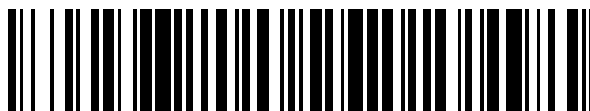


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 169**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

D21H 21/54 (2006.01)

D06N 3/00 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/03 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2007 E 07709406 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 1981631**

54 Título: **Microesferas**

30 Prioridad:

10.02.2006 EP 06101507

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

13.01.2016

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
Postbus 9300, Velperweg 76/6824 BM
6800 SB Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**NORDIN, OVE;
STRÖM, HELÉNE;
NYHOLM, CHRISTINA y
KRON, ANNA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 169 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

Microesferas

La presente invención se refiere a microesferas termoplásticas expandibles térmicamente, producción y uso de las mismas, y una suspensión acuosa que comprende tales microesferas.

- 5 Están disponibles en el mercado microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una corteza de polímero termoplástico que encapsula un propelente bajo la marca registrada EXPANCEL[®], y se usan como agente de espumación en muchas aplicaciones diferentes.

En tales microesferas, el propelente es normalmente un líquido que tiene una temperatura de ebullición no más alta que la temperatura de ablandamiento de la corteza de polímero termoplástico. Tras un calentamiento, el propelente se evapora para aumentar la presión interna al mismo tiempo que la corteza se ablanda, dando como resultado una expansión significativa de las microesferas. La temperatura a la que se inicia la expansión se llama T_{inicio} , mientras que la temperatura a la que se alcanza la expansión máxima se llama T_{max} . Se comercializan microesferas expandibles en diversas formas, p.ej. como partículas secas de libre fluidez, como una suspensión acuosa o como una pasta húmeda parcialmente deshidratada.

- 15 Se pueden producir microesferas expandibles polimerizando monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un propelente. Se pueden encontrar descripciones detalladas de diversas microesferas expandibles y su producción en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.615.972, 3.945.956, 4.287.308, 5.536.756, 6.235.800 (corresponde a la patente europea EP 1.067.151), 6.235.394 y 6.509.384, en las patentes europeas EP 486.080, EP 1.054.034, EP 1.288.272 y EP 1.408.097, en la solicitud de patente internacional WO 2004/072160, y en la patente japonesa abierta a consulta por el público JP N° 1987-286.534.

Una aplicación importante para las microesferas expandibles es la fabricación de papel, como se describe en p.ej. las patentes de EE.UU. 3.556.934 y 4.133.688, la patente japonesa JP 2.689.787, la patente japonesa abierta a consulta por el público JP N° 2003-105.693, la solicitud de patente internacional WO 2004/113613, las solicitudes internacionales de patente N° WO 2006/068573 y WO 2006/068574, y en Ö. Söderberg, "World Pulp & Paper Technology 1995/96, The International Review for the Pulp & Paper Industry" p. 143-145.

La patente europea EP 1067151 citada anteriormente describe microcápsulas expandibles por calor producidas a partir de acrilonitrilo y una maleimida sustituida en N como monómeros polimerizables principales y otros monómeros polimerizables que comprenden un monómero que da un homopolímero que tiene una Tg de 50 a 200 °C y un ácido (o anhídrido) carboxílico insaturado que tiene polimerizabilidad. La patente europea EP 1067151 describe una espuma de resina preparada usando lo mismo y un procedimiento para producir un material compuesto de resina espumada.

La solicitud de patente internacional WO 2004/113613 citada anteriormente describe un procedimiento para la producción de papel o no tejidos a partir de fibras que comprende las etapas de añadir microesferas expandibles térmicamente que comprenden una corteza de polímero termoplástico y un propelente atrapado en la misma a un material que comprende fibras o a una hoja de fibras, formar papel o no tejido a partir del material o la hoja, y aplicar calor para elevar la temperatura de las microesferas suficientemente para que se expandan y de este modo aumenten el volumen del papel o el no tejido, en donde dichas microesferas expandibles comprenden de aproximadamente 17 a aproximadamente 40% en peso de propelente y tienen un volumen-diámetro medio de aproximadamente 17 a aproximadamente 35 µm.

La patente europea EP 1408097 citada anteriormente describe microesferas expandibles por calor que tienen cada una una estructura que comprende una corteza hecha de un polímero y un agente de soplado encapsulado en la misma, conteniendo la corteza un compuesto de organosilicio; y un procedimiento que comprende polimerizar en suspensión una mezcla polimerizable que comprende al menos un agente de soplado y un monómero polimerizable en un medio de dispersión acuoso para producir de este modo microesferas expandibles por calor que tienen cada una una estructura que comprende una corteza hecha del polímero resultante y el agente de soplado encapsulado en la misma.

La patente europea EP 1288272 citada anteriormente describe macroesferas expandibles por calor que tienen cada una una corteza hecha de un polímero obtenido polimerizando un monómero polimerizable con un monómero reticulable, siendo la cantidad de este último 1 a 5% en peso, excluyendo 1% en peso, en base al monómero polimerizable, y que tienen una relación de expansión máxima de 5 o superior. La patente europea EP 1288272 describe un procedimiento para producir macroesferas expandibles por calor que tienen una relación de expansión máxima de 5 o superior, que comprende polimerizar en suspensión una mezcla polimerizable que comprende un monómero polimerizable y un monómero reticulable, siendo la cantidad de este último 1 a 5% en peso, excluyendo 1% en peso, en base al monómero polimerizable.

Otras aplicaciones importantes para microesferas expandibles son tintas de impresión, espumas de vinilo (p.ej. plastisoles), no tejidos y piel artificial.

- En algunas aplicaciones es deseable que las microesferas tengan una T_{inicio} comparativamente baja Sin embargo, la corteza de polímero en las microesferas disponibles en el mercado con una T_{inicio} baja están hechas usualmente de una mezcla de monómeros que comprende monómeros que contienen halógeno, como el cloruro de vinilideno. Tales microesferas adolecen usualmente de altas cantidades de monómeros residuales, decoloración y escasa resistencia a los productos químicos, como disolventes y plastificantes usados en pieles artificiales y plastisoles. Los intentos para preparar microesferas con baja T_{inicio} y alta capacidad de expansión sin monómeros que contengan halógeno no han solucionado aún estos problemas satisfactoriamente.
- Incluso en microesferas sin monómeros que contienen halógeno puede haber un problema con un rendimiento insatisfactorio en la polimerización, particularmente si se usan iniciadores que dan una alta velocidad de reacción. Esto conduce a la presencia de monómeros residuales en las microesferas y, si bien monómeros como el acrilonitrilo pueden ser retirados mediante tratamientos posteriores adecuados, esta es una etapa extra en el proceso de fabricación, y los monómeros residuales constituyen también una pérdida de materia prima.
- Es un objeto de la invención proporcionar microesferas expandibles con alta capacidad de expansión y baja T_{inicio} sin altas cantidades de monómeros que contienen halógeno.
- Es otro objeto de la invención proporcionar microesferas expandibles con T_{inicio} baja, alta resistencia a los productos químicos y alto brillo.
- Es aún otro objeto de la invención proporcionar microesferas expandibles que puedan ser producidas con alto rendimiento en el procedimiento de polimerización.
- Es aún otro objeto de la invención proporcionar microesferas expandibles útiles en la fabricación de papel o en tintas de impresión, por ejemplo como agente espumante en las mismas.
- Es un objeto adicional de la invención proporcionar un procedimiento para la producción de papel.
- Es aún un objeto adicional de la invención proporcionar una suspensión acuosa que comprende microesferas expandibles útiles en la producción de papel.
- Sorprendentemente, se ha encontrado posible cumplir estos objetos combinando una cierta composición de monómeros para la corteza de polímero con un cierto grupo de propelentes.
- Un aspecto de la invención se refiere a microesferas termoplásticas expandibles térmicamente que comprenden una corteza de polímero preparada a partir de monómeros etilénicamente insaturados que encapsula a un propelente, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 20 a 70% en peso de acrilonitrilo, de 20 a 80% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos, de 0 a 10% en peso de metacrilonitrilo, de 0 a 40% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido metacrílico, constituyendo la cantidad total de acrilonitrilo y acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos de 50 a 100% en peso de dichos monómeros etilénicamente insaturados, y comprendiendo dicho propelente al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano e isopentano.
- Los monómeros etilénicamente insaturados comprenden preferiblemente de 30 a 70% en peso, lo más preferiblemente 35 a 65% en peso de acrilonitrilo. Los monómeros etilénicamente insaturados comprenden preferiblemente además de 20 a 70% en peso, lo más preferiblemente 25 a 60% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico.
- Los ésteres de ácido acrílico tienen sólo un doble enlace carbono a carbono.
- Los ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos, entre los que el acrilato de metilo es particularmente favorable. Los monómeros etilénicamente insaturados comprenden por tanto de 20 a 80% en peso, lo más preferiblemente de 30 a 70% en peso, particularmente lo más preferiblemente de 35 a 65% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos, de los que el acrilato de metilo es particularmente preferido.
- La cantidad total de acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico constituye preferiblemente de 65 a 100% en peso, lo más preferiblemente de 75 a 100% en peso, particularmente lo más preferiblemente de 90 a 100% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados.
- Los monómeros etilénicamente insaturados pueden estar sustancialmente exentos de metacrilonitrilo, pero en caso de que esté incluido la cantidad del mismo es preferiblemente de 0 a 5% en peso, lo más preferiblemente de 0 a 2% en peso.
- Los monómeros etilénicamente insaturados pueden estar sustancialmente exentos de ésteres de ácido metacrílico, pero en caso de que estén incluidos la cantidad de los mismos es preferiblemente de 0 a 30% en peso, lo más preferiblemente de 0 a 25% en peso, particularmente lo más preferiblemente de 0 a 10% en peso, o incluso de 0 a 5% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados. La cantidad de ésteres de ácido metacrílico también puede ser de 0 a 5% en peso o incluso de 0 a 2% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados. Los

ejemplos de ésteres posibles de ácido metacrílico incluyen uno o más de metacrilato de metilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo o metacrilato de hidroxietilo, de los que el metacrilato de metilo es el más preferido.

Se prefiere que los monómeros etilénicamente insaturados estén sustancialmente exentos de cloruro de vinilideno. Si está incluido, la cantidad del mismo es preferiblemente menor que 10% en peso, lo más preferiblemente menor que 5% en peso, o incluso menor que 1% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados. Se prefiere también que los monómeros etilénicamente insaturados estén sustancialmente exentos de cualesquiera monómeros que contengan halógeno. Si está incluido, la cantidad del mismo es preferiblemente menor que 10% en peso, lo más preferiblemente menor que 5% en peso, o incluso menor que 1% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados.

Preferiblemente los monómeros etilénicamente insaturados comprenden pequeñas cantidades de uno o más monómeros multifuncionales reticuladores, tales como uno o más de divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de di(etilenglicol), di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tri(met)acrilato de trialilformal, metacrilato de alilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de tributanodiol, di(met)acrilato de PEG #200, di(met)acrilato de PEG #400, di(met)acrilato de PEG #600, monoacrilato de 3-acriloloxiglicol, triacrilformal, isocianato de trialilo, isocianurato de trialilo etc. Son particularmente preferidos monómeros reticuladores que son al menos trifuncionales, ejemplos de los cuales incluyen tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, tri(met)acrilato de trialilformal, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, triacrilformal, isocianato de trialilo e isocianurato de trialilo. Las cantidades de monómeros trifuncionales reticuladores pueden ser, por ejemplo, de 0,1 a 10% en peso o de 0,1 a 1% en peso o de 1 a 3% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados, siendo 0,1 a 1% en peso particularmente preferido en caso de que el uno o más monómeros multifuncionales sean al menos trifuncionales y siendo 1 a 3% en peso particularmente preferido en caso de que el uno o más monómeros multifuncionales sean difuncionales.

Si están incluidos monómeros etilénicamente insaturados distintos al acrilonitrilo, monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, y uno o más monómeros multifuncionales reticuladores, la cantidad de los mismos es preferiblemente de 0 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 0 a 5% en peso. Ejemplos de tales otros tipos de monómeros que pueden estar incluidos son monómeros que contienen nitrilo tales como α -etoxiacrilonitrilo, fumaronitrilo o crotonitrilo; vinilpiridina; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo; estirenos tales como estireno, estirenos halogenados o α -metilestireno; dienos tales como butadieno, isopreno y cloropreno; compuestos carboxílicos insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico y sales de los mismos; u otros monómeros insaturados como acrilamida, metacrilamida o maleimidas sustituidas en N.

En una realización de la invención los monómeros etilénicamente insaturados consisten sustancialmente en acrilonitrilo, uno o más de acrilato de metilo o acrilato de etilo, y uno o más monómeros multifuncionales reticuladores.

La temperatura de ablandamiento de la corteza de polímero, normalmente correspondiente a su temperatura de transición vítrea (T_g), está preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 100°C, lo más preferiblemente de 30 a 80°C.

El propelente es un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos que tienen preferiblemente una temperatura de ebullición no más alta que la temperatura de ablandamiento de la corteza de polímero termoplástico. El punto de ebullición a presión atmosférica está preferiblemente dentro del intervalo de -50 a 100°C, lo más preferiblemente de -20 a 50°C, particularmente lo más preferiblemente de -20 a 30°C. El propelente puede consistir sustancialmente en al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano e isopentano, pero también puede comprender adicionalmente uno o más otros hidrocarburos, por ejemplo en una cantidad de 0 a 50% en peso del propelente. Ejemplos de tales hidrocarburos incluyen n-pentano, neopentano, ciclopentano, hexano, isohexano, neohexano, ciclohexano, heptano, isoheptano, octano e isooctano. Aparte de ellos, también se pueden usar otros tipos de hidrocarburos, tales como éter de petróleo, o hidrocarburos clorados o fluorados, tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, triclorofluorometano, hidrocarburos perfluorados, éteres que contienen flúor, etc. Los propelentes preferidos comprenden isobutano, solo o en una mezcla con uno o más otros hidrocarburos. La cantidad de isobutano en el propelente es preferiblemente de 50 a 100%, lo más preferiblemente de 75 a 100% en peso.

T_{inicio} para las microesferas expandibles es preferiblemente de 50 a 100°C, lo más preferiblemente de 80 a 95°C. T_{max} para las microesferas expandibles es preferiblemente de 90 a 170°C, lo más preferiblemente de 110 a 150°C.

Aparte de la corteza de polímero y el propelente las microesferas pueden comprender sustancias adicionales añadidas durante la producción de las mismas, normalmente en una cantidad de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso. Son ejemplos de tales sustancias agentes de suspensión sólidos, tales como uno o más de almidón, polímeros reticulados, goma agar, derivados de la celulosa como por ejemplo metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa y carboximetilcelulosa, sílice, arcillas coloidales como por ejemplo tiza y

bentonita, y/o una o más sales, óxidos o hidróxidos de metales como Al, Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni y Mn, por ejemplo uno o más de fosfato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, oxalato de calcio, e hidróxidos de aluminio, hierro, cinc, níquel o manganeso. Si están presentes, estos agentes de suspensión sólidos normalmente están ubicados principalmente en la superficie exterior de la corteza de polímero. Sin embargo, incluso si se ha añadido un agente de suspensión durante la producción de las microesferas, este puede haber sido retirado por lavado en una fase posterior y podría por tanto estar sustancialmente ausente del producto final.

Las microesferas expandibles tienen preferiblemente una mediana de diámetro volumétrica de 1 a 500 μm , más preferiblemente de 5 a 50 μm , lo más preferiblemente de 10 a 50 μm . La cantidad de propelente en las microesferas expandibles es preferiblemente de 5 a 40% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 40% en peso, particularmente lo más preferiblemente de 20 a 35% en peso.

El término microesferas expandibles, como se emplea en la presente memoria, se refiere a microesferas expandibles que no han sido expandidas previamente, es decir, microesferas expandibles no expandidas.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de microesferas termoplásticas expandibles descritas anteriormente. El procedimiento comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente en una suspensión preferiblemente acuosa en presencia de un propelente descrito anteriormente para dar microesferas que comprenden una corteza de polímero que encapsula a dicho propelente. Con respecto a los tipos y cantidades de monómeros y propelente, se remite a la descripción anterior de las microesferas expandibles. La producción puede seguir los mismos principios que los descritos en las patentes de EE.UU. mencionadas anteriormente 3.615.972, 3.945.956, 4.287.308, 5.536.756, 6.235.800, 6.235.394 y 6.509.384, la patente europea EP 486.080, la patente europea EP 1.288.272, la solicitud de patente internacional WO 2004/072160 y la patente japonesa abierta a consulta por el público JP N° 1987-286534.

En una realización de la invención las microesferas son producidas en un procedimiento discontinuo y la polimerización puede ser realizada después como se describe a continuación en un recipiente de reacción. Para 100 partes de fase de monómero (que incluye adecuadamente monómeros y propelente, las proporciones de los cuales determinan las proporciones de monómeros en la corteza de polímero y la cantidad de propelente en el producto final), se mezclan y homogenizan uno o más iniciadores de polimerización, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 partes, fase acuosa, preferiblemente en una cantidad de 100 a 800 partes, y uno o más agentes de suspensión coloidales preferiblemente sólidos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 20 partes. El tamaño de las gotitas de la fase de monómero obtenida determina el tamaño de las microesferas expandibles finales de acuerdo con los principios descritos en p.ej. la patente de EE.UU. 3.615.972, que puede ser aplicado para todos los métodos de producción similares con diversos agentes de suspensión. La temperatura es mantenida adecuadamente de 40 a 90°C, preferiblemente de 50 a 80°C, mientras que el pH adecuado depende del agente de suspensión usado. Por ejemplo, es adecuado un pH alto, preferiblemente de 5 a 12, lo más preferiblemente de 6 a 10, si el agente de suspensión se selecciona de sales, óxidos o hidróxidos de metales como Ca, Mg, Ba, Zn, Ni y Mn, por ejemplo uno o más de fosfato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, sulfato de bario, oxalato de calcio, e hidróxidos de cinc, níquel o manganeso. Es adecuado un pH bajo, preferiblemente de 1 a 6, lo más preferiblemente de 3 a 5, si el agente de suspensión se selecciona de almidón, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, goma agar, sílice, arcillas coloidales, u óxido o hidróxido de aluminio o hierro. Cada uno de los agentes anteriores tiene un pH óptimo diferente, dependiendo de, por ejemplo, los datos de solubilidad.

A fin de potenciar el efecto del agente de suspensión, también es posible añadir pequeñas cantidades de uno o más promotores, por ejemplo de 0,001 a 1% en peso. Usualmente, tales promotores son materiales orgánicos y se pueden seleccionar, por ejemplo de uno o más de poliestirenos sulfonados solubles en agua, alginatos, carboximetilcelulosa, hidróxido o cloruro de tetrametilamonio o productos de condensación de aminas resinosos complejos solubles en agua tales como los productos de condensación solubles en agua de dietanolamina y ácido adípico, los productos de condensación solubles en agua de óxido de etileno, urea y formaldehído, polietilenimina, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polivinilamina, materiales anfóteros tales como materiales proteínicos como gelatina, cola, caseína, albúmina, glutina y similares, materiales no iónicos como metoxicelulosa, materiales iónicos clasificados normalmente como emulsionantes, tales como jabones, sulfatos y sulfonatos de alquilo y compuestos de amonio cuaternario de cadena larga.

Se puede usar polimerización por radicales convencional, y los iniciadores se seleccionan adecuadamente de uno o más de peróxidos orgánicos tales como peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peroxidicarbonatos, o azocompuestos. Iniciadores adecuados incluyen peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), peróxido de dioctanoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, peracetato de terc-butilo, perlaurato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, etilperóxido de cumeno, dicarboxilato de diisopropilhidroxilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida] y similares. Es posible también iniciar la polimerización con radiación, tal como radiación ionizante de alta energía.

Cuando la polimerización está esencialmente completa, se obtienen normalmente microesferas como una suspensión o dispersión acuosa, que se puede usar como tal o deshidratar mediante cualquier medio convencional, tal como filtración en lecho, prensado en filtro, filtración en hoja, filtración rotatoria, filtración en correa o centrifugación para obtener una llamada pasta húmeda. Sin embargo, también es posible secar las microesferas mediante cualquier medio convencional, tal como secado por rociado, secado en estante, secado en túnel, secado rotatorio, secado en tambor, secado neumático, turbossecado en estante, secado en disco o secado en lecho fluidizado.

Si fuera apropiado, las microesferas pueden ser tratadas en cualquier etapa para reducir la cantidad de monómeros no reaccionados residuales, por ejemplo por cualquiera de los procedimientos descritos en la solicitud de patente internacional WO 2004/072160 o la patente de EE.UU. 4.287.308 mencionadas anteriormente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a microesferas expandidas obtenidas expandiendo microesferas expandibles descritas anteriormente, por ejemplo hasta un diámetro de partícula de 2 a 5 veces más grande que el diámetro de las microesferas no expandidas. La densidad de las microesferas expandidas puede ser, por ejemplo, de 0,005 a 0,06 g/cm³. La expansión se efectúa calentando las microesferas expandibles hasta una temperatura por encima de T_{inicio}. El límite de temperatura superior es establecido por cuándo empiezan a reventar las microesferas, y depende de la composición exacta de la corteza de polímero y el propelente. En la mayoría de los casos es adecuada una temperatura de 80°C a 150°C. La densidad de las microesferas expandidas puede ser controlada seleccionando la temperatura y el tiempo para el calentamiento. La expansión puede ser efectuada por cualquier medio adecuado para calentar en cualquier dispositivo adecuado, como se describe en p.ej. la patente europea EP 0348372, la solicitud de patente internacional WO 004/056549 o la solicitud de patente internacional WO 2006/009643.

Las microesferas expandibles y expandidas de la invención son útiles en diversas aplicaciones tales como fabricación de papel, tintas de impresión (tales como tintas basadas en agua, tintas basadas en disolventes, plastisoles, tintas curables por UV etc., p.ej. para tejidos, papel pintado, etc.), masillas, sellantes, arcillas para juegos, revestimientos de bajos, adhesivos, despegado de adhesivos, piel artificial, piel genuina, pintura, materiales no tejidos, papel y cartón, revestimientos (p.ej. revestimiento antideslizante, etc.) para diversos materiales tales como papel, cartón, plásticos, metales y tejidos, explosivos, aislamientos de cables, termoplásticos (tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo) y etileno-acetato de vinilo) o elastómeros termoplásticos (tales como copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno, copolímero de estireno-butadieno-estireno, poliuretanos termoplásticos y poliolefinas termoplásticas), caucho de estireno-butadieno, caucho natural, caucho vulcanizado, cauchos de silicona, polímeros termoendurecibles (tales como epoxis, poliuretanos y poliésteres). En algunas de estas aplicaciones las microesferas expandidas son particularmente ventajosas, tal como en masillas, sellantes, arcillas para juegos, piel genuina, pintura, explosivos, aislamientos de cables y polímeros termoendurecibles (como epoxis, poliuretanos y poliésteres). En algunos casos también es posible usar una mezcla de microesferas expandidas y expandibles de la invención, por ejemplo en revestimientos de bajos, cauchos de silicona y espumas de peso ligero.

Aún un aspecto adicional de la invención se refiere a una suspensión acuosa que comprende microesferas termoplásticas expandibles descritas anteriormente, preferiblemente en una cantidad de 5 a 55% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 55% en peso. Tal suspensión es útil para diversas aplicaciones de las microesferas expandibles, que incluyen p.ej. fabricación de papel. La suspensión comprende preferiblemente también al menos un espesante, preferiblemente compatible con la fabricación de papel. Ejemplos de tales espesantes incluyen polímeros solubles en agua al menos parcialmente seleccionados del grupo que consiste en almidón, gomas, celulosas, quitinas, quitosanós, glicanos, galactanos, pectinas, mananos, dextrinas, copolímeros preparados a partir de monómeros que comprenden ácido acrílico o sales de los mismos (preferiblemente hasta 50% en moles, lo más preferiblemente hasta 20% en moles de ácido acrílico o sal del mismo), homo- y copolímeros preparados a partir de monómeros que comprenden ésteres o amidas de ácido acrílico, homo- y copolímeros preparados a partir de monómeros que comprenden ácido metacrílico, ésteres o amidas del mismo, látices de caucho, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, poli(ésteres de vinilo) y copolímeros (p.ej. con etileno), poli(alcohol vinílico), poliaminas, polietilenimina, óxidos de polietileno/polipropileno, poliuretano, y precondensados de aminoplast y fenoplast tales como urea/formaldehído, urea/melamina/formaldehído o fenol/formaldehído y resinas de poliamidoamina epiclorohidrina. Ejemplos de gomas adecuadas incluyen gomas guar, gomas de tamarindo, gomas de algarrobo, gomas de tara, karaya, okra, goma arábica, gomas xantana etc. y mezclas de las mismas, de las que las gomas guar son particularmente preferidas. Ejemplos de celulosas adecuadas incluyen derivados tales como CMC (carboximetilcelulosa) opcionalmente modificada químicamente y éteres de celulosa como EHEC (etilhidroxietilcelulosa) y HEC (hidroxietilcelulosa), y mezclas de los mismos. Los derivados de celulosa modificados químicamente incluyen, por ejemplo, los modificados con diversos grupos funcionales tales como aminas cuaternarias, otras aminas, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos, poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

El polímero soluble en agua al menos parcialmente puede ser de cadena lineal, ramificado o reticulado. El peso molecular medio puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del tipo de polímero. En la mayoría de los casos el peso molecular medio preferido es al menos 500, más preferiblemente al menos 2.000 y lo más preferiblemente al menos 5.000. El límite superior no es crítico, y en la mayoría de los casos el peso molecular medio es preferiblemente hasta 50.000.000, más preferiblemente hasta 10.000.000, lo más preferiblemente hasta 1.000.000.

Polímeros particularmente preferidos incluyen almidón, CMC, EHEC, goma guar, resinas de poliamidoamina epíclorohidrina, copolímeros de ácido acrílico con otros monómeros (p.ej. con acrilamida), y homo- o co-polímeros de poli(acrilamidas, poliamina, poli(alcohol vinílico) y óxidos de polietileno/polipropileno.

Están presentes preferiblemente uno o más polímeros solubles en agua al menos parcialmente, eficaces como espesantes, en una cantidad para estabilizar la suspensión contra la sedimentación o flotación sustancial de las microesferas hasta un punto en que no puedan ser redispersadas de nuevo. En muchos casos esto se puede conseguir añadiendo suficiente polímero para obtener una viscosidad preferida de la suspensión de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000 mPas a 25°C, lo más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 mPas a 25°C (se refiere a una medida con un viscosímetro Anton Paar DV-1 P equipado con un huso L3). La cantidad requerida para estabilizar la suspensión depende del polímero y otras circunstancias tales como el pH. En muchos casos un contenido preferido de polímero soluble en agua al menos parcialmente en la suspensión es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, particularmente lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso.

Se pueden usar todos los espesantes y otros aditivos descritos en cualquiera de las solicitudes de patente internacionales WO 2006/068573 y WO 2006/068574 mencionadas anteriormente en la suspensión acuosa de la invención, en las cantidades preferidas descritas también en las mismas.

Aspectos particulares de la invención se refieren al uso de microesferas expandibles descritas anteriormente en tintas de impresión, y en la producción de papel a partir de un material que contiene fibras celulósicas, piel artificial y no tejidos.

Cuando se usan en tintas de impresión, en particular tintas de impresión de base acuosa, las microesferas expandibles, preferiblemente microesferas no expandidas húmedas, se añaden a formulaciones estándar bien conocidas por los expertos en la técnica. Tales formulaciones incluyen usualmente uno o más aglutinantes y uno o más espesantes. Otros componentes pueden incluir, por ejemplo, pigmentos, agentes antiespumantes, cargas, productos químicos para impedir la descamación o la obstrucción, etc. Las tintas de impresión también pueden estar basadas en dispersiones de acrilato o plastisoles que comprenden microesferas expandibles. Después de imprimir, las microesferas son expandidas por calentamiento, antes o después del secado de la tinta. Tales tintas de impresión son particularmente adecuadas para imprimir en tejidos o papel pintado.

Cuando se usan en piel artificial, las microesferas expandibles, preferiblemente microesferas no expandidas secas, se usan en formulaciones estándar en procedimientos estándar conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo en la capa superficial de piel artificial multicapas, por ejemplo de tipo ante o cualquier otra clase de estructura. La piel artificial se puede producir por cualquier procedimiento estándar, tal como procedimiento de papel desprendible, revestimiento directo de tejidos o no tejidos, o el procedimiento de coagulación, a partir de cualquier material estándar tal como poliuretano (PU), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y mezclas de los mismos. Usualmente, la piel artificial producida por cualquiera de los procedimientos anteriores es revestida con pasta de PU o PVC que contiene microesferas expandibles y es calentada después para expandir las microesferas.

En la producción de papel las microesferas expandibles se usan preferiblemente para aumentar el volumen del papel, pero pueden servir alternativamente a otros fines. Después las microesferas se añaden preferiblemente a un material que contiene fibras celulósicas, que después es deshidratado y secado, en donde las microesferas se expanden. En la mayoría de los casos la expansión contribuye a aumentar el volumen del papel.

Un aspecto especial de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel que comprende las etapas de añadir microesferas expandibles térmicamente descritas anteriormente a un material que contiene fibras celulósicas, deshidratar el material en una malla de alambre para obtener papel, y secar el papel aplicando calor y elevando de este modo también la temperatura de las microesferas suficientemente para que se expandan y aumenten el volumen del papel.

La cantidad de microesferas expandibles añadidas al material es preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, lo más preferiblemente de 0,2 a 10% en peso de microesferas secas del contenido seco en el material. Se puede usar cualquier tipo de máquina de papel conocida en la técnica.

El término "papel", como se emplea en la presente memoria, pretende incluir todos los tipos de productos basados en celulosa en forma de lámina u hoja, incluyendo, por ejemplo, papel, cartulina y cartón. La invención se ha encontrado particularmente ventajosa para la producción de papel, cartulina y cartón, particularmente con un peso base de 50 a 1.000 g/m², preferiblemente de 150 a 800 g/m².

El papel se puede producir como un papel de una sola capa o un papel multicapas. Si el papel comprende tres o más capas, las microesferas expandibles se pueden añadir a las porciones del material que forma una o varias de estas capas, por ejemplo sólo a las porciones del material que no forman cualquiera de las dos capas exteriores.

El material contiene preferiblemente de 50 a 100% en peso, lo más preferiblemente de 70 a 100% en peso de fibras celulósicas, en base a material seco. Antes de deshidratar, el material, además de microesferas expandibles, puede

contener también una o más cargas, p.ej. cargas minerales como caolín, arcilla china, dióxido de titanio, yeso, talco, tiza, mármol molido o carbonato de calcio precipitado, y opcionalmente otros aditivos usados comúnmente, tales como auxiliares de retención, agentes de apresto, compuestos de aluminio, colorantes, resinas resistentes a la humedad, agentes abrillantadores ópticos, etc. Ejemplos de compuestos de aluminio incluyen alumbre, aluminatos y compuestos de polialuminio, p.ej. cloruros y sulfatos de polialuminio. Ejemplos de auxiliares de retención incluyen polímeros catiónicos, materiales inorgánicos aniónicos en combinación con polímeros orgánicos, p.ej. bentonita en combinación con polímeros catiónicos o sales basados en sílice en combinación con polímeros catiónicos o polímeros catiónicos y aniónicos. Ejemplos de agentes de apresto incluyen aprestos reactivos con celulosa tales como dímeros de alquilcetonas y anhídrido alqueniilsuccínico, y aprestos no reactivos con celulosa tales como rosina, almidón y otros aprestos poliméricos como copolímeros de estireno con monómeros de vinilo tales como anhídrido maleico, ácido acrílico y sus ésteres de alquilo, acrilamida, etc.

En el secado, el papel, y por tanto también las microesferas, es calentado preferiblemente hasta una temperatura de 50 a 150°C, lo más preferiblemente de 60 a 110°C. Esto da como resultado la expansión de las microesferas y por tanto también un aumento en el volumen del papel. La magnitud de este aumento de volumen depende de diversos factores, tales como el origen de las fibras celulósicas y otros componentes en el material, pero es en la mayoría de los casos de 5 a 70 % o más por porcentaje en peso de microesferas retenidas en el papel seco, en comparación con el mismo tipo de papel producido sin adición de microesferas expandibles o cualquier otro agente de expansión. Se puede aplicar cualquier medio convencional para secar que implique transferir calor al papel, tal como secado por contacto (p.ej. mediante cilindros calentados), secado por convección forzada (p.ej. mediante aire caliente), técnicas de infrarrojos, o combinaciones de los mismos. En el caso de secado por contacto, la temperatura de las superficies de contacto, p.ej. los cilindros, es preferiblemente de 20 a 150°C, lo más preferiblemente de 30 a 130°C. El papel puede pasar por una serie de varios cilindros, p.ej. hasta 20 o más, de temperatura creciente.

Las fibras celulósicas en el material pueden provenir, por ejemplo, de pulpa preparada a partir de cualquier tipo de plantas, preferiblemente madera, tal como madera dura y madera blanda. Las fibras celulósicas también se pueden originar parcialmente o totalmente de papel reciclado, en cuyo caso se ha encontrado que la invención da inesperadamente buenos resultados.

Las microesferas expandibles se pueden añadir en cualquier forma, aunque desde un punto de vista práctico lo más preferido es añadirlas en la forma de una suspensión acuosa como se describió anteriormente.

La invención será descrita adicionalmente en relación con los siguientes Ejemplos que, sin embargo, no son para ser interpretados para limitar el alcance de la invención. Si no se indica lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso.

El grado de conversión de monómero se determinó por cromatografía de gases (GC). Se extrajeron aproximadamente 0,2 g de dispersión directamente del reactor y se disolvieron en 10 g de *N,N*-dimetilacetamida que contenía THF como patrón interno. Las conversiones de monómero se calcularon a partir de los resultados de GC en relación a las alimentaciones de monómero iniciales.

Las propiedades de expansión de las microesferas fueron evaluadas en un Mettler TMA 40 con un procesador TC15 TA y un PC con el programa STAR^e usando una velocidad de calentamiento de 20°C / min y una carga (net.) de 0,06 N. T_{inicio} es la temperatura a la que se inicia la expansión, T_{max} es la temperatura a la que se obtiene la expansión máxima y densidad TMA es la densidad de las microesferas a T_{max} .

El tamaño de partícula y distribución de tamaños se determinó por dispersión de luz láser en un aparato Malvern Mastersizer Hydro 2000 SM sobre muestras húmedas. El tamaño medio de partícula se presenta como mediana de diámetro volumétrica $d(0,5)$.

La cantidad de propelente se determinó por análisis gravimétrico térmico (TGA) en un Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Todas las muestras se secaron antes del análisis a fin de excluir tanta humedad como fuera posible y, si estuvieran presentes, también monómeros residuales. Los análisis se realizaron en una atmósfera de nitrógeno usando una velocidad de calentamiento a 20°C min⁻¹ comenzando a 30°C.

Ejemplo 1: Se creó una mezcla de reacción que contenía gotitas orgánicas estabilizadas con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua mezclando las fases y agitando vigorosamente hasta que se hubo conseguido un tamaño de gotitas adecuado. La dispersión en agua contenía 4,4 partes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0,009 partes de sulfosuccinato de bis(2-etilhexil)sodio y 279 partes de agua. Las gotitas orgánicas contenían 0,6 partes de peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), 27,9 partes de isobutano, 100,0 partes de acrilato de metilo y 0,3 partes de trimetacrilato de trimetilolpropano. La polimerización se realizó a 56°C en un reactor sellado bajo agitación. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente se retiraron muestras de la suspensión de microesferas obtenida para la determinación de la conversión de monómero y la distribución de tamaños de partícula. El resto del material se filtró, se lavó y se secó, seguido de análisis TMA. Las partículas secas contenían aproximadamente 2% en peso de propelente. Las partículas se habían fusionado entre sí y no se produjo expansión durante el calentamiento.

Ejemplos 2-14: Se prepararon microesferas en una pluralidad de experimentos de polimerización realizados como en el Ejemplo 1 excepto por los monómeros y propelentes, que fueron añadidos según la Tabla 1. Las cantidades de

agua y $Mg(OH)_2$ en los ejemplos variaron entre 220-280 partes y 3,6-4,4 partes respectivamente. Esto es debido a pequeñas diferencias en las recetas en reactores de polimerización diferentes, pero no influye en las propiedades térmicas de las partículas polimerizadas. En los Ejemplos 11, 12 y 14, antes de manejar las partículas fuera del reactor, la cantidad de monómeros residuales fue reducida por tratamiento con 2,6 partes de $NaHSO_3$ durante aproximadamente 4 h a 70°C, después de lo cual la temperatura fue disminuida hasta la temperatura ambiente y las partículas fueron aisladas y analizadas. Para los Ejemplos 2, 4, 5, 7, 9, 10 y 14, después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se retiró una muestra de la suspensión de microesferas obtenida para la determinación de la conversión de monómero (véase la Tabla 2). Las partículas obtenidas tenían un tamaño de partícula que osciló de aproximadamente 13 μm a 33 μm y contenían entre 12-27% en peso de propelente. Los resultados analíticos se encuentran en la Tabla 1. En el Ejemplo 2 las partículas se habían fusionado parcialmente entre sí y en el Ejemplo 9 y 10 las partículas mostraron poca o ninguna expansión. El grado de conversión de monómero para los Ejemplos 2, 4, 5, 7, 9, 10, 14 se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 15-17: Se realizaron experimentos de polimerización como en el Ejemplo 1 excepto que se usaron monómeros y propelente según la Tabla 1 y peróxido de dilauro como iniciador y que se realizó la polimerización durante una noche a 62°C. Las cantidades de agua y $Mg(OH)_2$ fueron 280, 350 y 270 partes, y 4,8, 3,4 y 4,8 partes respectivamente. Para el Ejemplo 16, después de enfriar hasta la temperatura ambiente se retiró una muestra de la suspensión de microesferas obtenida para la determinación de la conversión de monómero (véase la Tabla 2). Para el resto de las mezclas de reacción se añadieron 0,2 partes de $NaHSO_3$ y posteriormente 11 partes de agua. Después de agitar durante 1 hora a 40°C se realizó una segunda adición de $NaHSO_3$ y agua y se elevó la temperatura hasta 70°C durante otras 4 horas.

Tabla 1. Resultados analíticos para los Ejemplos 1-17 y cantidades de diferentes productos químicos usados, expresadas como partes en peso.

Ejemplo	AN	MA	MMA	IB	IP	Tamaño (μm)	Propelente (% en peso)	T _{inicio} (°C)	T _{max} (°C)	densidad TMA (g/l)
1	0	100	-	27,9	-	-	2	-	-	-
2	10	90	-	27,9	-	30	10	74	79	129,5
3	20	80	-	27,9	-	33	15	82	89	22,1
4	30	70	-	27,9	-	26	16	57	93	13,7
5	40	60	-	27,9	-	25	19	70	97	17,5
6	50	50	-	26,9	-	14	12	73	115	20,5
7	58	42	-	23,1	-	19	11	82	123	19,7
8	70	30	-	26,9	-	13	20	87	120	27,9
9	80	20	-	25,8	-	15	19	87	139	400
10	90	10	-	25,8	-	14	19	-	-	-
11	50	50	-	33,0	-	14	27	74	121	15,7
12	60	40	-	33,0	-	15	24	81	126	15,2
13	58	42	-	-	31,7	14	24	90	121	32,5
14	45	30	25	28,2	-	14	19	90	121	8,7
15	65	30	5	33,0	-	8	26	95	132	11,4
16	50	50	-	33,3	-	10	24	89	115	12,8
17	52	20	28	34,3	-	32	25	83	131	8,4

AN = acrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, MMA = metacrilato de metilo IB = isobutano, IP = isopentano

Ejemplos 18-20: Se prepararon microesferas como en el Ejemplo 1, excepto por los monómeros que se añadieron según la Tabla 2 y que se usó n-pentano como propelente.

Tabla 2. Resultados analíticos para los Ejemplos 18-20 y cantidades de diferentes productos químicos usados, expresadas como partes en peso.

Ejemplo	AN	MA	MMA	NB	Tamaño (µm)	Propelente (% en peso)	T _{inicio} (°C)	T _{max} (°C)	densidad TMA (g/l)
18	60	40	-	27,9	11	24	95	123	29,2
19	50	50	-	27,9	12	26	84	116	102
20	45	30	25	27,9	12	19	147	149	115

5 AN = acrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, MMA = metacrilato de metilo NB = n-pentano

Ejemplo 21-22: Se prepararon microesferas como en el Ejemplo 1, excepto por los monómeros que se añadieron según la Tabla 3. Las partículas obtenidas tenían un tamaño de partícula de 15 µm y 14 µm y contenían 18% y 22% en peso de propelente respectivamente. El grado de conversión de monómero se determinó sobre la mezcla de reacción por GC, y los resultados se pueden encontrar en la Tabla 3.

10 Tabla 3. Conversión de monómero y monómeros residuales en la mezcla de reacción después de la polimerización

Ejemplo	Composición (% en peso)			Conversión (%)			Cantidad en la suspensión (ppm)		
	AN	MA	MMA	AN	MA	MMA	AN	MA	MMA
2	10	90	-	99,6	99,8	-	84	437	-
4	30	70	-	99,3	99,6	-	478	617	-
5	40	60	-	99,1	99,2	-	824	1.060	-
16	50	50	-	99,8	99,8	-	265	216	-
7	58	42	-	99,6	99,6	-	625	453	-
9	80	20	-	99,4	99,4	-	1.190	300	-
10	90	10	-	98,0	98,9	-	4.300	273	-
14	45	30	25	99,0	98,7	n.d.	1.100	918	n.d.
21	50	13	37	97,3	96,7	n.d.	3.570	1.130	n.d.
22	58	-	42	91,3	-	99,9	11.100	-	72

AN = acrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, MMA = metacrilato de metilo, n.d. = No determinado

Debido a la dificultad de extraer muestras representativas, p.ej. debido a aglomeración, no se pueden excluir algunas incertidumbres en los datos presentados en la Tabla 3. Sin embargo, las tendencias son claras y muestran que las copolimerizaciones de acrilonitrilo con acrilato de metilo dan conversiones de monómero extremadamente altas en comparación con copolimerizaciones con metacrilato de metilo. Se puede ver también que a relaciones de acrilonitrilo/acrilato de metilo muy altas la conversión de acrilonitrilo es más baja.

El brillo de las microesferas secas de los Ejemplos 6, 7 y 16 se analizó según ISO 2470 con un Reflectómetro Zeiss Elrepho; medida de factor de reflectancia azul difuso, luz con una longitud de onda de 457 nm y usando papel de referencia 59.65. Sin embargo, debido a la necesidad de un contenedor de muestras para polvos, la reflectancia de las microesferas sólo pudo ser medida mediante un disco de vidrio, dando una disminución de la reflectancia de aproximadamente 11 % (unidades de porcentaje). Por tanto, los números se dan con la reducción de la reflectancia

incluida, lo que significa que los valores reales para el brillo son aproximadamente 11 unidades de porcentaje más altos. Como Referencia se usó un producto de microesferas comercial que tenía una corteza de polímero de 58% de cloruro de vinilideno, 33% de acrilonitrilo y 9% de metacrilato de metilo, e isobutano como propelente. Los resultados se pueden encontrar en la Tabla 4.

5 Tabla 4. Brillo de las microesferas

	Brillo (%)
Ejemplo 6	84,0
Ejemplo 7	82,3
Ejemplo 16	80,8
Referencia	60,1

10 Ejemplos 23-26: Se prepararon microesferas en una pluralidad de experimentos de polimerización realizados como en el Ejemplo 1 excepto por los monómeros, que se añadieron según la Tabla 5. Las partículas obtenidas fueron entre 22-34 μm . El Ejemplo 23 y 25 contenían aproximadamente 20% en peso de isobutano, mientras que el Ejemplo 24 y 26 contenían aproximadamente 9% y virtualmente nada de isobutano respectivamente. Los niveles de monómero residual fueron bajos y comparables a polimerizaciones de acrilato de metilo correspondientes. Las propiedades de expansión se presentan en la Tabla 5, que muestra que las partículas de los Ejemplos 25 y 26 carecieron de expansión.

15 Tabla 5. Resultados analíticos para los Ejemplos 23-26 y cantidades de monómeros usadas, expresadas como partes en peso.

Ejemplo	AN	EA	BA	T _{inicio} (°C)	T _{max} (°C)	densidad TMA (g/l)
23	70	30	-	84	124	52,8
24	50	50	-	55	102	27,4
25	70	-	30	-	-	-
26	50	-	50	-	-	-

AN = acrilonitrilo, EA = acrilato de etilo, BA = acrilato de butilo, IB = isobutano

20 Ejemplo 27: Se produjo un cartón de una sola capa con un peso base de aproximadamente 80 g/m² sobre una máquina de papel piloto con una velocidad de máquina de 4 m/min y que no tenía agua de proceso recirculada. La pulpa estaba compuesta de 42,5% en peso de madera dura, 42,5% en peso de pulpa de madera blanda y 15,0% de carga (GCC) y fue batida hasta un valor de Schopper-Riegler de 25°SR y dispersada después para dar una suspensión/material de pulpa. Se añadió una suspensión acuosa de microesferas expandibles al material ante la caja mezcladora en una cantidad de aproximadamente 2,0% en peso de microesferas secas de la sustancia seca en el material. Como auxiliar de retención se usó Compozil® (Eka Chemicals) y se usó AKD como agente de apresto.

25 En la sección de secado la hoja de papel fue calentada por cilindros que tenían un perfil de temperaturas de 65 a 122°C. Se ensayaron las microesferas expandibles de los Ejemplos 11, 12 y 17. Se añadió Gohseran L-3266™ (poli(alcohol vinílico) modificado con ácido sulfónico) a las suspensiones de microesferas para estabilizarlas contra la flotación o la sedimentación (Ej 11 y Ej 12a en la Tabla 6 a continuación). Se añadió almidón (Solvitose C5™ de Avebe Starches North Europe) como agente espesante a una porción de la suspensión de microesferas del Ejemplo 12 (Ej 12b). Se ensayaron como microesferas de Referencia suspensiones de microesferas disponibles en el mercado, con microesferas que tenían una corteza de polímero de 73% de cloruro de vinilideno, 24% de acrilonitrilo y 3% de metacrilato de metilo y que tenían isobutano como propelente, y con Solvitose C5™ (almidón) de Avebe Starches North Europe como agente espesante. A fin de determinar la retención de las microesferas, se tomaron muestras de papel antes de la sección de prensa para la determinación de la cantidad de microesferas. Esto se hizo por cuantificación de la cantidad de isobutano presente en el papel por GC, y a partir de eso se calculó la cantidad de microesferas. La retención se calculó a partir de la adición de microesferas y el contenido de microesferas en el papel. Además, se tomaron muestras del papel secado para la determinación del volumen y el grosor. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

35

De la misma manera se produjo un cartón de capa única con un peso base de aproximadamente 300 g/m². Las microesferas de los Ejemplos 11, 12 y 16 (Gohseran L-3266™ como agente espesante) se ensayaron con las microesferas de Referencia. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 6. Peso base aproximadamente 80 g/m²

AN/MA/MMA en la corteza de polímero (% en peso)	Cantidad de propelente (% en peso)	Tamaño de partícula (µm)	Retención (%)	Volumen aumentado (% por porcentaje de microesferas retenidas)
50/50/0 (Ej 11)	27	14	25	11
60/40/0 (Ej 12a)	24	15	23	31
60/40/0 (Ej 12b)	24	15	81	12
52/20/28 (Ej 17)	25	32	37	59
Ref 1 VDC/AN/MMA	14	14	77	9
Ref 2 VDC/AN/MMA	17	20	70	23

5 AN = acrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, VDC = cloruro de vinilideno, MMA = metacrilato de metilo

Tabla 7. Peso base de aproximadamente 300 g/m²

AN/MA/MMA en la corteza de polímero (% en peso)	Cantidad de propelente (% en peso)	Tamaño de partícula (µm)	Retención (%)	Volumen aumentado (% por porcentaje de microesferas retenidas)
50/50/0 (Ej 16)	24	10	21	13
50/50/0 (Ej 11)	27	14	32	10
60/40/0 (Ej 12)	24	15	36	17
52/20/28 (Ej 17)	25	32	41	46
Ref 1 VDC/AN/MMA	14	14	78	16
Ref 2 VDC/AN/MMA	17	20	70	23

AN = acrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, VDC = cloruro de vinilideno, MMA = metacrilato de metilo

Los resultados muestran que la tendencia global es que los aumentos del volumen del papel por las microesferas exentas de cloro de la invención son comparables con los aumentos del volumen por las microesferas que contienen cloro. También aparece que un diámetro de partícula grande da un aumento muy alto del volumen.

10 Ejemplo 28. Se ensayaron las microesferas del Ejemplo 16 en tinta de impresión creando una dispersión homogénea mezclando 16,1 partes de microesferas húmedas (74,4% de peso seco), 73,9 partes de dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno, aglutinante (Mowilith DM-107, de Celanese, 60% de peso seco), 66,3 partes de emulsión de copolímero de metacrilato de metilo-acrilato de etilo, aglutinante (Primal ECO-16, de Rohm and

15 Haas, 45,5% de peso seco), 10,0 partes de glicerol, 0,8 partes de un desespumante basado en aceite mineral (Nopco ENA-515, de Cognis) y 29,9 partes de agua, usando un mezclador Silverson. Después se añadieron 3,0 partes de una dispersión de polímero acrílico, agente espesante (Alcoprint PT-XN, de Ciba), seguido de una mezcla adicional con un mezclador diluyente hasta que el espesamiento fue completo y se obtuvo una mezcla uniforme.

20 Esto dio como resultado una tinta que contenía 12% en peso seco de microesferas. Se hicieron serigrafías, que se secaron durante una noche a temperatura ambiente. Después se midieron los grosores de las tintas no expandidas con un calibre de grosor de revestimientos (Elcometer 355 Standard) y se encontró que era 40 µm. Las tintas se expandieron durante 60 s a 90-150°C en una estufa de laboratorio secadora por aire caliente Mathis. Se midieron los grosores de las tintas expandidas, y los factores de expansión se calcularon dividiendo por el grosor de la tinta no expandida. Se ensayó de la misma manera una tinta de impresión expandible, creada a partir de microesferas

disponibles en el mercado que tenían cortezas poliméricas de 73% de cloruro de vinilideno, 24% de acrilonitrilo y 3% de metacrilato de metilo y que tenían isobutano como propelente. Los factores de expansión se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Factores de expansión para microesferas en tinta de impresión

Temperatura (°C)	Ejemplo 16	Referencia
90	1,0	2,3
100	3,0	3,0
110	4,3	3,3
120	5,3	3,5
130	5,0	3,5
140	3,0	2,8
150	1,8	2,3

5

Los resultados muestran que los factores de expansión de la tinta de la microesfera exenta de cloro de la invención son más altos en comparación con los factores de expansión de las microesferas que contienen cloro, especialmente en la región entre 100 - 140°C.

10

Los ejemplos 3-8, 11-20, 23-24 y 27-28 representan la invención, mientras que los ejemplos restantes son comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Microesferas termoplásticas expandibles térmicamente, que comprenden una corteza de polímero preparada a partir de monómeros etilénicamente insaturados que encapsula a un propelente, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 20 a 70% en peso de acrilonitrilo, de 20 a 80% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos, de 0 a 10% en peso de metacrilonitrilo, de 0 a 40% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido metacrílico, constituyendo la cantidad total de acrilonitrilo y acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos de 50 a 100% en peso de dichos monómeros etilénicamente insaturados, y comprendiendo dicho propelente al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano e isopentano.
2. Microesferas según la reivindicación 1, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 30 a 70% en peso de acrilonitrilo y de 20 a 70% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos.
3. Microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 35 a 65% en peso de acrilonitrilo y de 25 a 60% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos.
4. Microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la cantidad de acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos constituye de 75 a 100% en peso de dichos monómeros etilénicamente insaturados.
5. Microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 20 a 80% en peso de acrilato de metilo.
6. Microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden uno o más monómeros multifuncionales reticuladores.
7. Microesferas según la reivindicación 6, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden uno o más monómeros reticuladores que son al menos trifuncionales.
8. Microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde si están incluidos monómeros que contienen halógeno en dichos monómeros etilénicamente insaturados, la cantidad de los mismos es menos que 10% en peso.
9. Microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho propelente comprende isobutano.
10. Microesferas según la reivindicación 9, en donde dicho propelente comprende de 50 a 100% en peso de isobutano.
11. Procedimiento para la producción de microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un propelente para dar microesferas que comprenden una corteza de polímero que encapsula a dicho propelente, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 20 a 70% en peso de acrilonitrilo, de 20 a 80% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos, de 0 a 10% en peso de metacrilonitrilo, de 0 a 40% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido metacrílico, constituyendo la cantidad total de acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico de 50 a 100% en peso de dichos monómeros etilénicamente insaturados, y comprendiendo dicho propelente al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano e isopentano.
12. Suspensión acuosa que comprende microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
13. Suspensión acuosa según la reivindicación 12, que comprende además al menos un espesante que es un polímero soluble en agua al menos parcialmente seleccionado del grupo que consiste en almidón, gomas, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, pectinas, mananos, dextrinas, copolímeros preparados a partir de monómeros que comprenden ácido acrílico o sales del mismo, homo- y copolímeros preparados a partir de monómeros que comprenden ésteres o amidas de ácido acrílico, homo- y copolímeros preparados a partir de monómeros que comprenden ácido metacrílico, ésteres o amidas del mismo, látices de caucho, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, poli(ésteres de vinilo) y copolímeros, poli(alcohol vinílico), poliaminas, polietilenimina, óxidos de polietileno/polipropileno, poliuretano, y precondensados de aminoplast y fenoplast y resinas de poliamidoamina epíclorohidrina.
14. Microesferas expandidas obtenidas expandiendo microesferas expandibles según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
15. Uso de microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en la producción de papel a partir de un material que contiene fibras celulósicas.

16. Uso de microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en tintas de impresión.

17. Uso de microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en la producción de piel artificial.

5 18. Uso de microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en la producción de no tejidos.

10 19. Procedimiento para la producción de papel, que comprende las etapas de añadir microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 a un material que contiene fibras celulósicas, deshidratar el material en una malla de alambre para obtener papel, y secar el papel aplicando calor y de este modo elevando también la temperatura de las microesferas suficientemente para que se expandan y aumenten el volumen del papel.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en donde las microesferas expandibles térmicamente se añaden en la forma de una suspensión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13.