

Int. Cl.²: C08J; C08K

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
ESPUMABLES DE MATERIA PLASTICA", a favor de la firma
alemana CIBA-GEIGY MARIENBERG GMBH, residente en
en Lautertal-Marienberg/Odenwald - D.6140 Bensheim 1
(Alemania)

= . =

347127

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mezclas a base de un material plástico, un propulsor y óxidos o alcoholatos organoestánicos, de las cuales pueden fabricarse de modo ya conocido objetos espumosos.

5. Los artículos espumosos a base de materias plásticas han ido adquiriendo cada vez más importancia en los últimos tiempos. Estos artículos se fabrican en general por procedimientos conocidos; por ejemplo, por el método de la fundición inyectada, en el que se mezcla

a la materia plástica un propulsor apropiado y se elige la temperatura de elaboración de modo que se halle por encima de la temperatura de descomposición de dicho propulsor.

5. Pero en muchos compuestos orgánicos la temperatura de descomposición es demasiado superior a la temperatura de trabajo, por lo cual los agentes propulsores no pueden incluirse solos. No obstante, con frecuencia se los puede emplear junto con activadores (designados como "kickers" o arrancadores) que aceleran la descomposición del propulsor y/o rebajan la temperatura de descomposición.

10.

Entre los activadores más corrientes se cuentan compuestos metalíferos, especialmente compuestos de plomo, de zinc y de cadmio. Los compuestos de plomo y los de cadmio son fuertemente tóxicos y dan además motivo a decoloraciones sulfhídricas. Los compuestos de cadmio, y en particular los de zinc, ocasionan también descomposiciones catalíticas, por ejemplo del cloruro de polivinilo ("burning" del zinc o del cadmio).

15.

20.

En la DT-OS 2. 133.372 se describe un sistema activador a base de un éster organoestánnico-tioglicólico y un jabón de bario. Pero los compuestos de bario son asimismo venenosos. La DT-AS 1.258.082 reivindica como sistema activador una mezcla de estearato de dibutil-estano, óxido de zinc y urea, en la que la auténtica substancia "kicker" es acaso el óxido de zinc.

25.

Ahora se ha descubierto que los óxidos y alcoholatos organoestánnicos, conocidos desde hace ya tiempo, constituyen excelentes activadores para los propulsores químicos orgánicos y por lo tanto se prestan muy bien para la fabricación de artículos espumosos a base de materias plásticas en presencia de dichos propulsores.

Objeto del invento que aquí se expone son mezclas de una materia plástica y eventualmente otros suplementos usuales, caracterizadas por contener, junto a un propulsor químico orgánico, un óxido o alcoholato organoestánnico de la fórmula general I o sus mezclas o productos de hidratación o polimerización



donde

n significa los números 1 ó 2,
R representa radicales arílicos, aralquílicos y/o alifáticos iguales o diferentes
y
X significa un equivalente de oxígeno o el grupo OR' (en el que R', independientemente de R, tiene el mismo significado que R),
eventualmente junto con un disolvente para estos compuestos.

La fórmula I representa estos compuestos en la forma monómera más sencilla.

En concepto de óxidos organoestánnicos de la fórmula I se entienden también compuestos oxiorganos-

tánnicos dímeros, oligómeros o polímeros o sus mezclas. Los compuestos o sus mezclas pueden contener también grupos hidroxílicos ligados a estaño, por lo que el concepto de "óxidos organoestánnicos" comprende, entre otros, los ácidos organoestannónicos, los hidróxidos organoestánnicos y también acaso los poliestannandioles de la DT-PS 838.212.

5.

Los alcoholatos organoestánnicos de la fórmula I pueden igualmente ser polímeros, tal como los ésteres poliestannandiólicos que se describen en la DT-PS 838.212.

10.

En la fórmula I, R representa preferentemente radicales iguales. R significa además un radical de hidrocarburo alifático, preferentemente un radical alquílico con 1 a 12, y en particular 1 a 8, átomos de carbono, un radical alquénílico con 2 a 12, y en particular 2 a 3, átomos de carbono y un radical cicloalquílico, en particular ciclohexilo. De los radicales arílicos y/o aralquílicos se prefieren en especial fenilo y/o bencilo. Particular preferencia se otorga a los radicales de metilo, butilo, octilo, bencilo y fenilo.

15.

20.

Ejemplos de radicales alquílicos son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, hexilo, 2-etilbutilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, 2-propilhexilo, decilo y laurilo.

25.

Ejemplos de radicales alquénfilicos son:
vinilo, alilo, 1,2-butenilo, 2,3-butenilo, 1,2-pentenilo,
2-metil-pentenilo-1,2, hexenilo, 1,2-octenilo y 1,2-dode-
cenilo. Se prefieren especialmente vinilo y alilo.

5. Ejemplos de radicales cicloalquílicos son:
ciclopentilo, ciclohexilo y derivados substituídos con
radicales alifáticos, como, por ejemplo, metilciclopent-
tilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo y etilciclo-
hexilo. Se prefiere especialmente el ciclohexilo.

10. Ejemplos de radicales arílicos son: fenilo,
naftilo y derivados alquil-substituídos, como, por
ejemplo, toluilo, xililo, etilfenilo, butilfenilo,
octilfenilo, nonilfenilo y dodecilfenilo. Se prefiere
especialmente el fenilo.

15. Ejemplos de radicales aralquílicos son:
bencilo, feniletilo, fenilpropilo, metilbencilo y butil-
bencilo.

R', aunque independientemente de él, tiene
el mismo significado que R, pero como radical alquílico
puede contener hasta 18 átomos de carbono.

20. Radicales alquílicos preferidos son los
de metilo, laurilo y estearilo.

En calidad de radical aralquílico se prefiere
el radical bencílico.

25. De los radicales alquilfenílicos se prefieren
los de octilfenilo y nonilfenilo.

En calidad de materias plásticas entran en cuenta especialmente las materias sintéticas termoplásticas, como poliésteres, polilactonas, poliamidas, poliéteres, policarbonatos y muy particularmente las poliolefinas. Entre las poliolefinas cabe citar el polietileno, el polipropileno, el polibuteno-1, el polipenteno, el poliestireno, los poliácridatos, el poliácridonitrilo, el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno y asimismo los polimerizados mixtos de dos o más monómeros (por ejemplo, polímeros ABS). Merecen especial preferencia los polímeros de cloruro de polivinilo o a base de cloruro de polivinilo y se prefiere particularmente el cloruro de polivinilo.

Es apropiado el cloruro de polivinilo en emulsión, en suspensión y en masa. De los polimerizados mixtos resultan especialmente aptos los que además de cloruro de vinilo se preparan de monómeros como, por ejemplo, el cloruro de vinilideno, el transdicloroetano, el etileno, el propileno, el butileno, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido acrílico, el ácido itacónico, el acrilonitrilo, el butadieno y el estireno.

Agentes propulsores químicos orgánicos apropiados están descritos, por ejemplo, en "Kunststoffe", volumen 62, páginas 687 y siguientes; "Kunststoffrundschaу" 1973, páginas 448 y siguientes; "Society of Plastics Engineerings", 30th Annual Technical Conference (May 15-18th, 1972), Part one, páginas 486-489; y DT-AS 1.295.836. Por lo general se emplean compuestos como

- peróxidos, derivados del ácido oxálico y compuestos nitrogenados. En las mezclas conformes a este invento se prefieren especialmente propulsores de los grupos de la urea y compuestos afines, compuestos azoicos,
5. derivados de hidracina, semicarbácidas, ácidas, compuestos N-nitrosos y triazoles. Se prefiere en particular la azodicarbonamida, que a causa del amplio campo de empleo adquiere la mayor importancia entre todos los propulsores.
10. Los óxidos organoestánnicos pueden obtenerse de manera conocida desde antiguo por hidrólisis de los haluros de organoestaño respectivos.
- Los alcoholatos organoestánnicos pueden obtenerse igualmente a partir de los haluros organoestánnicos con alcoholato sódico o a partir de los óxidos organoestánnicos con alcohol. La preparación de alcoholatos poliméricos se describe, por ejemplo, en la DT-PS
15. 925.939.
- La preparación de las mezclas de este invento se realiza por métodos conocidos, en dispositivos mezcladores conocidos; por ejemplo, en una mezcladora oscilante o una mezcladora de flúido. Para ello se puede añadir el propulsor junto con los activadores organoestánnicos o bien mezclar el activador con una materia plástica que
20. contenga ya el propulsor, o viceversa. Para conseguir mezclas de la mayor homogeneidad posible, es ventajoso
- 25.

- mezclar en forma de polvo los diversos componentes. Pero también se pueden emplear granulados de la materia plástica, en cuyo caso para mejor adherencia del propulsor y/o del activador organoestánnico se puede emplear un
5. aglutinante. Asimismo es posible preparar las mezclas de este invento por incorporación de los compuestos organoestánnicos a una materia sintética plastificada; por ejemplo, mediante regranulación. Cuando se usan
10. temperaturas altas, éstas, como es natural, no deben superar la temperatura de descomposición del sistema de propulsor y activador.

- Para distribuir mejor en la mezcla los compuestos organoestánnicos es en otros casos también muy ventajoso usar para la mixturación al material sintético soluciones de aquéllos en disolventes apropiados.
15. Un disolvente apropiado no debe contener como regla ningún grupo reactivo capaz de reaccionar con los compuestos organoestánnicos, a excepción de los grupos de éster. Se prefieren los disolventes de punto de ebullición alto, especialmente los que tienen punto de ebullición de 150° C a lo menos. Disolventes particularmente
20. preferidos son los ésteres inorgánicos y orgánicos de oxiácidos, como algunos de los que están citados, por ejemplo, en la DT-PS 935.792. Al disolver los compuestos organoestánnicos en ésteres inorgánicos u orgánicos
25. pueden surgir interacciones con los ésteres; por ejemplo, según la patente citada antes y según la DT-AS 1.669.841.

En las mezclas descritas en ellas, los óxidos organoestánnicos se hallan, como es de suponer, en equilibrio con los ésteres. Se ha comprobado que la acción activadora de los compuestos organoestánnicos respecto a un agente propulsor es sobre todo extraordinariamente buena cuando aquéllos están disueltos en ésteres. Las mezclas obtenidas por disolución en ésteres inorgánicos u orgánicos de oxiácidos se designan en este invento como soluciones.

La disolución de los compuestos organoestánnicos en los ésteres se efectúa por calentamiento a unos 140 a 180°. Por lo general pueden disolverse hasta 1,2 moles aproximadamente de óxido organoestánnico por mol de grupo de éster. Se prefiere 1 mol de óxido organoestánnico por mol de grupo de éster. Los alcoholatos organoestánnicos son la mayoría solubles en cantidades mayores, por lo que pueden prepararse soluciones también más concentradas.

Representantes de ácidos inorgánicos que pueden formar la base de los ésteres están descritos en la DT-PS 935.792. Se prefieren: el ácido silícico, el ácido bórico y en particular los ácidos fosfóricos, como el ácido fosforoso, el ácido fosfórico y el ácido fosfónico.

En calidad de ácidos orgánicos entran en cuenta los ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos mono- y poli-funcionales, los cuales pueden contener

también otros grupos funcionales, como, por ejemplo, -OH, -SH, -COOH y/o -COSH. A título de ejemplos cabe mencionar:

5. ácidos mono- y di-carboxílicos alifáticos y aromáticos, como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido valeriánico, el ácido caprónico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido tioglicólico, el ácido tioláctico, el ácido acrílico, el ácido vinilacético, el ácido benzoico, el ácido fenilacético, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido sebácico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido ftálico,
10. el ácido ciclohexancarboxílico y el ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico.
- 15.

- Los oxiácidos pueden estar esterificados con alcoholes alifáticos y/o aromáticos, en cuyo caso entran en cuenta también alcoholes polifuncionales como los glicoles, la glicerina, el trimetilolpropano o la pentaeritrita.
- 20.

- Siempre que en el éster se hallen todavía grupos reactivos que puedan reaccionar con los compuestos organoestánicos, estos ésteres pueden usarse también como disolventes si primeramente se han hecho reaccionar los grupos reactivos. Así, por ejemplo, pueden saturarse
- 25.

por formación de sal monoésteres de ácidos dicarboxílicos convirtiendo estos ésteres de manera conocida en las sales de sodio, potasio, magnesio, calcio o aluminio.

5. En una modalidad de realización particularmente ventajosa pueden hacerse reaccionar primeramente grupos reactivos como -OH, -SH y -COOH con un óxido organoestánnico y a continuación puede disolverse un óxido o alcoholato organoestánnico, lo cual puede conseguirse también en un solo paso de proceso con cantidades correspondientes de compuestos organoestánnicos.
10. Esto es especialmente ventajoso cuando se emplean ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos y/o semiésteres de ácido maleico, cuyos compuestos organoestánnicos son conocidos como termoestabilizadores eficaces para los termoplastos clorados, sobre todo para el cloruro de polivinilo. Mediante este recurso es posible combinar la acción activadora con la acción estabilizadora.
- 15.

20. En una modalidad especialmente preferida de realización, los compuestos organoestánnicos se disuelven en plastificantes a base de ésteres. Plastificantes apropiados son, por ejemplo, los descritos en "Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher", VEB-Verlag Technik, Berlín 1960. Mediante un exceso de plastificante pueden así combinarse simultáneamente con él los compuestos organoestánnicos con la materia plástica. Se prefieren especialmente los ésteres de los ácidos fosfóricos, en
- 25.

particular del ácido fosforoso y del ácido fosfórico, los ésteres de ácido ftálico, los ésteres de ácido graso, los ésteres de ácido dicarboxílico y los ésteres de ácido sulfónico.

5. Antes de la mezcla de los compuestos organoestánnicos, durante ella o después de ella pueden añadirse a la materia plástica otros suplementos usuales. Se trata por ejemplo de materias para relleno, materias de relleno reforzantes (como las fibras de vidrio),

10. reguladores de la fluencia, coadyuvantes de la fluidez, coadyuvantes del desmoldeo, plastificantes, modificadores como los aditivos para resistencia al impacto, colorantes, pigmentos, termóestabilizadores, actinoestabilizadores y/o antioxidantes.

15. La cantidad de los compuestos organoestánnicos en las mezclas de este invento se orienta según los puntos de vista económicos y de la aplicación técnica. Por lo general se añade de 0,1 a 3 % en peso, y en particular de 0,3 a 2 % en peso, respecto a la materia plástica.

20. Las mezclas de este invento se pueden convertir por procedimientos conocidos (como, por ejemplo, métodos de aplicación proyectada, prensado, fundición inyectada o extrusión) en artículos espumosos de materia plástica. Procedimientos para ello están descritos, por ejemplo, en "Kunststoffe", 1974, 1, páginas 2-7, y "Kunststoffrundschau", 1973, 10, páginas 443-448.

25.

Otro objeto de este invento es pues un procedimiento para la fabricación de artículos espumosos a base de materias plásticas por métodos conocidos, a partir de una mezcla que contenga una materia plástica, un agente propulsor químico orgánico, un activador y, eventualmente, otros suplementos usuales, el cual se caracteriza en que

5. a) la mezcla contiene como activador para el agente propulsor un compuesto de la fórmula general I o sus mezclas o productos de hidratación o polimerización, eventualmente junto con un disolvente para estos compuestos,



donde

15. \underline{n} , R y X tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

y

b) se elabora la mezcla por encima de la temperatura de descomposición del sistema de activador y agente propulsor.

20. La acción de los óxidos y alcoholatos organoestánicos de la fórmula I como activadores para los propulsores químicos orgánicos es asombrosa, pues esta acción se había hallado en compuestos que son conocidos desde largo tiempo. El hallazgo de la propiedad activante

25. debe considerarse muy sorprendente en atención a que

otros compuestos organoestánnicos conocidos no la presentan. La acción es también asombrosamente alta y estos activadores resultan incluso superiores a los activadores conocidos. Una ventaja especial radica además en que los compuestos organoestánnicos no pierden tampoco esta acción en los disolventes, por lo que la acción activante puede acomodarse dentro de un amplio marco según los puntos de vista para la técnica de las aplicaciones.

5.

Los ejemplos que siguen explican el invento con más detalle. En ellos, las partes son partes en peso.

10.

Ejemplo 1

Se remueven para formar una pasta 100 g de cloruro de polivinilo E preestabilizado con álcali (índice K: 70) más 50 g de ftalato de dioctilo, 3 g de aceite de soja epoxidado, 3 g de dióxido de titanio y 2 g de azodicarbonamida. Se extiende la pasta con 1 g de los activadores indicados en la Tabla 1 sobre un cristal, en espesor de 1 mm, y se trata térmicamente en una escala de temperatura de 165 a 200° con intervalos de 5° cada 5 minutos. Se determina la densidad de las muestras tratadas térmicamente, tomándola como medida de la acción activadora. En la Tabla 1 se ha indicado la densidad en dependencia de la temperatura del ensayo y del activador. Los compuestos designados con A y B son compuestos organoestánnicos según el estado de la técnica.

15.

20.

25.

TABLA 1

	Temp.	165°	170°	175°	180°	185°	190°	195°	200°
	A	1,20	1,16	1,10	1,07	0,93	0,83	0,63	0,52
	B	1,17	1,10	1,05	0,97	0,83	0,73	0,49	0,42
5.	C	1,09	1,05	0,91	0,71	0,48	0,43	0,32	0,30
	D	1,13	1,02	0,93	0,74	0,59	0,53	0,42	0,34
	E	1,10	1,01	0,96	0,76	0,61	0,42	0,35	0,33
	F	1,06	0,93	0,78	0,58	0,48	0,40	0,33	0,31
	G	1,04	0,94	0,70	0,61	0,55	0,45	0,39	0,35
10.	H	1,05	0,97	0,81	0,67	0,63	0,48	0,45	0,40
	I	1,05	0,97	0,80	0,69	0,56	0,45	0,40	0,34

A = éster isooctílico de ácido dibutilestanno-bis-tioglicólico

15. B = éster butílico de ácido dibutilestanno-bis-maleico

C = solución de 2 moles de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de éster isooctílico de ácido dibutilestanno-bis-beta-mercaptopropiónico

20. D = solución de 1,69 moles de óxido de dibutil-estaño, 1,31 moles de óxido de dioctil-estaño y 2 moles de éster isooctílico de ácido beta-mercaptopropiónico

25. E = solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de éster isobutílico de ácido dibutilestanno-bis-maleico

- F = solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y
1 mol de ftalato de dioctilo
- G = solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y
1 mol de oleato de butilo epoxidado
5. H = solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y
1 mol de fosfito de didecilfenilo
- I = solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y
1 mol de fosfato de tricresilo

Ejemplo 2

10. Sobre un substrato de vidrio se aplicaron con una rasqueta en espesor de 5 mm pastas de la composición que se expone en la Tabla 2 y se espumaron las pastas a 180° en un horno de gelificación. Se midió la altura de la espuma en dependencia del tiempo de gelificación. Los resultados están representados en la figura 1.
- 15.

Formulación fundamental:

	Cloruro de polivinilo E, índice K 70-74	40 partes
	Cloruro de polivinilo S, índice K 64	25 "
20.	Cloruro de polivinilo E, índice K 70	35 "
	Ftalato de butilbencilo	26 "
	Ftalato de dioctilo (DOP)	32 "
	Azodicarbonamida (al 50 % en DOP)	4 "
25.	Creta	5 "

Suplemento para la formulación:

- 1) Solución de 2 moles de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de éster 2-etilhexílico de ácido dibutil-estanno-bis-beta-mercaptopropiónico 1 parte
5. 2) Aceite de soja epoxidado 3 partes Ejemplo de comparación
Estabilizador líquido de Ba/Zn, que al mismo tiempo es un "kicker" tradicional; contiene alrededor de 8 % de bario y 3 % de zinc 1 parte
10. 3) Ester 2-etilhexílico de ácido dibutilestanno-bis-tioglicólico 1 parte
- 4) Dilaurato de dibutil-estaño 1 parte
- 5) sin estabilizador
15. (En la figura las abcisas muestran los tiempos de gelificación en minutos y las ordenadas las alturas en mm de la espuma formada).

Ejemplo 3

(Prueba de desprendimiento de gas)

20. Se mezclan con el activador (las cantidades están indicadas en la Tabla 2) 10 partes de ftalato de dioctilo y 2 partes de azodicarbonamida y se mantiene la mezcla constante a 190° en un matraz. Luego se conecta éste a una bureta para gas y se lee a determinados intervalos la cantidad de gas desprendida. Con este
25. dispositivo experimental es fácil medir la acción de los activadores.

En la tabla 2 se expone la cantidad de gas en cc respecto a 1 g de azodicarbonamida.

Los números 21 a 27 son ensayos de comparación.

Tabla 2

5.	Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
	0,5	26	26	26	52	26	26	26	26	26	26	26	26	33		
	1	26	33	33	91	33	26	33	26	33	33	39	26	29		
	1,5	33	39	39	156	46	33	59	33	39	72	130	33	45		
	2	33	52	39	221	98	46	150	52	65	117	156	39	52		
10.	2,5	39	143	65	241	156	78	202	85	98	234	169	65	58		
	3	45	228	111	247	202	111	215	143	195	234	228	117	78		
	3,5	59	260	130	247	208	143	215	189	195	241	228	130	117		
	4	234	260	234	247	208	189	215	189	195	241	228	221	221		
	4,5	312	260	234	254	208	208	215	189	195	241	228	221	221		
15	5	312	260	234	254	208	208	215	189	195	241	228	221	221		
	10	312	260	241	267	208	208	215	189	195	241	228	221	221		
	Min.	14	15	16	17	18	19	20		21	22	23	24	25	26	27
	0,5	26	26	26	26	26	26	26		26	26	26	26	26	26	26
	1	26	33	33	33	33	26	26		26	26	26	26	33	26	33
20	1,5	39	39	52	39	39	33	39		29	26	29	33	46	39	52
	2	65	78	130	52	65	46	78		29	29	29	33	65	46	189
	2,5	124	143	176	111	126	59	104		29	33	33	39	70	72	189
	3	286	195	247	143	143	78	117		33	33	36	46	78	215	189
	3,5	293	241	247	169	169	91	143		33	42	46	52	78	215	195
25.	4	293	241	247	221	241	124	286		33	52	59	65	78	215	195

Min.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
4,5	293	241	247	254	241	241	286	33	72	111	78	85	215	195
5	293	241	247	254	241	241	286	33	156	189	98	85	215	195
10	306	248	247	254	241	241	286	52	182	189	195	195	221	201

5.

Para la Tabla 2

Nº	Partes	
10.	1	Oxido de dimetil-estaño
	2	Oxido de dibutil-estaño
	3	0,4 Oxido de dibutil-estaño
	4	1 Bis-metoxi-dibutil-estaño
	5	1 Bis-lauriloxi-dibutil-estaño
	6	1 Bis-estearoiloxi-dibutil-estaño
15.	7	1 Bis-benciloxi-dibutil-estaño
	8	1 Bis-octilfeniloxi-dibutil-estaño
	9	1 Bis-nonilfeniloxi-dibutil-estaño
	10	0,4 Oxido de monobutil-estaño (ácido butilestan- nónico)
20.	11	1 Oxido de dineopentil-estaño
	12	1 Oxido de dioctil-estaño
	13	1 Oxido de monoctil-estaño (ácido octilestan- nónico)
25.	14	1,2 Solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de éster metílico de ácido dibutil- estanno-bis-maleico

	15	1	Solución de 2 moles de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de éster isooctílico de ácido dibutilestanno-bis-beta-mercapto-propiónico
5.	16	1	Solución de 4 moles de óxido de dibutil-estaño, 1 mol de ftalato de dioctilo y 1 mol de éster isooctílico de ácido dibutilestanno-bis-beta-mercaptopropiónico
	17	1	Solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de ftalato de dioctilo
10.	18	1	Solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de oleato de butilo epoxidado
	19	1	Solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de fosfito de fenil-didecilo
15.	20	1	Solución de 1 mol de óxido de dibutil-estaño y 1 mol de fosfato de tricresilo
	21		sin activador
	22	1	Ester isooctílico de ácido dimetilestanno-bis-tioglicólico
20.	23	1	Ester isooctílico de ácido dibutil-estanno-bis-tioglicólico
	24	1	Dibutilestanno-bis-laurilmercaptiuro
	25	1	Oxido de tributil-estaño (oxi-bis-tributil-estaño; véase la DT-AS 1.295.836, columna 6, abajo)
25.			

26	1	Activador de bario-zinc (8 % de Ba y 3 % de Zn)
27	1	Activador de plomo (27 % de Pb)

Ejemplo 4

5. Se mezclan 100 partes de cloruro de polivinilo de suspensión, con un índice K de 60, con 5 partes de resina MBS, 3 partes de copolimerizado de metacrilato de acrílico y de metacrilo, 5 partes de creta, 2 partes de dióxido de titanio, 1,5 partes de aceite de soja epoxidado, 0,6 partes de polietileno oxidado, 0,6 partes de cera de parafina y 0,5 partes de azodicarbonamida. En calidad de estabilizador se añaden 0,8 partes de bis-isooctilmercaptopropionato de dibutil-estaño y como activador 1,2 partes de una "solución" de 2 moles de óxido de dibutil-estaño en 1 mol de ftalato de dioctilo.
10. Con la misma formulación fundamental, pero añadiéndole 2 % de bis-isooctiltioglicolato de dibutil-estaño como estabilizador y sin activador, se efectúa un ensayo de comparación.
15. Se prepara la mezcla en una mezcladora de flúido corriente y a continuación se la elabora en una extrusora con hélice de tres zonas, regulando la temperatura a 140°, 160° y 185°. Empleando en la extrusora una boquilla redonda de 5 mm, la mezcla del invento da una varilla redonda de 8,7 mm de diámetro, mientras el ensayo de comparación da una varilla redonda de 6,8 mm de diámetro.
20. de comparación da una varilla redonda de 6,8 mm de diámetro.
- 25.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 24 44 991.0 del 20.9.74.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de composiciones espumables de materia plástica, eventualmente con otros suplementos usuales, caracterizado porque se constituye una composición química integrada por la combinación preferentemente de una materia sintética termoplástica con un propulsor químico orgánico y un activador para el propulsor, cuyo activador para el propulsor está constituido por un óxido o alcoholato organoestánnico de la fórmula general I, sus composiciones mixtas o sus productos de hidratación o polimerización.
- 10.
- 15. $R_n SnX_{4-n}$
donde
 - n significa los números 1 ó 2,
 - R representa radicales arílicos, aralquílicos y/o alifáticos iguales o diferentes
 - y
 - X significa un equivalente de oxígeno o el grupo OR' (en el que R', independientemente de R, tiene el mismo significado que R), eventualmente en combinación con un disolvente para estos compuestos.
- 20.
- 25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado porque en calidad de materia plástica se selecciona una poliolefina, preferentemente cloruro de polivinilo o un material plástico a base de cloruro de polivinilo.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por preferirse para su realización azodicarbonamida en calidad de propulsor.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que R, en la fórmula I, representa selectivamente radicales iguales, elegidos entre radicales alquílico o alquénílico con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia el radical de vinilo o alilo, el radical de metilo, butilo u octilo, o el radical de ciclohexilo, o también entre los radicales arílicos o aralquílicos, de preferencia el radical de fenilo bencilo.
15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que R', en el grupo X, representa preferentemente radicales iguales.
20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en su realización se seleccionan como compuestos activadores de la fórmula I, óxido de dibutil-estaño, óxido de dioctil-estaño, óxido de dimetil-estaño, óxido de monobutil-estaño y/o ácido butil-estannónico, bis-metoxi-dibutil-estaño, bis-lauriloxi-dibutil-estaño, bis-estearoiloxi-dibutil-estaño, bis-benciloxi-dibutil-estaño, bis-octilfenoxi-dibutil-estaño, y/o bis-nonilfenoxi-dibutil estaño.
- 25.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se seleccionan como disolventes para los activadores ésteres inorgánicos u orgánicos de oxiácidos que carecen de otros grupos reactivos para los compuestos de la fórmula I, especialmente plastificantes a base de ésteres, elegidos entre ésteres de ácidos fosfóricos, ésteres de ácido ftálico o de ácido adípico, ésteres de ácidos grasos, y ésteres de ácidos mercaptocarboxílicos o semiésteres de ácidos mercaptocarboxílico o semiésteres de ácido maleico cuyos grupos reactivos se han hecho reaccionar con un óxido organoestánico.
- 5.
- 10.

8. Procedimiento para la preparación de composiciones espumales de materia plástica.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

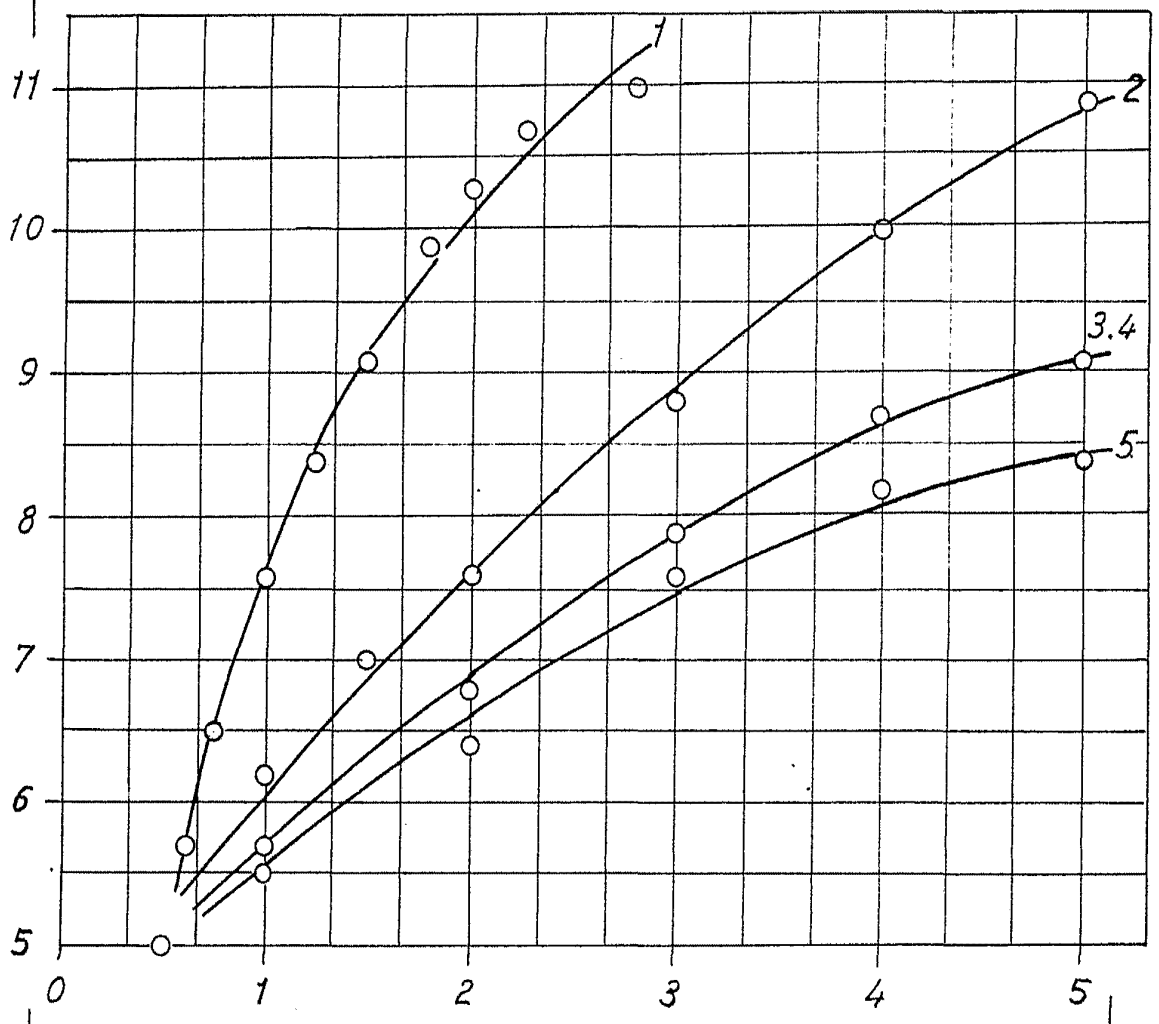
Madrid, a 19 de Septiembre de 1.975.

p.a.

JAI ME I SERN
D. P.

Firmado: JOSE L. MCRA

44 1 127



Madrid, a 19 SET, 1975
p.a.
JAIME ISEN
Firmado: JOSE L. MOR...