

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 465475	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION 27 DIC. 1977	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO 762.683		22 FECHA 26-1-77	23 PAIS EE.UU. DE A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B29H, C08L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER LAS RESINAS DE HALURO CONTRA LA DECOLORACION TERMICAMENTE INDUCIDA.			
71 SOLICITANTE (S) DART INDUSTRIES INC.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 8480 Beverly Boulevard, Los Angeles, California 90048, EE.UU. de A.			
72 INVENTOR (ES) DALE JAY DIECKMANN			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUE GOMEZ-ACEBO Y POMBO.			

Esta invención se relaciona con un procedimiento para estabilizar polímeros hidrocarbonados halogenados contra la degradación térmica.

5. Las resinas vinílicas halogenadas son de amplia venta en la actualidad, habiendo conseguido una situación sobresaliente de privilegio en el campo de los polímeros sintéticos. Sin embargo, en muchos casos, dichas resinas están expuestas a experimentar degradación térmica y decoloración durante las etapas normales de procesado en donde están implicadas elevadas temperaturas. De este modo, las principales resinas comerciales, tales como aquellas basadas en homopolímeros o copolímeros de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, se decoloran normalmente de forma notable incluso durante las etapas normales de procesado en fundido y de fusión, tales como molturación, combinación, moldeo, extrusión, etc.

10. La severidad del problema de la decoloración variará naturalmente de una resina a otra, en función del método particular de procesado y en función de la temperatura asociada y exposiciones térmicas implicadas. Sin embargo, y con el fin de asegurar productos acabados vendibles, de buen color y/o claridad, constituye una práctica común el mezclar dichos polímeros halogenados con uno o más aditivos estabilizantes que inhiben o controlan la degradación y coloración durante las operaciones de procesado y fabricación.

15. En el transcurso de los años se han introducido muchos estabilizadores diferentes, habiéndose realizado un considerable progreso en la protección de las resinas halogenadas contra la degradación térmica.

20. Algunos de los estabilizadores térmicos más importantes y que han sido utilizados comercialmente en este

campo, son las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de varios ácidos o de ácidos parcialmente esterificados, diversas sales inorgánicas y varios derivados de organoestaño, organoplomo, organoantimonio, así como ciertos compuestos no metálicos tales como fosfitos orgánicos, derivados epoxi, polioles, compuestos fenólicos, y varios compuestos de azufre y/o nitrógeno. Aditivos específicos de la técnica anterior que han sido utilizados en la estabilización de resinas de haluro de vinilo, se describen en considerables tratados técnicos, tal como en el libro "The Stabilization of Polyvinyl Chloride" por F. Chevassus y R. deBroutelles (publ. 1963 por St. Martin's Press, N.Y., N.Y.).

Sin embargo, y a pesar del progreso realizado y de la gran diversidad de aditivos estabilizantes existentes en el mercado, la decoloración es todavía un problema práctico que disminuye el potencial completo de las resinas halogenadas. De este modo, incluso con los mejores estabilizadores y a niveles de utilización tolerables, solamente se puede reducir o atrasar la decoloración. Debido a esto, se ha dedicado gran cantidad de trabajo para encontrar combinaciones de estabilizadores que puedan proporcionar un mejor rendimiento global. Aunque la mejor práctica actual implica generalmente el empleo de varios sistemas estabilizadores de componentes múltiples, en general se tiene en cuenta un balance muy cuidadoso a la hora de utilizar los mismos para conseguir una estabilización térmica óptima sin encontrar otros problemas tales como incompatibilidad física o reacciones químicas adversas dentro de la formulación de resina total.

A la vista de tales complicaciones y según se ha podido confirmar en recientes artículos tal como en "Heat Stabilizers" por S. D. Brilliant en páginas 228-234 de "Modern Plastics Encyclopedia 1974-75, Vol. 51, No. 10A, (publ. Oct. 1974

por McGraw-Hill Co. de N.Y., N.Y.), la selección y empleo de estabilizadores y sistemas estabilizantes en la formulación de compuestos de resinas vinílicas halogenadas continua siendo una técnica muy difícil y empírica. En consecuencia, la investigación continúa hacia el hallazgo de aditivos y sistemas estabilizantes mejores, más seguros y/o más fiables.

5. El objeto general de esta invención consiste en proporcionar un medio mejorado para proteger las resinas halogenadas contra la descomposición y decoloración inducidas térmicamente. Otro objeto es proporcionar un aditivo estabilizante nuevo y mejorado para tales resinas. Otro objeto más consiste en proporcionar dichos aditivos que son altamente eficaces en bajas concentraciones y útiles en la protección de una amplia variedad de resinas halogenadas, bajo muchas condiciones diferentes.

10. Otros objetos consisten en proporcionar nuevos y mejorados sistemas estabilizantes y formulaciones compatibles, así como compuestos de resinas de haluro de vinilo conteniendo los mismos, que retienen un excelente color (por ejemplo, claridad o blancura) durante las etapas normales de procesado y fabricación a elevada temperatura.

15. Otros objetos y ventajas de esta invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

20. De acuerdo con la presente invención se imparte un fuerte beneficio en cuanto a la resistencia a la degradación y decoloración térmicas de las resinas de haluro de vinilo, mezclando estas últimas con una cantidad muy pequeña de un compuesto de indio. La eficacia extrema de los compuestos de indio como aditivos estabilizantes térmicos puede observarse fácilmente en las pequeñas concentraciones bajo las cuales proporcionan protección. Así, y para la mayoría de las finalidades, la

cantidad de compuesto de indio deberá comprender solamente una fracción de un porcentaje del sistema de resina de haluro de vinilo, es decir adiciones suficientes para proporcionar entre 5 y 500 partes aproximadamente de indio por millón de partes en peso de resina base. Preferiblemente, la cantidad de compuesto de indio añadido será suficiente para proporcionar entre 10 y 200 ppm aproximadamente de indio, basado en el peso de componente resinoso.

5. Puesto que los compuestos de indio proporcionan efectos estabilizantes térmicos positivos a tales concentraciones pequeñas, los mismos se pueden emplear con ventaja en combinación con todos aquellos tipos conocidos de otros estabilizantes térmicos para proporcionar una protección prolongada a los sistemas de resinas de haluro de vinilo. En consecuencia, y como se demostrará en la siguiente descripción detallada, la presente invención comprende muchas facetas y modalidades diferentes, incluyendo: (1) formas de compuestos de indio, pertenecientes a la entidad solicitante, que son especialmente compatibles con las resinas de haluro de vinilo, (2) composiciones estabilizantes preformuladas que comprenden combinaciones particulares de compuestos de indio con otros estabilizadores térmicos reconocidos y (3) mezclas de resinas de haluro de vinilo que contienen compuestos de indio (con o sin varios adyuvantes complementarios incluyendo otros aditivos que contribuyen a la estabilidad térmica per se).

10. Las composiciones estabilizantes de la presente invención son adecuadas para utilizarse con resinas de haluro de vinilo de todo tipo y calidad. De gran interés son las resinas basadas en polímeros que tienen átomos de cloro unidos a átomos de carbono en las cadenas moleculares. Estos polímeros

- pueden ser homopolímeros, tales como cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilideno o copolímeros tales como los formados por copolimerización de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno o cualquiera de ambos con otros comonómeros etilénicamente insaturados. Por ejemplo, comonómeros adecuados pueden incluir hidrocarburos olefínicos (tales como etileno o propileno), ésteres vinílicos (tal como acetato de vinilo), acrilatos (tal como acrilonitrilo, ácido acrílico o metacrilato de metilo), otros monómeros vinílicos (tales como estireno o ésteres vinílicos) y ácidos polibásicos insaturados y sus derivados (tales como ácido maléico y sus ésteres).

- Cualquiera que sea el polímero a utilizar en la fabricación de tales componentes de resina, los mismos se pueden obtener por cualquiera de los métodos aceptados de polimerización conocidos en la técnica, incluyendo las técnicas de polimerización en masa, emulsión, solución o suspensión. Los polímeros y/o copolímeros que han sido clorados después de la polimerización son también adecuados, incluyendo polietileno clorado, polipropileno clorado y polímeros y copolímeros de cloruro de vinilos pos-clorados.

- Está invención se relaciona también con todas las calidades o formas de resinas de haluro de vinilo, ya sean flexibles, semi-rígidas o rígidas y ya estén proyectadas para utilizarse como pastas de plastisol, revestimientos, resinas de tipo secante, o bien como compuestos de calandrado, moldeo o extrusión. Muchas de estas resinas de haluro de vinilo comprenden una mezcla de un polímero de haluro de vinilo principal con un modificador polimérico. Por ejemplo a los polímeros de cloruro de vinilo se puede añadir, para mejorar la tenacidad del producto, modificadores del impacto incluyendo polímeros de tipo ABS y otros

modificadores a base de caucho, tales como polietileno clorado y diversos copolímeros de injerto que tienen un sustrato de caucho. Otros ingredientes modificadores que se añaden frecuentemente a los polímeros de tipo cloruro de vinilo incluyen pigmentos, tintes, cargas, lubricantes y naturalmente, plastificantes.

5.

Algunos de los plastificantes más conocidos y más normalmente empleados son ftalato de dioctilo, fosfato de tricresilo, sebacato de dibencilo, ftalato de dibutilo, aze lato de bi-(2-etilbutilo), ftalato de di-(2-etilhexilo), sebacato de dioctilo, etc, así como ciertos compuestos de poliéster y derivados clorados.

10.

Los compuestos de indio de esta invención pueden ser derivados inorgánicos u orgánicos de todo tipo, estando presente el indio en cualquiera de sus muchas formas posibles químicamente combinadas. Estas formas incluyen los compuestos clásicos simples usuales tales como óxidos, sales inorgánicas, sales orgánicas, tales como jabones y otros carboxilatos y diversos compuestos similares a las sales que resultan normalmente de la reacción química entre metales y compuestos orgánicos debilmente ácidos tales como alcoholes, fenoles, tioles y similares. Igualmente, se conocen derivados organometálicos, en donde el indio está unido directamente a átomos de carbono (por ejemplo, en grupos alifáticos o aromáticos).

15.

20.

Aunque el indio puede asumir el estado monovalente en ciertos compuestos, normalmente exhibe un comportamiento polivalente y más generalmente existe en forma trivalente. En consecuencia, son posibles muchos compuestos híbridos diferentes y combinaciones químicas complejadas. Por ejemplo, se conocen diversas sales dobles y complejos así como compuestos híbridos en donde el indio está conectado a ambos grupos hidrocar

25.

30.

bilo y ácido (por ejemplo, a través de átomos de oxígeno o azufre). Finalmente, se pueden emplear compuestos complejos basados en complejos de coordinación que contienen indio químicamente combinado, incluyendo, por ejemplo, diversos aductos de órgano-indio tales como eteratos, aminas complejadas y similares.

5.

Ejemplos específicos de compuestos de indio representativos, que son adecuados para usarse en esta invención, incluyen los siguientes: $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, InCl_3 , InBr , $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$, InPO_4 , $\text{In}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{IO}_3)_3$, citrato de indio, oxalato de indio, acetato de indio, laurato de indio, benzoato de indio, butanolato de indio, fenolato de indio, oleato de indio, sulfamato de indio, isobutil mercaptida de indio, mercaptida de indio de l-tioglicerol, mercaptida de indio de ácido tioláctico y mercaptida de indio de isooctiltioglicolato.

10.

15.

Igualmente, se pueden emplear diversos compuestos complejos de indio, incluyendo sales dobles, compuestos de órgano-indio sustituidos, compuestos híbridos y otras formas complejadas del indio. Compuestos complejos típicos incluyen las siguientes especies y tipos: $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$, InOCl , Na_2InS , InCl_3 .

20.

NH_3 , $\text{In}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{In}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$, $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{InCl}_6$, trifenilindina, difenilbromoindina y otros complejos o aductos de compuestos de órgano-indio con diversas fosfinas, tioéteres, aminas y similares.

25.

Aunque cualquiera de los anteriores tipos o ejemplos de compuestos de indio o mezclas de los mismos son útiles en esta invención, se prefieren las sustancias en las cuales el contenido en indio se encuentra en su mayor parte en estado trivalente, ya que tales materiales son fácilmente disponibles y/o fácilmente preparados en calidad uniforme, de uso convenient-

30.

- te y fiable en cuanto a su acción. A la vista de las pequeñas concentraciones de compuestos de indio que son útiles en esta invención, constituye naturalmente un atributo deseable de los aditivos ideales que contienen indio la fácil dispersabilidad e incorporación en la resina de haluro de vinilo para obtener una mezcla íntima con la misma. A este respecto, son evidentemente ventajosos los compuestos que son fácilmente solubles o dispersables en líquidos adecuados. En muchos casos, y como se ilustrará en ciertas modalidades preferidas aquí descritas, se puede utilizar un componente líquido o sólido de la formulación de resina de haluro de vinilo acabada como vehículo para el compuesto de indio, empleando técnicas de premezclado o de mezcla madre. Entre los componentes regulares de formulaciones de resinas halogenadas a considerar como vehículos o diluyentes potenciales para los compuestos de indio de esta invención, ejemplos específicos incluyen los estabilizantes auxiliares, cargas, pigmentos, lubricantes, plastificantes y auxiliares del procesado. Si no puede disponerse de ningún otro componente adecuado de la formulación final, se puede utilizar una porción de la resina misma para preparar una mezcla madre predispersada. Igualmente, se pueden emplear agua y/o líquidos orgánicos volátiles adecuados como vehículos o disolventes líquidos fugitivos.

- Los efectos beneficiosos de los estabilizadores de indio se pueden constatar independientemente o en relación con otros estabilizadores térmicos conocidos para resinas de haluro de vinilo y con sistemas estabilizantes de todo tipo. Así, la acción estabilizante de cantidades independientemente eficaces de compuestos de indio es grandemente complementaria con la acción de los estabilizadores térmicos usuales para resinas de haluro de vinilo, incluyéndolos tipos primarios y/o secundarios. Entre los

aditivos estabilizantes térmicos conocidos más importantes se en-
cuentran los siguientes tipos o clases químicas:

I. Compuestos metálicos:

5. a) Jabones y otros carboxilatos,
b) Fenolatos y alcoholatos metálicos,
c) Compuestos de órganoestaño,
d) Derivados de antimonio,
e) Compuestos inorgánicos.

II. Componentes no metálicos:

10. a) Compuestos epoxi,
b) Esteres fosfitos,
c) Alcoholes polihídricos y sus derivados,
d) Compuestos fenólicos,
e) Compuestos orgánicos nitrogenados,
15. f) Compuestos de azufre.

De hecho, y en ciertos casos, como se ilus-
trará en conexión con la descripción de ciertas modalidades prefe-
ridas de esta invención, el uso conjunto de compuestos de indio
con uno o más de estos estabilizadores de la técnica anterior, se
20. traduce en una mayor resistencia a la decoloración que la que ca-
bría esperar de los comportamientos independientes de los aditivos
separados en la misma resina base. En otras palabras, se obtiene
una acción global mutuamente aumentada, del tipo conocido frecuen-
temente como acción sinérgica.

25. Ejemplos representativos de la mayoría de
estas clases de estabilizadores de la técnica anterior se descri-
ben en el capítulo IV del libro anteriormente mencionado de Che-
vassus y deBroutelles, cuya descripción se incorpora aquí con fi-
nes de referencia. Al objeto de asegurar un entendimiento claro
30. del alcance de la terminología anteriormente empleado en la defi-

nición de la presente invención, pueden aplicarse las siguientes observaciones:

Ia - Jabones y otros carboxilatos metálicos

- Además de los metales alcalinos y alcali-
5. no térreos, el cadmio, plomo y estaño son cationes importantes y a veces se emplean zinc y aluminio. Acidos carboxílicos importantes, distintos a los ácidos grasos, incluyen los ácidos alifáticos inferiores y ácidos aromáticos incluyéndo diácidos y otros tipos polifuncionales. También se conocen los carboxilatos irregulares o híbridos, incluyéndo sales metálicas mixtas, sales metálicas básicas, sales parcialmente esterificadas de ácidos polifuncionales y tiocarboxilatos.
- 10.

Ib - Fenolatos y alcoholatos metálicos

- Como ya se ha indicado, estos compuestos
15. se derivan de alcoholes o fenoles por reemplazamiento de un átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo por un metal. Los metales a partir de los cuales se derivan estos compuestos incluyen la mayoría de los metales de los grupos II y IV (por ejemplo vease páginas 128 y 129 del libro de Chevassus y deBroutelles). De nuevo pueden
20. emplearse derivados mixtos, híbridos o complejos, debido al empleo general de metales polivalentes, así como el empleo opcional de alcoholes y fenoles polifuncionales (por ejemplo, resorcinol).

Ic - Compuestos de órganoestaño

- La clase de compuestos de órganoestaño
25. se puede caracterizar ampliamente por la fórmula genérica:
 $R_n SnX_m$ en donde R puede ser un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido, preferiblemente alifático, y conteniendo normalmente hasta 12 átomos de carbono; n es un entero de 1 a 3 y preferiblemente es 2; X es un radical elegido entre óxigeno, azufre, alcoxi, ariloxy, carboxilato representado por $R'C-O-$, y mercaptidas
- 30.



representadas por R"S- en donde R' y R" pueden ser, cada una, un grupo hidrocarburo o hidrocarburo sustituido incluyendo el caso en donde R' y R" están unidas entre si; y m es igual a $(4 - n)$ dividido por la valencia de X. (Esto significa que m deberá ser de 1 a 3 en el caso de que X sea monovalente y de 1/2 a 3/2 en el caso de que X sea divalente y con preferencia será igual a 1 ó 2 puesto que n es preferiblemente 2).

- Ejemplos representativos de dichos compuestos de órganoestaño incluyen: óxidos de dibenzilestaño, óxidos de dibutilestaño, sulfuros de dibutilestaño, maleatos de dioctil-estaño, dioctadecilóxido de dibutilestaño, S-mono(isooctiltioglicolato) sulfuro de monobutilestaño, β -mercaptopropionato de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilauril mercaptida de dibutilestaño, S,S'-bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestaño, trifenil lauril mercaptida y laurato-maleato de dimetilestaño.
- Otros compuestos y tipos ejemplificativos de compuestos de órganoestaño pueden encontrarse en la literatura, tal como en el libro de Chevassus y deBroutelles y en patentes como la U.S.A. 3.764.571 de Jennings et al, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

Id - Derivados de antimonio

- En términos amplios, los derivados de antimonios se pueden caracterizar por la fórmula: SbX'_3 en la que X' se define prácticamente del mismo modo que X en Ic anterior.
- Se describen varios ejemplos en las páginas 129 y 130 del libro de Chevassus y deBroutelles. Otros ejemplos incluyen trifenóxido de antimonio, estearato de antimonio, S,S',S"-tris(isooctiltioglicolato) de antimonio, difenil-mercaptida de n-butil-antimonio y lauril-mercaptida de ditolil-antimonio.
- Una descripción de los derivados de anti-

monio conteniendo azufre, preferidos, se ofrece en la patente U.S.A. No. 3.887.508 de Dieckmann, cuya descripción se incorpora aquí con fines de referencia.

Ie - Compuestos inorgánicos

5. Como es bien conocido ya en la técnica de los estabilizantes, estos compuestos son en general óxidos, hidróxidos o sales incluyéndo sulfatos, carbonatos, silicatos, fosfatos, fosfitos, sulfitos, sulfuros, tiocarbonatos y similares. Los constituyentes metálicos más importantes son los metales alcalinos y alcalino-térreos de los grupos I y II respectivamente, así como cadmio, zinc, aluminio, plomo y estaño. Naturalmente, se incluyen las sales mixtas y sales básicas, así como otros compuestos híbridos y complejos. Además de la información de base de esta clase de compuestos, ofrecida en el libro de Chevassus y de-Broutelles, 10. se llama la atención específica hacia los complejos híbridos formados por combinación de ciertas bases metálicas o sales metálicas básicas con varios compuestos orgánicos, que normalmente se denominan complejos orgánicos "sobrebásificados". (Vease, por ejemplo, la descripción de la patente U.S.A. No. 3.764.571).

20. Ejemplos específicos representativos de la presente clase de compuestos, incluyen carbonato sódico, carbonato de bario, bisulfito sódico, bicarbonato potásico, hidróxido de magnesio, sulfato de plomo tribásico, ortosilicato de plomo, fosfito de plomo dibásico, fosfatos de sodio, óxido de zinc, silicato cálcico y similares. 25.

IIa - Compuestos epoxi

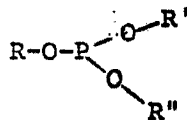
Hablando en términos generales, cualquier compuesto que contiene la estructura $\begin{array}{c} \text{-CH-CH-} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ se clasifica como un compuesto epoxi. Sin embargo, el empleo de especies de peso molecular muy bajo es excluido por su excesiva volatilidad bajo las 30.

- condiciones de procesado en caliente de la resina de haluro. En consecuencia, estos compuestos de interés principal tienen normalmente pesos moleculares bastante por encima de 100 y con preferencia por encima de 200. Entre los compuestos más simples a citar como interesantes, se encuentran los ésteres de glicidilo de ácidos grasos (por ejemplo, estearato de glicidilo) y éteres de glicidilo de alcoholes, glicoles, fenoles y similares (por ejemplo, los éteres de glicidilo de glicerina, resorcinol o bisfenol A). Igualmente, son de interés las formas poliméricas de primeras etapas de tales compuestos, por ejemplo hasta pesos moleculares en promedio de 2500 aproximadamente.

- La fácil epoxidación de estructuras hidrocarbonadas insaturadas mediante agentes oxidantes, tales como peróxido de hidrógeno y ácido peracético, ha conducido a la disponibilidad de una amplia variedad de estabilizadores de tipo epoxi de utilidad. De este modo y como se menciona en la página 134 del libro de Chevassus y de Broutelles, se obtienen de este modo glicéridos naturales epoxidados, tal como aceite de soja. Otros productos epoxidados similares incluyen aceite de linaza, tall-oil y otros glicéridos, ácidos grasos y ésteres, epoxidados, tanto de origen natural como sintético. Se conocen también diolefinas, olefinas y otros monómeros polimerizables, epoxidados, tales como estireno y sus polímeros y copolímeros (vease, por ejemplo, la patente U.S.A. No. 2.829.135).

25. I Ib - Esteres fosfitos

Este tipo de ésteres se deriva de ácido fosforoso y viene representado por la fórmula general:



30.

en la que R es un radical hidrocarburo tal como arilo, alquilo, alcarilo, aralquilo y cicloalifático o un grupo heterocíclico, y R' y R" pueden ser independientemente hidrógeno o un radical alquilo como el definido para R. En el caso de utilizarse, como

5. se prefiere, un éster fosfito total, en donde los tres radicales R sean hidrocarburo, cada dicho grupo tendrá generalmente menos de 25 átomos de carbono y con preferencia de 6 a 20 átomos de carbono aproximadamente. preferiblemente, dichos grupos hidrocarburo son radicales alcarilo, tal como grupos fenilo alquil-sustituidos. Igualmente, en la fórmula anterior R' y R" pueden estar enlazadas entre sí para formar un radical divalente.

- Derivados específicos representativos de la clase de fosfitos orgánicos estabilizantes incluyen fosfito de monofenilo, fosfito de difenilo, fosfito de trifenilo, fosfito de tricresilo, fosfito de triisooctilo, fosfito de difenil decilo, 15. fosfito de tri(tetrahidrofurfurilo), fosfito de tri(p-nonilfenilo) fosfito de didodecil bencilo y tritio-fosfito de trilaurilo.

Iic - Alcoholes polihídricos y sus derivados

- Esta clase consiste esencialmente en alcoholes alifáticos polihídricos tales como glicoles, gliceroles, 20. pentaeritritol, etc, sus ésteres parciales, tales como monoésteres con varios ácidos grasos u otros ácidos monocarboxílicos, y éteres parciales de dichos alcoholes polihídricos, incluyendo los formados por condensación con otros alcoholes polihídricos o sus propias especies (por ejemplo, diglicerol o tripentaeritritol) o con 25. alcoholes monohídricos, tales como etanol y propanoles, etc, o fenoles tales como cresoles. Son también adecuados los ésteres parciales de los alcoholes polihídricos condensados.

- Ejemplos específicos de esta clase general incluyen glicerol, diglicerol, sorbitol, monolaurato de glice

rol, monooleato de sorbitol, trimetilol propano, dicaprato de pentaeritritol, ésteres parciales de ácido de tall-oil de triglicerol, monofenil éter de glicerilo y éteres parciales glicólicos de pentaeritritol.

5. IId - Compuestos fenólicos

Esta categoría incluye tanto fenoles mononucleares como polinucleares, especialmente aquellos fenoles impedidos en donde al menos una de las posiciones orto y para con respecto al grupo OH fenólico lleva una agrupación hidrocarburo pendiente (por ejemplo, un radical butilo terciario).

10.

Compuestos específicos dentro de esta categoría incluyen: 2,6-di-t-butyl-p-cresol; 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-t-butyl-fenol); 2-t-butyl-fenol; hidroquinona-monobenzil-eter; 2-t-butyl -4-dodecloxy-fenol; 4-4'-ciclohexilideno-bis(2-ciclohexil-fenol); 2,2'-thiobis(4-metil-6-t-butyl-fenol); y 3-hidroxi-4-(fenilcarbonil)-fenil-palmitato.

15.

Aunque dichos compuestos fenólicos se consideran principalmente como antioxidantes, los mismos se pueden utilizar frecuentemente en pequeñas cantidades en la presente invención como estabilizantes auxiliares ventajosos. Puestos que el libro de Chevassus y deBroutelles no describe detalladamente estos agentes, se llama la atención a patentes tales como 3.115.465 de Orloff et al. y 3.310.587 y 3.330.804 de O'Shea para lograr información adicional a este respecto.

20.

25. IIf - Compuestos orgánicos nitrogenados

Esta categoría comprende compuestos estabilizadores que tienen uno o más grupos amino o grupos derivados directamente de los mismos, tales como amidas, imidas y similares, o estructuras de anillos conteniendo nitrógeno tales como indoles y tiazoles. (Vease las páginas 141-145 del libro de

30.

Chevassus y deBroutelles en donde se puede encontrar una descripción de tales compuestos nitrogenados).

5. Ejemplos específicos típicos, representativos de esta categoría, incluyen difenilamina, tiourea, difenilurea, diciandiamida, formoguanamina, N,N'-difeniloxamida, succinimida, 3-amino-1,2,4-triazol y 2-fenilindol.

II f - Compuestos de azufre

10. Además del azufre elemental mismo, esta categoría se dirige esencialmente a compuestos orgánicos sulfurados no metálicos, no cubiertos por las categorías IIa - IIe. anteriores. Principalmente, estos compuestos son de dos tipos principales, a saber:

15. (1) compuestos que tienen un grupo -SH sobre al menos un átomo de carbono (por ejemplo, mercaptanes y similares) y
- (2) compuestos que contienen al menos una agrupación -C-S-C-, -C-S-S-C- ó -C(S)_n-C- en donde n es 3 o más (por ejemplo, tioéteres, tioanhídridos y disulfuros orgánicos u otros polisulfuros).

20. Ejemplos específicos del primer tipo incluyen lauril mercaptan, naftaleno-2-tiol, monotioetilenglicol, ácido β-mercaptopropiónico, tioglicolato de isooctilo y 2-mercapto benzotiazol.

25. Ejemplos específicos del segundo tipo incluyen ácido tiodipropiónico, anhídrido de tiolauroilo, tiodi propionato de diestearilo, ácido ditioglicólico, ditioglicolato de dilaurilo, disulfuro de difenilo, disulfuro de dibencilo, tetratio-bis (ácido acético) y éster de diisooctilo de tetratio-bis (ácido acético).

- Un entendimiento más completo de los principios de la invención y sus parámetros operativos preferidos se obtendrá estudiando los detalles de los ejemplos de trabajo ilustrativos específicos que siguen. En estos ejemplos, el rendimiento termo-estabilizante de los aditivos estabilizadores es ensayado del modo usual mediante una comparación directa de la cantidad de decoloración causada por la molturación en caliente convencional de formulaciones de resina halogenadas típicas, con y sin dichos aditivos, y durante la exposición suplementaria en un horno a elevada temperatura de trozos de las láminas molturadas de las respectivas formulaciones. A menos que se indique otra cosa en los ejemplos detallados, las cantidades de los aditivos estabilizantes y de otros ingredientes auxiliares, se ofrecen en partes en peso por 100 partes de la resina de haluro, tal y como se indica por el empleo de la abreviatura "phr",
5.
10.
15.

EJEMPLO 1

- En este ejemplo, la resina de haluro es un homopolímero de cloruro de polivinilo vendido con el nombre registrado "GEON 103 EP" por B. F. Goodrich Co. Se formula un lote de control, sin estabilizar, sin pigmentar y sin plastificar, mediante mezcla en seco con el polvo de resina GEON 103 EP de los siguientes aditivos:
- 20.

- 3 phr de Acryloid K120N (un auxiliar de procesado en caliente vendido por Rohm & Haas Co.), y
25. 1 phr de Wax 165, un lubricante de paratina vendido por H. M. Royal Inc.

- Se prepara igualmente un lote de ensayo mezclado en seco, directamente comparable, excepto que se añade adicionalmente 0,05 phr de una solución al 20% en peso de S,S',S" -tris(isooctil-tioglicolato) de indio en butil carbitol,
- 30.

- un disolvente inerte. Este compuesto de indio se prepara facilmente añadiendo lentamente una solución acuosa diluida de tricloruro de indio a una solución acuosa diluida de una mercaptida de metal alcalino de isooctil-tioglicolato conteniendo ligeramente más de la proporción estequiométrica 3/1 de isooctil-tioglicolato a indio. (Por ejemplo, se añaden 350 cm³ de solución de InCl₃ 1 molar a 720 cm³ de solución de isooctil-trioglicolato de sodio 1,5 molar). La reacción tiene lugar a prácticamente la temperatura ambiente separándose el S,S',S"-tris(isooctil-trioglicolato) de indio como un líquido sustancialmente incoloro por debajo de la capa acuosa de la solución de sal subproducto.

- Los respectivos lotes de resina+aditivos se convierten a láminas continuas de composición uniforme, de forma convencional, mediante masticación durante 5 minutos en un molino de dos rodillos a una temperatura de 176,5°C. A continuación se cortan porciones de las láminas de 1,6 mm de espesor aproximadamente en piezas de ensayo cuadradas de 25,4 mm, colocándose algunas de ellas en un horno a 190°C. Las piezas de ensayo del lote de ensayo como del lote de control se extraen entonces del horno a intervalos de 5 minutos durante un periodo de media hora o más. El desarrollo de color en las diversas piezas se evalúa entonces en la siguiente escala numérica normalizada:

- 1 - sustancialmente claro e incoloro
- 2 - amarillo claro
- 3 - amarillo a ámbar claro
- 4 - ámbar u oscuro en los bordes
- 5 - naranja o ámbar oscuro
- 6 - marrón rojizo a marrón
- 7 - marrón oscuro a rojo oscuro
- 8 - negro

Las evaluaciones de color resultantes se resumen en la Tabla I siguiente, para mostrar las cantidades relativas de decoloración en los respectivos lotes después de las exposiciones térmicas proporcionadas.

5.

TABLA I

Evaluación de color para:

Historia térmica de las muestras	Control	Lote de ensayo
fuera del molino	4	3
5 mins. (horno)	4.5	3
10. 10 mins. (horno)	5	3.5
15 mins. (horno)	6	4
20 mins. (horno)	7	4.5
25 mins. (horno)	7.5	5
30 mins. (horno)	8	5.5

15.

Los resultados de la tabla anterior demuestran que la resistencia de una resina PVC típica a la decoloración inducida térmicamente, se puede aumentar por el equivalente de una exposición de 15 minutos aproximadamente a 190°C, mediante la incorporación en la misma de solo 0,01 phr de S,S', S"-tris(isooctil-trioglicolato) de indio.

20.

Sustancialmente, se puede obtener la misma mejora en estabilidad térmica de la resina PVC empleando en lugar de la mercaptida de indio en el ejemplo anterior un jabón de indio, tal como estearato de indio, en una cantidad equivalente basado en el contenido en indio (es decir aproximadamente 0,013 phr para estearato de indio).

25.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se utiliza como resina de haluro, una resina de PVC vendida con el nombre comercial

30.

SM-185 por Ethyl Corp. Con el fin de demostrar la interacción coo-
perante de los compuestos de indio con otros estabilizadores tér-
micos se incluyen 2 phr de S,S'-bis(isooctil-tioglicolato) de di-
butilestaño en el lote de control, además de los siguientes ingre-
dientes:

5.

2 phr de Acryloid K120N

8 phr de resina B18A1, un modificador de impacto vendido por
Kanegafuchi Chemical Industry Co. Ltd

0,8 phr de Wax E, una cera de Montana vendida por Hoechst A.G.

10.

La formulación de ensayo es la misma que
la anterior excepto que se añaden adicionalmente 0,025 phr de
S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de indio en forma de una so-
lución diluida en butil carbitol.

15.

Estos lotes se procesan en caliente en
un molino de dos rodillos como en el Ejemplo 1 y se someten los
trozos de ensayo a una exposición térmica similar, excepto que
la temperatura del horno es de 204°C en lugar de 190°C. En la si-
guiente Tabla II se resumen los resultados de ensayo basados en
la misma evaluación numérica de la escala de color.

20.

TABLA II

Evaluación de color para:

Exposición térmica	Control	Lote ensayo
Fuera del molino	1	1
5 mins. (horno)	2	1
10 mins. (horno)	2	1
15 mins. (horno)	2	1
20 mins. (horno)	4	1.5
25 mins. (horno)	6	4
30 mins. (horno)	7	7

30.

Los resultados anteriores demues

5. tran que la adición de una cantidad muy pequeña de compuesto de indio prolonga grandemente el periodo de exposición a elevadas temperaturas antes del inicio de la decoloración inicial de una formulación de resina de haluro que ya contiene una cantidad recomendada de un estabilizante de organoestaño reconocido y ampliamente utilizado.

EJEMPLO 3

10. En este ejemplo se emplea una receta sin pigmentar, plastificada, típica, que implica la adición a la resina de PVC ("GEON 102" marca de B. F. Goodrich) de los siguientes ingredientes:

35 phr de ftalato de dioctilo

5 phr de ADMEX 710, un aceite de soja epoxidado vendido por

15. Ashland Chemical Co., y

0,5 phr de ácido esteárico

20. La mezcla anterior se procesa en caliente a una lámina homogénea por masticación durante 5 minutos en un molino de dos rodillos a 177°C como en el ejemplo 1 y, debido a su excelente plastificación, se obtiene una lámina incolora clara. Sin embargo, tras calentarse en un horno a 190°C, los trozos de dicha lámina comienzan a decolorarse después de unos 20 minutos aproximadamente.

25. Se preparan entonces tres lotes más de la misma formulación ensayándose similarmente excepto que se incluyen los siguientes aditivos estabilizantes térmicos:

Lote A - 0,05 phr de estearato de indio

Lote B - 2 phr de SYNPRON 357, un estabilizador líquido de bario - cadmio vendido por

Synthetic Products Div. de Dart Industries

30. Lote C - 0,05 phr de estearato de indio +
2 phr de SYNPRON 357

La evaluación de los trozos de ensayo de estos lotes, después de extraerse del horno a intervalos frecuentes en un periodo de 90 minutos aproximadamente, revela los siguientes resultados:

5.

TABLA III

Lote	Tiempo de exposición en horno durante la decoloración inicial	Protección adicional proporcionada con respecto al control
A	40 minutos	20 minutos
B	40 minutos	20 minutos
10. C	70 minutos	50 minutos

10.

Estos resultados indican que la adición de 0,05 phr de estearato de indio no solo proporciona un grado tan elevado en la estabilidad de color como la adición de 2 phr del estabilizante comercial SYNPRON 357 solo, sino también interactúa sinérgicamente con este último de modo que el uso conjunto de los dos aditivos proporciona una estabilidad térmica más prolongada que la esperada de la suma total de las contribuciones individuales de los dos aditivos por separado. Por otra parte, incluso resulta posible las mezclas estabilizadoras sinérgicas de 3 y 4 componentes, añadiendo a las composiciones anteriores otros estabilizantes compatibles, por ejemplo ésteres fosfitos tales como fosfito de didecilo fenilo.

15.

20.

25.

30.

Los restantes ejemplos de trabajo descritos a continuación están todos ellos relacionados con resinas sin plastificar, pero pigmentadas, que contienen una adición uniforme de 1 phr de dióxido de titanio. En la evaluación del grado de desarrollo de color en los trozos de ensayo en estos ejemplos, se asignan las siguientes definiciones a ocho niveles de color representados en escala numérica de 1 a 8:

5. 1 - blanco limpio
 2 - blanco mate o marfil (1ª coloración visible)
 3 - amarillo claro o beige claro
 4 - amarillo anaranjado ó canela claro o rosa claro
 5 - ante o canela o rosa, claros
 6 - ante, pizarra claro o marrón o ladrillo claro
 7 - ante oscuro, pizarra o marrón o ladrillo medios
 8 - marrón, pizarra oscura o rojo ladrillo fuerte

EJEMPLO 4

10. Además de 1 phr del pigmento TiO_2 , se mezclan los siguientes aditivos con la misma resina PVC empleada en el ejemplo 1, al objeto de formar el lote de control para este ejemplo:

15. 3 phr de AKRYLOID K120N
 1 phr de estearato de calcio y
 0,5 phr de S,S'-bis(isooctil-tioglicolato) de butil-estaño

Se preparan también tres lotes de ensayo directamente comparables, con los mismos aditivos más adiciones menores de compuestos de indio, como sigue:

20. Lote D - 0,025 phr de S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de indio
 Lote E - 0,025 phr de estearato de indio
 Lote F - 0,05 phr de una solución acuosa que contiene aprox. 10% en peso de cloruro de indio ($InCl_3$)
25. Lote G - 0,05 phr de hidróxido de indio $In(OH)_3$

30. Empleando la misma molienda e idénticas exposiciones en el horno como en el ejemplo 1, las evaluaciones de color obtenidas (basado en la escala de índices de color precedente a este ejemplo) son las siguientes:

TABLA IV

Exposición térmica	Evaluación de color para:				
	Lote Control	Lote D	Lote E	Lote F	Lote G
Fuera del molino	1	1	1	1	1
5. 5 mins. (horno)	1	1	1	1	1
10 mins. (horno)	2	1	1	1	1
15 mins. (horno)	2.5	1	1	1	2
20 mins. (horno)	3	2	2	2	2.5
25 mins. (horno)	4	2.5	2.5	2.5	2.5
10. 30 mins. (horno)	5	3	3	3	3
35 mins. (horno)	6	3.5	3.5	3.5	4
40 mins. (horno)	6.5	4	4	4	5
45 mins. (horno)	7	4.5	4.5	4.5	6
50 mins. (horno)	8	5	5	5	7

15. Estos resultados no solo revelan la capacidad de pequeñas adiciones de compuestos de indio para prologar sustancialmente el periodo de exposición a elevada temperatura, antes del inicio de la decoloración inicial de las resinas de haluro de vinilo que contienen estabilizantes de organoestaño (como ya se ha visto en el ejemplo 2), sino también demuestran en este caso la ventaja adicional de alcanzar dicho objetivo junto con una excelente estabilidad de color de larga duración a las concentraciones desusualmente bajas de dicho estabilizante de organoestaño.

20. Estos excelentes resultados son evidenciados y confirmados mediante la repetición de partes del ejemplo anterior excepto que en lugar de S,S'-(isooctil-tioglicolato) de dibutilestaño, se emplea la misma cantidad de uno de los siguientes compuestos de organoestaño:

- (1) sulfuro de dibutilestaño,
- 30. (2) S,S'-bis(isooctil-tioglicolato) de dimetilestaño y

(3) S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de monobutilestaño.

De forma análoga se observan practicamente las mismas mejoras en el lote E contra el lote de control cuando se vuelven a preparar estos, empleando otras resinas PVC tal como

5. la resina DIAMOND 450 vendida por Diamond Shamrock Corp, y cuando la cantidad de aditivo de estearato de indio se varía entre 0,017 y 0,05 phr (aproximadamente 20 a 60 partes en peso de indio por millón de partes de resina).

EJEMPLO 5

10. En este ejemplo, se estudia el comportamiento de los compuestos de indio en presencia de compuestos de antimonio empleando la resina DIAMOND 450 con los siguientes aditivos en el lote de control:

- 0,5 phr de S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de antimonio
- 15. 2 phr de ACRYLOID K120N
- 1 phr de dióxido de titanio y
- 1 phr de estearato de calcio

La formulación de ensayo es la misma que anteriormente excepto que se utilizan 0,025 phr menos de S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de antimonio y se mezclan 0,025 phr de estearato de indio con las restantes 0,475 phr de S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de antimonio antes de incorporarse con los otros ingredientes. El procedimiento de mezcla y ensayo es idéntico al del ejemplo 4.

20.

25. Aunque ambos lotes tienen un color blanco claro cuando se laminan en un molino de dos rodillos despues de 5 minutos a 350°C, los trozos de este lote de ensayo retienen este color blanco claro durante 20 minutos en un horno a 190°C. contra solamente 10 minutos para el lote de control.

30. Cuando en la misma formulación se emplea una

mezcla de 0,45 phr de S,S',S"-tris(isooctil-tioglicolato) de antimonio y 0,05 phr de estearato de indio en lugar de las 0,5 phr de dicho compuesto de antimonio, se obtiene aproximadamente la misma extensión de 10 minutos en el mantenimiento de color inicial en un horno a 190°C y, en adición, los trozos de ensayo extraídos después de la exposición al horno durante 25-50 minutos muestran incluso menos desarrollo de color que el primer lote de ensayo tal y como se ofrece en la siguiente tabla:

TABLA 5

10.

Exposición térmica	Evaluación de color para		
	Control	1° lote ensayo	2° lote ensayo
25 mins. (horno)	3.5	2	1.5
30 mins. (horno)	4	2.5	2
35 mins. (horno)	4.5	3.5	3
15. 40 mins. (horno)	5	4	3.5
45 mins. (horno)	6	4.5	4
50 mins. (horno)	7	5	4.5

EJEMPLO 6

20.

En este ejemplo se estudia el comportamiento de varios compuestos de indio con diversos aditivos que contienen azufre. El lote de control inicial utiliza DIAMOND 450 como resina base con los siguientes aditivos:

25.

3 phr de ACRYLOID K120N

1 phr de TiO₂

2 phr de estearato de calcio y

0.5 phr de isooctil-tioglicolato

30.

Para el primer lote de ensayo, se sustituyen las 0,5 phr de isooctil-tioglicolato por una mezcla de 0,45 phr de isooctil-tioglicolato y 0,05 phr de estearato de indio. Empleando los mismos procedimientos que en los ejemplos 4 y 5, se obtiene

los resultados mostrados en la tabla VI:

TABLA VI

	<u>Exposición</u>	<u>Evaluación de color para:</u>	
		<u>Control</u>	<u>Lote ensayo</u>
5.	Fuera del molino	4	1
	5 mins. (horno)	5	1
	10 mins. (horno)	6	2
	15 mins. (horno)	7	3
	20 mins. (horno)	8	4
10.	30 mins. (horno)	8	4.5
	40 mins. (horno)	8	5
	50 mins. (horno)	8	5.5

Se obtienen mejoras de color de aproximadamente la misma gama cuando se repiten los anteriores ensayos empleando en primer lugar tioglicerol y a continuación anhídrido de tio-
 15. lauroilo en lugar del isooctil-tioglicolato en los lotes de control y ensayo. Igualmente, cantidades equivalentes de otros compuestos de indio (basado en el contenido en indio) producen mejoras similares en el color en formulaciones análogas basadas en
 20. otras resinas de haluro de vinilo. De hecho, una mezcla de 5 a 20% de isooctil-tioglicolato de indio con 95 a 80% de isooctil-tioglicolato, parece proporcionar una excelente retención de color cuando se utiliza a un nivel de 0,5 phr aproximadamente.

Descrita suficientemente la naturaleza del
 25. invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para proteger las resinas de haluro contra la decoloración termicamente inducida, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (a) dispersar, en un vehículo adecuado, un compuesto compatible de indio; y
- (b) molturar o masticar en caliente la dispersión resultante del compuesto de indio en el vehículo con dichas resinas de haluro, en proporciones tales que se distribuya uniformemente una cantidad menor, pero eficaz, del compuesto de indio por todas las resinas de haluro.
- 10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión del compuesto de indio en el vehículo se premezcla con dichas resinas mientras éstas últimas se encuentran en forma particulada y antes de llevar a cabo la etapa de molturación o masticación en caliente (b).

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el vehículo es un líquido inerte compatible con la resina.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el líquido es un disolvente para el compuesto de indio.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el vehículo es un aditivo elegido entre estabilizantes primarios, estabilizantes secundarios, lubricantes, plastificantes, auxiliares de procesado y cargas de pigmentos.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de indio se distribuye en una cantidad que representa menos de 500 partes en peso de indio por millón de partes de resina de haluro de vinilo, preferentemente

en cantidades que proporciona de 10 a 200 ppm aproximadamente de indio basado en dicha resina.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de indio contiene indio en estado trivalente.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto de indio es una sal, mercaptida, fenato u otro compuesto de tipo-sal.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho compuesto se elige entre una sal inorgánica soluble en agua, una sal de un ácido carboxílico alifático y una mercaptida de un tiol carboxílico.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de haluro de vinilo es un polímero o copolímero de un monómero clorado.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la resina se deriva principalmente de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispersa también una cantidad menor de por lo menos un material adicional elegido del grupo consistente en la clase de estabilizantes térmicos eficaces para las resinas de haluro de vinilo, que pertenece a una de las siguientes clases: compuestos de tipo sal, incluyendo jabones carboxilatos de metales, tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreps, cadmio, estaño y plomo; compuestos de organoestaño; compuesto de antimonio; compuestos epoxi; esteres fosfitos; compuestos fenólicos; y compuestos no metálicos conteniendo azufre.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho material adicional se elige entre un

jabon metálico, un compuesto de organoestaño, un compuesto de antimonio conteniendo azufre y un compuesto orgánico no metálico que contiene azufre.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se dispersa una mezcla de una proporción me-
nor de un compuesto de indio en una proporción mayor de un esta-
bilizante térmico de eficacia reconocida en las resinas de halu-
ro de vinilo.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14,
caracterizado porque se dispersa una cantidad menor de un jabón
de indio en una cantidad mayor de un jabón de un metal alcalino
térreo.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 14,
caracterizado porque se dispersa una cantidad menor de una mer-
captida de indio en una cantidad mayor del mercaptan libre corres-
pondiente al grupo mercaptida de dicha mercaptida de indio.

20 17.- Procedimiento según la reivindicación 16,
caracterizado porque se dispersa de 5 a 20% en peso de S,S', S"-
tris(isooctil-tioglicolato) de indio en 95 a 80% de isooctil-
tioglicolato.

18.- Procedimiento para proteger las resinas de
haluro contra la decoloración térmicamente inducida, tal y como
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a má-

quina por una sola cara.

Madrid, 26 OCT. 1978

DART INDUSTRIES, INC

J. M. GOMEZ JIMENO Y COMES
p. p. Filiales J. Suarez Diaz

