烷基-二芳基磷酸酯, 如亚磷酸苯·二癸酯, 亚磷酸(2, 4-二叔丁基苯基)-二-十二烷基酯, 亚磷酸(2, 6-二叔丁基苯基)-二-十二烷基酯, 以及优选二烷基-和二芳基-季戊四醇二亚磷酸酯, 如二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯, 和非定比亚磷酸三芳酯, 例如具有 $(H_{19}C_9 - C_6H_4) O_{1.5}P(OC_{12}, 13H_{25}, 27)_{1.5}$ 组成的那些酯。

优选的有机亚磷酸酯为二硬脂基-季戊四醇二亚磷酸酯, 亚磷酸三壬基苯酯和亚磷酸苯·二癸酯。

按 100 份 PVC 重量计, 有机亚磷酸酯的用量可以为, 例如, 0.01 至 10 份, 优选 0.05 至 5 份, 尤为 0.1 至 3 份(重量比)。

硫代亚磷酸酯和硫代磷酸酯

应理解, 硫代亚磷酸酯和硫代磷酸酯化合物一般是指下述种类化合物:

$(RS)_3P$, $(RS)_3P = O$ 或 $(RS)_3P = S$, 这些化合物见专利说明书 DE 2809 492, EP 090 770 和 EP 573 394 中所述。

这些化合物的例子包括三硫代三亚磷酸三己酯, 三硫代亚磷酸三辛酯, 三磷代亚磷酸三月桂酯, 三硫代亚磷酸三苜酯, 三硫代磷酸三(异辛氧羰基)甲酯, 三硫代磷酸三(三甲基环己氧羰基)甲酯, 三硫代磷酸 S, S, S-三(异辛氧羰基)甲酯, 三硫代磷酸 S, S, S-三(2-乙基己氧羰基)甲酯, 三硫代磷酸 S, S, S-三-1-(2-乙基己氧羰基)-乙酯, 三硫代磷酸 S, S, S-三-2-(2-乙基己氧羰基)-乙酯。

巯基羧酸酯

这些化合物的实例包括: FR 2459816, EP 90748, FR 2552 440 和 EP 365 483 专利中所述的下述各种酸的酯: 亚巯基二乙酸, 巯基苹果酸, 巯基丙酸, 巯基苯甲酸或巯基乙酸。所述巯基羧酸酯还包括多羟基化合物酯和它们的部分酯。

环氧化脂肪酸酯

本发明稳定剂组合物另外可最好包含至少一种环氧化脂肪酸酯。特别适宜的是来自自然源的脂肪酸酯（脂肪酸甘油酯），如豆油或菜油。然而，也可以使用合成产物，如环氧化油酸丁酯。

抗氧（化）剂

合适的抗氧剂包括，例如：

1. 烷基化一元酚，例如，2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚，2-叔丁基-4，6-二甲基苯酚，2，6-二叔丁基-4-乙基苯酚，2，6-二叔丁基-4-正丁基苯酚，2，6-二叔丁基-4-异丁基苯酚，2，6-二环戊基-4-甲基苯酚，2-(α -甲基环己基)-4，6-二甲基苯酚，2，6-二十八烷基-4-甲基苯酚，2，4，6-三环己基苯酚，2，6-二叔丁基-4-甲氧甲基苯酚，2，6-二壬基-4-甲基苯酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)苯酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基-十七烷-1'-基)苯酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)苯酚，辛酚，壬酚，十二烷基苯酚以及它们的混合物。

2. 烷硫基甲基酚，例如2，4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚，2，4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚，2，4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚，2，6-二-十二烷硫基甲基-4-壬基苯酚。

3. 烷基化氢醌，例如，2，6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚，2，5-二叔丁基氢醌，2，5-二叔戊基氢醌，2，6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚，2，6-二叔丁基氢醌，2，5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚，3，5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚，硬脂酸3，5-二叔丁基-4-羟基苯酯，己二酸双(3，5-二叔丁基-4-羟基苯酯)。

4. 羟基化硫代二苯醚，例如，2，2'-硫代-双(6-叔丁基-4-甲酚)，2，2'-硫代-双(4-辛基苯酚)，4，4'-硫代-双(6-叔丁基-3-甲酚)，4，4'-硫代-双(6-叔丁基-2-甲酚)，4，4'-硫代-双(3，6-二仲戊基苯酚)，4，4'-双(2，6-二甲基-4-羟基苯基)二硫代物。

5. 次烷基双酚，例如，2，2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-甲

基苯酚), 2, 2'-亚甲基-双(6-叔丁基-4-乙基苯酚), 2, 2'-亚甲基-双〔4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚〕, 2, 2'-亚甲基-双〔4-甲基-6-环己基苯酚〕, 2, 2'-亚甲基-双(6-壬基-4-甲基苯酚), 2, 2'-亚甲基-双(4, 6-二叔丁基苯酚), 2, 2'-亚乙基-双(4, 6-二叔丁基苯酚), 2, 2'-亚乙基-双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚), 2, 2'-亚甲基-双〔6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚〕, 2, 2'-亚甲基-双〔6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚〕, 4, 4'-亚甲基-双(2, 6-二叔丁基苯酚), 4, 4'-亚甲基-双(6-叔丁基-2-甲酚), 1, 1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷, 2, 6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚, 1, 1, 3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)丁烷, 1, 1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-3-正十二烷硫基丁烷, 乙二醇双〔3, 3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯〕, 双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)二环戊二烯, 对苯二酸双〔2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基-苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯酯〕, 1, 1-双(3, 5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷, 2, 2-双(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷, 2, 2-双(4-羟基苄基)丙烷, 2, 2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)-4-正十二烷硫基丁烷, 1, 1, 5, 5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苄基)戊烷。

6. 苄基化合物, 例如, 3, 5, 3', 5'-四-叔丁基-4, 4'-二羟基二苄基醚, 4-羟基-3, 5-二甲基苄基硫基乙酸十八烷酯, 三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺, 二硫代对苯二甲酸双(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄酯), 双(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸异辛酯。

7. 羟基苄基化丙二酸酯, 例如 2, 2-双(3, 5-二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸二十八烷酯, 2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸二十八烷酯, 2, 2-双(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸十二烷硫基乙酯, 2, 2-双(3, 5-二叔丁基-4

-羟基苄基)丙二酸二-[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯酯]。

8. 羟基苄基芳族化合物, 例如 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 4, 6-三甲基苯, 1, 4-双(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2, 3, 5, 6-四甲基苯, 2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

9. 三嗪化合物, 例如 2, 4-双-辛硫基-6-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪, 2-辛硫基-4, 6-双(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1, 3, 5-三嗪, 2-辛硫基-4, 6-双(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1, 2, 3-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯, 1, 3, 5-三(4-叔丁基-3-羟基-2, 6-二甲基苄基)异氰脲酸酯, 2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯乙基)-1, 3, 5-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六氢化-1, 3, 5-三嗪, 1, 3, 5-三(3, 5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

10. 膦酸酯和亚膦酸酯, 例如, 2, 5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯, 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸双十八烷酯, 5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸双十八烷酯, 3, 5-二叔丁基苄基膦酸单乙酯的钙盐, 四(2, 4-二叔丁基苯基)-4, 4'-亚联苯基二亚膦酸酯, 6-异辛氧基-2, 4, 8, 10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1, 3, 2-二氧杂亚膦因, 6-氟-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1, 3, 2-二氧杂亚膦因。

11. 酰氨基酚, 例如, N-4-羟基-月桂酰苯胺, N-4-羟基硬脂酰苯胺, N-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)-氨基甲酸辛酯。

12. b-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元或多元醇形成的酯, 这些醇如甲醇, 乙醇, 辛醇, 十八烷醇, 1, 6-己二醇, 1, 9-壬二醇, 乙二醇, 1, 2-丙二醇, 新戊二醇, 硫代二甘醇, 二甘醇,

三甘醇，季戊四醇，双季戊四醇，三（羟乙基）异氰脲酸酯，N，N'-双（羟乙基）草二酰胺，3-硫杂十一烷醇，3-硫杂十五烷醇，三甲基己二醇，三羟甲基丙烷，二-三羟甲基丙烷，4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环〔2，2，2〕-辛烷。

13.b - (5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元或多元醇形成的酯，所述醇如甲醇，乙醇，辛醇，十八烷醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，双季戊四醇，三（羟乙基）异氰脲酸酯，N，N'-双（羟乙基）-草二酰胺，3-硫杂十一烷醇，3-硫杂十五烷醇，三甲基己二醇，三羟甲基丙烷，4-羟基甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环〔2，2，2〕辛烷。

14.b - (3，5-二环己基-4-羟基苯基)-丙酸与一元或多元醇形成的酯，所述醇如甲醇，乙醇，辛醇，十八烷醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，三（羟乙基）异氰脲酸酯，N，N'-双（羟乙基）草二酰胺，3-硫杂十一烷醇，3-硫杂十五烷醇，三甲基己二醇，三羟甲基丙烷，4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环〔2，2，2〕辛烷。

15.3，5-二叔丁基-4-羟基苯乙酸与一元或多元醇形成的酯，醇如甲醇，乙醇，辛醇，十八烷醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二甘醇，二甘醇，三甘醇，季戊四醇，三（羟乙基）异氰脲酸酯，N，N'-双（羟乙基）草二酰胺，3-硫杂十一烷醇，3-硫杂十五烷醇，三甲基己二醇，三羟甲基丙烷，4-羟甲基-1-磷杂-2，6，7-三氧杂二环〔2，2，2〕辛烷。

16.b - (3，5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸的酰胺，N，N'-双（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基）六亚甲基二胺，N，N'-双（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基）三亚甲基二胺，N，N'-双（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基）胍。

优选1至5，10和12组的抗氧化剂，尤其是2，2-双（4-羟基苯基）丙烷，3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸与辛醇，十八烷醇

或季戊四醇形成的酯或亚磷酸三-(2, 4-二叔丁基苯)酯。

如果适当, 也可以使用具有不同结构的抗氧化剂混合物。

按 100 份 PVC 重量计, 抗氧化剂的使用量可以为, 例如, 0.01 至 10 份, 优选 0.1 至 10 份, 尤其是 0.1 至 5 份(重量比)。

UV 吸收剂和光稳定剂

它们的实例包括:

1.2 - (2'-羟基苯基) - 苯并三唑类, 如 2 - (2'-羟基 - 5'-甲基苯基) - 苯并三唑, 2 - (3', 5'-二叔丁基 - 2'-羟基苯基) - 苯并三唑, 2 - (5'-叔丁基 - 2'-羟基苯基) 苯并三唑, 2 - (2'-羟基 - 5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基) - 苯并三唑, 2 - (3', 5'-二叔丁基 - 2'-羟基苯基) - 5-氯 - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 2'-羟基 - 5'-甲基苯基) - 5-氯 - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 5'-叔丁基 - 2'-羟基苯基) - 苯并三唑, 2 - (2'-羟基 - 4'-辛氧基苯基) - 苯并三唑, 2 - (3', 5'-二叔戊基 - 2'-羟基苯基) - 苯并三唑, 2 - (3', 5'-双(α, α-二甲基苄基) - 2'-羟基苯基) - 苯并三唑, 下述化合物的混合物: 2 - (3'-叔丁基 - 2'-羟基 - 5'-(2-辛氧羰基乙基) - 苯基) - 5-氯 - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基] - 2'-羟基苯基) - 5-氯 - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 2'-羟基 - 5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基) - 5-氯 - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 2'-羟基 - 5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基) - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 2'-羟基 - 5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基) - 苯并三唑, 2 - (3'-叔丁基 - 5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基] - 2'-羟基苯基) - 苯并三唑, 2 - (3'-十二烷基 - 2'-羟基 - 5'-甲基苯基) - 苯并三唑, 以及 2 - (3'-叔丁基 - 2'-羟基 - 5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基) - 苯并三唑; 2, 2'-亚甲基 - 双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基) - 6-苯并三唑 - 2-基苯酚]; 2 - [3'-叔丁基 - 5'-(2-甲氧羰基乙基) - 2'-羟基 - 苯基] - 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯基转移产物; 其中 R = 3'-叔丁基 - 4'-羟基 - 5'-2H - 苯并三唑 - 2-基苯基。

2.2 -羟基二苯酮类, 如其 4 - 羟基 -, 4 - 甲氧基 -, 4 - 辛氧基 -, 4 - 癸氧基 -, 4 - 十二烷氧基 -, 4 - 苄氧基 -, 4, 2', 4' - 三羟基 - 或 2' - 羟基 - 4, 4' - 二甲氧基衍生物。

3. 未取代的或取代苯甲酸的酯, 如水杨酸 4 - 叔丁基苯酯, 水杨酸苯酯, 水杨酸辛苯酯, 二苯甲酰间苯二酚, 双 (4 - 叔丁基苯甲酰基) 间苯二酚, 苯甲酰间苯二酚, 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯甲酸 2, 4 - 二叔丁基苯酯, 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯甲酸十六烷酯, 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯甲酸十八烷酯, 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯甲酸 2 - 甲基 - 4, 6 - 二叔丁基苯酯。

4. 丙烯酸酯类, 如 α - 氰基 - b.b - 二苯基丙烯酸乙酯或异辛酯, α - 甲氧羰基 - 肉桂酸甲酯, α - 氰基 - b - 甲基 - P - 甲氧基 - 肉桂酸甲酯或丁酯, α - 甲氧羰基 - P - 甲氧基 - 肉桂酸甲酯, N - (b - 甲氧羰基 - b - 氰基乙烯基) - 2 - 甲基 - 二氢吡啶。

5. 镍化合物, 如 2, 2' - 硫代 - 双 [4 - (1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基) 苯酚] 的镍配合物, 如 1: 1 或 1: 2 配合物, 如果合适, 还具有其它配位体, 如正 - 丁胺, 三乙醇胺或 N - 环己基二乙醇胺, 二丁基二硫代氨基甲酸合镍, 4 - 羟基 - 3, 5 - 二叔丁基苄基膦酸单烷基酯的镍盐, 如甲基或乙基酯, 酮肟的镍配合物, 酮肟如 2 - 羟基 - 4 - 甲基苯基 - 十一烷基酮肟, 1 - 苯基 - 4 - 月桂酰 - 5 - 羟基 - 吡啶的镍配合物, 如果适当可具有另外的配位体。

6. 位阻胺, 如癸二酸双 (2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶) 酯, 琥珀酸双 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 哌啶) 酯, 癸二酸双 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶) 酯, 正丁基 - 3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苄基丙二酸双 (1, 2, 2, 6, 6 - 五甲基哌啶) 酯, 1 - 羟基乙基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物, N, N' - 双 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六亚甲基二胺与 4 - 叔辛基氨基 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - S - 三嗪的缩合产物, 次氨基三乙酸三 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶) 酯, 四 (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) - 1, 2, 3, 4 - 丁烷四羧酸酯, 1, 1' - (1, 2 - 乙烷二基) - 双 (3, 3, 5, 5 - 四甲基哌啶), 4 - 苯甲酰基 - 2, 2,

6, 6-四甲基哌啶, 4-硬脂氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶)-2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)丙二酸酯, 3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 癸二酸双(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯, 丁二酸双(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯, N, N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 6-己二胺与4-吗啉代-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物, 2-氯-4, 6-二(4-正丁基氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪与1, 2-双(3-氨基丙氨基)乙烷的缩合产物, 2-氯-4, 6-二(4-正丁氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪与1, 2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物, 8-乙酰基-3-十二烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮, 3-十二烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-吡咯烷-2, 5-二酮, 以及Chimassorb 966。

7. 草二酰胺, 如4, 4'-二辛氧基-N, N'-草酰二苯胺, 2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁基-N, N'-草酰二苯胺, 2, 2'-双十二烷氧基-5, 5'-二叔丁基-N, N'-草酰二苯胺, 2-乙氧基-2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺, N, N'-双(3-二甲氨基丙基)-N, N'-草酰二苯胺, 2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺以及它们与2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁基-N, N'-草酰二苯胺, 邻-和对-甲氧基-, 和O-和对-乙氧基-二取代的N, N'-草酰二苯胺混合物。

8.2 - (2-羟基苄基)-1, 3, 5-三嗪, 如2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苄基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-4-辛氧基苄基)-4, 6-双(2, 4-二甲基苄基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2, 4-二羟基苄基)-4, 6-双(2, 4-二甲基苄基)-1, 3, 5-三嗪, 2, 4-双(2-羟基-4-丙氧基苄基)-6-(2, 4-二甲基苄基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羟基-

4 - 辛氧基苯基) - 4, 6 - 双(4 - 甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羟基 - 4 - 十二烷氧基苯基) - 4, 6 - 双(2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - [2 - 羟基 - 4 - (2 - 羟基 - 3 - 丁氧基 - 丙氧基)苯基] - 4, 6 - 双(2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - [2 - 羟基 - 4 - (2 - 羟基 - 3 - 辛氧基丙氧基)苯基] - 4, 6 - 双(2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪。

推进剂

推进剂为有机偶氮和联亚氨基化合物, 四唑类化合物, 噁嗪类化合物, 靛红酸酐, 以及碳酸钠和碳酸氢钠。

优选偶氮二酰胺和碳酸氢钠以及它们的混合物。

有关冲击强度调节剂和加工助剂, 胶凝剂, 防静电剂, 生物杀伤剂, 金属减活化剂, 荧光增白剂, 防火剂以及防雾剂的说明和例子见 “Kunststoffadditive” (Plastics Additives), R.Gachter/H.Muller, Carl Hanser Verlag 3rd Ed., 1989, 和 “Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating”, E.J.Wilson, J.Wiley & Sons, 1993 中所述。 “Impact Modifiers for PVC”, J.T.Lutz/D.L.Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992 中也广泛地描述了冲击强度调节剂。

本发明的稳定剂组合物不仅可通过在适于此目的的装置中混合各组成而制得, 而且也可以通过在加入组分 A) 之前在润滑剂和/或金属皂的熔融物中现场制备一些另外组分而制备。此方法特别适于现场制备乙酰丙酮化钙 (参见 EP 336 289)。

欲稳定的含氯聚合物或其回用物 (recyclates) 的例子包括: 氯乙烯聚合物, 其结构中含有氯乙烯单元的聚氯乙烯树脂, 如氯乙烯和脂族羧酸的乙烯酯, 尤其是乙酸乙烯酯的共聚物, 氯乙烯与丙烯酸和甲代丙烯酸的酯以及与丙烯腈的共聚物, 氯乙烯与二烯化合物和不饱和二羧酸或其酸酐的共聚物, 如氯乙烯与马来酸二乙酯, 富马酸二乙酯或马来酸酐的共聚物, 后氯化聚合物和氯乙烯共聚物, 氯乙烯和偏二氯乙烯与不饱和醛, 酮和其它物质, 如丙烯醛, 巴豆醛, 乙烯基甲基酮, 乙烯基甲基醚, 乙烯基异丁基醚等的共聚物; 偏二氯乙烯聚合物和其与氯乙烯和其它可聚合化合物的共聚物; 氯乙酸乙烯酯和二氯二乙烯基醚的聚合

物；乙酸乙烯酯的氯化聚合物，丙烯酸和 α -取代的丙烯酸的氯化聚酯；氯化苯乙烯，如二氯苯乙烯的聚合物；氯化胶；乙烯的氯化聚化物，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，树胶氯化物和氯化树胶氯化物；以及上述聚合物彼此之间的混合物或与其它可聚合化合物的混合物。

此外还包括PVC与EVA，ABS和MBS的接枝聚合物。优选的基料还包括上述均-和共-聚物，尤其是氯乙烯均聚物；与其它热塑性和/或弹性体形聚合物的混合物，特别是与ABS，MBS，NBR，SAN，EVA，CPE，MBAS，PMA，PMMA，EPDM和聚内酯的共混物。

同样还优选悬浮和本体聚合物，以及乳液聚合物。

特别优选聚氯乙烯作为含氯聚合物，尤其是作为悬浮聚合物和本体聚合物形式的含氯聚合物。

在本发明范围内，应当理解，PVC还包括PVC与可聚化合物如丙烯腈，乙酸乙烯酯或ABS的共聚物或接枝聚合物，它们可以是悬浮，本体或乳液聚合物。优选与聚丙烯酯结合的PVC均聚物。

在本发明范围内，本发明的稳定组合物还特别适于稳定含氯聚合物的回用料，所述含氯聚合物是指上面详尽说明的那些聚合物，这些回用料由于加工，使用或储藏而被损坏。特别优选PVC回用料。所述回用料还可含有少量外来物质，如纸，颜料和胶粘剂，它们通常很难除去。这些外来物质也可能是在使用或加工过程中与各种物质接触而产生，它们如推进剂残留物，痕量漆，痕量金属，和引发剂基团。

本发明还涉及稳定含氯聚合物的方法，包括在适合此目的的装置中向所述聚合物内加入权利要求1的稳定剂组合物并均匀混合各组分。

较优选的是，所述稳定剂可以使用下述方法加入：

- 以乳液或分散液形式加入（例如，一种可能性是作为糊状混合物）。在这种加入形式下，本发明组合物的优点是糊状物的稳定性）；
- 在混合各添加组份或聚合物混合物过程中以干燥混合物形式加入；
- 直接加到加工装置中（例如压延机，混合机，捏合机，挤塑机等），或

· 以溶液或熔化物形式加入。

本发明所涉及的稳定 PVC 可按照本领域已知的方式制备,利用本领域已知的装置,如上述加工装置,将本发明的稳定剂组合物和(如果适当)任何另外的添加剂与 PVC 混合。在该过程中,各稳定剂可以单独或以混合物形式加入或者以母料形式加入。

因此,本发明还涉及制备稳定 PVC 的方法,该方法包括利用装置,如压延机,混合机,捏合机,挤塑机等,使上述组分(b),(c)和(d)以及(如果适当的话)任何另外的添加剂与 PVC 混合。

本发明的稳定 PVC 可利用已知方法塑成各种希望形式。这些方法包括,例如,磨削,压延,挤塑,注塑,烧结或抽丝,此外还有挤出吹胀或增塑糊法加工。稳定 PVC 也可被加工形成泡沫体。当使用偶氮二酰胺作为推进剂时,最好不另外使用 1,3-二酮类化合物。

本发明的稳定 PVC 适用于半硬质和软质配方,尤其是作为电缆护套,防震垫薄膜(汽车)和电缆绝缘层的软质组成,这也是特别优选的。在半硬质配方成型中,本发明的 PVC 特别适用于装饰薄膜,泡沫塑料,农用薄膜,软管,密封型材和办公用薄膜。

在刚性配方成型中,本发明的稳定 PVC 特别适用于空心体(瓶),包装片材(热成型片材),吹塑薄膜,管材,泡沫塑料,重质型材(窗架),透明墙用型材,建筑型材,挡板,管件,办公用薄膜和设备架(供计算机,家庭使用)。

本发明 PVC 作为增塑糊使用的实例包括合成革,地板覆盖材料,织物涂料,壁纸,卷材涂料和汽车的底封。

本发明稳定 PVC 的烧结 PVC 应用实例包括抗蚀润滑脂,搪塑模具和卷材涂料。

优选 PVC 硬质泡沫塑料和 PVC 管道,如饮用水或废水用的那些管道,压力管,煤气管,电缆管道和电缆保护管道,工业管线用管,排水管,废料管,流水管。更详细的情报请参见“Kunststoffhandbuch PVC”(PVC Plastics Handbook),Volume 2/2,W.Becher/H.Braun,2nd Ed.,1985,Carl Hanser Verlag,Pages 1236-1277。

下述实施例用于说明本发明,但它们并不限制本发明。除非另有指

明, 说明书剩余部分中的份和百分比均指重量比。

实施例 1: 静态热试验

将下述各表中的混合物在辊炼机内各自于 190 °C 和 170 °C 下塑炼 5 分钟。从所形成的薄膜 (0.3mm 厚) 上切下数条试条并在 Mathis Thermo Takter 中于 190 °C 下加热, 加热时间为下述各表中所标明的时间。然后按照 ASTM - 1925 - 70, 测定黄度指数 (YI)。

已发现, YI 值越低, 稳定剂体系越能有效地防止发黄并由此防止对材料的损害。根据整个聚合物中色变的突然出现, 也可以测定稳定聚合物的长期热稳定性。

进行加热时色变被延迟的时间越长, 或者初始色变强度越低和色维持 (低平均色度) 越好, 则稳定剂越有效。

表 I: 190 °C 下的静态热试验 (在 190 °C 辊压 5min)

混合物	I1	I2	I3
Solvic 268 RC			
(S-PVC K value 68)	100	100	100
Omyalite 30 T ¹⁾	3.0	/	/
硬脂酸钙	0.6	0.6	0.6
Hostalub H4 ²⁾	1.0	1.0	1.0
Hostalub H12 ^{2a)}	0.2	0.2	0.2
CH 300 ³⁾	0.4	0.4	0.4
Mark 6045 ACM ⁴⁾	0.3	0.3	0.3
稳定剂 ⁵⁾	0.2	0.2	0.2
NaClO ₄	/	/	0.05
	YI	YI	YI
分钟			
10	20.7	29.9	22.2
15	28.4	66.6	29.1
20	40.2	108.4	39.2

¹⁾白垩 ²⁾ Hoechst 生产的润滑剂 (石蜡) ³⁾ Hoechst 生产的润滑剂 (极性乙烯蜡) ⁴⁾ 亚磷酸苯·异癸酯 ⁵⁾ 9% NaClO₄, 45% CaCO₃, 40% CaSiO₃, 6% H₂O 的混合物 ⁵⁾ 6-氨基-1, 3-二甲基-尿嘧啶。

人们发现，在本发明的混合物 II1 和 II3 中，与不使用组分 B 的混合物相比，使用少量高氯酸盐作为组分比能引起很好的稳定作用。

表 II： 190 °C 下的静态热试验（在 170 °C 辊压 5min）

混合物	II1	II2	II3	II4	II5	II6	II7	II8	II9
Evipol SH 6030									
(PVC K 值 60)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CH 300 ³⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
蜡 E ⁶⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
环氧化豆油	5.0	5.0	5.0	/	/	/	/	/	/
Araldite GY 250 ⁷⁾	/	/	/	5.0	5.0	5.0	/	/	/
Araldite PT 810 ⁸⁾	/	/	/	/	/	/	5.0	5.0	5.0
稳定剂 1 ⁵⁾	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/
稳定剂 2 ⁹⁾	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/
稳定剂 3 ¹⁰⁾	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0
	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI
分钟									
20	17.4	17.3	15.6	13.4	11.8	12.5	14.8	16.2	17.1
25	23.2	33.7	29.5	17.8	18.5	17.7	21.2	24.4	24.0
30	33.6	54.9	46.3	23.5	29.9	27.8	27.2	33.6	30.8

³⁾亚磷酸苯·异癸酯 ⁶⁾酯蜡(基于褐煤酸) ⁷⁾双酚 A 的缩水甘油醚(液态环氧化物) ⁸⁾固态杂环环氧树脂(三缩水甘油基异氰脲酸酯) ⁹⁾6-氨基-1,3-正丁基-尿嘧啶 ¹⁰⁾6-氨基-1,3-二乙基-硫尿嘧啶。

发现本发明的缩水甘油基和氨基尿嘧啶的稳定剂组合物(II4 - II9)是优选的。

表 3： 190 °C 下的静态热试验（在 170 °C 辊压 5min）

混合物	III1	III2	III3	III4	III5	III6	III7	III8	III9
Evipol SH 6030									
(PVC K 值 60)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CH 300 ³⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
蜡 E ⁶⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
环氧化豆油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Rhodiastab 50 ¹¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬脂酸锌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DASC ¹²⁾	/	/	/	1.0	1.0	1.0	/	/	/
Alkamizer I ¹³⁾	/	/	/	/	/	/	1.0	1.0	1.0
稳定剂 1 ⁵⁾	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/
稳定剂 2 ⁹⁾	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/
稳定剂 3 ¹⁰⁾	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0
	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI

分钟

20	15.2	22.7	37.4	12.9	10.6	16.1	10.0	10.2	12.4
25	31.4	66.9		20.6	22.5	26.5	16.3	17.0	18.8
30	57.2			34.0	49.1	41.8	24.1	29.7	26.5

¹¹⁾ RHONE - POULENC 生产的硬脂酰 - 苯甲酰 - 甲烷

¹²⁾ 碳酸氢钠铝 (Dihydroxyaluminium sodium Carbonate)

(DASC) ¹³⁾ KYOWA(Japan)生产的水滑石

道生利特的加入和水滑石的加入均能增加稳定性。

表 IV: 190 °C 下的静态热试验 (在 170 °C 辊压 5min)

混合物	IV1	IV2	IV3	IV4	IV5	IV6	IV7	IV8	IV9	IV10	IV11	IV12
Evipol SH 6030												
(PVC K 值 60)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CH 300 ³⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
蜡 E ⁶⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
环氧化豆油	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Rhodiastab 50 ¹¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Chimassorb 944 ¹⁴⁾	/	/	/	0.15	0.15	0.15	/	/	/	/	/	/
Malbit CR (maltite)	/	/	/	/	/	/	0.5	0.5	0.5	/	/	/
双季戊四醇 tol	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.5	0.5	0.5

稳定剂 1 ⁵⁾	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/
稳定剂 2 ⁹⁾	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/
稳定剂 3 ¹⁹⁾	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0
	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI
分钟												
10	6.0	6.6	10.3	6.6	5.8	9.0	5.8	6.2	8.1	5.4	5.8	10.0
15	10.1	12.7	18.7	7.8	7.7	11.1	7.3	7.2	10.4	6.7	9.9	11.2
20	24.2	29.5	47.9	13.8	10.6	15.4	8.9	9.4	11.1	11.7	20.1	15.7
25	59.9	>70	>60	29.1	32.1	24.8	11.1	19.5	16.1	21.9	48.0	25.2

¹⁴⁾ CIBA - GEIGY AG (HALS)生产的位阻胺

人们发现, 本发明的稳定剂组合物 (IV4 - IV12) 具有改进的稳定活性。

表 V: 190 °C 下的静态热试验 (在 170 °C 辊压 5min)

混合物	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9
Evipol SH 6030									
(PVCK 值 60)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CH 300 ³⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
蜡 E ⁶⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
环氧化豆油	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Rhodiastab 50 ¹¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬脂酸锌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Wessalite P ¹⁵⁾	/	/	/	1.0	1.0	1.0	/	/	/
沸石 P ¹⁶⁾	/	/	/	/	/	/	1.0	1.0	1.0
稳定剂 1 ⁵⁾	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/
稳定剂 2 ⁹⁾	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0	/
稳定剂 3 ¹⁰⁾	/	/	1.0	/	/	1.0	/	/	1.0
	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI	YI

分钟

20	10.3	12.3	15.4	8.8	10.6	14.2	9.3	9.4	15.7
25	19.6	34.7	28.6	12.4	16.8	19.5	13.3	15.3	22.6
30	41.1	29.5	58.8	21.0	32.5	30.5	25.0	29.2	34.8

¹⁵⁾ DEGUSSA 生产的 Na 沸石 A¹⁶⁾ DEGUSSA 生产的 Na 沸石 P

可以发现, 包含水滑石和沸石的稳定剂组合物能给出更好的结果。

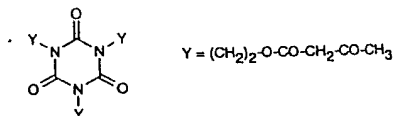
表 VI: 190 °C 下的静态热试验 (在 170 °C 辊压 5min)

混合物	VI1	VI2	VI3	VI4
Evipol EH 6030				
(PVC K 值 60)	100	100	100	100
蜡 E ⁶⁾	0.4	0.4	0.4	0.4
CH 300 ³⁾	0.8	0.8	0.8	0.8
环氧化豆油	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸钙	0.55	0.55	0.55	0.55
硬脂酸锌	0.25	0.25	0.25	0.25
Rhodiastab 50 ¹¹⁾	/	/	0.3	0.3
D-26-155 ¹⁷⁾	/	/	/	0.3
稳定剂 1 ⁵⁾	/	1.0	/	/
稳定剂 2 ⁹⁾	1.0	/	1.0	1.0
	VI	VI	VI	VI

分钟

20	18.5	9.7	11.4	15.6
25	36.5	18.8	21.9	28.3
30	103	33.3	46.0	59.2

下式β - 酮酯:



可以看出, 包含β - 二酮或β - 酮酯的组合物能给出良好结果
表 VII: 190 °C 下的静态热试验 (在 170 °C 辊压 5min)

混合物	VII1	VII2	VII3	VII4	VII5	VII6	VII7	VII8
Evipol SH 6030								
(PVC K v 值 60)	100	100	100	100	100	100	100	100
CH 300 ³⁾	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
蜡 E ⁶⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
环氧化豆油	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸钙	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
硬脂酸锌	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Synosal M ¹⁸⁾	/	/	/	0.2	0.2	/	/	/
Stavinor D 507 ¹⁹⁾	/	/	/	/	/	0.2	0.2	0.2

稳定剂 1 ⁵⁾	1.0	/	/	1.0	/	1.0	/	/
稳定剂 2 ⁹⁾	/	1.0	/	/	1.0	/	1.0	/
稳定剂 3 ¹⁰⁾	/	/	1.0	/	/	/	/	/
分钟	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI	VI
0	5.4	4.8	6.3	2.9	3.9	2.3	2.9	4.4
5	6.4	4.7	6.7	3.5	4.1	2.3	3.7	4.9
10	6.7	5.5	7.0	4.4	5.3	3.5	4.5	6.7
15	7.3	7.6	8.3	5.4	7.5	5.4	6.3	8.2
20	10.8	12.3	12.5	8.9	13.9	9.3	11.3	11.9
25	19.9	28.5	22.9	18.0	27.2	17.5	23.8	21.3
30	33.7	65.8	45.1	31.8	64.2	32.3	62.6	38.4

¹⁸⁾ LAGOR 生产的硫代二亚乙基 - 双 (5 - 甲氧基羰基 - 2, 6 - 二甲基 - 1, 4 - 二氢吡啶) - 3 - 羧酸酯 ¹⁹⁾ ATOCHEM 生产的 3 - 双十二烷氧羰基 - 2, 6 - 二甲基 - 1, 4 - 二氢吡啶。

上述试验表明, 包含二氢吡啶类的稳定剂组合物 (VII4 - VIII8) 具有改善的初色和色维持性 (平均色)。