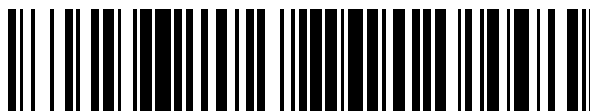


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 531**

51 Int. Cl.:

C07C 303/36 (2006.01)

C07C 311/15 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 5/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2015** **E 15157382 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2921476**

54 Título: **Agente de soplado**

30 Prioridad:

18.03.2014 EP 14160446

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.07.2018

73 Titular/es:

LANXESS LTD. (100.0%)
Unit 1B First Floor The Vo Tech Centre
Hambridge Lane
Newbury, Beckshire RG14 5TN, GB

72 Inventor/es:

STEVENS, RUSSEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 675 531 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente de soplado

5 La presente invención se refiere a una composición nueva que comprende 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSH) e hidrogenocarbonato de sodio (SBC), a un proceso para la fabricación de la misma y su uso como agente de soplado para la fabricación de compuestos de materiales termoplásticos y de caucho expandidos.

10 En cuanto al procesamiento de materiales termoplásticos, tales como cloruro de polivinilo (PVC) o poliolefinas (PO, PE, PP), materiales estirénicos (PS, ABS, ASA, SAN) y caucho natural y sintético, tal como caucho de butadieno de nitrilo (NBR) o caucho de cloropreno (CR), los agentes de soplado químico se han usado durante décadas. Los agentes de soplado químico son aditivos en la fabricación de polímeros termoplásticos espumados. Los agentes de soplado químico son estables a temperatura ambiente, pero se descomponen a temperaturas elevadas durante el procesamiento de los polímeros, al tiempo que generan gas. Este gas crea una estructura de espuma en el polímero termoplástico. Los agentes de soplado químico se usan en una amplia diversidad de aplicaciones, incluyendo la producción de papeles pintados espumados, cuero artificial, recubrimientos para suelos y paredes, soportes de moqueta, materiales de aislamiento térmico, sellantes de aislamiento, calzado, componentes de automóviles, aislamiento de cables y materiales de envasado.

20 Los agentes de soplado establecidos son agentes de soplado exotérmicos, tales como la diamida de ácido azodicarbónico (azodicarbonamida, ADC, ADCA, n.º CAS 123-77-3), las 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) de sulfonhidrazidas (OBSH, n.º CAS 80-51-3) y la p-toluenosulfonilhidrazida, (TSH, n.º CAS 1576-35-8), y agentes de soplado endotérmicos, tales como los carbonatos, como el bicarbonato de sodio (SBC, NaHCO₃, n.º CAS 144-55-8), y el ácido cítrico y sus ésteres.

25 Desde hace muchos años, la azodicarbonamida (ADC) es uno de los agentes de soplado químico más eficaces y ampliamente usados para su uso en aplicaciones termoplásticas celulares y de caucho (véase, por ejemplo, el documento DE-AS 1 037 700). La azodicarbonamida se descompone al calentarse para dar un alto volumen de gas, que consiste principalmente en nitrógeno y monóxido de carbono. Estos productos de descomposición son adecuados para crear una espuma de estructura celular fina y uniforme con un poco de contracción, una propiedad que es fundamental en la producción de espumas blandas, tales como espumas de caucho o de PVC plastificado (P-PVC). La temperatura de descomposición de la azodicarbonamida puede reducirse de 200 - 220 °C hasta un mínimo de 125 °C mediante la adición de activadores adecuados (iniciadores, "kickers" en inglés), pero las velocidades de descomposición útiles normalmente solo se logran a 140 °C y por encima. La descomposición eficaz y la generación de gas rápida resultan particularmente positivas, aunque el proceso de generación de gas y de reacción de descomposición se lleve a cabo a temperaturas bajas cuando se añaden los activadores de descomposición. Los activadores o iniciadores son aditivos conocidos en la técnica que se usan para influir en la temperatura de descomposición y la velocidad de liberación del gas del agente de soplado.

40 Se sabe adicionalmente que la ADC puede combinarse con otros agentes de soplado químico con el fin de mejorar el rendimiento del procesamiento del material termoplástico y optimizar el producto final. Por ejemplo, en aplicaciones de PVC rígido celular (U-PVC; sin el ablandamiento del polímero mediante la adición de plastificantes), tales como perfil o lámina espumados, la ADC se usa en combinación con bicarbonato de sodio para producir una estructura de espuma con un rendimiento técnico aceptable (véase el documento GB 2 314 841). Debido a las diferencias en la reología en estado fundido, el procesamiento y las necesidades en la estructura de espuma, esta técnica no puede transferirse al procesamiento de plastisol de PVC y PVC blando plastificado.

50 Además, en diciembre de 2012, la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (en inglés "European Chemicals Agency, ECHA) anunció que la azodicarbonamida debía incluirse en su lista de posibles sustancias extremadamente preocupantes (en inglés "Candidates List of Substances of Very High Concern", SVHC) en virtud de los artículos 57 y 59 del Reglamento Reach, lo que limitará o restringirá el uso futuro de la ADC. Por lo tanto, existe la necesidad de sustitutos de la ADC que tengan el mismo rendimiento beneficioso, especialmente en aplicaciones de PVC blando plastificado (P-PVC).

55 Las clases de sulfonilhidrazidas y carbonatos proporcionan posibles soluciones alternativas, pero estas sustancias presentan algunas desventajas cuando se usan como agentes de soplado, especialmente, cuando se usan en aplicaciones de PVC blando plastificado, la p-toluenosulfonilhidrazida (TSH) inicia la descomposición a una temperatura de aproximadamente 105 °C, que se considera demasiado baja para el procesamiento de PVC plastificado y rígido.

60 La 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSH) también libera nitrógeno al descomponerse, pero la característica de generación de gas es diferente a la de la azodicarbonamida. A temperaturas por encima del punto de descomposición de la OBSH, la liberación de nitrógeno es rápida, pero se produce a una temperatura diferente en comparación con la azodicarbonamida. Por debajo de la temperatura de descomposición absoluta del producto de aproximadamente 155 °C, la descomposición y, por tanto, la liberación de gas es lenta. Adicionalmente, la OBSH tiene la desventaja de que los productos de descomposición y el artículo final espumado producidos tienen una

decoloración parduzca no deseada a las temperaturas de procesamiento de P-PVC típicas que son superiores a 180 °C.

5 Los carbonatos, tales como hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de amonio y carbonato de zinc, no liberan nitrógeno sino dióxido de carbono y, posiblemente, agua al descomponerse. Normalmente, en cuanto al dióxido de carbono, debido a su alta solubilidad en el polímero, este filtra los permeados de la matriz de polímero más rápidamente que el nitrógeno, haciéndole menos eficaz como agente espumante, especialmente en aplicaciones de PVC plastificado. Generalmente, los carbonatos no son útiles para la producción de espumas blandas con una estructura celular fina y uniforme con poca contracción. El hidrogenocarbonato de sodio, el representante más común de los carbonatos usados como agentes de soplado químico, tiene una descomposición y liberación de gas lenta, que se produce en un intervalo de temperatura más amplio en comparación con tanto la ADC como la OBSH. La temperatura de descomposición del hidrogenocarbonato de sodio puede verse influenciada por el ácido cítrico, aunque el dióxido de carbono sigue siendo el principal gas que se desprende.

15 Los agentes de soplado no de azodicarbonamida mencionados anteriormente no logran cumplir el perfil de requisito esperado de un agente de soplado bueno y necesitan mejorar a este respecto.

20 A partir del documento JP 2007 217662 A y la base de datos WPI Week 200779 Thomson Scientific, Londres, GB; AN 2007-851642, XP002729331, se conocen composiciones de plastisol que contienen resina de cloroetileno, plastificante y agente espumante. Según los Ejemplos 6 y 7, se desvelan agentes espumantes que consisten en hidrogenocarbonato de sodio y OBSH.

25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un agente de soplado no a base de azodicarbonamida con buenas propiedades de procesamiento, que pueda usarse ventajosamente para la preparación de materiales termoplásticos y caucho expandidos, especialmente para la preparación de PVC plastificado expandido.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende

30 a) del 4 al 50 % en peso de 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros,

b) del 95 al 49 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros y

35 c) del 1 al 15 % en peso de al menos un agente de revestimiento c) seleccionado entre sales de calcio, zinc o magnesio de ácido esteárico,

por lo que la suma de los componentes a), b) y c) suma hasta el 100 %.

40 El término "composición" significará una mezcla o combinación de dos o más componentes.

45 La expresión "que comprende/n" no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se desvelen o no específicamente los mismos. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende/n" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sean poliméricos o de otra manera, a menos que se indique lo contrario.

50 El término "material termoplástico" significará un polímero que se vuelve flexible o moldeable por encima de una temperatura específica, por lo que es capaz de fluir a altas temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición térmica y vuelve a un estado sólido al enfriarse. Un polímero es un compuesto macromolecular preparado mediante la reacción (es decir, polimerización, condensación) de monómeros del mismo tipo o de tipo diferente, incluyendo homopolímeros y copolímeros. Los materiales termoplásticos se elaboran mediante polimerización en cadena, poliadición y/o policondensación.

55 El término "caucho" significará caucho natural o sintético. En general, el término "caucho" significará polímeros elásticos (elastómeros), que son materiales poliméricos reticulados. Los cauchos (elastómeros) se elaboran mediante la polimerización de monómeros específicos, que son hidrocarburos puros (por ejemplo, etileno, propileno, butadieno, isobutileno, isopreno, norborneno, cicloocteno, estireno, alfa-metil estireno), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, cloropreno, diclorobutadieno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno) y monómeros con otros grupos funcionales (por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, acrilonitrilol, acetato de vinilo). Los elastómeros son duros y similares al vidrio a bajas temperaturas y no se someten a flujo viscoso a altas temperaturas. A temperaturas exteriores, especialmente a temperatura ambiente, estos se comportan de manera elástica similar al caucho. El rendimiento elástico similar al caucho está caracterizado por valores de módulo de cizalla relativamente bajos que dependen de la temperatura en un grado comparativamente bajo.

65 El término "expandido/s" en relación con los términos "material termoplástico" y "caucho" significará tal material o caucho con una estructura celular que se forma mediante la generación de gas a partir de la descomposición térmica

o la reacción química de un agente de soplado químico durante el procesamiento.

Con el fin de evitar cualquier duda, en el contexto de la presente invención, las siguientes definiciones y parámetros, en general y en las realizaciones preferidas, se considerarán que abarcan todas las combinaciones posibles de tales realizaciones generales y preferidas.

La composición de la presente invención puede contener, adicionalmente, uno o más aditivos. En tal caso, las cantidades de OBSH e hidrogenocarbonato de sodio deben seleccionarse a partir de los intervalos dados de manera que la suma del porcentaje en peso de todos los componentes contenidos en la composición ascienda al 100 %.

En una realización preferida de la presente invención, la composición comprende OBSH e hidrogenocarbonato de sodio en forma de polvo.

El término "polvo" significará un compuesto que consiste en partículas sólidas molidas o pulverizadas.

En cuanto a determinadas aplicaciones, podría resultar deseable la producción de una espuma celular fina para producir una determinada cantidad pequeña de gas en un lugar. Con el fin de mejorar la estructura de espuma celular, las partículas individuales de la OBSH y del hidrogenocarbonato de sodio contenidas en la composición tienen un tamaño de partícula y una distribución de tamaño de partícula característicos. Dicho tamaño de partícula y dicha distribución de tamaño de partícula están caracterizados por el valor de D10, D50 y D90, como resultado de una determinación del tamaño de partícula que corresponde al tamaño de partícula en volumen por debajo del 10 %, 50 % y 90 % basado en un volumen promedio.

En una realización preferida de la presente invención, la composición comprende

- a) OBSH como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 4 a 13 micrómetros, muy preferentemente de 6 a 10 micrómetros e
- b) hidrogenocarbonato de sodio como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 2 a 10 micrómetros, muy preferentemente de 3 a 6 micrómetros.

En una realización preferida de la presente invención, la composición comprende

- a) OBSH como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros, preferentemente de 4 a 13 micrómetros, muy preferentemente de 6 a 10 micrómetros, y una distribución de tamaño de partícula caracterizada por un D10 de 0,1 a 3,0 micrómetros, preferentemente de 0,5 a 2 micrómetros y muy preferentemente de 1 a 1,5 micrómetros, y un D90 de 3 a 40 micrómetros, preferentemente de 5 a 30 micrómetros y muy preferentemente de 15 a 25 micrómetros
- b) hidrogenocarbonato de sodio como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros, preferentemente de 2 a 10 micrómetros y muy preferentemente de 3 a 6 micrómetros, y una distribución de tamaño de partícula caracterizada por un D10 de 0,1 a 3,0 micrómetros, preferentemente de 0,5 a 2 micrómetros y muy preferentemente de 0,7 a 1,2 micrómetros, y un D90 de 3 a 40 micrómetros, preferentemente de 5 a 30 micrómetros y muy preferentemente de 7 a 13 micrómetros.

La expresión "tamaño de partícula medio" se refiere al volumen promedio determinado mediante el análisis del tamaño de partícula por difracción láser. El D50 es el tamaño de partícula medio para la distribución de volumen, en el que la mitad de las partículas basadas en el volumen están por debajo de este valor.

La expresión "distribución de tamaño de partícula" se refiere al ancho de la distribución que está se caracteriza por D10 y D90, en la que D10 da el tamaño de partícula en volumen en el que el 10 % de la distribución es inferior y D90 el tamaño de partícula en volumen en el que el 90 % de la distribución es inferior. Cuanto menor es la diferencia entre D10 y D90, más estrecha es la distribución.

La composición de la presente invención contiene OBSH e hidrogenocarbonato de sodio como partículas que se revisten con un agente de revestimiento. El hidrogenocarbonato de sodio en forma de polvo, respectivamente sus partículas, tiende a aglomerarse, especialmente cuando se expone a humedad y/o presión. Tal aglomeración puede evitarse si las partículas de SBC y/o las partículas de OBSH se revisten con un agente de revestimiento. Tal revestimiento puede mejorar adicionalmente las propiedades de la composición de la invención, especialmente su consistencia de dispersión y extensión fina, evitando la aglomeración en el polímero.

El término "humedad" se conoce como la cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera, por ejemplo, el vapor de agua presente en gases atmosféricos, tales como oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, etc.

La composición de la presente invención comprende a) una OBSH y b) hidrogenocarbonato de sodio como partículas, en la que las partículas de hidrogenocarbonato de sodio y/o las partículas de OBSH se revisten con un agente de revestimiento c).

La expresión "agente de revestimiento" significará, en general, un compuesto o una composición que es capaz de revestir parcial o completamente la superficie de partículas de un compuesto diferente. Los ejemplos de agentes de revestimiento son sales de metales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio, estearato de zinc o estearato de magnesio.

5 La composición de la presente invención contiene agentes de revestimiento c) seleccionados entre sales de calcio, zinc o magnesio de ácido esteárico o mezclas de las mismas, especialmente estearato de calcio. Los agentes de revestimiento c) pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los agentes de revestimiento mencionados.

10 Preferentemente, las partículas de a) OBSH y/o b) hidrogenocarbonato de sodio se revisten con al menos un agente de revestimiento c) en una cantidad de aproximadamente el 5 al 13 % en peso y muy preferentemente del 7 al 11 % en peso de agente de revestimiento, basado en el cantidad total de a) más b).

15 En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende a) OBSH como partículas con un tamaño de partícula medio de 4 a 13 micrómetros, muy preferentemente de 6 a 10 micrómetros, revestidas con al menos un agente de revestimiento c) en una cantidad de aproximadamente el 5 al 13 % en peso y muy preferentemente del 7 al 11 % en peso de agente de revestimiento basado en la cantidad de OBSH.

20 En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende partículas de b) hidrogenocarbonato de sodio con un tamaño de partícula medio de 2 a 10 micrómetros y muy preferentemente de 3 a 6 micrómetros, revestidas con un agente de revestimiento c) en una cantidad de aproximadamente el 5 al 13 % en peso y muy preferentemente del 7 al 11 % en peso de agente de revestimiento, basado en la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio.

25 El agente de revestimiento c) se aplica preferentemente a las partículas de OSBH y/o hidrogenocarbonato de sodio en forma de polvo.

30 Como alternativa, el agente de revestimiento c) se aplica en forma líquida como un producto de fundición o como una solución en un disolvente. Como disolvente, puede emplearse cualquier disolvente conocido en la técnica que sea adecuado como disolvente para el agente de revestimiento usado.

35 Las técnicas de aplicación líquida elaboran un buen revestimiento usando solo un porcentaje bajo de agente de revestimiento, posible incluso en el revestimiento de polvos de hidrogenocarbonato de sodio finos.

El contenido de agua del agente de revestimiento c) asciende preferentemente a un máximo del 5 % en peso de agua, muy preferentemente del 1 al 5 % en peso.

40 La composición puede contener uno o más aditivos adicionales. Los aditivos adecuados son tales conocidos en la técnica como adecuados para una composición para su uso como agente de soplado. Los ejemplos de aditivos de agente de soplado i) adecuados son los activadores, agentes de soplado, dispersantes y/o aceites de procesamiento. El aditivo de agente de soplado i) puede emplearse en cantidades adecuadas conocidas por el experto en la materia.

45 En términos de la presente invención, la expresión "agente de soplado" significará un compuesto o una composición útil como aditivo en la fabricación de polímeros termoplásticos espumados y caucho espumado, que es estable a temperatura ambiente, pero se descompone a temperaturas elevadas durante el procesamiento de los polímeros, al tiempo que genera gas.

50 La composición de la presente invención puede prepararse mediante el mezclado de a) OBSH y b) hidrogenocarbonato de sodio, preferentemente en forma de polvo, en presencia de al menos un agente de revestimiento c) y, opcionalmente, en presencia de uno o más aditivos de agente de soplado i) en un dispositivo de mezclado.

55 Como alternativa, la composición de la presente invención puede prepararse mediante el mezclado por separado de a) OBSH con al menos un agente de revestimiento c) y/o el mezclado por separado de b) hidrogenocarbonato de sodio con al menos un agente de revestimiento c) en un dispositivo de mezclado y, después, mediante el mezclado de las mezclas en conjunto obtenidas de este modo en un dispositivo de mezclado.

60 La composición de la presente invención puede producirse en diversos procesos conocidos por el experto en la materia que incluyen diversos dispositivos de mezclado convencionales. Los dispositivos de mezclado convencionales son, sin excluir otros, cámaras de proceso giratorias, mezcladoras de rotor, mezcladoras de doble cono, mezcladora de tambor, mezcladora de volteo, mezcladoras de cuchillas. Pueden usarse procesos de micronización conjunta y, en caso de que se aplique el agente de revestimiento en forma líquida, procesos de pulverización seguidos de procesos de mezclado convencional y de secado, dependiendo del caso.

65

La presente invención se refiere además al uso de una composición según la presente invención como agente de soplado en la fabricación de materiales termoplásticos expandidos y caucho expandido.

5 Según la presente invención, los "materiales termoplásticos" incluyen, pero sin limitación, materiales termoplásticos conocidos, tales como cloruro de polivinilo (PVC), copolímeros a base de cloruro de vinilo, poliolefinas, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP) y materiales estirénicos, tales como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo acrílico (ASA), estireno acrilonitrilo (SAN).

10 El término "caucho" significará, pero sin limitación, caucho natural y sintético, tal como caucho de acrilato, caucho de nitrilo butadieno (BR), caucho de cloropreno (CR), copolímeros de etileno vinilacetato (EVA), caucho de estireno butadieno (SR) y caucho de etileno propileno (EPDM).

15 Preferentemente, la composición de la presente invención se usa para la fabricación de PVC plastificado (P-PVC) expandido.

20 La presente invención se refiere además a un proceso para la fabricación de materiales termoplásticos expandidos y caucho expandido, caracterizado por mezclar una composición según la presente invención con al menos un material termoplástico y/o al menos un caucho, opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo de polímero ii) y, después, calentar la mezcla hasta una temperatura en la que se produce la descomposición de la composición, o por encima.

25 Preferentemente, la descomposición de la composición de la presente invención se produce en un intervalo de 120 a 180 °C. La temperatura de descomposición puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), (intervalo: 20 - 300 °C, velocidad de calentamiento: 10 °C por minuto, cantidad: 4 mg), un método que es conocido por el experto en la materia.

30 Los aditivos de polímero ii) adecuados en el proceso para la preparación de materiales termoplásticos y caucho expandidos, preferentemente en el proceso para la preparación de PVC plastificado expandido son, sin excluir otros, estabilizantes ligeros y otros estabilizantes, antioxidantes, agentes de soplado, lubricantes, adyuvantes de procesamiento, agentes antiestáticos, agentes diluyentes, modificadores de impacto, colorantes y pigmentos, abrillantadores ópticos, retardantes de llama y cargas.

35 Dichos aditivos de polímero se emplean, en general, en cantidades conocidas como adecuadas para tales aditivos ii).

Preferentemente, el proceso de la presente invención se refiere a la fabricación de PVC plastificado expandido.

40 En una realización preferida, el proceso de la presente invención se refiere a la fabricación de PVC plastificado expandido, caracterizado por mezclar una composición según la presente invención con el PVC, preferentemente en forma de polvo y en presencia de al menos un plastificante d) y, opcionalmente, en presencia de al menos un aditivo de polímero ii) en un dispositivo de mezclado, seguido de conformar la mezcla y, después, calentar la mezcla conformada hasta una temperatura en la que se produce la descomposición de la composición, o por encima, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 150 a 220 °C.

45 En general, el PVC se emplea en forma de una suspensión, masa, y preferentemente como PVC de emulsión y microsuspensión. Las resinas de PVC usadas para los plastisoles de PVC son pasta o resinas de plastisol que normalmente son PVC de emulsión y microsuspensión. En el procesamiento del plastisol de PVC, una parte de máximo el 50 % de las resinas de plastisol puede reemplazarse por PVC extensor. El PVC extensor tiene normalmente un tamaño de partícula grande, una absorbencia de plastificante baja y se usan para modificar la viscosidad del plastisol. El PVC extensor a menudo es un PVC de suspensión especial.

Los "plastificantes" son aditivos adecuados en la fabricación de PVC plastificado que mejoran la trabajabilidad de los compuestos y modifican las propiedades de los productos finales, tales como flexibilidad, blandura y distensibilidad.

55 Los plastificantes d) adecuados, sin excluir otros, son, por ejemplo, los ésteres de ácido ftálico, ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido trimelítico, ácido benzoico, ácidos débicos, tales como, sin excluir otros, ácido adípico, ácido sebáico y ácido succínico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácidos alquilsulfónicos, alcoholes monohídricos, tales como, sin excluir otros, hexanol, 2-etilhexanol, n- e i-octanol, isononanol, propilheptanol, i y n-decanol, alcoholes grasos, fenol y glicoles, glicerol y alcoholes polihídricos, y de ácidos bioderivados y/o alcoholes bioderivados.

60 Especialmente en el plastisol de PVC sin presión, la descomposición del agente de soplado, respectivamente, la generación de gas y la gelificación del plastisol líquido hacia artículos finales de PVC sólidos pero blandos deben sincronizarse. Si la viscosidad del compuesto de PVC es demasiado baja cuando se produce la descomposición y la generación de gas del agente de soplado, entonces el gas puede escapar de la masa en estado fundido de polímero, con la desventaja de una pérdida de gas y un porcentaje de utilización de gas inferior con el resultado de una reducción de densidad insuficiente o, cuando la contrapresión de la masa en estado fundido de polímero es

- demasiado baja, una espuma más gruesa. Una viscosidad demasiado alta del compuesto de PVC, cuando se produce la descomposición y la generación de gas del agente de soplado, da también una reducción de densidad insuficiente o una estructura de espuma deficiente, debido a que la presión del gas generado cumple con una contrapresión superior del polímero, respectivamente, un polímero inflexible, no espumable y no expansible, altamente viscoso o sólido.
- Una buena estructura de espuma y suavidad de superficie se logra cuando la descomposición del agente de soplado y, por tanto, la generación de gas y el procesamiento, se sincronizan. Debido a la descomposición a baja temperatura de la composición de agentes de soplado de la invención y a su alta velocidad de generación de gas, la calidad de la espuma puede mejorarse cuando se usa un plastificante d) con una temperatura de disolución de 130 °C y por debajo.
- En el proceso de la presente invención para la fabricación de PVC plastificado expandido, se prefiere el empleo de al menos un plastificante d) que tenga una temperatura de disolución en el PVC de máximo 130 °C, preferentemente en el intervalo de 120 a 130 °C.
- La expresión "temperatura de disolución" significará la temperatura a la que se convierte una mezcla heterogénea de plastificante y polímero en una mezcla homogénea. La temperatura de disolución puede medirse según el método mencionado en la parte experimental de la presente memoria descriptiva.
- En el proceso para la fabricación de PVC plastificado según la presente invención, preferentemente se emplean uno o más plastificantes d) seleccionados entre dialquilésteres de ácido ftálico, preferentemente ftalato de diisonilo (DINP); dialquilésteres de ácido tereftálico, preferentemente tereftalato de di-2-etilhexilo (DOTP); trialquilésteres de ácido trimelítico, preferentemente trimelitato de tri-2-etilhexilo (TOTM); alquilésteres de ácido benzoico, preferentemente benzoato de isodecilo y benzoato de isononilo; diésteres benzoicos de monoalquilen, dialquilen, trialquilen o polialquilen glicoles, preferentemente dibenzoato de propilen glicol y dibenzoato de dipropilenglicol; dialquilésteres de ácidos dibásicos, preferentemente de adipato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-2-etilhexilo y succinato de di-2-etilhexilo; triésteres de alquilo y de arilo y de mezcla de alquilo/arilo de ácido fosfórico, preferentemente fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de bifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenil cresilo; ésteres de trialquilo y trialquilo acetilado de ácido cítrico, preferentemente citrato de tributilo y tributil citrato de acetilo; y arilésteres de ácidos alquilsulfónicos, preferentemente una mezcla de alquiléster C₁₄-C₁₇ de ácido fenilsulfónico (MESAMOLL[®], producto comercial de LANXESS Deutschland GmbH, n.º CAS: 091082-17-6).
- Muy preferentemente, se emplea una mezcla de MESAMOLL[®] con uno o más plastificantes d) que tiene una temperatura de disolución en PVC de máximo 130 °C.
- Muy preferentemente, se emplea una mezcla de MESAMOLL[®] con DINP o con DOTP o con DINCH en una relación de 50:50 a 90:10.
- En el proceso para la fabricación de PVC plastificado expandido según la presente invención, en general, los plastificantes se usan en una cantidad de 20 a 300 partes, preferentemente de 40 a 150 partes y muy preferentemente entre 50 a 100 partes por 100 partes de PVC.
- En el proceso de fabricación de materiales termoplásticos expandidos y caucho expandido, en general, se emplea una gama de técnicas de procesamiento, tales como moldeo por inyección, extrusión, moldeo por prensa y revestimiento por extensión.
- En el proceso de fabricación de PVC expandido, preferentemente se emplean técnicas de conformado, tales como moldeo por inyección y extrusión del PVC y de revestimiento por extensión de plastisoles de PVC. El revestimiento por extensión es el proceso para la producción de capas y revestimientos, en el que la dispersión de polímero, en este caso un plastisol de PVC, se extiende sobre un portador, tal como, sin excluir otros, un tejido o tejido tricotado o un sustrato metálico y no metálico, seguido de una etapa de procesamiento adicional, tal como calentamiento del compuesto en un horno.
- En general, la cantidad de la composición de la invención usada como agente de soplado depende del proceso de fabricación y de los artículos a producir. En el proceso para la fabricación de materiales termoplásticos expandidos y caucho expandido, se añade preferentemente una cantidad de la composición de la invención usada como agente de soplado en el intervalo del 0,05 al 20 % de las partes por cien partes de la resina de polímero.
- En un aspecto adicional, la composición de la presente invención comprende además al menos un plastificante d), al menos un polímero e) de cloruro de polivinilo y, opcionalmente, al menos un aditivo de polímero ii).
- Las composiciones que se preparan mediante el uso de las resinas de pasta denominadas de este modo, que son normalmente PVC de emulsión y de microsuspensión, a menudo se denominan "plastisoles".
- En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende al menos un polímero e) de cloruro de polivinilo y al menos un plastificante d), preferentemente uno o más plastificantes d) seleccionados entre

5 dialquilésteres de ácido ftálico, preferentemente ftalato de diisononilo (DINP); dialquilésteres de ácido tereftálico, preferentemente tereftalato de di-2-etilhexilo (DOTP); trialquilésteres de ácido trimelítico, preferentemente trimelitato de tri-2-etilhexilo (TOTM); alquilésteres de ácido benzoico, preferentemente benzoato de isodecilo y benzoato de isononilo; diésteres benzoicos de monoalquilen, dialquilen, trialquilen o polialquilen glicoles, preferentemente
 10 dibenzoato de propilen glicol y dibenzoato de dipropilenglicol; dialquilésteres de ácidos dibásicos, preferentemente de adipato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-2-etilhexilo y succinato de di-2-etilhexilo; triésteres de alquilo y de arilo y de mezcla de alquilo/arilo de ácido fosfórico, preferentemente fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenil cresilo; ésteres de trialquilo y trialquilo acetilado de ácido cítrico, preferentemente citrato de tributilo y tributil citrato de acetilo; y arilésteres de ácidos alquilsulfónicos, preferentemente MESAMOLL® (producto comercial de LANXESS Deutschland GmbH).

15 En una realización muy preferida, la composición de la presente invención comprende como plastificante d) una mezcla de MESAMOLL® con uno o más plastificantes seleccionados entre los plastificantes d) que tienen una temperatura de disolución en el PVC de máximo 130 °C.

En una realización muy preferida, la composición de la presente invención comprende como plastificante d) una mezcla de MESAMOLL® con DINP o con DOTP o con DINCH, en una relación de 50:50 a 90:10.

20 La composición de plastisol de la presente invención comprende preferentemente al menos un plastificante d) en una cantidad de 20 a 300 partes, preferentemente de 40 a 150 partes por 100 partes de polímero e) de cloruro de polivinilo.

25 En una realización preferida, la composición de plastisol de la presente invención comprende 100 partes en peso de al menos un polímero e) de cloruro de polivinilo en forma de un PVC de emulsión o de microsuspensión o extensor,

de 20 a 300 partes en peso, preferentemente de 40 a 150 partes y muy preferentemente de 50 a 100 partes en peso de al menos un plastificante d),

30 de 0 a 70 partes en peso, preferentemente de 5 a 60 partes y muy preferentemente de 10 a 50 partes en peso de al menos un aditivo i) y/o ii) y

de 0,05 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 10 partes y muy preferentemente de 1 a 5 partes en peso de la composición de agente de soplado de la presente invención.

35 La composición de plastisol de la presente invención puede prepararse mediante el mezclado de a) OBSH y b) hidrogenocarbonato de sodio, preferentemente en forma de polvo y preferentemente en presencia de al menos un agente de revestimiento e), al menos un plastificante d), al menos un polímero e) de cloruro de polivinilo y, opcionalmente, uno o más aditivos de agente de soplado i) y, opcionalmente, uno o más aditivos de polímero ii), en un dispositivo de mezclado. La composición de agente de soplado de la presente invención puede mezclarse
 40 previamente y la mezcla se añade al proceso de preparación del plastisol o los componentes de la composición de agente de soplado pueden añadirse por separado como componentes individuales al proceso de preparación del plastisol.

45 Disponiendo de las composiciones de la presente invención, cuando se emplean como agentes de soplado según el proceso de la presente invención, resulta posible producir espumas incoloras de materiales termoplásticos o caucho, especialmente de PVC plastificado, con una estructura celular uniforme y fina y una superficie regular suave.

50 Los ejemplos de artículos conformados son, por ejemplo, papeles pintados espumados, cuero artificial, recubrimientos para suelos y paredes, soportes de moqueta, materiales de aislamiento térmico, sellantes de aislamiento, calzado, componentes de automóviles, aislamiento de cables y materiales de envasado.

La materia objeto de la presente invención se ilustrará mediante los ejemplos siguientes, pero no se interpretarán como una restricción del alcance de la invención.

55 Ejemplos

1. Preparación de composiciones de plastisol

60 Se prepararon las composiciones de plastisol de la invención y no de la invención de los Ejemplos 1-5. Se escogen los componentes y las cantidades mencionados en la Tabla 1. En cada caso, los componentes se dispersaron en una mezcladora de alta velocidad y se mezclaron y se desairearon.

2. Expansión de la espuma de plastisol

65 Las pastas de PVC en estado líquido resultantes (plastisoles) de los Ejemplos 1 a 5 se revistieron por extensión, en cada caso, a un espesor de aproximadamente 0,5 mm sobre papel pintado y se calentaron en un horno Werner

Mathis ajustado a 190 °C durante 120 segundos.

La superficie y la estructura de la espuma se evaluaron visualmente. El color de la espuma se determinó visualmente y con un instrumento de medición del color (Hunter Lab Ultra Scan PRO, Índice de amarillez según el Método E313 de la ASTM). La velocidad de expansión es la relación del espesor del producto espumado después del calentamiento en el horno Werner Mathis y el espesor de la capa revestida por extensión (en este caso, de aproximadamente 0,5 mm) antes de pasarse a calentamiento en el horno Werner Mathis. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones y resultados

| Ejemplo | 1* | 2* | 3* | 4* | 5** |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| PVC (K 67) ¹⁾ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DINP | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| Mesamoll ^{®2)} | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| CaCO ₃ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| OBSH | 0 | 0 | 0 | 3,5 ⁷⁾ | 0,875 ⁷⁾ |
| SBC | 3,5 ³⁾ | 3,5 ⁴⁾ | 3,5 ⁵⁾ | 0 | 2,625 |
| Revestimiento de SBC ⁶⁾ | 0 % | 5 % | 10 % | 0 % | 10 % |
| Espuma | | | | | |
| Superficie | rugosa | rugosa | suave | rugosa | suave |
| Estructura | gruesa, irregular | gruesa | finas, suave | gruesa, irregular | finas, regular |
| Color/IA | | | | 10,2 | 9,1 |
| Velocidad de expansión | | | 1,2 | 2,7 | 1,9 |

* no de la invención

** de la invención

1) Vestolit® E 7012 S (producto comercial de Vestolit GmbH)

2) Mesamoll® (producto comercial de Lanxess Deutschland GmbH)

3) SBC de calidad técnica, D50 de aproximadamente 100 µm

4) SBC, revestimiento de estearato de calcio al 5 %, D10 = 1,7 micrómetros, D50 = 10 micrómetros, D90 = 33 micrómetros

5) SBC, revestimiento de estearato de calcio al 10 %, D10 = aproximadamente 0,9 micrómetros, D50 = aproximadamente 4,0 micrómetros, D90 = aproximadamente 9,5 micrómetros (GENITRON® TP BCH 51051, producto comercial de LANXESS Limited)

6) Cantidad de revestimiento de estearato de calcio del SBC

7) OBSH, sin revestimiento, D10 = aproximadamente 1,2 micrómetros, D50 = aproximadamente 8,4 micrómetros, D90 = aproximadamente 21,5 micrómetros, (GENITRON® OB, producto comercial de LANXESS Limited)

DINP = ftalato de diisononilo

CaCO₃ = carga

IA = Índice de amarillez

3. Conclusión

Los resultados de los experimentos muestran que la calidad de la espuma con respecto a la estructura celular, la rugosidad de la superficie y la descoloración a las temperaturas a las que se procesa el PVC plastificado, mejoran cuando se usa la composición de agente de soplado de la invención.

Aspecto y color de la superficie de las muestras de espuma:

Después de 120 segundos de espumación en el horno, la superficie de la espuma producida con la composición de agente de soplado de la invención (Ejemplo 5) es más suave y el color es mejor y más blanco que la espuma producida con 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSH) sola (Ejemplo 4) en las mismas condiciones. La superficie de la muestra de ensayo espumada de SBC (Ejemplo 3) es suave, el color de la superficie parece ligeramente más amarillento como resultado de la espumación insuficiente.

Estructura celular de las muestras de espuma:

Mediante la comparación de la vista en sección transversal de las muestras de espuma de un tiempo de 120 segundos en el horno, resulta evidente que la muestra producida con 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) sola (Ejemplo 4) tiene una estructura celular significativamente más gruesa e irregular que la muestra producida con la composición de agente de soplado de la invención (Ejemplo 5), que es más fina y más regular. La espuma producida con SBC solo (Ejemplo 3) contiene células finas, resultado de la espumación insuficiente.

Espesor/velocidad de expansión de la espuma de las muestras de espuma:

El espesor de la muestra de espuma producida con 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) sola (Ejemplo 4) es mayor

que el de la producida con la composición de la invención (Ejemplo 5). La velocidad de expansión de la muestra de ensayo espumada de SBC es insuficiente. Esto reitera la diferencia de la eficacia de nitrógeno y dióxido de carbono en su rendimiento de espumación, especialmente en las aplicaciones de P-PVC.

5 Determinación de la temperatura de disolución:

Se pesaron 48,0 g de la sustancia de ensayo (plastificante) en un vaso de precipitados con agitador magnético y termómetro. El vaso de precipitados se colocó sobre un agitador térmico mecánico en un soporte entre la lámpara y la fotocélula. La fotocélula adopta un cambio en la transmitancia de luz de la muestra. Después, se añadieron 2 g de cloruro de polivinilo (PVC, Vinnolit® S4170; Vinnolit GmbH, Alemania) y 2 gotas por pipeta del estabilizante de PVC (estabilizante de organoestaño). El cloruro de polivinilo se agitó en el plastificante y se calentó hasta 100 °C con una velocidad de calentamiento de 5-8 °C por minuto y, después, se calentó adicionalmente hasta un promedio de 3 °C por minuto. La temperatura de disolución se logró cuando el PVC se disolvió y no se pudo percibir ningún cambio en el factor de transmisión durante 3 minutos seguidos. Cuando se logró una temperatura del contenido de 200 °C, se detuvo la determinación. Una temperatura de disolución baja de por debajo de 130 °C demuestra una buena compatibilidad del plastificante con el cloruro de polivinilo y es un indicador para un procesamiento rápido.

A partir de la Tabla 2 puede observarse la temperatura de disolución de algunos plastificantes.

20

Tabla 2: Temperatura de disolución

| Plastificante | Temperatura de disolución |
|---|---------------------------|
| DINP ¹⁾ | 138 °C |
| DOTP ²⁾ : Mesamoll® 1:1 | 129 °C |
| DINCH ³⁾ : Mesamoll® 1:1 | 127 °C |
| DINP: Mesamoll® 1:1 | 126 °C |
| Mesamoll® | 120 °C |
| 1) DINP: ftalato de diisononilo | |
| 2) DOTP: tereftalato de di-2-etilhexilo | |
| 3) DINCH: dicarboxilato de diisononil-1,2-ciclohexano | |

Determinación del tamaño de partícula:

25 El tamaño de partícula se determinó con un Malvern Mastersizer, una unidad de dispersión en seco Scirocco 2000, un modelo de análisis de uso general, un intervalo de tamaño de 0,020 a 2.000,00 µm, un IR de partícula de 1,500 y un IR de dispersante de 1,000. Los valores de D10, D50 y D90 caracterizan la distribución de tamaño de partícula y sus resultados corresponden a un tamaño de partícula en volumen por debajo del 10 %, 50 % y 90 % basado en un volumen promedio.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

- 5 a) del 4 al 50 % en peso de 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros,
 b) del 95 al 49 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio como partículas con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros y
 10 c) del 1 al 15 % en peso de al menos un agente de revestimiento c) seleccionado entre sales de calcio, zinc o magnesio de ácido esteárico,

por lo que la suma de los componentes a), b) y c) suma hasta el 100 %.

15 2. La composición según la Reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos un plastificante d) y al menos un polímero de cloruro de polivinilo e).

3. La composición según la Reivindicación 2, que comprende al menos un plastificante d) seleccionado entre dialquilésteres de ácido ftálico, preferentemente ftalato de diisononilo; dialquilésteres de ácido tereftálico, preferentemente de tereftalato de di-2-etilhexilo; trialquilésteres de ácido trimelítico, preferentemente trimelitato de tri-
 20 2-etilhexilo; alquilésteres de ácido benzoico, preferentemente benzoato de isodecilo y benzoato de isononilo; diésteres benzoicos de mono-, di-, tri- o polialquilen glicoles, preferentemente dibenzoato de propilenglicol y dibenzoato de dipropilenglicol; dialquilésteres de ácidos dibásicos, preferentemente de adipato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-2-etilhexilo y succinato de di-2-etilhexilo; triésteres de alquilo y de arilo y de mezcla de alquilo/arilo de ácido fosfórico, preferentemente fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenil
 25 cresilo; ésteres de trialquilo y trialquilo acetilado de ácido cítrico, preferentemente citrato de tributilo y tributil citrato de acetilo; y arilésteres de ácidos alquilsulfónicos.

4. Una composición de plastisol que comprende
 30 100 partes en peso de al menos un polímero de cloruro de polivinilo e) en forma de un PVC de emulsión o de microsuspensión o extensor, de 20 a 300 partes en peso, preferentemente de 40 a 150 partes y muy preferentemente de 50 a 100 partes en peso de al menos un plastificante d), de 0 a 70 partes en peso, preferentemente de 5 a 60 partes y muy preferentemente de 10 a 50 partes en peso de al menos un aditivo de agente de soplado i) y/o un aditivo de polímero ii) y
 35 de 0,05 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 10 partes y muy preferentemente de 1 a 5 partes en peso de una composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3.

5. Un proceso para la preparación de una composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que a) partículas de 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros y b) partículas de hidrogenocarbonato de sodio con un tamaño de partícula medio D50 de 1 a 15 micrómetros, preferentemente en forma de polvo, se mezclan en un aparato de mezclado, opcionalmente en presencia de al menos un agente de revestimiento c), opcionalmente en presencia de al menos un plastificante d), opcionalmente en presencia de al menos un polímero de cloruro de polivinilo e) y opcionalmente en presencia de al menos un aditivo de agente de soplado i) y/o un aditivo de polímero ii).
 45

6. El uso de una composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 como agente de soplado, preferentemente en la fabricación de materiales termoplásticos expandidos y caucho expandido.

7. Un proceso para la fabricación de materiales termoplásticos expandidos y caucho expandido, caracterizado por que una composición según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 se mezcla con al menos un material termoplástico y/o al menos un caucho, opcionalmente en presencia de al menos un aditivo de polímero ii) y después se calienta la mezcla hasta una temperatura en el intervalo de 150 a 220 °C.
 50

8. El proceso según la Reivindicación 7, caracterizado por que el material termoplástico se selecciona entre cloruro de polivinilo, copolímeros a base de cloruro de vinilo, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y materiales estirénicos tales como poliestireno, acrilonitrilo butadieno estireno, estireno acrilonitrilo acrílico, estireno acrilonitrilo, caucho de acrilato, caucho de nitrilo butadieno, caucho de cloropreno, copolímeros de etileno vinilacetato, caucho de estireno butadieno y caucho de etileno propileno.
 55

9. El proceso según las Reivindicaciones 7 u 8 para la fabricación de PVC plastificado expandido, caracterizado por el mezclado de una composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8 con el PVC, preferentemente en forma de polvo y en presencia de al menos un plastificante d) y opcionalmente en presencia de al menos un aditivo de polímero ii) en un dispositivo de mezclado, seguido de la conformación de la mezcla y, después, el calentamiento de la mezcla conformada hasta una temperatura en el intervalo de 150 a 220 °C o por encima.
 60

65 10. El proceso según la Reivindicación 9, caracterizado por que el PVC se emplea en forma de una suspensión, una

masa y preferentemente como PVC de emulsión y microsuspensión.

- 5 11. El proceso según las Reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que el plastificante d) se selecciona entre dialquilésteres de ácido ftálico, preferentemente ftalato de diisononilo; dialquilésteres de ácido tereftálico, preferentemente de tereftalato de di-2-etilhexilo; trialquilésteres de ácido trimelítico, preferentemente trimelitato de tri-2-etilhexilo; alquilésteres de ácido benzoico, preferentemente benzoato de isodecilo y benzoato de isononilo; diésteres benzoicos de mono-, di-, tri- o polialquilen glicoles, preferentemente dibenzoato de propilen glicol y dibenzoato de dipropilenglicol; dialquilésteres de ácidos dibásicos, preferentemente adipato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-2-etilhexilo y succinato de di-2-etilhexilo; triésteres de alquilo y de arilo y de mezcla de alquilo/arilo de ácido fosfórico, preferentemente fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenil cresilo; ésteres de trialquilo y trialquilo acetilado de ácido cítrico, preferentemente citrato de tributilo y tributil citrato de acetilo; y arilésteres de ácidos alquilsulfónicos.
- 10
- 15 12. Un material termoplástico expandido o un caucho expandido fabricado mediante el proceso según la Reivindicación 7.
13. Un artículo conformado fabricado a partir del material termoplástico expandido o del caucho expandido según la Reivindicación 12.