

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 418**

51 Int. Cl.:

B01J 13/14 (2006.01)

D21H 21/54 (2006.01)

C08J 9/20 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 11/106 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2007 PCT/SE2007/050334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2007 WO07142593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2007 E 07748495 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2026902**

54 Título: **Microesferas**

30 Prioridad:

08.06.2006 EP 06115166

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

14.03.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
POSTBUS 9300, VELPERWEG 76/6824 BM
6800 SB ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:

**NORDIN, OVE y
NYHOLM, CHRISTINA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 605 418 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

5 La presente invención se refiere a unas microesferas termoplásticas expandibles térmicamente, a la producción y utilización de las mismas, y a una suspensión acuosa que comprende tales microesferas, así como a unas microesferas expandidas.

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

10 En tales microesferas, el propulsor es normalmente un líquido que tiene una temperatura de ebullición no mayor que la temperatura de reblandecimiento de la envoltente de polímero termoplástico. Con el calentamiento, se evapora el propulsor, aumentando la presión interna, al tiempo que se reblandece la envoltente, lo que da lugar a una expansión significativa de las microesferas. La temperatura a la que se inicia la expansión se llama T_{inicial} , mientras que la temperatura a la que se alcanza la máxima expansión se llama $T_{\text{máx}}$. Las microesferas expandibles se
15 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
20 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 las publicaciones de patentes de EE.UU. US 2004/0176486 y 2005/0079352, en la patente GB 1024195, en las patentes EP-486080 y EP-1288272, en la patente WO 2004/072160, y en las patentes de Japón abiertas a la inspección pública N° 1987-286534, 2005-213379 y 2005-272633.

Una aplicación importante de las microesferas expandibles es en la fabricación de papel, como se describe, por
25 ejemplo, en 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 N° 2003-105693, las patentes WO 2004/113613, 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", pág. 143-145.

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

En algunas aplicaciones es deseable que las microesferas tengan una T_{inicial} comparativamente baja. Sin embargo, la envoltente de polímero de las microesferas disponibles comercialmente con una baja T_{inicial} normalmente se
35 fabrica con una mezcla de monómeros que comprende monómeros que contienen halógenos, como el cloruro de vinilideno. Normalmente, tales microesferas presentan unas altas cantidades de monómeros residuales y una escasa resistencia a los productos químicos, como los solventes y los plastificantes utilizados en cueros artificiales y 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.

Un objeto de la invención es proporcionar unas microesferas expandibles con una alta capacidad de expansión y
40 una baja T_{inicial} , teniendo preferiblemente una alta resistencia a los productos químicos y sin que incluyan altas cantidades de monómeros que contienen halógenos.

Todavía otro objeto de la invención es proporcionar unas microesferas expandibles.

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

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible satisfacer estos objetivos proporcionando unas microesferas con una envoltente de polímero fabricada a partir de ciertas combinaciones de monómeros.

Un aspecto de la invención se refiere a unas microesferas termoplásticas expandibles térmicamente que
comprenden una envoltente de polímero fabricada a partir de monómeros etilénicamente insaturados que encapsulan un propulsor, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 20 a 80% en peso de
50 acrilonitrilo y de 1 a 70% en peso de un éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono, siendo la cantidad total de acrilonitrilo y del éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono de 30 a 100% en peso, preferiblemente de 50 a 100% en peso o de 65 a 100% en peso, de los monómeros etilénicamente insaturados.

Los monómeros etilénicamente insaturados preferiblemente comprenden de 1 a 60% en peso, lo más
preferiblemente de 1 a 50% en peso o 5 a 50% en peso del éter vinílico que sólo tiene un doble enlace

- carbono-carbono. A menos que se desee una T_{inicial} extremadamente baja, se prefiere particularmente una cantidad de 5 a 30% en peso. El éter vinílico puede ser uno solo o una mezcla de diferentes éteres vinílicos. Los ejemplos de éteres vinílicos que sólo tienen un doble enlace carbono-carbono incluyen los éteres alquilvinílicos, teniendo el grupo alquilo preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. Los
- 5 ejemplos específicos incluyen éter metil-vinílico, éter etil-etílico, éter propil-vinílico, éter isopropil-vinílico, éter butil-vinílico, éter isobutil-vinílico, éter terc-butil-vinílico, éter sec-butil-vinílico y las mezclas de los mismos, entre los cuales son particularmente preferidos el éter metil-vinílico y el éter etil-etílico. En el grupo alquilo, uno o más átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con un grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo, ácido carboxílico, amina, éter, etc. Un ejemplo específico es el éter vinílico de etilenglicol.
- 10 Los monómeros etilénicamente insaturados comprenden preferiblemente de 40 a 80% en peso, lo más preferiblemente de 50 a 70% en peso de acrilonitrilo.
- Los monómeros etilénicamente insaturados comprenden además preferiblemente metacrilonitrilo, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 5 a 40% en peso.
- 15 Los monómeros etilénicamente insaturados pueden comprender además uno o más ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico y las mezclas de los mismos. La cantidad de tales monómeros puede ser, por ejemplo, de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso.
- 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 es particularmente preferido el metacrilato de metilo.
- 20 Si están incluidos, los ésteres de ácido acrílico pueden ser, por ejemplo, uno o más de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de hidroxietilo, de los cuales es particularmente preferido el acrilato 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
- 25 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.
- 30 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 neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol,
- 35 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, triacril formal, isocianato de trialilo, isocianurato de trialilo, éter divinílico, éter divinílico de etilenglicol, éter divinílico de dietilenglicol, éter divinílico de trietilenglicol, éter divinílico de tetraetilenglicol, 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, triacril formal, isocianato de trialilo e isocianurato de trialilo. Las cantidades de monómeros de reticulación
- 40 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 el
- 45 uno o más monómeros multifuncionales sean al menos trifuncionales y siendo particularmente preferidas 1 a 3% en peso en el caso de que el uno o más monómeros multifuncionales sean difuncionales.
- Si se incluyen monómeros etilénicamente insaturados distintos de acrilonitrilo, éter vinílico, metacrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico 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. Ejemplos de tales
- 50 otros tipos de monómeros que se pueden incluir son los monómeros que contienen nitrilo, tales como el α -etoxiacrilonitrilo, el fumaronitrilo o el crotonitrilo; vinilpiridina; ésteres vinílicos, tales como el acetato de vinilo; estirenos, tales como el estireno, los estirenos halogenados o el α -metilestireno; 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 maleimidias N-sustituidas.
- 55 En una realización de la invención, los monómeros etilénicamente insaturados consisten sustancialmente en acrilonitrilo, éter alquil-vinílico, metacrilonitrilo, uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico y uno o más monómeros de reticulación multifuncionales. En otra realización, los monómeros etilénicamente insaturados consisten sustancialmente en acrilonitrilo, éter alquil-vinílico, metacrilonitrilo y uno o más monómeros de reticulación

multifuncionales. En todavía otra realización, los monómeros etilénicamente insaturados consisten sustancialmente en acrilonitrilo, éter alquil-vinílico, uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico y uno o más monómeros de reticulación multifuncionales. En una realización adicional, los monómeros etilénicamente insaturados consisten sustancialmente en acrilonitrilo, éter alquil-vinílico y uno o más monómeros de reticulación multifuncionales.

- 5 La temperatura de reblandecimiento de la envoltura de polímero, que normalmente se corresponde con su temperatura de transición vítrea (T_g), preferiblemente está dentro del intervalo de 0 a 140°C, lo más preferiblemente es de 30 a 100°C.

- Normalmente, el propulsor es un líquido que tiene una temperatura de ebullición no superior a la temperatura de reblandecimiento de la envoltura de polímero termoplástico y puede comprender uno o más hidrocarburos, tales como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclopentano, hexano, isohexano, neohexano, ciclohexano, heptano, isoheptano, octano e isooctano, isododecano. Además 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 al menos uno de propano, n-butano, isobutano o isopentano, solos o en mezcla, o en una mezcla con uno o más hidrocarburos distintos. La cantidad en el propulsor de n-butano y/o isobutano y/o isopentano es preferiblemente de 50 a 100% en peso, lo más preferiblemente de 75 a 100% en peso. Si el propano está presente, la cantidad del mismo en el propulsor es preferiblemente de 10 a 50% en peso. El punto de ebullición del propulsor a presión atmosférica está preferiblemente dentro del intervalo de -50 a 100°C, lo más preferiblemente de -40 ó -30 a 50°C, o de -30 ó -20 a 30°C.

La T_{inicial} de las microesferas expandibles preferiblemente es de 40 a 140°C, lo más preferiblemente de 50 a 100°C. La $T_{\text{máx}}$ de las microesferas expandibles preferiblemente es de 80 a 200°C, lo más preferiblemente de 100 a 170°C.

- Aparte de la envoltura de polímero y el propulsor, las microesferas pueden comprender además sustancias que se añaden durante la producción de las mismas, normalmente en una cantidad de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso. Ejemplos de tales sustancias son los 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 cálcico, 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 envoltura 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 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% 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 describió anteriormente. El procedimiento comprende polimerizar monómeros etilénicamente insaturados, como se describió anteriormente, en una suspensión preferiblemente acuosa en presencia de un propulsor para producir unas microesferas que comprenden una envoltura de polímero que encapsula dicho propulsor. En cuanto a los tipos y 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 publicaciones de solicitudes de patente de EE.UU. US 2004/0176486 y 2005/0079352, las patentes GB 1024195, EP-486080, EP-1288272, WO 2004/072160 y las patentes japonesas abiertas a la inspección pública N° 1987-286534, 2005-213379 y 2005-272633.

- En una realización de la invención, las microesferas se producen en un procedimiento discontinuo y la polimerización se puede llevar a cabo entonces en un recipiente de reacción como se describe a continuación. Para 100 partes de la fase de monómero (que incluye adecuadamente los monómeros y el propulsor, las proporciones de los cuales determinan las proporciones de monómeros en la envoltura 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 agente 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, por ejemplo, en 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 90°C, preferiblemente de 50 a 80°C, 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, 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, por ejemplo, de 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 adipico, 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 iniónicos como la metoxicelulosa, materiales iónicos clasificados normalmente como emulsionantes, tales como los jabones, los alquil-sulfatos y los 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 peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacetilo, 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, perlauroato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidropéroxido de terc-butilo, hidropéroxido 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 alguna 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, turbossecado 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 expandidas obtenidas mediante la expansión de unas microesferas expandibles como se describió anteriormente, por ejemplo hasta 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/cm³. 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 envoltura de polímero y del propulsor. En la mayoría de los casos, una temperatura de 80°C a 150°C 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 de calentamiento adecuado 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, desprendimiento 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) y acetato de etileno-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 epóxidos, 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 epóxidos, 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 describió 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 en diversas 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 de 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 de guar, gomas de tamarindo, gomas de algarroba, gomas de tara, karaya, okra, acacia, gomas de xantano, etc., y las mezclas de las mismas, de las cuales son particularmente preferidas las gomas de guar. Los ejemplos de celulosas adecuadas incluyen derivados tales como la CMC (carboximetilcelulosa) opcionalmente modificada químicamente 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 en 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 2000 y lo más preferiblemente al menos 5000. El límite superior no es crítico y en la mayoría de los casos el peso molecular promedio es preferiblemente de hasta 50000000, más preferiblemente hasta 10000000, lo más preferiblemente hasta 1000000.

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

Uno o más polímeros solubles al menos parcialmente en agua eficaces como espesantes están preferiblemente presentes en una cantidad suficiente para estabilizar la suspensión frente a la sedimentación o la flotación sustanciales 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 25°C, lo más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 mPas a 25°C (en referencia a la medición con un viscosímetro Anton Paar DV-1P equipado con un husillo 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 otros aditivos descritos en cualquiera de las patentes WO 2006/068573 y WO 2006/068574, anteriormente mencionadas, en las cantidades preferidas que también se describen en ellas.

Los aspectos particulares de la invención se refieren a la utilización de microesferas expandibles, como se describió anteriormente, en tintas de impresión, cuero artificial, material no tejido y en la producción de papel, en particular a partir de una pasta papelera que contiene fibras celulósicas. Un aspecto adicional se refiere a la utilización de microesferas expandidas como se describió anteriormente en la producción de papel.

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 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 carga, 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 particularmente adecuadas para estampar sobre materiales textiles o papel para empapelar.

- 5 Cuando las microesferas expandibles se utilizan en 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 del 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.
- 10 La producción de material no tejido puede comprender las etapas de formar una banda de fibras, añadir a dicha banda un aglutinante y microesferas expandibles como se describió anteriormente, y formar un material no tejido y aplicar calor para elevar la temperatura de las microesferas lo suficiente para que se expandan y, de ese modo, aumentar la masa del material no tejido. Las microesferas expandibles y el aglutinante se pueden añadir por separado o como una mezcla. La cantidad de microesferas expandibles añadidas es preferiblemente de
- 15 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30% en peso de producto seco, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15% en peso de producto seco. La cantidad de aglutinante añadido es preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso de producto seco, lo más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso de producto seco. Se pueden encontrar más detalles en la patente WO 2004/113613, previamente mencionada.
- 20 En la producción de papel, las microesferas expandibles se utilizan preferiblemente para aumentar la masa del papel, pero también pueden servir para otros fines. Las microesferas se añaden entonces, preferiblemente, a una pasta papelera que contiene fibras celulósicas, que luego se deshidrata y se seca, en donde las microesferas se expanden y contribuyen a aumentar la masa del papel.
- 25 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 como se describió anteriormente a una pasta papelera que contiene fibras celulósicas, deshidratar la pasta papelera en una cinta sinfin de tela metálica para obtener papel, y secar el papel mediante la aplicación de calor y de ese modo elevar también la temperatura de las microesferas lo suficiente para expandirlas y aumentar la masa del papel.
- 30 La cantidad de microesferas expandibles que se añaden a la pasta papelera es preferiblemente 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.
- 35 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/m², preferiblemente de 150 a 800 g/m².
- 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.
- 40 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,
- 45 etc. Los ejemplos de compuestos de aluminio incluyen el alumbre, los aluminatos y los compuestos de polialuminio, por ejemplo, los 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 vinílicos, tales como anhídrido maleico, ácido acrílico y sus ésteres de alquilo, acrilamida, etc.
- 50 En el secado, el papel, y por tanto también las microesferas, se calienta preferiblemente a una temperatura de 50 a 150°C, lo más preferiblemente de 60 a 110°C. 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 al 70% o más, en porcentaje en peso de microesferas retenidas en el papel seco, en comparación con el mismo tipo de papel producido sin la adición de microesferas expandibles o de cualquier otro agente de
- 55

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), el secado por convección forzada (por ejemplo, mediante aire caliente), las 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 150°C, lo más preferiblemente de 30 a 130°C. El papel puede pasar por una serie de varios cilindros, por ejemplo hasta 20 o más, con una temperatura que va en aumento. El papel se puede someter luego a cualquier tipo de tratamiento convencional, tal como el encolado de superficies, el revestimiento, el calandrado y similares.

Las fibras celulósicas de la pasta papelera pueden proceder, por ejemplo, de una 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 describió anteriormente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un papel que comprende microesferas expandidas obtenidas a partir de microesferas expandibles como se describió anteriormente. El papel puede comprender, además, fibras celulósicas y otros componentes convencionales. Las microesferas pueden haber sido expandidas en el procedimiento de producción del papel como se describió anteriormente, o haber sido expandidas por separado, y luego añadidas a la pasta papelera que contiene fibras celulósicas a partir de la cual se produce el papel.

La invención se describirá adicionalmente en relación con los siguientes ejemplos, en donde los ejemplos 23 y 39-43 no son de acuerdo con la invención, los cuales, sin embargo, no se han interpretar que limitan el alcance de la invención. Si no se indica lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentaje en peso.

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

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 20°C·min⁻¹, comenzando a 30°C.

Ejemplo 1: Se creó una mezcla de reacción, que contenía gotículas orgánicas estabilizadas con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua, mezclando las fases y agitando vigorosamente hasta que se hubo alcanzado un tamaño de gotículas adecuado. La dispersión en agua contenía 2,2 partes de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y 332 partes de agua. Las gotículas orgánicas contenían 2 partes de peróxido de dilauroilo, 38 partes de isobutano, 52 partes de acrilonitrilo, 28 partes de metacrilonitrilo, 20 partes de éter etil-vinílico y 0,3 partes de trimetacrilato de trimetilolpropano. La polimerización se realizó a 62°C en un reactor cerrado herméticamente bajo agitación. Después de enfriar a temperatura ambiente, de la suspensión de microesferas obtenida se retiró una muestra 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 aproximadamente 25 μm . En la Tabla 1 se encuentran los resultados del TMA.

Ejemplos 2-30: 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. Como monómeros de reticulación se utilizaron 0,3-1 partes de trimetacrilato de trimetilolpropano (Ejemplos 2-10 y 17-30) o dimetacrilato de di(etilenglicol) (Ejemplos 11-16), y como iniciador se utilizaron 2,0-2,5 partes de peróxido de dilauroilo. En los Ejemplos 17 y 18, los propulsores fueron 38 partes de n-butano y una mezcla de propano y n-butano (14/86 en peso/peso), respectivamente. En los ejemplo, las cantidades de agua y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ variaron entre 251-332 partes y 2,2-4,8 partes, respectivamente. Esto se debió a pequeñas diferencias en las formulaciones de los diferentes reactores de polimerización, pero no influyó en las propiedades térmicas de las partículas polimerizadas. La polimerización se realizó a 61-62°C como se describió en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 2, antes de manipular las partículas fuera del reactor, se redujo la cantidad de monómeros residuales mediante el tratamiento con 2,1 partes de NaHSO_3 durante 4 horas a 73°C, después de lo cual, la temperatura se redujo hasta la temperatura ambiente y las partículas se aislaron y se analizaron. En los Ejemplos 22 y 23, el producto contenía altas cantidades de monómeros sin reaccionar y las muestras fueron difíciles de analizar. Las partículas secas de los Ejemplos 30 contenían una baja cantidad de propulsor, probablemente debido a las fugas durante el secado de las partículas. En la Tabla 1 se pueden encontrar los resultados analíticos.

Ejemplos 31-32: Se prepararon unas microesferas como en el Ejemplo 1, a excepción de los monómeros y los propulsores que se añadieron de acuerdo con la Tabla 1, y se estabilizaron las gotículas orgánicas utilizando una dispersión acuosa de sílice en lugar de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La dispersión acuosa se preparó mezclando 252 partes de agua, 11 partes de NaOH 1M, 19 partes de ácido acético al 10%, 0,3 partes de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 10 partes de sílice coloidal al 40%, 0,6 partes del producto de condensación de dietanolamina y ácido adípico. Después de enfriar a la temperatura ambiente, de la suspensión de las microesferas obtenidas se retiró una muestra 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. En la Tabla 1 se pueden encontrar los resultados analíticos.

Tabla 1. Resultados analíticos de los Ejemplos 1-32 y cantidades de los diferentes productos químicos utilizados, expresadas como partes en peso.

Ejemplo	AN	EVE	MAN	X	IB	IP	Tamaño (μm)	Impulsor (% en peso)	T _{inicial} (°C)	T _{máx} (°C)	Densidad TMA (g/l)
1	52	20	28	--	38	-	25	23	81	142	6,2
2	52	20	28	-	33	-	10	25	93	130	10,0
3	59	10	31	-	38	-	40	24	84	171	6,0
4	62	5	33	-	38	-	29	26	96	177	8,6
5	63	3	34	-	38	-	35	27	97	180	16,8
6	55	30	15	-	38	-	42	16	75	141	16,4
7	45	30	25	-	38	-	32	35	79	144	14,3
8	65	-	35	-	38	-	29	23	98	191	11,8
9	52	20	28	-	-	35	32	28	93	151	8,1
10	59	10	31	-	-	35	45	26	104	166	8,4
11	60	-	40	-	-	36	36	27	114	197	5,7
12	60	5	35	-	-	36	40	27	110	186	6,6
13	60	10	30	-	-	36	35	27	104	170	6,9
14	60	20	20	-	-	36	39	29	93	157	10,0
15	60	30	10	-	-	36	48	30	82	147	14,4
16	60	40	-	-	-	36	38	33	72	116	24,7
17	52	20	28	-	-	-	26	22	90	154	6,0
18	52	20	28	-	-	-	28	17	87	152	7,4
19	70	30	-	-	38	-	37	16	73	121	77,4
20	50	50	-	-	38	-	40	31	54	101	23,8
21	50	50	-	-	-	35	29	34	66	104	50,4
22	30	70	-	-	-	35	S.d.	23	60	82	109
23	-	100	-	-	-	35	S.d.	S.d.	S.d.	S.d.	S.d.
24, X = MMA	20	10	35	35	30	-	23	27	94	122	18,8
25, X = MMA	30	10	35	25	30	-	20	24	94	120	35,7
26, X = MMA	30	20	30	20	30	-	13	16	82	121	16,3
27, X = MMA	52	20	-	28	-	35	29	26	82	140	23,6
28, X = MA	52	20	-	28	-	35	30	27	109	125	24,9
29, X = VDC	52	20	-	28	-	35	30	28	90	117	39,2
30, X = IBMA	52	20	-	28	-	35	26	3	93	110	470
31, X = VAc	52	20	-	28	-	23	9,2	16	88	113	28,2
32	52	20	28	-	-	23	7,5	24	106	133	20,0

AN = acrilonitrilo, EVE = éter etil-vinílico, MAN = metacrilonitrilo, MA = acrilato de metilo, MMA = metacrilato de metilo, VDC = cloruro de vinilideno, IBMA = metacrilato de isobutilo, VAc = acetato de vinilo, IB = isobutano, IP = isopentano, S.d. = Sin determinar.

Ejemplos 33-38: 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 2. La cantidad de agua en los ejemplos varió entre 320-332 partes. Esto se debió a pequeñas diferencias en las formulaciones de los diferentes reactores de polimerización, pero no influyó en las propiedades térmicas de las partículas polimerizadas. En la Tabla 2 se pueden encontrar los resultados analíticos.

Tabla 2. Resultados analíticos de los Ejemplos 33-38 y cantidades de los diferentes productos químicos utilizados, expresadas como partes en peso.

Ejemplo	AN	BVE	MAN	IB	IP	Tamaño (μm)	Impulsor (% en peso)	T _{inicial} (°C)	T _{máx} (°C)	Densidad TMA (g/l)
33	52	20	28	-	35	43	31	109	152	8,9
34	52	20	28	38	-	47	17	97	164	9,6
35	70	30	-	-	35	35	31	109	125	79,3
36	70	30	-	38	-	29	14	70	110	246
37	50	50	-	-	35	37	14	66	82	137
38	50	50	-	38	-	24	20	73	105	139

AN = acrilonitrilo, BVE = éter butil-vinílico, MAN = metacrilonitrilo, IB = isobutano, IP = isopentano, S.d. = Sin determinar.

Ejemplos 39-43: 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 3. En los Ejemplos 39-40 y 43 se utilizó 1 parte del monómero de reticulación, dimetacrilato de di(etilenglicol), mientras que en los Ejemplos 41-42 no se utilizó ningún monómero de reticulación distinto del BDVE. Como iniciador se utilizaron 2,0-2,5 partes de peróxido de dilauroilo. Las cantidades de agua y de Mg(OH)₂ en los ejemplos variaron entre 251-332 partes y 2,1-4,8 partes, respectivamente. Esto se debió a pequeñas diferencias en las formulaciones de los diferentes reactores de polimerización, pero no influyó en las propiedades térmicas de las partículas polimerizadas. La polimerización se realizó a 61-62°C como se describió en el Ejemplo 1. Como se puede observar en la Tabla 3, cuando se utiliza como monómero éter divinílico de 1,4-butanodiol, las partículas muestran una expansión escasa o nula en comparación, por ejemplo, con los Ejemplos 4 y 12 de la Tabla 1.

Tabla 3. Resultados analíticos de los Ejemplos 39-43 y cantidades de los diferentes productos químicos utilizados, expresadas como partes por peso.

Ejemplo	AN	BDVE	MAN	IB	IP	Tamaño (μm)	Impulsor (% en peso)	T _{inicial} (°C)	T _{máx} (°C)	Densidad TMA (g/l)
39	60	2	38	-	35	39	25	116	144	52,3
40	60	5	35	-	35	33	27	121	122	190
41	60	5	35	-	35	34	27	120	121	167
42	60	10	30	-	35	30	35	126	127	230
43	62	5	33	34	-	38	18	-	-	No hay expansión

AN = acrilonitrilo, BDVE = éter divinílico de 1,4-butanodiol, MAN = metacrilonitrilo, IB = isobutano, IP = isopentano.

Ejemplo 44: Las microesferas del Ejemplo 2 se ensayaron en tinta de impresión creando una dispersión homogénea mezclando 16,1 partes de microesferas húmedas (74,4% en peso seco), 73,9 partes de un aglutinante de dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno (Mowilith DM-107 de Celanese, 60% en peso seco), 66,3 partes de un aglutinante de emulsión de copolímero de metacrilato de metilo-acrilato de etilo (Primal ECO-16 de Rohm and Haas, 45,5% en peso seco), 10,0 partes de glicerol, 0,8 partes de un antiespumante a base de aceite mineral (Nopco ENA-515 de Cognis) y 29,9 partes de agua, utilizando un mezclador Silverson. Luego, se añadieron 3,0 partes de un agente espesante de dispersión de polímero acrílico (Alcoprint PT-XN de Ciba), seguido por un mezclado adicional con un mezclador-disolvente, hasta que el espesamiento se completó y se obtuvo una mezcla uniforme. Esto dio lugar a un estampado que contenía 12% en peso seco de microesferas. Se hicieron unos estampados con estarcido que se secaron durante la noche a temperatura ambiente. Luego, se midió el espesor de los estampados sin expandir con un calibre de espesores de revestimiento (Elcometer 355 Standard) y se encontró que era 40 μm. Los estampados se expandieron durante 60 segundos a 90-160°C en una estufa secadora por aire caliente de laboratorio Mathis. Se midieron los espesores de los estampados expandidos y se calcularon los factores de expansión dividiendo por el espesor del estampado sin expandir. Se ensayó de la misma manera una tinta de impresión expandible creada a partir de unas microesferas disponibles comercialmente que tenían unas envolturas de polímero de 58% de cloruro de vinilideno, 33% de acrilonitrilo y 9% de metacrilato de metilo, y que tenían isobutano como propulsor. En la Tabla 4 se presentan los factores de expansión.

Tabla 4. Factores de expansión de las microesferas en la tinta de impresión.

Temperatura (°C)	Ejemplo 2	Referencia
90	1,0	1,0
100	1,3	1,3
110	3,0	2,5
120	4,3	3,3
130	5,3	3,8
140	6,0	3,8
150	3,8	3,5
160	2,8	3,3

Los resultados muestran que son mayores los factores de expansión de la tinta con las microesferas exentas de cloro de la invención, en comparación con los factores de expansión con las microesferas que contienen cloro, especialmente en la región comprendida entre 110-150°C.

Ejemplo 45: Se produjo un cartón de una sola capa con un gramaje de aproximadamente 300 g/m² en una máquina piloto para fabricar papel con una velocidad de máquina de aproximadamente 4 m/min y sin recirculación de agua de proceso. La pulpa estaba compuesta por 42,5% en peso de madera dura, 42,5% en peso de pulpa de madera blanda y 15,0% de material de carga (GCC), y se batió hasta un valor de Schopper-Riegler de 28°SR y luego se dispersó para proporcionar una suspensión de pulpa/pasta papeleras. A la pasta papeleras se le añadió una suspensión acuosa de microesferas expandibles, antes de la caja de mezclado, en una cantidad de aproximadamente 2,0% en peso de microesferas secas de la sustancia seca en la pasta papeleras. Como adyuvante de retención se utilizó Compozil® (Eka Chemicals) y como agente de encolado se utilizó AKD. En la sección de secado, la banda de papel se calentó mediante unos cilindros que tenían un perfil de temperatura de 70 a 120°C. Se ensayaron unas microesferas expandibles del Ejemplo 2. Como microesferas de referencia se ensayaron unas suspensiones de microesferas disponibles comercialmente, con unas microesferas que tenían una envoltura de polímero de 73% de cloruro de vinilideno, 24% de acrilonitrilo y 3% de metacrilato de metilo, y con isobutano como propulsor. Como agente espesante se añadió almidón (Solvitose C5™ de Avebe Starches North Europe) a las suspensiones de microesferas para estabilizarlas frente a la flotación o la sedimentación. Con el fin de determinar la retención de las microesferas, se tomaron muestras de papel antes de la sección de prensado para la determinación de la cantidad de microesferas. Esto se realizó mediante la cuantificación por CG de la cantidad de isobutano presente en el papel, y a partir de ello se calculó la cantidad de microesferas. La retención se calculó a partir de la adición de microesferas y del contenido de microesferas en el papel. Por otra parte, se tomaron muestras del papel seco para la determinación de la masa y del espesor. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

Tabla 5. Aumento de la masa del papel.

Muestra de microesferas	Cantidad de impulsor (% en peso)	Tamaño de partículas (µm)	Retención (%)	Aumento de masa (% por porcentaje de microesferas retenidas)
Ejemplo 2	25	10	65	30
Referencia	13	12	80	25

Los resultados muestran que es mejor el aumento de la masa del papel con las microesferas exentas de cloro de la invención, en comparación con el aumento de la masa con las microesferas que contienen cloro.

REIVINDICACIONES

- 1.- Unas microesferas termoplásticas expandibles térmicamente que comprenden una envoltente de polímero fabricada a partir de monómeros etilénicamente insaturados que encapsulan un propulsor, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 20 a 80% en peso de acrilonitrilo y de 1 a 70% en peso de un éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono, siendo la cantidad total de acrilonitrilo y del éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono de 30 a 100% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados.
- 2.- Unas microesferas según la reivindicación 1, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 40 a 80% en peso de acrilonitrilo.
- 3.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde dichos monómeros insaturados comprenden de 5 a 50% en peso del éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono.
- 4.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cantidad total de acrilonitrilo y éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono es de 50 a 100% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados.
- 5.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dicho éter vinílico que sólo tiene un doble enlace carbono-carbono es éter alquil-vinílico.
- 6.- Unas microesferas según la reivindicación 5, en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- 7.- Unas microesferas según la reivindicación 6, en donde el éter alquil-vinílico se selecciona del grupo que consiste en éter metil-vinílico, éter etil-vinílico y las mezclas de los mismos.
8. Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden metacrilonitrilo.
- 9.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dichos monómeros etilénicamente insaturados comprenden menos de 10% en peso de monómeros que contienen halógenos.
- 10.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde dicho propulsor comprende al menos uno de propano, n-butano, isobutano o isopentano.
- 11.- Unas microesferas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la T_{inicial} es de 40 a 140°C.
- 12.- Un procedimiento para la producción de microesferas expandibles térmicamente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende polimerizar unos monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un propulsor para producir unas microesferas que comprenden una envoltente de polímero que encapsula dicho propulsor, comprendiendo dichos monómeros etilénicamente insaturados de 20 a 80% en peso de acrilonitrilo y de 1 a 70% en peso de monómeros seleccionados del grupo que consiste en éteres alquil-vinílicos que sólo tienen un doble enlace carbono-carbono, siendo de 30 a 100% en peso de los monómeros etilénicamente insaturados la cantidad total de acrilonitrilo y monómeros seleccionados del grupo que consiste en éteres alquil-vinílicos que sólo tienen un doble enlace carbono-carbono.
- 13.- Una suspensión acuosa, que comprende microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 14.- Una suspensión acuosa según la reivindicación 13, 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 sus sales; homo y copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ésteres o amidas de ácido acrílico, homo y copolímeros fabricados a partir de monómeros que comprenden ácido metacrílico, ésteres o amidas de los mismos, látex de caucho, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, poli(ésteres vinílicos) y copolímeros, poli(alcohol vinílico), poliaminas, polietilenimina, óxidos de polietileno/polipropileno, poliuretano, y precondensados de aminoplastos y fenoplastos y resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina.
- 15.- Unas microesferas expandidas obtenidas mediante la expansión de microesferas expandibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 16.- La utilización en la producción de papel de microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 17.- La utilización en tintas de impresión de microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

18.- La utilización en la producción de cuero artificial de microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

19.- La utilización en la producción de material no tejido de microesferas expandibles térmicamente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

5 20.- La utilización en la producción de papel de microesferas expandidas de acuerdo con la reivindicación 15.

21.- Un procedimiento para la producción de papel, que comprende las etapas de añadir microesferas expandibles térmicamente, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, a una pasta papelera que contiene fibras celulósicas, deshidratar la pasta papelera sobre una cinta sinfín de tela metálica para obtener papel, y secar el papel mediante la aplicación de calor y de ese modo elevar también la temperatura de las microesferas lo suficiente para expandirlas y aumentar la masa del papel.

10

22.- Un procedimiento según la reivindicación 21, en donde las microesferas térmicamente expandibles se añaden en forma de una suspensión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13-14,

23.- Un papel que comprende microesferas expandidas obtenidas a partir de microesferas expandibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.