(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 556 939**

(51) Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)
D21H 21/54 (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2007** **E 07709405 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015** **EP 1981630**

(54) Título: **Microesferas**

(30) Prioridad:

10.02.2006 EP 06101506

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2016

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

(72) Inventor/es:

NORDIN, OVE;
STRÖM,HELÉNE;
NYHOLM, CHRISTINA y
HAMMER, CLAES

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 939 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

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a unas microesferas termoplásticas expandibles térmicamente, su producción y su uso, y a una suspensión acuosa que comprende dichas microesferas.

Las microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una envolvente de polímero termoplástico que encapsula un propulsor están disponibles comercialmente bajo la marca comercial EXPANCEL® y se utilizan como agentes espumantes en muchas aplicaciones diferentes.

En tales microesferas, el propulsor es normalmente un líquido que tiene una temperatura de ebullición no superior a la temperatura de reblandecimiento de la envolvente de polímero termoplástico. Tras el calentamiento, el propulsor se evapora para aumentar la presión interna, al mismo tiempo que la envolvente se reblandece, dando lugar a una expansión significativa de las microesferas. La temperatura a la que comienza la expansión se llama $T_{inicial}$, mientras que la temperatura a la que se alcanza la máxima expansión se llama $T_{máx}$. Las microesferas expandibles se comercializan en diversas formas, por ejemplo, como partículas secas fluyentes, como una suspensión acuosa o como una torta húmeda parcialmente deshidratada.

Las microesferas expandibles se pueden producir mediante la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un propulsor. Las descripciones detalladas de varias microesferas expandibles y su producción se pueden encontrar, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.615.972, 3.945.956, 4.287.308, 5.536.756, 6.235.800, 6.235.394 y 6.509.384, en la patente EP-486080; la patente EP-1054034 describe unas microesferas expandibles que comprenden una envolvente de polímero y un agente espumante encapsulado en su interior. Las microesferas expandibles de la patente EP-1054034 se caracterizan por tener un diámetro medio de partículas de 3 a 100 µm y un coeficiente de variación de la distribución del diámetro de las partículas de 1,50% o inferior; también se describe un procedimiento para producir las microesferas expandibles; la patente EP-1067151 describe unas microcápsulas expandibles térmicamente producidas a partir de acrilonitrilo y una maleimida N-sustituida, como los principales monómeros polimerizables, y otros monómeros polimerizables que comprenden un monómero que proporciona un homopolímero que tiene una Tg de 50 a 200ºC y un ácido carboxílico insaturado (o anhídrido) que posee polimerizabilidad. La patente EP-1288272 describe unas macroesferas expandibles térmicamente que tienen una envolvente fabricada con un polímero obtenido mediante la polimerización de 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 EP-1288272 también describe un procedimiento para producir macroesferas expandibles térmicamente, y la patente EP-1408097 describe una microesfera esponjable térmicamente, en la que un agente espumante se encierra herméticamente en una envolvente elaborada con un polímero, conteniendo la envolvente un compuesto orgánico de silicio. La microesfera de la patente EP-1408097 se fabrica mediante la polimerización en suspensión de una mezcla polimerizable en presencia de un compuesto orgánico de silicio, en la patente WO 2004/072160, y en la patente de Japón abierta a la inspección pública Nº 1987-286534.

Una aplicación importante de las microesferas expandibles es en la fabricación de papel, como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.556.934 y 4.133.688, la patente de Japón 2689787, la patente de Japón abierta a la inspección pública Nº 2003-105693, la patente WO 2004/113613 describe un procedimiento para la producción de papel o un material no tejido a partir de fibras. El procedimiento comprende las etapas de añadir unas microesferas térmicamente expandibles, que comprenden una envolvente de polímero termoplástico y un propulsor encerrado en su interior, a una pasta papelera que comprende fibras o a una banda de fibras, formar un papel o un material no tejido a partir de la pasta papelera o la banda, y aplicar calor para elevar suficientemente la temperatura de las microesferas para que se expandan y aumente de ese modo la masa del papel o del material no tejido. Las microesferas expandibles de la patente WO 2004/113613 comprenden de aproximadamente 17 a aproximadamente 40% en peso de propulsor y tienen un diámetro medio en volumen de aproximadamente 17 a aproximadamente 35 µm, patentes WO 2006/068573 y WO 2006/068574, y en Ö. Söderberg, "World Pulp & Paper Technology 1995/96, The International Review for the Pulp and Paper Industry", pág.143-145.

Otras aplicaciones importantes de las microesferas expandibles son en tintas de impresión, espumas de vinilo (por ejemplo, plastisoles), cuero no tejido y artificial.

En algunas aplicaciones es deseable que las microesferas tengan una $T_{inicial}$ comparativamente baja. Sin embargo, la envolvente de polímero de las microesferas comercialmente disponibles con una baja $T_{inicial}$ normalmente se fabrica con una mezcla de monómeros que comprende monómeros que contienen halógenos, como cloruro de vinilideno. Normalmente, tales microesferas presentan altas cantidades de monómeros residuales, decoloración y escasa resistencia a los productos químicos, como los solventes y los plastificantes utilizados en los cueros artificiales y los plastisoles. Los intentos de fabricar microesferas sin monómeros que contienen halógenos con una baja $T_{inicial}$ y una alta capacidad de expansión, no han resuelto aún estos problemas de manera satisfactoria.

Es un objeto de la invención proporcionar unas microesferas expandibles con una alta capacidad de expansión y una baja $T_{inicial}$, sin altas cantidades de monómeros que contienen halógenos.

Otro objeto de la invención es proporcionar unas microesferas expandibles con una baja $T_{inicial}$, una alta resistencia a los productos químicos y un alto brillo.

Todavía otro objeto de la invención es proporcionar unas microesferas expandibles útiles en la fabricación de papel o en tintas de impresión, por ejemplo como un agente espumante en su interior.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de papel.

Todavía un objeto adicional de la invención es proporcionar una suspensión acuosa que comprende unas microesferas expandibles útiles en la producción de papel.

Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible satisfacer estos objetivos combinando una cierta composición de monómeros, para la envolvente de polímero, con un cierto grupo de propulsores.

Un aspecto de la invención se refiere a unas microesferas termoplásticas expandibles térmicamente que comprenden una envolvente de polímero fabricada a partir de unos monómeros etilénicamente insaturados que encapsulan un propulsor, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 40 a 70% en peso de acrilonitrilo, de 5 a 40% en peso de metacrilonitrilo, por encima de 10 a 50% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos, y comprendiendo dicho propulsor al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano y neopentano .

Los monómeros etilénicamente insaturados preferiblemente comprenden de 45 a 65% en peso de acrilonitrilo. Si es de la máxima prioridad una baja $T_{inicial}$, lo más preferiblemente el contenido de acrilonitrilo es de 45 a 55% en peso, y si es de la máxima prioridad una alta resistencia a los productos químicos, lo más preferiblemente el contenido de acrilonitrilo es de 55 a 65% en peso. Los monómeros etilénicamente insaturados preferiblemente comprenden, además, de 10 a 35% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 30% en peso, de metacrilonitrilo. Los monómeros etilénicamente insaturados preferiblemente comprenden, además, de 15 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 40, de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos.

Se ha encontrado que si los monómeros etilénicamente insaturados comprenden por encima de 10% en peso de ésteres de ácido acrílico o metacrílico, o de las mezclas de los mismos, es posible obtener unas microesferas con una capacidad de expansión alta y una $T_{inicial}$ comparativamente baja.

Los ésteres de ácido acrílico y metacrílico preferiblemente solo tienen un doble enlace carbono-carbono. Se ha encontrado que como monómeros son especialmente favorables los ésteres de ácido acrílico, tales como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo y el acrilato de butilo, en particular el acrilato de metilo y el acrilato de etilo. Los monómeros etilénicamente insaturados comprenden, por tanto, preferiblemente de por encima de 10 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 50% en peso, en particular lo más preferiblemente de 20 a 40% en peso, de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico. Se prefiere que los monómeros etilénicamente insaturados comprendan de por encima de 10 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 50% en peso, en particular lo más preferiblemente de 20 a 40% en peso, de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y las mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente que los monómeros etilénicamente insaturados comprendan de por encima de 10 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 50% en peso, en particular lo más preferiblemente de 20 a 40% en peso, de acrilato de metilo.

Si están incluidos, los ésteres de ácido metacrílico pueden ser, por ejemplo, uno o más de metacrilato de metilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo o metacrilato de hidroxietilo, de los cuales se prefiere particularmente el metacrilato de metilo.

Se prefiere que los monómeros etilénicamente insaturados estén sustancialmente exentos de cloruro de vinilideno. Si éste está incluido, la cantidad del mismo es preferiblemente menos de 10% en peso, lo más preferiblemente menos de 5% en peso, o incluso menos de 1% en peso, de los monómeros etilénicamente insaturados. También se prefiere que los monómeros etilénicamente insaturados estén sustancialmente exentos de cualquier monómero que contenga halógenos. Si éstos están incluidos, la cantidad de los mismos es preferiblemente menos de 10% en peso, lo más preferiblemente menos de 5% en peso, o incluso menos de 1% en peso, de los monómeros etilénicamente insaturados.

Preferiblemente, los monómeros etilénicamente insaturados comprenden pequeñas cantidades de uno o más monómeros de reticulación multifuncionales, 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-acriloiloxiglicol, triacriloformal, isocianato de trialilo, isocianurato de trialilo, etc. Son particularmente preferidos los monómeros de reticulación que son al menos trifuncionales, los ejemplos de los cuales incluyen el 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 de reticulación funcionales 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 particularmente preferidas 0,1 a 1% en peso en el caso de que uno o más monómeros multifuncionales sean al menos trifuncionales, y siendo particularmente preferidas 1 a 3% en peso en el caso de que uno o más monómeros multifuncionales sean difuncionales.

Si se incluyen monómeros etilénicamente insaturados distintos de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos, y uno o más monómeros de reticulación multifuncionales, la cantidad de los mismos es preferiblemente de 0 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 0 a 5% en peso. Los ejemplos de otros tipos de tales monómeros que se pueden incluir son monómeros que contienen nitrilo, tales como el α-etoxiacrilonitrilo, el fumaronitrilo o el crotonitrilo; vinilpiridina; ésteres de vinilo, tales como el acetato de vinilo; estirenos, tales como el estireno, los estirenos halogenados o el α-metil-estireno; dienos, tales como el butadieno, el isopreno y el cloropreno; compuestos carboxílicos insaturados, como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y las sales de los mismos; u otros monómeros insaturados, como la acrilamida, la metacrilamida o las maleimidas N-sustituidas.

En una realización de la invención, los monómeros etilénicamente insaturados consisten sustancialmente en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos, y uno o más monómeros de reticulación multifuncionales. En una realización particular de la misma, los monómeros etilénicamente insaturados sustancialmente consisten en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, preferiblemente uno o más de acrilato de metilo o acrilato de etilo, y uno o más monómeros de reticulación multifuncionales.

La temperatura de reblandecimiento de la envolvente de polímero, que normalmente se corresponde con su temperatura de transición vítrea (T_g), preferiblemente está dentro del intervalo de 0 a 100ºC, lo más preferiblemente de 30 a 90ºC.

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

La $T_{inicial}$ de las microesferas expandibles preferiblemente es de 50 a 110ºC, lo más preferiblemente de 70 a 100ºC. La $T_{máx}$ de las microesferas expandibles preferiblemente es de 100 a 200ºC, lo más preferiblemente de 120 a 170ºC.

Aparte de la envolvente de polímero y el propulsor, las microesferas pueden comprender además sustancias añadidas durante la producción de las mismas, normalmente en una cantidad de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso. Los ejemplos de tales sustancias son agentes de suspensión sólidos, tales como uno o más de almidón, polímeros reticulados, goma de agar, derivados de 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 estos agentes de suspensión sólidos están presentes, normalmente se sitúan mayormente en la superficie exterior de la envolvente de polímero. Sin embargo, incluso si durante la producción de las microesferas se ha añadido un agente de suspensión, éste puede haber sido lavado en una etapa posterior y, de este modo, estar sustancialmente ausente en el producto final.

Las microesferas expandibles tienen preferiblemente un diámetro medio en volumen de 1 a 500 µm, más preferiblemente de 5 a 50 µm, lo más preferiblemente de 10 a 50 µm. La cantidad de propulsor 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, en particular lo más preferiblemente de 20 a 35% en peso.

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

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de microesferas termoplásticas expandibles como se describe anteriormente. El procedimiento comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados, como se describe anteriormente, en una suspensión preferiblemente acuosa en presencia de un agente propulsor, como se describe anteriormente, para producir unas microesferas que comprenden una envolvente de polímero que encapsula dicho propulsor. En cuanto a los tipos y las cantidades de monómeros y propulsor, se hace referencia a la anterior descripción de las microesferas expandibles. La producción puede seguir los mismos principios que se describen en las patentes de EE.UU. anteriormente mencionadas 3.615.972, 3.945.956, 4.287.308, 5.536.756, 6.235.800, 6.235.394 y 6.509.384, las patentes EP-486080, EP-1054034, EP-1288272 y EP-1408097, la patente WO 2004/072160 y la patente japonesa abierta a la inspección pública Nº 1987-286534.

En una realización de la invención, las microesferas se producen en un procedimiento discontinuo y la polimerización puede llevarse a cabo entonces en un recipiente de reacción como se describe a continuación. Para 100 partes de la fase de monómero (incluidos adecuadamente los monómeros y el propulsor, las proporciones de los cuales determinan las proporciones de monómeros en la envolvente de polímero y la cantidad de propulsor en el producto final), se mezclan y homogeneizan uno o más iniciadores de la polimerización, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 partes, una fase acuosa, preferiblemente en una cantidad de 100 a 800 partes, y preferiblemente uno o más agentes de suspensión coloidal sólidos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 20 partes. El tamaño de las gotículas de la fase de monómero obtenida determina el tamaño de las microesferas expandibles finales, de acuerdo con los principios descritos en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.615.972, que se puede aplicar para todos los métodos de producción similares con varios agentes de suspensión. La temperatura se mantiene adecuadamente de 40 a 90ºC, preferiblemente de 50 a 80ºC, mientras que el pH adecuado depende del agente de suspensión utilizado. Por ejemplo, es adecuado un pH elevado, preferiblemente de 5 a 12, lo más preferiblemente de 6 a 10, si el agente de suspensión se selecciona de las sales, óxidos o hidróxidos de metales como el 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, carboximetilcelulosa, goma de agar, sílice, arcillas coloidales, u óxido o hidróxido de aluminio o hierro. Cada uno de los agentes anteriores tiene diferentes pH óptimos, dependiendo de, por ejemplo, los datos de solubilidad.

Con el fin de mejorar 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. Normalmente, 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 complejos solubles en agua de productos de condensación de amina resinosos, 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, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polivinilamina, materiales anfóteros tales como los proteicos, materiales como la gelatina, la cola, la caseína, la albúmina, la glutina y similares, materiales iónicos como la metoxicelulosa, materiales iónicos clasificados normalmente como emulsionantes, tales como los jabones, los alquil-sulfatos y alquil-sulfonatos, y los compuestos de amonio cuaternario de cadena larga.

Se puede utilizar una 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, peroxi-ésteres, peroxidicarbonatos o compuestos azoicos. Los 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, diisopropilhidroxi-dicarboxilato, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 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. También es posible iniciar la polimerización con una radiación, tal como una radiación ionizante de alta energía.

Cuando la polimerización es esencialmente completa, las microesferas normalmente se obtienen como una suspensión o una dispersión acuosas, que se pueden utilizar como tales o deshidratar para obtener una llamada torta húmeda mediante cualquier medio convencional, tal como filtrado en lecho, filtrado por presión, filtrado de hojas, filtrado rotativo, filtrado de correa o centrifugación. Sin embargo, también es posible secar las microesferas mediante cualquier medio convencional, tal como secado por pulverización, secado en estantería, secado en túnel, secado por rotación, secado en tambor, secado neumático, turbosecado en estantería, secado en disco o secado en lecho fluidizado.

Si es conveniente, las microesferas se pueden tratar en cualquier etapa para reducir la cantidad de monómeros residuales sin reaccionar, por ejemplo mediante cualquiera de los procedimientos descritos en la patente WO 2004/072160 o la patente de EE.UU. 4.287.308, mencionadas anteriormente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a unas microesferas obtenidas mediante la expansión de unas microesferas expandibles como se describe anteriormente, por ejemplo a un diámetro de partículas de 2 a 5 veces mayor 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/cm^3. La expansión se efectúa mediante el calentamiento de las microesferas expandibles a una temperatura por encima de la $T_{inicial}$. El límite superior de la temperatura se fija cuando las microesferas comienzan a abollarse, y depende de la composición exacta de la envolvente de polímero y del propulsor. En la mayoría de los casos, una temperatura de 80ºC a 150ºC es adecuada. La densidad de las microesferas expandidas se puede controlar mediante la selección de la temperatura y del tiempo de calentamiento. La expansión se puede efectuar mediante cualquier medio adecuado para calentar en cualquier dispositivo adecuado, como se describe, por ejemplo, en las patentes EP-0348372, WO 004/056549 o WO 2006/009643.

Las microesferas expandibles y expandidas de la invención son útiles en diversas aplicaciones, tales como en la fabricación de papel, tintas de impresión (tales como tintas con base de agua, tintas con base de solvente, plastisoles, tintas de curado UV, etc., por ejemplo para material textil, papel para empapelar, etc.), masillas, selladores, arcillas para jugar, revestimientos de bajos de carrocerías, adhesivos, desunión de adhesivos, cuero artificial, cuero auténtico, pintura, materiales no tejidos, papel y cartón, revestimientos (por ejemplo, revestimientos antideslizantes, etc.) para varios materiales, tales como papel, cartón, plásticos, metales y textiles, explosivos, aislamientos de cables, termoplásticos (tales como polietileno, poli(cloruro de vinilo), 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). Las microesferas expandidas son particularmente ventajosas en algunas de estas aplicaciones, tales como en masillas, selladores, arcillas para jugar, cuero auténtico, pintura, explosivos, aislamientos de cables y polímeros termoestables (como epoxis, poliuretanos y poliésteres). En algunos casos también es posible utilizar una mezcla de microesferas expandidas y expandibles de la invención, por ejemplo en revestimientos de bajos de carrocerías, cauchos de silicona y espumas de peso ligero.

Todavía un aspecto adicional de la invención se refiere a una suspensión acuosa que comprende unas microesferas termoplásticas expandibles como se describe anteriormente, preferiblemente en una cantidad de 5 a 55% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 55% en peso. Una suspensión tal es útil para varias aplicaciones de las microesferas expandibles, incluida, por ejemplo, la fabricación de papel. Preferiblemente, la suspensión también comprende al menos un espesante, preferiblemente compatible con la fabricación de papel. Los ejemplos de tales espesantes incluyen polímeros solubles al menos parcialmente en agua seleccionados del grupo que consiste en almidón, gomas, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, pectinas, mananos, dextrinas, copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ácido acrílico o las sales del mismo (preferiblemente hasta 50% en moles, lo más preferiblemente hasta 20% en moles de ácido acrílico o una sal del mismo), homopolímeros y copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ésteres o amidas de ácido acrílico, homopolímeros y copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ácido metacrílico, ésteres o amidas del mismo, látex de caucho, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, poli(ésteres de vinilo) y copolímeros (por ejemplo, con etileno), poli(alcohol vinílico), poliaminas, polietilenimina, óxidos de polietileno/polipropileno, poliuretano y precondensados aminoplásticos y fenoplásticos, tales como urea/formaldehído, urea/melamina/formaldehído o fenol/formaldehído, y resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina. Los ejemplos de gomas adecuadas incluyen gomas guar, gomas de tamarindo, gomas de algarrobo, gomas de tara, karaya, okra, acacia, gomas de xantano, etc., y las mezclas de las mismas, de las cuales son particularmente preferidas las gomas guar. Los ejemplos de celulosas adecuadas incluyen derivados tales como la CMC opcionalmente modificada químicamente (carboximetilcelulosa) y los éteres de celulosa, como la EHEC (etil-hidroxietilcelulosa) y la HEC (hidroxietilcelulosa), y las mezclas de las mismas. Los derivados de celulosa químicamente modificados incluyen, por ejemplo, los modificados con varios grupos funcionales, tales como aminas cuaternarias, otras aminas, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos, óxido de polietileno y óxido de polipropileno.

El polímero soluble al menos parcialmente el agua puede ser de cadena lineal, ramificada o reticulada. El peso molecular promedio puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del tipo de polímero. En la mayoría de los casos, el peso molecular promedio 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 promedio es preferiblemente de hasta 50.000.000, más preferiblemente hasta 10.000.000, lo más preferiblemente hasta 1.000.000.

Los polímeros particularmente preferidos incluyen almidón, CMC, EHEC, goma guar, resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina, copolímeros de ácido acrílico con otros monómeros (por ejemplo, con acrilamida), y homopolímeros o copolímeros de poliacrilamidas, poliamina, poli(alcohol vinílico) y óxidos de polietileno/polipropileno.

Uno o más polímeros solubles al menos parcialmente en agua eficaces como espesantes están presentes preferiblemente en una cantidad suficiente para estabilizar la suspensión frente a la sedimentación o flotación sustancial de las microesferas, hasta el punto en que no se puedan volver a dispersar de nuevo. En muchos casos, esto se puede lograr añadiendo suficiente polímero para obtener la viscosidad preferida de la suspensión de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000 mPas a 25ºC, lo más preferiblemente de aproximadamente 200 a

aproximadamente 600 mPas a 25ºC (en referencia a la medición con un viscosímetro Anton Paar DV-1P equipado con un eje L3). La cantidad requerida para estabilizar la suspensión depende del polímero y de otras circunstancias, tales como el pH. En muchos casos, el contenido preferido en la suspensión de polímero soluble al menos parcialmente en agua, es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso, en particular lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso.

En la suspensión acuosa de la invención se pueden utilizar todos los espesantes y demás aditivos descritos en cualquiera de las patentes WO 2006/068573 y WO 2006/068574, anteriormente mencionadas, en las cantidades preferidas también descritas en ellas.

Los aspectos particulares de la invención se refieren al uso de microesferas expandibles, como se describe anteriormente, en tintas de impresión y en la producción de papel a partir de una pasta papelera que contiene fibras celulósicas, cuero artificial y material no tejido.

Cuando se utilizan en tintas de impresión, en particular en tintas de impresión con base de agua, las microesferas expandibles, preferiblemente en forma de microesferas húmedas no expandidas, se añaden a las formulaciones estándar bien conocidas por los expertos en la técnica. Tales formulaciones incluyen normalmente uno o más aglutinantes y uno o más espesantes. Otros componentes pueden incluir, por ejemplo, pigmentos, agentes antiespumantes, materiales de cargas, productos químicos para evitar el desprendimiento o el taponamiento, etc. Las tintas de impresión también se pueden basar en dispersiones de acrilato o plastisoles que comprenden microesferas expandibles. Después de la impresión, las microesferas se expanden mediante calentamiento, antes, durante o después del secado de la tinta. Tales tintas de impresión son especialmente adecuadas para imprimir sobre materiales textiles o papel para empapelar.

Cuando las microesferas expandibles se utilizan en el cuero artificial, preferiblemente en forma de microesferas secas no expandidas, se utilizan en formulaciones estándar en los procedimientos estándar conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, en la capa superficial del cuero artificial multicapa, por ejemplo de tipo ante o cualquier otro tipo de estructura. El cuero artificial se puede producir mediante cualquier procedimiento estándar, tal como el procedimiento de papel transfer, el revestimiento directo de material tejido o no tejido, o el procedimiento de coagulación, a partir de cualquier material estándar, como poliuretano (PU), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y las mezclas de los mismos. Normalmente, el cuero artificial producido mediante cualquiera de los procedimientos anteriores se reviste con una pasta de PU o PVC que contiene microesferas expandibles, y luego se calienta para expandir las microesferas.

En la producción de papel, las microesferas expandibles se utilizan preferiblemente para aumentar la masa del papel, pero alternativamente pueden servir para otros fines. Entonces, las microesferas se añaden preferiblemente a una pasta papelera que contiene fibras celulósicas, que luego se deshidrata y se seca, de modo que las microesferas se expanden. En la mayoría de los casos, la expansión contribuye a aumentar la masa del papel.

Un aspecto especial de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel que comprende las etapas de añadir unas microesferas expandibles térmicamente como se describe anteriormente a una pasta papelera que contiene fibras celulósicas, deshidratar la pasta papelera en un cinta sinfín de tela metálica para obtener papel, y secar el papel mediante la aplicación de calor y de ese modo, además, elevar suficientemente la temperatura de las microesferas para que se expandan y aumente la masa del papel.

La cantidad de microesferas expandibles añadidas a la pasta papelera preferiblemente es de 0,1 a 20% en peso, lo más preferiblemente de 0,2 a 10% en peso de microesferas secas, referido al contenido de materia seca en la pasta papelera. Se puede utilizar cualquier tipo de máquina para fabricar papel conocido en la técnica.

El término "papel", como se utiliza en esta memoria, se entiende que incluye todos los tipos de productos a base de celulosa en forma de lámina o banda, incluyendo, por ejemplo, los tipos de tarjeta, cartulina y cartón. La invención se ha encontrado particularmente ventajosa para la producción de los tipos de tarjeta, cartulina y cartón, en particular con un gramaje de 50 a 1.000 g/m^2, preferiblemente de 150 a 800 g/m^2.

El papel se puede producir como un papel de una sola capa o de múltiples capas. Si el papel comprende tres o más capas, las microesferas expandibles se pueden añadir en las porciones de la pasta papelera que forman una o varias de estas capas, por ejemplo solamente en las porciones de la pasta papelera que no forman ninguna de las dos capas exteriores.

La pasta papelera contiene preferiblemente de 50 a 100% en peso, lo más preferiblemente de 70 a 100% en peso, de fibras celulósicas, en base a la materia seca. Antes de la deshidratación, la pasta papelera también puede contener, además de las microesferas expandibles, uno o más materiales de carga, por ejemplo, materiales de carga minerales como caolín, arcilla china, dióxido de titanio, yeso, talco, tiza, mármol molido o carbonato de calcio precipitado, y opcionalmente otros aditivos comúnmente utilizados, tales como adyuvantes de retención, agentes de encolado, compuestos de aluminio, colorantes, resinas de resistencia en húmedo, agentes abrillantadores ópticos, etc. Los ejemplos de compuestos de aluminio incluyen el alumbre, los aluminatos y los compuestos de polialuminio, por ejemplo, cloruros y sulfatos de polialuminio. Los ejemplos de adyuvantes de retención incluyen polímeros

catiónicos, materiales inorgánicos aniónicos en combinación con polímeros orgánicos, por ejemplo bentonita en combinación con polímeros catiónicos o soles a base de sílice en combinación con polímeros catiónicos o polímeros catiónicos y aniónicos. Los ejemplos de agentes de encolado incluyen colas que reaccionan con la celulosa, tales como los dímeros de alquilceteno y anhídrido alquenilsuccínico, y colas que no reaccionan con la celulosa, tales como la colofonia, el almidón y otras colas polímeras, como los 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, se calienta preferiblemente a una temperatura de 50 a 150ºC, lo más preferiblemente de 60 a 110ºC. Esto da lugar a la expansión de las microesferas y por tanto también a un aumento de la masa del papel. La magnitud de este aumento de la masa depende de varios factores, tales como el origen de las fibras celulósicas y de otros componentes de la pasta papelera, pero en la mayoría de los casos es de 5 a 70%, o más, en porcentaje en peso de microesferas retenidas en el papel secado, en comparación con el mismo tipo de papel producido sin la adición de microesferas expandibles o de cualquier otro agente de expansión. Se puede aplicar cualquier medio convencional de secado que implique que se transfiera calor al papel, tal como el secado por contacto (por ejemplo, mediante cilindros calentados), secado por convección forzada (por ejemplo, mediante aire caliente), técnicas de infrarrojos, o las combinaciones de los mismos. En el caso del secado por contacto, la temperatura de las superficies de contacto, por ejemplo de los cilindros, preferiblemente es de 20 a 150ºC, lo más preferiblemente de 30 a 130ºC. El papel puede pasar por una serie de varios cilindros, por ejemplo hasta 20 o más, con una temperatura que va en aumento.

Las fibras celulósicas de la pasta papelera pueden proceder, por ejemplo, de pulpa fabricada a partir de cualquier tipo de plantas, preferiblemente madera, tales como madera dura y madera blanda. Las fibras celulósicas también se pueden originar parcial o totalmente a partir de papel reciclado, en cuyo caso se ha encontrado que la invención proporciona resultados inesperadamente buenos.

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

Seguidamente se describe más a fondo la invención en conexión con los siguientes ejemplos que, sin embargo, no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención. Si no se indica lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso.

Se evaluaron las propiedades de expansión de las microesferas en un analizador Mettler TMA 40, con un procesador TC15 TA y un PC con software de STAR®, utilizando una velocidad de calentamiento de 20ºC/min y una carga (neta) de 0,06 N. La $T_{inicial}$ es la temperatura a la que la se inicia la expansión, la $T_{máx}$ es la temperatura a la que se obtiene la expansión máxima, y la densidad TMA es la densidad de las microesferas a la $T_{máx}$.

Se determinó el tamaño y la distribución del tamaño de partículas mediante dispersión de luz láser en un aparato Malvern Mastersizer Hydro 2000 SM, sobre unas muestras húmedas. El tamaño medio de partículas se presenta como el diámetro medio en volumen d(0,5).

Se determinó la cantidad de propulsor mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un analizador Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Se secaron todas las muestras, antes del análisis, con el fin de suprimir la humedad tanto como era posible y también los monómeros residuales si estuvieran presentes. Los análisis se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando una velocidad de calentamiento de 20ºC·min^{-1}, comenzando a 30ºC.

Ejemplo 1: Se creó una mezcla de reacción, que contenía unas gotículas orgánicas estabilizadas con $Mg(OH)_2$ en agua, mezclando las fases y agitando vigorosamente hasta que se hubo alcanzado un tamaño de gotículas adecuado. La dispersión de agua contenía 3,2 partes de $Mg(OH)_2$ y 331 partes de agua. Las gotículas orgánicas contenían 2,0 partes de peróxido de dilaurilo, 38 partes de isobutano, 52,0 partes de acrilonitrilo, 28,0 partes de metacrilonitrilo, 20,0 partes de acrilato de metilo y 0,3 partes de trimetacrilato de trimetilolpropano. La polimerización se realizó a 62ºC en un reactor cerrado herméticamente, bajo agitación. Después de enfriar a temperatura ambiente, se retiró una muestra de la suspensión de microesferas obtenida para la determinación de la distribución del tamaño de partículas. Después de la filtración, el lavado y el secado, las partículas se analizaron mediante TMA. Las partículas secas contenían aproximadamente 23% en peso de isobutano y tenían un tamaño medio de partículas de aproximadamente 34 µm. En la Tabla 1 se encuentran los resultados del TMA.

Ejemplos 2-24: Se prepararon unas microesferas en una multiplicidad de experimentos de polimerización realizados como en el Ejemplo 1, a excepción de los monómeros y los propulsores, que se añadieron de acuerdo con la Tabla 1. En los ejemplos, las cantidades de agua y $Mg(OH)_2$ variaron entre 235-365 partes y 2,2-4,8 partes, respectivamente. Esto se debe a las pequeñas diferencias de las formulaciones en los diferentes reactores de polimerización, pero ello no influye en las propiedades térmicas de las partículas polimerizadas. En los Ejemplos 3, 4, 7 y 10, antes de sacar las partículas del reactor, se redujo la cantidad de monómeros residuales mediante el tratamiento con 6 partes $NaHSO_3$ durante 5 horas a 70ºC, después de lo cual se redujo la temperatura hasta la temperatura ambiente y se aislaron y se analizaron las partículas. En el Ejemplo 2, se redujo la cantidad de monómeros residuales mediante el tratamiento con 3,5 partes $NaHSO_3$, y con 1,4 partes $NaHSO_3$ en los Ejemplos 18 y 22. En el Ejemplo 17, se redujo la cantidad de monómeros residuales mediante el tratamiento con 8,6 partes de

NH_3 al 25% y 30 partes de agua, durante 1 hora a 70ºC, seguido por la adición de 1,5 partes de $(NH_4)_2S_2O_3$ disuelto en 17 partes de agua, y se hizo proseguir la reacción durante 4 horas a 70ºC, después de lo cual la temperatura se redujo hasta la temperatura ambiente y se aislaron y analizaron las partículas. En la Tabla 1 se pueden encontrar los resultados analíticos. Es de apreciar que los Ejemplos 2, 5-6, 8-9, 14 y 17 son ejemplos comparables con la presente invención.

Tabla 1. Resultados analíticos de los Ejemplos 1-24 y cantidades de los diferentes productos químicos utilizados, expresadas en partes en peso.

Ejemplo	AN	MAN	X	IB	IP	Tamaño (µm)	Propulsor (% en peso)	$T_{inicial}$ (ºC)	$T_{máx}$ (ºC)	Densidad TMA (g/l)
1, X = MA	52	28	20	38	-	34	23	90	163	4,0
2, X = MA	60	30	10	34	-	34	27	104	177	6,7
3, X = MA	45	25	30	38	-	40	22	93	151	5,2
4, X = MA	60	20	20	38	-	36	21	97	156	8,9
5, X = EA	62	33	5	35	-	29	17	106	185	8,5
6, X = EA	59	31	10	35	-	25	22	98	176	5,1
7, X = EA	52	28	20	38	-	30	16	94	162	6,5
8, X = BA	62	33	5	35	-	28	19	104	184	13,2
9, X = BA	59	31	10	35	-	28	18	97	171	11,5
10, X = BA	52	28	20	38	-	28	22	95	149	23,0
11, X = MMA	52	28	20	38	-	25	20	92	157	5,3
12, X = EMA	52	28	20	38	-	27	11	90	150	9,7
13, X = BMA	52	28	20	38	-	25	12	94	137	45,4
14	65	35	-	-	35	32	25	115	185	5,2
15, X = MA	52	28	20	-	23	34	19	121	156	7,2
16, X = MMA	52	28	20	-	35	27	26	112	151	7,9
17	65	35	-	34	-	44	25	113	186	8,4
18, X = MA	52	28	20	33	-	12	21	100	141	9,1
19, X = MMA	52	28	20	34	-	15	18	99	140	14,6
20, X = MA	52	28	20	35	-	28	23	92	158	4,5
21, X = MA	65	15	20	35	-	30	19	93	160	9,9
22, X = MA	45	25	30	33	-	12	20	95	135	9,0
23, X = MA	52	28	20	38	-	23	20	94	159	5,1
24, X = MA	55	30	15	38		39	26	98	180	4,3

AN = acrilonitrilo, MAN = metacrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, EA = acrilato de etilo, BA = acrilato de butilo, MMA = metacrilato de metilo, EMA = metacrilato de etilo, BMA = metacrilato de butilo, IB = isobutano, IP =isopentano.

Se analizó el brillo de las microesferas secas de los Ejemplos 18 y 19, de acuerdo con la norma ISO 2470, con un reflectómetro Zeiss Elrepho; medición del factor de reflectancia difusa azul, luz con una longitud de onda de 457 nm y utilizando un papel de referencia 59.65. Sin embargo, debido a la necesidad del portamuestras para los polvos, la reflectancia de las microesferas sólo se pudo medir a través de un disco de vidrio, lo que proporcionó una disminución de la reflectancia de aproximadamente 11% (unidades porcentuales). De este modo, las cifras

proporciodas incluyen la reducción de la reflectancia, lo que significa que los valores verdaderos del brillo son aproximadamente 11 unidades porcentuales más altos. Como referencia, se utilizó un producto comercial a base de unas microesferas que tenían una envolvente de polímero de 58% de cloruro de vinilideno, 33% de acrilonitrilo y 9% de metacrilato de metilo, e isobutano como propulsor. En la Tabla 2 se pueden encontrar los resultados.

Tabla 2. Brillo de las microesferas.

	Brillo (%)
Ejemplo 18	75,9
Ejemplo 19	78,6
Referencia	60,1

Las microesferas secas de los Ejemplos 20 y 21 se ensayaron con respecto a la resistencia a los solventes. Cada muestra se mezcló con una mezcla de solventes, que consistía en 2-butanona y DMF (90/10 en peso/peso), y se mantuvo a temperatura ambiente durante 7 días. Después de este tratamiento, las microesferas se filtraron y se secaron y se analizaron de nuevo con TMA para ver cómo se había visto afectado el comportamiento de la expansión. Como referencia, se trató de la misma manera un producto comercial a base de unas microesferas que tenían una envolvente de polímero de 22% de cloruro de vinilideno, 60% de acrilonitrilo y 18% de metacrilato de metilo, e isobutano como propulsor. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

Tabla 3. Resistencia frente una mezcla de 2-butanona/DMF 90/10.

Microesferas	Expansión antes de la exposición al solvente			Expansión después de la exposición al solvente durante 1 semana			Observaciones
	$T_{inicial}$ (ºC)	$T_{máx}$ (ºC)	Densidad TMA (g/l)	$T_{inicial}$ (ºC)	$T_{máx}$ (ºC)	Densidad TMA (g/l)	
Ejemplo 20	92	158	4,5	73	161	44,9	
Ejemplo 21	93	160	9,9	97	161	13,6	
Referencia	99	150	12,3	107	148	106,2	Se abollan

Se pone de manifiesto que las microesferas de la invención se ven considerablemente menos afectadas por la mezcla de solventes que las microesferas de referencia fabricadas con grandes cantidades de monómeros de cloruro de vinilideno. También se puede observar que las microesferas del Ejemplo 21, fabricadas con un mayor contenido de monómeros de acrilonitrilo, poseen la resistencia mejor a los solventes.

Ejemplo 25: Se produjo un cartón de una sola capa con un gramaje de aproximadamente 300 g/m^2 en una máquina piloto de fabricación de papel, con una velocidad de la máquina de 4 m/min y sin haber recirculación de agua de proceso. La pasta se componía de 42,5% en peso de madera dura, 42,5% en peso de pasta de madera blanda y 15,0% en peso de material de carga de CCM (carbonato de calcio molido), y se batió hasta un valor de Schopper-Riegler de 25ºSR y luego se dispersó para proporcionar una suspensión de pulpa/pasta papelera. Se añadió a la pasta papelera, antes de la caja de mezcla, una suspensión acuosa de microesferas expandibles en una cantidad de aproximadamente 2,0% en peso de microesferas secas, referido a la materia seca en la pasta papelera. Como adyuvante de retención se utilizó Compozil® y como agente de encolado se utilizó AKD. Se calentó la banda de papel en la sección de secado mediante unos cilindros que tenían un perfil de temperaturas de 65 a 122°C. Se ensayaron las microesferas expandibles de los Ejemplos 3, 4, 18 y 22. A las suspensiones de las microesferas se añadió Gohseran L-3266™ (alcohol polivinílico modificado con ácido sulfónico), para estabilizarlas frente la flotación o la sedimentación. Como microesferas de referencia se ensayaron unas suspensiones de microesferas disponibles comercialmente con unas microesferas que tenían una envolvente de polímero de 73% de cloruro de vinilideno, 24% de acrilonitrilo y 3% de metacrilato de metilo, y que tenían isobutano como propulsor, y con Solvitose C5™ (almidón) de Avebe Starches North Europe, como agente espesante. Con el fin de determinar la retención de las microesferas, se tomaron unas muestras de papel antes de la sección de prensado para la determinación de la cantidad de microesferas (utilizando CG). Se calculó la retención a partir de la adición de microesferas y del contenido de microesferas en el papel. Por otra parte, se tomaron unas muestras del papel seco para la determinación de la masa y del espesor. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

De la misma manera, se produjo un cartón de una sola capa con un gramaje de aproximadamente 80 g/m^2. Se ensayaron las microesferas de los Ejemplos 3 y 4, junto con las microesferas de referencia. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

Tabla 4. Gramaje de aproximadamente 300 g/m^2.

AN/MAN/MA en la envolvente de polímero (% en peso)	Cantidad de propulsor (% en peso)	Tamaño de partículas (µm)	Retención (%)	Aumento de la masa (porcentaje % de microesferas retenidas)
45/25/30 (Ej. 22)	20	12	28	20
52/28/20 (Ej. 18)	21	12	21	10
45/25/30 (Ej. 3)	22	40	39	71
60/20/20 (Ej. 4)	21	36	50	54
Ref. 1 VDC/AN/MMA	14	14	78	16
Ref. 2 VDC/AN/MMA	17	20	70	23

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

Tabla 5. Gramaje de aproximadamente 80 g/m^2.

AN/MAN/MA en la envolvente de polímero (% en peso)	Cantidad de propulsor (% en peso)	Tamaño de partículas (µm)	Retención (%)	Aumento de la masa (porcentaje % de microesferas retenidas)
45/25/30 (Ej. 3)	22	40	47	59
60/20/20 (Ej. 4)	21	36	44	72
Ref. 1 VDC/AN/MMA	14	14	77	9
Ref. 2 VDC/AN/MMA	17	20	57	21

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

Los resultados muestran que la tendencia general es que el aumento de la masa del papel a partir de las microesferas exentas de cloro de la invención es comparable con el aumento de la masa a partir de las microesferas que contienen cloro. También se pone de manifiesto que un diámetro de partículas grande proporciona un aumento de la masa muy alto.

Ejemplo 2: Las microesferas de los Ejemplos 11 y 23 se ensayaron en plastisol de PVC mediante la mezcla de 4% en peso de microesferas secas, utilizando un disco disolvedor, con una formulación de plastisol mezclado previamente que consistía en 100 partes de PVC (Pevikon P 682, de Hydro), 57 partes de ftalato de diisononilo, 3 partes de aceite de soja epoxidado (Edenol D81, de Cognis), 1 parte de un estabilizador de bario-cinc (Mark BZ 505, de Crompton) y 3 partes de ftalato de butilbencilo. Con un aplicador de película se hicieron unos revestimientos secos en papel de grosor controlado (en inglés, “draw-down”) con un espaciado de 250 µm. Uno de estos revestimientos se gelificó a 100ºC durante 45 segundos y el espesor de este revestimiento sin expandir fue de 160 µm, medido con un medidor de espesor de revestimientos Elcometer 355 Standard. Los otros revestimientos se expandieron durante 60 segundos a 140 - 200ºC y se midieron los espesores de la misma manera, y se calcularon los factores de expansión dividiéndolos entre el espesor de la capa sin expandir. Tanto para la gelificación como para la expansión, se utilizó una estufa de secado por aire caliente de laboratorio Mathis. De la misma manera que antes, se ensayaron unas microesferas de una calidad disponible comercialmente que tenían una envolvente de polímero de 58% de acrilonitrilo y 42% de metacrilato de metilo, y que tenían isobutano como propulsor. En la Tabla 6 se presentan los factores de expansión.

Tabla 6. Factores de expansión de las microesferas en plastisol de PVC.

Temperatura (ºC)	Ejemplo 11	Ejemplo 23	Referencia
140	2,3	3,7	1,8
150	3,4	4,8	2,3
160	4,1	5,3	2,6
170	4,3	5,6	2,5
180	4,3	5,9	2,4
190	4,6	5,9	2,3
200	4,7	5,6	2,1

Los resultados muestran que los factores de expansión del plastisol a partir de las microesferas de la invención son más altos en comparación con los factores de expansión a partir de las microesferas de referencia.

REIVINDICACIONES

1.- Unas microesferas termoplásticas expandibles térmicamente, que comprenden una envolvente de polímero fabricada con monómeros etilénicamente insaturados que encapsula un propulsor, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 40 a 70% en peso de acrilonitrilo, de 5 a 40% en peso de metacrilonitrilo, de por encima de 10 a 50% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos, y comprendiendo dicho propulsor al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano y neopentano.

2.- Unas microesferas según la reivindicación 1, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 45 a 65% en peso de acrilonitrilo.

3.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 10 a 35% en peso de metacrilonitrilo.

4.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 15 a 50% en peso de al menos un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico.

5.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de por encima de 10 a 50% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico.

6.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de por encima de 10 a 50% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo y las mezclas de los mismos.

7.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de por encima de 10 a 50% en peso de acrilato de metilo.

8.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados están exentos, o comprenden menos de 10% en peso, de monómeros que contienen halógenos.

9.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicho propulsor comprende isobutano.

10.- Unas microesferas según la reivindicación 9, en donde dicho propulsor comprende de 50 a 100% en peso de isobutano.

11.- Un procedimiento para la producción de microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende polimerizar unos monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un propulsor para producir unas microesferas que comprenden una envolvente de polímero que encapsula dicho propulsor, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 40 a 70% en peso de acrilonitrilo, de 5 a 40% en peso de metacrilonitrilo, de por encime de 10 a 50% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos, y comprendiendo dicho propulsor al menos uno de metano, etano, propano, isobutano, n-butano y neopentano.

12.- Una suspensión acuosa, que comprende unas microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

13.- Una suspensión acuosa según la reivindicación 12, que comprende además al menos un espesante que es un polímero soluble al menos parcialmente en agua seleccionado del grupo que consiste en almidón, gomas, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, pectinas, mananos, dextrinas, copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ácido acrílico o sales del mismo, homopolímeros y copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ésteres o amidas de ácido acrílico, homopolímeros y copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ácido metacrílico, ésteres o amidas del mismo, látex 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 aminoplásticos y fenoplásticos y resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina.

14.- Unas microesferas expandidas obtenidas mediante expandir microesferas expandibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

15.- El uso de microesferas expandibles térmicamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la producción de papel a partir de una pasta papelera que contiene fibras celulósicas.

16.- El uso de microesferas expandibles térmicamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en tintas de impresión.

17.- El uso de microesferas expandibles térmicamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la producción de cuero artificial.

18.- El uso de microesferas expandibles térmicamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la producción de un material no tejido.

19.- Un procedimiento para la producción de papel, que comprende las etapas de añadir a una pasta papelera que contiene fibras celulósicas unas microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, deshidratar la pasta papelera en una cinta sinfín de tela metálica para obtener papel, y secar el papel mediante la aplicación de calor y de ese modo, además, elevar suficientemente la temperatura de las microesferas para que se expandan y aumente la masa del papel.

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