

聚合物助剂科技及信息通览

稳定化技术分册(二)

化工部化学助剂科技情报中心站

编者的话

“稳定剂技术分册”（二）是我站编辑的系列资料“聚合物助剂科技及信息通览” 稳定化技术的第二集，该分册的第一集收集的是1987年上半年以前我站整理的近期有关稳定剂的开发、生产及应用的科技资料，分册的第三集是光稳定剂。

本集收集的内容是1987年下半年以来至今为止我站收集到的国内外有关热稳定化技术，包括热稳定剂的发展动态，科研、开发、生产及应用的资料，有市场趋势、新产品、研究报告、测试方法、制备及应用方面的专利、文摘等，从时间上讲，本辑是第一集的续集，不过内容更新一些。

“聚合物助剂科技及信息通览”是我站近年编辑的一套有关塑料、橡胶及纤维用助剂的系列化资料，该资料全面介绍国内外聚合物助剂的技术及信息，包括增塑剂、稳定剂、阻燃剂、填充剂、偶联剂、硫化剂、硫化促进剂、抗氧剂、润滑剂等，还有综合分册和国内八十年代新产品分册等内容，该资料是按时序逐年增补和延伸的，到目前已编出了十八个专集，欢迎行业同仁征订，并欢迎对我站“通览”的编辑工作提出批评意见。

本专集由吴岚编辑整理，由陈瑞南审校。

化工部助剂情报站

1989, 10

聚合物助剂科技及信息通览

稳定化技术分册 (二)

目 录

第一章 国外热稳定剂的现状与趋势	1
(一) 西欧 P V C 热稳定剂现状与趋势	1
(二) 美国稳定剂市场的现状及预测	2
(三) 日本热稳定剂市场的现状及预测	10
第二章 国外热稳定剂新产品	13
第三章 我国热稳定剂的现状及展望	22
第四章 我国热稳定剂科研生产新品种	27
第五章 我国热稳定剂的研究动态	33
(一) 铅盐类热稳定剂的改性研究及开发	33
(二) 有机锡类热稳定剂的研究及应用	44
(三) 有机锑类稳定剂的研究及应用	53
(四) 有关无毒稀土稳定剂的研究	58
(五) 关于热稳定剂性能方面的研究	61
第六章 日本刊物对热稳定剂的介绍	69
第七章 有关热稳定剂的性能测试研究	85
第八章 各国近年有关热稳定剂的制备、应用 及性能的专利文摘	105
(一) 铅盐类热稳定剂的制备及应用	105
(二) 有机锡类热稳定剂的制备及应用	109
(三) 锑类热稳定剂的制备及应用	124
(四) 金属皂类热稳定剂的制备及应用	126
(五) 亚磷酸酯类热稳定剂的制备及应用	143
(六) 环氧化合物类热稳定剂的制备及应用	155
(七) 多元醇类热稳定剂的制备及应用	156

第一章

国外热稳定剂市场的现状与趋势

(一) 西欧PVC热稳定剂的现状与趋势

西欧有34家公司生产聚氯乙烯(PVC)热稳定剂,其中有8家公司是从事制造开发新产品的厂家。1987年西欧PVC加工能力有510万吨。西欧各国PVC稳定剂生产的比例是:西德30%;法国20%;意大利15%;英国10%;西班牙7%;荷兰5%;比利时3%;瑞士3%。

西欧1987年稳定剂的消费量约为8.7万吨,其中硬PVC加工用5.6万吨,占64%,增塑PVC和糊加工用3.1万吨,占36%。

西欧大吨位塑料产品生产公司目前处境甚佳。根据专家预测。在今后几年内塑料产品年增长率可望达到3%左右。自从原油降价以来。塑料公司在生产成本方面大大获益。塑料产品已开始降价。有人估计,到1988年塑料产品将降价10%左右。塑料产品降价将刺激需求。并加快塑料制品替代金属和纸张等传统材料的速度。另外,最近以来对于专用塑料的需求也在不断增长。塑料添加剂市场的规模无疑与大吨位塑料产品的需求直接相连,因此,以上因素将使塑料添加剂需求在今后十年内不断增长。

西欧PVC树脂今后将稳定增长,因此,PVC热稳定剂也会保持稳定增长。预计今后五年西欧总的PVC热稳定剂将增加20%,西欧市场热稳定剂的年增长率为1.5%。一些研究报告指出,西欧热稳定剂市场将停滞不前,这在一定程度上反映出对于几种热稳定剂主要是铅系稳定剂是有不同看法的。

目前,铅系稳定剂约占西欧热稳定剂市场的一半。由于这类稳定剂的毒性问题,不久的将来其用量将开始下降,饮用水塑料管用铅系热稳定剂下降的趋势更为明显。另外镉系热稳定剂市场也将受到影响。然而,其他热稳定剂的情况都比较好。例如,食品包装材料生产厂家特别欢迎钡-锌系热稳定剂,这是因为这类热稳定剂对于包装食品的

气味影响较小。

据化学系统公司预测，到1990年，热稳定剂在聚氯乙烯中的需求量将上升到9.43万吨，其中铅系热稳定剂仍将占主导地位，占热稳定剂总消费量的60%。

各类热稳定剂产品的增长一般与聚氯乙烯最终用途的增长保持一致。在聚氯乙烯各项最终用途中，增长速度高于平均增长速度的是硬质聚氯乙烯型材和瓶子以及软质聚氯乙烯电缆材料。

铅系热稳定剂的增长速度将减慢，主要是由于塑料管市场相对停滞。另外，由于食品级薄膜用钡-镉-锌系热稳定剂将部分被钡-锌系列产品取代，其增长速度将低于平均水平。

钡-锌系和镉-锌系热稳定剂产品的增长速度将高于平均水平，钡-锌系热稳定剂的增长主要是由于塑料薄膜和板材用量有所增长，镉-锌系热稳定剂的增长则是由于矿泉水瓶子市场的增长和不含金属的热稳定剂用量的增加。各种塑料用的锡系热稳定剂产品均可望稳定增长。

总之，今后西欧市场铅/钡/镉系稳定剂会减少，钡/锌，钙/锌和锡类稳定剂会稳定增长，新型热稳定剂的研究和开发将十分活跃、无毒、低毒、无粉尘化是主要发展方向。

表 1 - 1 1984年和1990年西欧热稳定剂需求（单位：吨）

.....			
	1984年	1990年(预测)	增长率(%)
热稳定剂	86,040	94,290	1.5

（二）美国稳定剂市场现状及预测：

美国热稳定剂工业的历史可以追溯到本世纪30年代。半个世纪以来，开发出来的商业化品种有铅盐类，有机锡类，有机金属皂类，亚磷酸酯类，一元醇或多元醇类，环氧类，含氮化合物类和 β -二酮衍生物类等，为了提高长期热稳定性，降低加工过程中的着色性，提高制品的绝缘性和良好的分散性，防止硫化污染性，达到低毒性和无毒性

，以及成本／效力等各种目的，不断推出新的品种，逐步地使其市场琳琅满目。目前市售的产品如粒状、片状、粉状、胶囊型、糊状和液态等各种形态应有尽有；复合型的产品类型众多，复合型产品，是由过去的厂商指向型走向用户指定型为宗旨，以适应各种加工手段，制成各种制品为目的。

美国热稳定剂市场目前仍以复合金属皂类为主，占整个市场的41%，由于其性能优异，污染较小，预计在今后的几年里仍将持续增长，增长率预计为每年1.1%。有机锡类产品发展最快，目前约占美国热稳定剂市场的37%，预计今后将以每年4.7%的增长率递增。另外铅类占整个热稳定剂市场的25.8%，由于其毒性受到FDA等法规的限制，今后在稳定剂中的比重呈下降趋势。近年来开发的有机锡类稳定剂虽然在市场中仅占1.5%，但今后其发展速度却很快，预计将以3.1%的年增长率递增。表1—2列出美国1986年和1991年各类热稳定剂市场和产量。

表1—2 美国1986年和1991年热稳定剂市场和产量

.....				
热稳定剂类别：	1986年产量	：	1991年产量	：1986-1991年增长率
	（百万磅）	：	（百万磅）	（%）
.....				
复合金属皂类：	39.0	：	41.27	：1.1
有机锡类	35.1	：	44.05	：4.7
铅化合物类	21.0	：	21.0	：07
锡化合物类	1.5	：	1.75	：3.1
总 计	96.6	：	108.07	：2.3
.....				

注：该表中统计数据来源于美国国际市场研究公司 Frost & Sullivan

热稳定剂的发展是随着PVC的发展而发展的。表1-3为美国PVC主要市场应用图。从表中所列的披叠板和窗材的有关数据可明显看出，这两个市场是增长速率最快的市场。美国目前正在不断鼓励生产热反射窗材，而消费者喜欢使用深色披叠板，可以断定，一定会有更多的厂家生产这种用于披叠板的热稳定剂。

美国在近年来开发的热稳定剂新产品中，铅盐由于毒性问题，受到法规的限制。在美国铅工业协会与挪威工业标准协会（NSF）共同研究关于在饮用水管中使用铅稳定剂问题期间，铅稳定剂的价格明显下降。但是，鉴于铅盐具有突出的性能：即具有持久的热稳定性和优良的电绝缘性以及良好的润滑性，特别是最近一个动向是重新评价了三盐基邻苯二甲酸铅在高温下电绝缘性良好，可加入到高聚合度的PVC中做耐热电线材料等优点，在铅盐生产、运输和使用中努力改良工艺，改变成品物态以减少粉尘污染和对人体危害的同时，预计铅盐的应用虽无增加的趋势，但它最少在电缆、电线的市场上将继续保留其重要的一席之地，故也无取缔之虞。金属皂类稳定剂的应用价值高，可加工大量的PVC塑料制品，一般混合使用有协效作用，是美国目前用量最大的稳定剂，市售的品种很多，主要有钙-锌、钡-镉或钡-锌的羧酸盐，其形态有粉状的和液态的，粉状的稳定剂常用的羧酸有硬脂酸和月桂酸，液状的常用的羧酸有苯甲酸和二乙基己酸。美国在混合金属皂类稳定剂中，常配合使用其它的辅助稳定剂，如环氧化合物类，亚磷酸酯类，一元或多元醇类， β -二酮类和含氮杂环化合物类等。

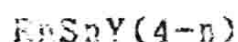
有机锡化合物被采用作聚氯乙烯热稳定剂始于1936年。1950年世界有机锡的总产量为50吨，1965年增至5000吨，1975年则达到25000吨。这些吨位的消费对象主要为聚氯乙烯热稳定剂。美国是世界上有机锡稳定剂消费量最大的国家，1976年为7000吨，1979年消费量则达到11250吨，其消费量仅次于钡-镉类而居第二位。美国有机锡稳定剂每年以19.1%的比率增加，故有机锡稳定剂在美国稳定剂市场中应用处于上升阶段。

表 1 - 3 1986年美国热稳定剂市场应用

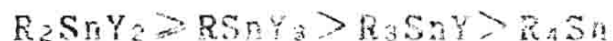
用 途	产 量	产 值	预计增长率 (%)
	(百万磅)	(百万美元)	1986~1991
软制品	32.7	39.0	1.0
电 气	20.0	16.0	0
管 材	12.2	15.25	3.0
披叠板	10.2	30.48	5.7
食品包装	7.4	22.9	2.0
窗异型材	6.4	22.4	8.0
其 它	7.7	15.1	2.2
总 计	96.6	101.1	2.3

来 源：Frost & Sullivan

有机锡稳定剂品种繁多，大约有一千多种有机锡化合物被试验作为聚氯乙烯热稳定剂。但是，大多数有机锡稳定剂仍可用如下通式来表述：



其中R为烷基、取代烷基、Y为饱和或不饱和的羧酸酯基、硫代烷基或硫代羧酸酯基如硫代醋酸酯基或硫代丙酸酯基团等，n等于1至4，其活性大小顺序为：



实际上四烷基没有活性，不能作为聚氯乙烯热稳定剂。此外，丁基锡、辛基锡的马来酸酯和二月桂酸盐等也是常见的有机锡稳定剂。典型的有机锡稳定剂及其中间体产品的急性毒性(LD50)数据列在表1-4中。

有机锡稳定剂基于优异的性能(透明性和稳定效率)，它的应用受到世界各国的普遍重视，在美国、有机锡热稳定剂已占热稳定剂总量

表 1 - 4 有机锡及其中间体急性口服毒性

(LD50值 / , mg / kg)

.....				
化合物类型:	R	有机锡中间体	有机锡稳定剂	
		(X=Cl)	(X=-SCH ₂ COOC ₈ H ₁₇)	
.....				
RSnX ₃	甲基	1370	920	
	丁基	2300	1063	
	辛基	3800	3400	
R ₂ SnX ₂	甲基	74~237	1210	
	丁基	112~219	510	
	辛基	7000	1975	
	β-甲氧甲酰乙基	2350	12000	
R ₃ SnX	甲基	9.2~20	20	
	丁基	122~349	1350	
	辛基	29200	26550	
	β-甲氧甲酰乙基	3000		
.....				

的30%，几乎它的每一个新品种出现，便很快被市场所接受，但是有机锡价昂，特别是近几年来国际市场上锡价连续上涨，美国86年秋季丁基锡最高价达 \$4.85/磅，有机锡稳定剂面临很大的压力，迫使其寻找新的出路，这主要是进一步改进工艺，降低成本和开发低价锡，以巩固其现有的销受市场。

近几年来围绕有机锡稳定剂的竞争激烈。在美国，甲基锡自1970年开发以来得到了迅速的发展。尽管烷基锡特别是低烷基锡中间体毒性大，但是四基锡生产厂商却生产出无毒的产品，并于前年被美国政府批准，可广泛用于与食品接触。其中包括(1) Carstab公司的 Advastab TM-2080 被 F D A 批准用于食品包装，比食品级辛基硫醇盐效果提高 30%；(2) Argus 公司的 Mark 1984，F D A 批准用于食品包装，价格比食品级辛基锡低 1美元/磅且更加有效；

(3) Argus公司的Mark 1943被美国国家卫生协会 (N S F) 批准用于饮用水管材。同时在标准的食品级辛基锡稳定剂方面, 也不断出现新的牌号产品, 包括食品级辛基锡开发先驱的 M & T公司最近生产出价格减少一美元/磅的新产品和Argus公司的Mark 3051的食品级辛基锡, 以及第一次加入美国食品级辛基锡行列的汽巴-嘉基公司的Irgastab T-265。在非食品级烷基锡稳定剂中, 也有许多新牌号产品。M & T公司为了保持其有机锡生产的优势, 建立了年产4000吨的巯基醋酸工厂。

由AKZO公司开发的酯基锡稳定剂继第一代酯基锡产品Stanclere T-208、T-209、T-215、T-217以后, 1979年由 Interstab公司引进, 美国八十年代以来酯基锡稳定剂导出了Stanelere T-250SD、T-222、T-223、T-233P、T-4356和T-4415 等新牌号产品。酯基锡产品在西欧已正式批准用作食品包装, 在美国, 酯基锡T-250SD已被N S F批准用于饮用水管。

低价锡的开发在于保持有机锡稳定剂优异性能 (热稳定性和透明性) 的同时, 降低锡含量从而达到比较廉价的目的, 严格地说, 低价锡的合成不是采用现有产品添加辅助剂的方法, 它的根本办法是从化学结构上合成低锡含量的有机锡稳定剂, 即在有机锡分子中引入大分子量巯基羧酸酯基团, 或以高碳烷基代替低烷基制备烷基锡等, 这种低锡含量产品的出现, 为有机锡稳定剂保持原有的优势, 开辟了一条新的道路。

近年开发的有机锡, 其中如三[硫氢基乙酸异辛酯]锡, 三[硫氢基丙酸异辛酯]锡, 据报导在1phr用量以下, 能取代如双[硫代甘醇酸异辛酯]二丁基锡用于透明配方, 又由于双螺杆挤出快速加工工艺的成功降低了稳定剂用量 (0.3~0.6phr), 使有机锡的取代成为可能, 不过有机锡的耐光性差, 只限于室内应用。

常用的钙锌类稳定剂主要是羧酸钙锌盐, 特别是硬脂酸钙锌盐。

钙锌盐稳定剂基于无毒和价廉, 它的应用日益受到重视。但是钙锌类稳定剂由于其固有的热稳定性严重不足, 长期以来, 它的应用受到很大的限制。

众所周知，常用的羧酸锌盐稳定剂的根本缺陷在于导致聚氯乙烯树脂的突然降解，即所谓“锌烧”现象。但是，锌盐稳定剂优异的光稳定性，初期稳定性、透明性和非硫化污染等宝贵性能一直受到人们的重视。为了克服锌盐稳定剂的“锌烧”现象，七十年代以来，进行了大量的研究，这些研究主要包括：第一，采用螯合（外螯合和内螯合）的方法，降低锌盐“锌烧”的活性，第二，添加亚磷酸酯、环氧化合物、多元醇、二酮类等辅助稳定剂，改善钙锌盐或钡锌盐配合使用的初期、长期稳定性和透明性。这些研究取得了重大的进展。在美国，钙锌类稳定剂的产量逐年稳步上升。

目前，美国钙锌类稳定剂已从传统的聚氯乙烯软制品扩展到包括管材、板片材、食品包装瓶等各种硬质制品领域。美国热稳定剂市场上目前各种固态、糊状和液体钙锌稳定剂品种日益增多。其中包括适用于PVC硬质制品的美国合成产品公司的Synpro 1537、Interstab公司的CZ-10、CZL-10、LT-2000、LT-2001、Ferro公司的Therm-chek 337、344、Stepan公司的Nopco SL-100，美国大祥公司的Lankromark LN 567等。

应该指出，近几年来，随着已经价昂的有机锡稳定剂价格进一步上涨，钙锌类稳定剂的研究开发更加活跃，其透明性和稳定性进一步得到改善，并作为一种主要的替代品，有望取得新的进展。同时，随着聚氯乙烯硬制品加工工艺的改进，特别是其它加工助剂和有效的润滑剂的应用，聚氯乙烯硬制品加工对热稳定剂的热稳定性的苛刻要求得到了缓和，钙锌类稳定剂在硬质制品中的应用必将得到进一步的发展。

管材市场是竞争十分激烈的市场，市场的竞争会促进低价锡稳定剂和锑稳定剂的开发。将羧酸酯和硫醇盐并用，十分有效，使用二氧化钛可以解决硫醇盐所造成的光稳定性差的问题。

研制无镉稳定剂配方是PVC领域中的另一个研究趋势，这个趋势将导致无重金属体系的稳定剂新产品的出现。

目前最困难的事情是通过食品及药物管理局（FDA）对用于食品包装的PVC所制定的有关规定。可以肯定，这些规定不会促进

P V C 瓶的生产。食用油瓶从玻璃瓶转为 P V C 瓶的成功看来不会持

表 1 - 5 美国热稳定剂新产品一览表

商品名称	化学种类	生产厂家	用 途
Thermolite 890 / 892	单 / 二辛基锡	M & T	食品级 P V C
Mark 1984	甲基锡硫醇盐	Argus	食品级 P V C、 瓶及膜
Mark 3100	单 / 二辛基锡	Argus	与食品接触
Stancelore EBF-151	酯 锡	Interstab	在 3 小时内与食 品接触
CC 480 / 620	丁基锡硫醇盐	Cardinal	透明 P V C 瓶及 板材
Advastab 2088		Carstab	瓶
Mark 1936	甲基锡	Argus	P V C 披叠板
	锡羧酸酯	Ciba-Geigy	P V C 披叠板
Stancelore T-4589			
和 T-4590	有机锡	Interstab	P V C 膜
Stancelore T-4603	酯 锡	Interstab	P V C 披叠板
和 T-4618	硫化合物		P V C 披叠板
Mark 1960	甲基锡	Argus	管材
Thermolite 924	有机锡	M & T	管材
Advastab 897	锡硫醇盐	Carstab	管材
Therm-Chek 190	钡 / 锌粉末	Ferro	P V C 披叠板
Synpro 231	锌液体	Synpro	食品及药物用 薄膜
GS-4562 / 4563	钙 / 锌	Interstab	药用 (α 射线幅 射)
CZL-714	镉 皂	Interstab	与食品接触

来源: Frost & Sullivan

续很久, 因为, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (P E T) 正在逐步取代这一

用途。

另外日本产的锡稳定剂会导致铅稳定剂价格的进一步下降，瑞典 Ciba-Geigy 公司打入该领域的辛基锡稳定剂也会迫使甲基锡和丁基锡稳定剂价格的降低。

上面提到的一些不含金属的化合物如环氧类，亚磷酸酯类，多元醇类，氮杂环类和 β -二酮类稳定剂称为非金属稳定剂，使用时作为辅助稳定剂与复合稳定剂并用。美国热稳定剂市场中，这类稳定剂随着非金属配方与无毒配方受到重视用量日增，这是一个趋势。

表 1 - 5 列出了目前美国热稳定剂市场中所涌现出的新产品。

（三）日本热稳定剂的现状及趋势

日本是世界上热稳定剂产量和消耗量最大的国家之一，产量达五万多吨。日本的稳定剂工业是和聚氯乙烯工业一起发展起来的，1950 年稳定剂开始国产化，到了六十年代已广泛地提出化学物质对人体和自然环境的安全性问题，稳定剂到了变换期，其中担当主要角色的是铅系和镉系稳定剂，在脱镉呼声中陷入重新评价的地位，到现在已多数被钙系、锌系、钡系所代替。日本热稳定剂市场中，半数以上是铅系稳定剂，这种稳定剂捕捉氯化氢作用强，热稳定性、润滑性及电绝缘性等优异，多数价格也低廉，所以在日本被广泛用于硬纸板、管、电线被覆及地板材料等。其中用量最大的是二盐基亚磷酸铅，它兼具优良的耐候性。但是，传统的盐基性铅盐稳定剂存在分散性差、润滑性差等性能上的不足之处，特别是铅盐稳定剂的最大缺陷在于毒性大，传统的生产和使用方法产生的粉尘污染严重，给社会带来了沉重的压力，引起了人们的严重关切，限制其应用的法规纷纷制订，同时，由于其它稳定剂的相继开发，铅盐稳定剂逐渐呈下降趋势。与此同时，为了保证制品的性能，低成本等目的，为了减少铅盐稳定剂的毒性污染，日本对其进行了技术改造，这些改造方法主要包括加入有效的辅助剂，采用密闭的生产方法，成粒或成片得到低尘的产品，从而达到大为减少生产过程和使用过程中粉尘污染的目的，并改善其分散性和润滑性。目前，日本已基本淘汰了传统的粉尘性商品。低尘产品的

发展，为铅盐类稳定剂继续占领其主要市场，获得了生机。

钡—镉类稳定剂也是目前常用的一类重金属盐类稳定剂。跟铅盐比较，钡—镉类稳定剂的优势在于它的透明性和良好的初期稳定性。在日本，这类稳定剂1985年的用量达5200吨，但是镉盐的毒性也是人所共知的，日本已对其致癌危险引起了重视，该类稳定剂的应用在日本已受到了严格的控制。在日本，钡—镉类稳定剂量仅占热稳定剂总量的4%左右，逐渐被有机锡和钙锌类稳定剂所代替，在七十年代末已完成了从钡镉稳定剂向低毒的有机锡和无毒的钙锌类稳定剂的过渡。

传统的钡镉类稳定剂主要是羧酸钡镉盐，它和钙锌等羧酸盐一起常被统称为金属皂类稳定剂。

自从五十年代发现亚磷酸酯和钡镉等多价金属盐并用于聚氯乙烯而使其稳定性大大提高以来，这类稳定剂得到了迅速的发展，开发了许多复合型产品。其中包括以烷基酚钡、羧酸镉盐以及亚磷酸酯为主要成份的液体钡镉稳定剂和以羧酸钡盐与亚磷酸酯反应产物为主体的复合稳定剂等。以液体钡镉为主的这类复合型产品降低了镉、钡金属含量并减少了传统固体产品的粉尘污染而使毒性降低，这是日本目前钡镉类稳定剂占主导地位的商品。目前对其研究是以满足不同制品性能要求为中心的改性产品。

在这些复合型钡镉类稳定剂中，所使用的稳定助剂有有机磷化合物（亚磷酸酯类）、环氧化合物、 β -二酮、含氮化合物、多元醇系等。

有机磷化合物广泛应用于PVC农膜、薄片、糊状制品、包装等领域。主要有亚磷酸酯—三烷基亚磷酸酯、烷基烯丙基亚磷酸酯、三烯丙基亚磷酸酯等。

市场上销售的品种有：

三苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三—异—辛基亚磷酸酯、二苯基—异癸基亚磷酸酯、苯基二—异—癸基亚磷酸酯、三—异—癸基亚磷酸酯、三硬脂基亚磷酸酯、三(油烯基)亚磷酸酯、三月桂基三硫代亚磷酸酯、双酚A—四烷基二亚磷酸酯(C₁₂₋₁₅)。

最近具有复杂结构的亚磷酸酯已商品化。如9,10-二羟基-9-噻氧

-10- 磷酸盐(ホスファフェナンスレン)-10-氧化物(HCA)、四苯基二与二醇二亚磷酸酯。

另外，有机磷化合物中有的也可作稳定剂，如三辛基麟、三苯基麟等是聚碳酸酯的热稳定剂，聚烯烃的稳定剂。

在PVC稳定剂中，有机稳定助剂含有亚磷酸酯类、环氧类、抗氧剂、紫外线吸收剂等，其中亚磷酸酯类的比重占30%左右。

日本有机锡类热稳定剂的发展也十分迅速，目前产量已达七千多吨，据日本日东化成会社资料的统计，有机锡类热稳定剂占日本热稳定剂市场的13%，今后仍将以11%的比率增加。

日本在钙锌类热稳定剂方面的研究尤为突出，七十年代已完成以锌盐代替钡盐，完成了由钡镉稳定剂向钡锌和钙锌两类热稳定剂的过渡，例如，1987年，钡锌和钙锌两类热稳定剂总和占其热稳定剂总消费量的21.7%，而钡镉类仅占其热稳定剂总消费量的5.2%。到1986年，钡锌和钙锌两类热稳定剂的总和在整个热稳定剂总消费量中的百分比已上升至25%，这表明，随着“锌烧”等问题的解决，价昂的有机锡类稳定剂的进一步上涨，钙锌类稳定剂的市场竞争能力将更强。

日本热稳定剂的生产大厂有堺化学公司，其次是水泽化学公司，品川化工公司等。表1-6为日PVC热稳定剂的市场情况。

表1-6 日本PVC热稳定剂的市场情况(单位：吨)

类别 \ 年	1985	1986
Pb类	33332	32965
Cd/Ba类	粉末 874	866
	液状 1063	923
Ba/Zn类	粉末 3091	3618
	液状 4155	4280
Ca/Zn类	6182	6415
有机Sn类	7222	7262
有机稳定助剂	1839	1979
计	57758	58248

第二章

国外热稳定剂新产品

1986年，欧美市场上热稳定剂新产品较多，其中有Henkel公司的以铅为基础的稳定剂/润滑剂系列产品，该产品可用于制造直径高达400毫米的聚氯乙烯压力导管。Henkel公司说，这种一包装产品符合卫生标准，可与饮用水接触，它的添加量仅为1.6~1.8%。据称，该产品在高能力管材的挤出中，除了具有内、外润滑作用外，还具有良好的稳定性。

Kenkel公司提供的专用单包装铅稳定剂可用于波纹型下水管道的挤出。该产品的铅含量为32%，松密度为750~800g/L。

在马来酸锡方面，Henkel公司还开发了一种用于透明和半透明挤出制品的产品。据说，该产品基本无味，其熔点为180℃，闪点为180℃。西德和比利时有关权威部门已经批准该产品用于食品包装。

Henkel公司的最新产品是一种固体环氧化物稳定剂，在硬塑料配方中，它可以取代液体环氧化油和环氧硬脂酸烷基酯。

Logor公司开发的钡/锌液体稳定剂新产品，可以取代铅和镉的衍生物。据说，该公司的Lastab DC42和DC48不仅具有显著的热稳定性，而且还可最大限度地保持初期颜色。Lastab DE49是一种用于经过塑化和染色配合料的钡/锌液状稳定剂。该产品具有优异的长期热稳定性，使用时无需添加环氧增塑剂。

Swedstab公司说，其钙/锌多元醇稳定剂系列产品能够消除以前使用这类稳定剂而引起的析出问题。目前五种用于塑化和硬质聚氯乙烯的产品都符合联邦保健部(BGA)的规定。

含有抗氧剂的新产品适用于硬质聚氯乙烯的压延和平模具挤出，而一包装的稳定剂/润滑剂则适用于塑化聚氯乙烯的压延、注射成型和挤出成型。

Barlocher 公司最新的聚氯乙烯稳定剂产品是用于管材和窗材的单包装产品，但填充剂的添加量较高（高达15份）。目前市售的单包装钙／锌稳定剂可用于制自塑化聚氯乙烯的饮用水管、液体单包装钡／镉稳定剂可用于鞋底的注射成型和透明制品的挤出，使用时无需添加润滑剂。

Lankro公司目前正在试销一种用于聚氯乙烯窗材的无镉、无铅稳定剂。据说，异型材配方中添加了这种新型稳定剂能够获得与添加常用稳定剂系列相同的颜色、物理性能和加工性能。

Lankro开发的另一种单包装新产品除了具有良好的热稳定性和耐候性外，还具有良好的加工性能。

Haagen公司生产的 HaroMixCF-706是一种单包装低价铅稳定剂，可用于从中填料量到高填料量的高速挤出。该产品在电缆市场可用于90~105℃的高温。Harvomix FK102是一种单包装的邻苯二酸铅，可用于通用电缆市场。

由于聚氯乙烯窗材市场的发展速度很快，因此，这家公司研制的新型稳定剂系列产品降低了镉／钡的含量。这类产品中的磷酸二价铅的含量较高，还有的产品可用于完全丙烯酸改性体系。

Haagen公司八六年开发的其它产品还有用于管材挤出的单袋装锡稳定剂，还有获得食品及药物管理局批准的、用于聚氯乙烯瓶的液体钡／锌稳定剂。

Ciba-Geigy公司报道，在聚苯乙烯的稳定领域中，该公司研制的新产品 Irganox245 能够有效地取代过去一直被认为是抗氧剂之母的 Irganox1076。这种新产品是一种高分子量双酚抗氧剂，目前市售的有自由流动的白色粉状产品。

据说，Irganox245在成本有效性能方面要优于 Irganox1076，即使在高真空和高温加工条件下，也可以抗挥发。由于该产品可与过氧化物引发基发生轻微反应，因此将其添加到高冲击聚苯乙烯中。

Irganox245目前被作为ABS的一种基本稳定剂，它所具有的极低的挥发性、优异的抗褪色性以及极佳的诱导时间等优点使得它极具竞争力。该厂家说，将Irganox245与亚磷酸酯或硫醚协同剂并用，