(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 629 026**

(51) Int. Cl.:

C04B 20/06 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)
C04B 16/08 (2006.01)
B01J 8/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2014** **PCT/EP2014/060972**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014** **WO14198532**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2014** **E 14730456 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017** **EP 3008029**

(54) Título: **Método y dispositivo para la preparación de microesferas expandidas**

(30) Prioridad:

12.06.2013 EP 13171708

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.08.2017

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

(72) Inventor/es:

SVEDBERG, LARS-OLOF y
AJDÉN, PER

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 629 026 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

Método y dispositivo para la preparación de microesferas expandidas

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir microesferas termoplásticas expandidas y, por tanto, a un dispositivo.

Las microesferas térmicamente expansibles son conocidas en la técnica y se describen en detalle en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 3615972. Varios grados de microesferas expandibles, que tienen diferentes temperaturas de expansión, están disponibles comercialmente de AkzoNobel bajo la marca comercial Expancel™, tanto en forma de microesferas de flujo libre secas como en una suspensión acuosa de microesferas.

Tales microesferas expandibles comprenden un agente de soplado encapsulado dentro de una envoltura termoplástica. Al calentarse, el agente de soplado se evapora para aumentar la presión interna, al mismo tiempo que la cáscara se ablanda, dando como resultado una expansión significativa de las microesferas, normalmente de 2 a 5 veces su diámetro.

Las microesferas termoplásticas se pueden utilizar en diversas aplicaciones como no expandidas o pre-expandidas. Ejemplos de productos en los que se usan microesferas pre-expandidas secas (esencialmente libres de agua) son como sensibilizante en explosivos de emulsión y como carga ligera en pinturas a base de disolventes y diversos materiales termoendurecibles tales como mármol cultivado, masilla de poliéster y madera artificial. En muchos productos, tales como pinturas y recubrimientos a base de agua, papeles de impresión térmica, cerámica porosa y explosivos de emulsión, se usan microesferas pre-expandidas húmedas, normalmente como una suspensión acuosa.

El transporte de microesferas pre-expandidas requiere espacio significativo, por lo que a menudo se transportan al usuario final las microesferas no expandidas para las microesferas expandidas y se expanden in situ. Las microesferas pueden entonces expandirse cerca o directamente en un proceso para producir el producto final, p. ej., cualquiera de los mencionados anteriormente.

Se han desarrollado varios métodos y dispositivos para expandir microesferas termoplásticas.

US 5484815 y US 7192989 describen métodos y dispositivos adecuados para expandir microesferas secas.

JP 2005 254213 describe un aparato que comprende un tubo de reactor en el que las microcápsulas se calientan a una temperatura de expansión y en el que la suspensión acuosa de microcápsulas expansibles no expandidas se alimenta forzadamente y en el cual también se alimenta forzadamente vapor a alta temperatura aplicando una contrapresión que excede la presión del vapor. Después de calentar al pasar a través del tubo a una cierta velocidad de paso, las microcápsulas expansibles por calor son descargadas al aire y expandidas.

US 4513106 describe un método y un dispositivo adecuados para expandir microesferas en una suspensión acuosa introduciendo vapor en la suspensión en una zona de presión en una cantidad suficiente para calentar las microesferas y expandirlas al menos parcialmente, seguido de permitir que las microesferas parcialmente expandidas abandonen la zona de presión bajo una caída de presión por lo que las microesferas se expanden adicionalmente y se aceleran en una corriente con una velocidad de al menos 1 m/s.

WO03/051793 describe un aparato que es adecuado para recibir una suspensión de microesferas poliméricas expandibles no expandidas que se mezclan con vapor para provocar la expansión térmica de las microesferas y para proporcionar una corriente resultante de microbalones expandidos húmedos.

En el tubo de reacción, se utiliza un fluido motriz en forma de gas para propulsar la suspensión de microesferas que entran en contacto con una corriente de vapor. Mientras que el generador de vapor, el conducto de vapor, el tanque de suspensión y el conducto de material fluido están en comunicación fluida con la zona de tratamiento, parece que no hay generador de contrapresión en el aparato.

Una ventaja de expandir las microesferas en una suspensión acuosa es que se evita el espolvoreo. Sin embargo, es deseable mejorar aún más la tecnología existente de microesferas en expansión en una suspensión.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método y un dispositivo para expandir microesferas en una suspensión sin necesidad de introducir agua adicional.

Es otro objeto de la invención proporcionar un método y un dispositivo para expandir microesferas en una suspensión que sea flexible con respecto a qué líquido se utiliza para la suspensión.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un método y un dispositivo para expandir microesferas en una suspensión que es flexible con respecto a los medios para calentar las microesferas.

Todavía es un objeto adicional de la invención proporcionar un método y un dispositivo para expandir microesferas en una suspensión con bajo riesgo de aglomeración de las microesferas.

Todavía es un objeto adicional de la invención proporcionar un método y un dispositivo para expandir microesferas en una suspensión que se puede usar también para una amplia gama de grados de microesferas que tienen diversas temperaturas de expansión.

Según la invención, se ha encontrado que es posible conseguir estos y otros objetos mediante un método y un dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

Más específicamente, la invención se refiere a un método para la preparación de microesferas termoplásticas expandidas a partir de microesferas termoplásticas expandibles térmicamente no expandidas que comprenden una envoltura polimérica termoplástica que encapsula un agente de soplado, comprendiendo dicho método:

(a) alimentar una suspensión de tales microesferas termoplásticas expansibles en un medio líquido en una zona de calentamiento;

(b) calentar la suspensión en la zona de calentamiento, sin contacto directo con ningún medio fluido de transferencia de calor, de modo que las microesferas expandibles alcancen al menos una temperatura a la cual habrían comenzado a expandirse a presión atmosférica y manteniendo una presión en la zona de calentamiento suficientemente alta para que las microesferas de la suspensión no se expandan completamente; y,

(c) retirar la suspensión de microesferas expandibles de la zona de calentamiento a una zona con una presión suficientemente baja para que las microesferas se expandan.

La invención se refiere además a un dispositivo para expandir microesferas termoplásticas expandibles térmicamente sin expandir que comprenden una envoltura de polímero termoplástico que encapsula un agente de soplado, comprendiendo dicho dispositivo una zona de calentamiento que tiene una entrada y una salida y que es capaz de soportar una presión de al menos 4 bares, medios para alimentar una suspensión de microesferas termoplásticas expandibles no expandidas en un medio líquido en la zona de calentamiento y capaz de generar una presión de al menos 4 bares en la zona de calentamiento; y medios para calentar la suspensión de microesferas expansibles a una temperatura de al menos 60ºC sin contacto directo con ningún medio fluido de transferencia de calor.

Las microesferas termoplásticas expansibles térmicamente no expandidas se denominarán en lo sucesivo microesferas expandibles. El tamaño de partículas de las microesferas expandibles puede variar dentro de amplios límites y puede seleccionarse con respecto a las propiedades deseadas del producto en el que se usan. En la mayoría de los casos, el diámetro volumétrico mediano preferido, determinado por dispersión de luz láser en un aparato Malvern Mastersizer Hydro 2000 SM en muestras húmedas, es de 1 µm a 1 mm, preferiblemente de 2 µm a 0,5 mm y particularmente de 3 µm a 100 µm. El diámetro de las microesferas aumenta en la expansión, por ejemplo por un factor de 2 a 5.

El medio lıquido de la suspensión de microesferas expandibles puede ser cualquier lıquido que sea inerte con respecto a las microesferas y pueda soportar la temperatura a la que se calienta la suspensión. En muchos casos, se prefiere el agua o un líquido a base de agua, formando así una suspensión acuosa, pero dependiendo del uso pretendido de las microesferas expandidas, también se pueden preferir líquidos orgánicos para la suspensión, tal como al menos uno de aceite vegetal, aceite mineral y glicerol, cuyos líquidos orgánicos pueden estar libres de agua. Puesto que no es necesario añadir vapor o agua en ninguna otra forma a la suspensión en el método de la invención, es posible preparar una suspensión de microesferas expandidas libre de agua que se pueden usar directamente en aplicaciones donde no se desea agua. Además, como no es necesario añadir ningún otro medio fluido a la suspensión, es posible preparar una suspensión de microesferas expandidas que tengan un contenido alto y controlado de sólidos.

En la mayoría de los métodos comerciales de producción de microesferas expandibles, se obtienen usualmente primero en una suspensión acuosa, y dicha suspensión puede usarse directamente en el método de la invención, opcionalmente después de dilución o deshidratación hasta un contenido deseado de microesferas. Por otra parte, tal suspensión acuosa puede secarse para obtener microesferas esencialmente libres de agua que pueden usarse para preparar una suspensión en un líquido orgánico.

El contenido de microesferas expandibles en la suspensión depende de lo que se desee para el producto obtenido después de la expansión. El límite superior está limitado por la capacidad de bombeo de la suspensión y por la transportabilidad de la suspensión a través de la zona de calentamiento. En la mayoría de los casos, el contenido de microesferas expansibles es adecuadamente de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 10 a 40% en peso y lo más preferiblemente de 15 a 30% en peso.

La suspensión de microesferas expansibles fluye a través de la zona de calentamiento que puede estar constituida por cualquier recipiente, tubería o tubo provisto de una entrada y una salida y que soporte la presión mantenida en el mismo. Los medios para calentar la suspensión en el mismo pueden ser, por ejemplo, un medio fluido de transferencia de calor que no esté en contacto directo con la suspensión, elementos de calentamiento eléctrico o microondas. Por ejemplo, la zona de calentamiento puede ser un intercambiador de calor que comprende al menos una tubería o tubo rodeado por un medio de transferencia de calor que no está en contacto directo con la

suspensión de microesferas expansibles. Un intercambiador de calor puede comprender, por ejemplo, varias tuberías o tubos preferentemente paralelos, por ejemplo de 2 a 10 o de 3 a 7 tuberías o tubos, conectados preferiblemente a una entrada común y a una salida común. También es posible tener sólo una tubería o tubo. El uso de una sola tubería o tubo (es decir, sólo uno) implica la ventaja de disminuir el riesgo de distribución de flujo irregular causada por el atascamiento parcial en una de varias tuberías paralelas. Tal tubería o tubo único está preferiblemente rodeado por un medio de transferencia de calor, tal como agua caliente, preferiblemente situado en un recipiente o tanque que contiene el medio de transferencia de calor.

El medio de transferencia de calor puede ser cualquier medio fluido adecuado tal como agua caliente, vapor o aceite. Como alternativa, el calor puede ser proporcionado por elementos calefactores eléctricos, p. ej., dentro o fuera de la zona de calentamiento o en sus paredes, o cualquier combinación de las mismas. Como alternativa adicional, el calentamiento puede ser proporcionado por radiación electromagnética tal como microondas.

Por medio de la invención es posible expandir los grados de microesferas que requieren una temperatura más alta que la que se puede conseguir prácticamente mediante vapor de agua, p. ej., utilizando elementos calefactores eléctricos o aceite caliente como medio de transferencia de calor. Por ejemplo, es posible expandir microesferas que requieren temperaturas superiores a 200ºC. También es posible o se pueden expandir microesferas que pueden colapsar o de cualquier otra manera ser dañadas a temperaturas demasiado altas usando un medio de transferencia de calor que tiene una temperatura comparativamente baja, por ejemplo de 60 a 100ºC, tal como agua caliente.

El recipiente o al menos una tubería o tubo en el que fluye la suspensión de microesferas expandibles es preferiblemente de un material térmicamente conductor como el acero o el cobre, en particular si el calentamiento de la suspensión se realiza por medio de un medio fluido de transferencia de calor o por elementos de calentamiento eléctrico. Si el calentamiento es proporcionado por radiación electromagnética, el recipiente o al menos una tubería o tubo es preferiblemente de un material permeable para tales radiaciones, tales como diversos tipos de materiales poliméricos.

En un intercambiador de calor que comprende por lo menos una tubería o tubo, dicho por lo menos una tubería o tubo puede tener, por ejemplo, cada uno un diámetro interno de 2 a 25 mm o más preferiblemente el diámetro interior es de 4 a 15 mm o lo más preferiblemente de 6 a 12 mm. El grosor de las paredes de al menos una tubería o tubo es adecuadamente de 0,5 a 3 mm, preferiblemente de 0,7 a 1,5 mm.

Si el calentamiento se realiza por medio de elementos calefactores eléctricos, dichos elementos pueden ser, p. ej., al menos una tubería o tubo, por ejemplo una sola tubería o tubo. Dicha tubería o tubo puede tener, por ejemplo, un diámetro interior de 20 a 80 mm o de 35 a 65 mm. Por ejemplo, se puede proporcionar un elemento calefactor eléctrico en el centro dentro de una tubería o tubo para que la suspensión de microesferas expandibles fluya en el espacio alrededor de ese elemento calefactor. Tal elemento de calentamiento eléctrico puede ser por sí mismo una tubería o tubo con la fuente de calentamiento eléctrico primario dentro de la misma, de modo que el calor es transferido a través de la pared a la suspensión que fluye en la separación. Preferiblemente, se proporcionan elementos de calentamiento eléctricos tanto dentro como fuera de la al menos una tubería o tubo.

Las dimensiones óptimas y la capacidad de los medios para calentar la suspensión se determinan por el caudal de la suspensión, la concentración de la suspensión y la temperatura de la suspensión entrante y deberían ser suficientes para que la suspensión alcance una temperatura suficientemente alta para que las microesferas se expandan cuando la presión disminuye después de pasar la salida de la zona de calentamiento. Esta temperatura es siempre superior a la temperatura de volatilización del agente de soplado de la microesfera específica.

La suspensión de microesferas expansibles se alimenta a la zona de calentamiento a través de su entrada, preferiblemente por medio de una bomba que proporciona una presión suficientemente alta en la zona de calentamiento para que las microesferas no se expandan completamente en su interior. Las microesferas pueden expandirse parcialmente dentro de la zona de calentamiento, p. ej., a un volumen del 10 al 80% o del 20 al 70% del volumen después de la expansión completada fuera de la zona de calentamiento, pero también se puede impedir que se expandan en absoluto dentro de la zona de calentamiento. Ejemplos de bombas adecuadas incluyen bombas hidráulicas de diafragma, bombas de pistón, bombas de tornillo (por ejemplo, bombas excéntricas de tornillo), bombas de engranajes, bombas de lóbulos rotativos, bombas centrífugas, etc. Se prefieren particularmente las bombas hidráulicas de diafragma. Preferentemente, la bomba crea también la fuerza para transportar la suspensión a través de la zona de calentamiento hasta su salida. El dispositivo puede estar provisto además de un conducto para el transporte de la suspensión de microesferas expandibles a la bomba, por ejemplo desde un tanque que contiene la suspensión.

Con el fin de mantener una presión suficientemente alta en la zona de calentamiento, la suspensión de microesferas expansibles se extrae de la zona de calentamiento a través de una salida de la misma creando una caída de presión correspondiente a la diferencia de presión entre el interior de la zona de calentamiento y el exterior de la zona de calentamiento. La caída de presión puede crearse por cualquier medio adecuado, tal como una restricción del área de flujo, por ejemplo una válvula, una boquilla o cualquier otro tipo de paso estrecho. La salida de la zona de calentamiento puede ser, por ejemplo, una tubería o tubo preferiblemente aislado que tenga opcionalmente una restricción del área de flujo en su extremo, tal como una abertura que tenga un diámetro de 0,9 a 0,05 veces o de

0,5 a 0,05 veces, preferiblemente de 0,3 a 0,1 veces el diámetro interior de dicha tubería o tubo. Sin embargo, no es necesaria una restricción de área de flujo o cualquier otro medio especial, ya que la caída de presión creada por una salida que tiene la misma área de flujo que la zona de calentamiento es usualmente suficiente para evitar la terminación de la expansión de las microesferas dentro de la zona de calentamiento. La tubería o tubo puede ser rígido o flexible, que en este último puede dirigirse fácilmente a un punto de salida deseado para las microesferas sin mover el dispositivo completo.

La presión exacta requerida en la zona de calentamiento depende de la temperatura y el tipo de microesfera. Preferiblemente, la presión mantenida en la zona de calentamiento es de al menos 4 bares, lo más preferiblemente al menos 10 bares. El límite superior está determinado por consideraciones prácticas y puede ser, por ejemplo, de hasta 40 bares o de hasta 50 bares. La zona de calentamiento debe preferiblemente ser capaz de soportar tal presión.

La temperatura de las microesferas expansibles en la zona de calentamiento es usualmente esencialmente la misma que la temperatura de la suspensión en la misma. La temperatura exacta a la que se calienta la suspensión depende del grado de las microesferas. Para la mayoría de los grados de microesferas, la temperatura está preferiblemente en el intervalo de 60 a 160ºC, preferiblemente de 80 a 160ºC o de 100 a 150ºC, aunque temperaturas más altas, tales como 200ºC o incluso 250ºC o más pueden ser necesarias para algunos grados de microesferas. Los medios para calentar la suspensión deberían preferiblemente ser capaces de calentar la suspensión a tal temperatura.

En la zona de calentamiento se transporta un flujo de una suspensión de microesferas expandibles desde la entrada a la salida y se calienta a presión hasta una temperatura lo suficientemente alta como para que las microesferas se expandan opcionalmente parcialmente en la misma y al menos para expandirse cuando la presión cae a la salida de la zona de calentamiento y entran en la zona con una presión suficientemente baja. La presión en esa zona es normalmente esencialmente presión atmosférica pero puede mantenerse más alta o más baja dependiendo de la temperatura de las microesferas. En esta fase, las microesferas generalmente también son enfriadas por el aire circundante en esa zona. El tiempo de residencia medio de las microesferas en la zona de calentamiento es preferiblemente lo suficientemente largo como para asegurar que se alcanza una temperatura suficientemente alta de la suspensión y se mantiene para la expansión posterior. Con el fin de asegurar la producción de una calidad alta y uniforme, el dispositivo puede opcionalmente estar provisto además de un amortiguador de pulsaciones que estabilice el flujo de la suspensión.

Cuando la expansión continúa o comienza en la caída de presión en la salida de la zona de calentamiento, el flujo de microesferas también se acelera significativamente. Al mismo tiempo, las microesferas se enfrían automáticamente a una temperatura tan baja que la expansión se detiene, formando el punto donde se completa la expansión. Con el fin de optimizar la desintegración de las microesferas y evitar la aglomeración, se prefiere que la caída de presión tenga lugar en una distancia lo más corta posible en la dirección del flujo.

A medida que la desintegración y el enfriamiento de las microesferas después de pasar la caída de presión a la salida de la zona de calentamiento ocurren rápidamente, las microesferas expandidas están usualmente sustancialmente libres de aglomerados. Las microesferas expandidas pueden utilizarse inmediatamente para el fin previsto o se pueden envasar en bolsas de plástico, cartuchos u otros envases adecuados.

El método y el dispositivo de la invención son particularmente útiles para la expansión in situ en la producción de, p.ej., explosivos de emulsión, pintura, masilla de poliéster, formulaciones de madera artificial a base de poliéster, poliuretano o epoxi, mármol de cultivo a base de epoxi, cerámica porosa, placas de yeso, recubrimientos de bajos de carrocerías, elastómeros, rellenos de grietas, selladores, adhesivos, resinas fenólicas, estuco, compuesto aislante de cables, arcilla de modelado, espumas de poliuretano microcelular, recubrimientos para papel de impresión térmica y otros tipos de revestimientos. El flujo de microesferas expandidas que salen del dispositivo puede ser entonces añadido directamente a las líneas de producción de tales productos. Por ejemplo, el flujo de microesferas expandidas puede ser añadido directamente en el flujo de emulsión durante la producción de explosivos de emulsión o directamente en el flujo de emulsión durante el llenado de una perforación con explosivos de emulsión procedentes de un camión. En este último caso, los explosivos pueden ser sensibilizados en el sitio minero y transportados sin sensibilizar a la mina.

El método y el dispositivo de expansión según la invención se pueden utilizar para todos los tipos conocidos de microesferas termoplásticas expansibles, tales como las comercializadas bajo la marca comercial Expancel™. Las microesferas termoplásticas expansibles útiles y su preparación también se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3615972, 3945956, 4287308, 5536756, 6235800, 6235394 y 6509384, 6617363 y 6984347, en Publicaciones de Patentes de EE.UU. US 2004/0176486 y 2005/0079352, en EP 486080, EP 566367, EP 1067151, EP 1230975, EP 1288272, EP 1598405, EP 1811007 y EP 1964903, en WO 2002/096635, WO 2004/072160, WO 2007/091960, WO 2007/091961 y WO 2007/142593, y en las patentes japonesas abiertas a inspección pública N.º 1987-286534 y 2005-272633.

Las microesferas termoplásticas adecuadas tienen preferiblemente una envoltura termoplástica hecha de polímeros o copolímeros obtenibles por polimerización de diversos monómeros etilénicamente insaturados, que pueden ser monómeros que contienen nitrilo, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, alfa-etoxiacrilonitrilo,

fumaronitrilo, crotonitrilo, ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo o acrilato de etilo, ésteres metacrílicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de isobornilo o metacrilato de etilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, halogenuros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, vinilpiridina, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, estirenos tales como estireno, estirenos halogenados o alfa-metil-estireno, o dienos tales como butadieno, isopreno y cloropreno. También se pueden usar mezclas de los monómeros mencionados anteriormente.

A veces puede ser deseable que los monómeros para la envoltura polimérica comprendan también monómeros multifuncionales de reticulación, tales como uno o más de divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, 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 pentaeritritol, di(met)acrilato de dimetilol triciclodecano, tri(met)acrilato de trialilformal, metacrilato de alilo, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de tributanodiol, di(met)acrilato de PEG nº 200, di(met)acrilato de PEG nº 400, di(met)acrilato de PEG nº 600, monoacrilato de 3-acriloiloxiglicol, triacril-formal o isocianato de trialilo, isocianurato de trialilo, etc. Si están presentes, dichos monómeros de reticulación constituyen preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5% en peso de las cantidades totales de monómeros para la envoltura de polímero. Preferiblemente, la envoltura polimérica constituye del 60 al 95% en peso, lo más preferiblemente del 75 al 85% en peso, de la microesfera total.

La temperatura de reblandecimiento de la envoltura polimérica, que corresponde normalmente a su temperatura de transición vítrea (T_g), está preferiblemente en el intervalo de 50 a 250°C, o de 100 a 230°C.

El agente de soplado en una microesfera es normalmente un líquido que tiene una temperatura de ebullición no mayor que la temperatura de reblandecimiento de la envoltura de polímero termoplástico. El agente de soplado, a veces también denominado agente espumante o propulsor, puede ser al menos un hidrocarburo como n-pentano, isopentano, neopentano, butano, isobutano, hexano, isohexano, neohexano, heptano, isoheptano, octano e isooctano, o mezclas de los mismos. También pueden usarse otros tipos de hidrocarburos, tales como éter de petróleo e hidrocarburos clorados o fluorados, tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, triclorofluormetano, etc. Agentes de expansión particularmente preferidos comprenden al menos uno de isobutano, isopentano, isohexano, ciclohexano, isooctano, isododecano y mezclas de los mismos, preferiblemente isooctano. El agente de soplado compone adecuadamente de 5 a 40% en peso de la microesfera.

El punto de ebullición del agente de soplado a presión atmosférica puede estar dentro de un amplio intervalo, preferiblemente de -20 a 200°C, lo más preferiblemente de -20 a 150°C, y lo más preferiblemente de -20 a 100°C.

La temperatura a la que las microesferas expandibles comienzan a expandirse depende de una combinación del agente de soplado y la envoltura polimérica y las microesferas que tienen diversas temperaturas de expansión están disponibles comercialmente. La temperatura a la que las microesferas comienzan a expandirse a presión atmosférica se denomina $T_{comienzo}$. Las microesferas expansibles utilizadas en la presente invención tienen preferiblemente una $T_{comienzo}$ de 40 a 230°C, lo más preferiblemente de 60 a 180°C.

La figura adjunta ilustra una realización de la invención.

La figura muestra un dispositivo que comprende una bomba de diafragma hidráulica 1 conectada a un intercambiador de calor 4 (que forma una zona de calentamiento) y un amortiguador de pulsaciones 2. El intercambiador de calor 4 está provisto de una entrada 10 y una salida 8 en forma de una tubería provista de una restricción del área de flujo en el extremo en forma de una boquilla. El intercambiador de calor comprende además uno o una pluralidad de tubos (no mostrados) rodeados por un medio de transferencia de calor (no mostrado) tal como agua caliente, vapor o aceite. El dispositivo comprende además un manómetro 3, una válvula de seguridad 5, una válvula de control 6, un termómetro 7 y una válvula de 3 vías 9.

El dispositivo se hace funcionar bombeando una suspensión de microesferas expansibles, p. ej., desde un tanque de suspensión (no se muestra), mediante la bomba hidráulica de diafragma 1 a través del intercambiador de calor 4, en el que se calienta por el medio de transferencia de calor a una temperatura a la cual las microesferas comienzan a expandirse o al menos habrían comenzado a expandirse a presión atmosférica. La bomba de diafragma hidráulica crea una presión suficiente para transportar la suspensión a través del intercambiador de calor 4 e impedir la expansión completa de las microesferas en su interior. La suspensión caliente fluye hacia el aire libre a través de la salida 8, provista opcionalmente de una restricción del área de flujo, creando una caída de presión a la presión atmosférica, dando como resultado una rápida expansión y enfriamiento de las microesferas en aire libre. El amortiguador de pulsaciones 2 inhibe las fluctuaciones del flujo de la suspensión desde la bomba hidráulica de diafragma 1. La presión y la temperatura en el intercambiador de calor se pueden controlar mediante el manómetro 3 y el termómetro 7, respectivamente. El equipo se puede limpiar intercambiando la suspensión de microesferas expandibles por, por ejemplo, agua de lavado con la ayuda de la válvula de 3 vías 9 antes de la bomba 1. El flujo y la presión del medio de transferencia de calor utilizado en el intercambiador de calor 4 está regulado por la válvula de control 6.

Ejemplo 1:

Las microesferas expandibles Expancel ™ 051-40 de AkzoNobel se expandieron usando un dispositivo de acuerdo con la Figura adjunta. Se bombeó una suspensión acuosa de microesferas al 15% en peso a una temperatura de 20°C a una velocidad de 3 litros/min a través del intercambiador de calor que comprendía siete tubos, cada uno con un diámetro interior de 10 mm, un diámetro exterior de 12 mm y una longitud de 1,95 metros, rodeado de vapor caliente como medio de transferencia de calor. La bomba generó una presión de 30 bares que se mantuvo dentro del intercambiador de calor y la energía térmica transferida por el vapor suficiente para calentar la suspensión a 130ºC. Las microesferas salieron del intercambiador de calor a través de la salida provista de una boquilla que tenía una abertura de 1,5 mm al aire libre de 20°C y se expandieron para alcanzar una densidad de 22 g/dm^3. El producto de microesferas expandidas tenía un contenido de sólidos del 15% en peso y la investigación microscópica mostró que el producto estaba completamente libre de aglomerados.

Ejemplo 2

Las microesferas expansibles Expancel™ 031 de AkzoNobel se expandieron utilizando un dispositivo que comprendía un solo tubo de cobre de 5,8 m de longitud situado en un tanque lleno de agua caliente mantenida a una temperatura de 100ºC. La tubería de cobre tenía un diámetro interior de 6,3 mm y un diámetro exterior de 7,8 mm, pero no tenía ninguna restricción de área de flujo. Se bombeó una suspensión acuosa de microesferas al 20% en peso a una temperatura de 20ºC con una bomba de diafragma a una velocidad de 80 litros/hora a través del tubo de cobre rodeado por el agua caliente como medio de transferencia de calor. La bomba de diafragma generó una presión de 6 bares. Las microesferas salieron del intercambiador de calor del tubo de cobre a través de la salida y alcanzaron después de la expansión final una densidad de 24 g/dm^3. El producto de microesferas expandidas tenía un contenido de sólidos del 20% en peso y la investigación microscópica mostró que el producto estaba esencialmente libre de aglomerados.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de microesferas termoplásticas expandidas a partir de microesferas termoplásticas expandibles térmicamente no expandidas que comprenden una envoltura de polímero termoplástico que encapsula un agente de soplado, comprendiendo dicho método:

(a) alimentar una suspensión de tales microesferas termoplásticas expansibles en un medio líquido en una zona de calentamiento;

(b) calentar la suspensión en la zona de calentamiento, sin contacto directo con ningún medio fluido de transferencia de calor, de modo que las microesferas expandibles alcancen al menos una temperatura a la cual habrían comenzado a expandirse a presión atmosférica y manteniendo una presión en la zona de calentamiento suficientemente alta para que las microesferas en la suspensión no se expandan completamente; y,

(c) retirar la suspensión de microesferas expandibles de la zona de calentamiento a una zona con una presión suficientemente baja para que las microesferas se expandan.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que la presión en la zona de calentamiento se mantiene de 5 a 50 bares.

3. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, en el que la suspensión de microesferas expandibles se calienta en la zona de calentamiento a una temperatura de 60 a 160ºC.

4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que la suspensión de microesferas expandibles fluye a través de una zona de calentamiento que es un intercambiador de calor que comprende al menos una tubería o tubo rodeado por un medio de transferencia de calor que no está en contacto directo con la suspensión de microesferas expandibles.

5. Un método según la reivindicación 4, en el que al menos una tubería o tubo tienen cada uno un diámetro interior de 2 a 25 mm.

6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que el calor es proporcionado por elementos de calentamiento eléctrico.

7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, en el que la suspensión de microesferas expansibles se extrae de la zona de calentamiento a través de una salida de la misma creando una caída de presión correspondiente a la diferencia de presión entre el interior de la zona de calentamiento y fuera de la zona de calentamiento.

8. Un método según la reivindicación 7, en el que la salida está provista de una restricción de área de flujo para crear la caída de presión.

9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en el que la suspensión de microesferas expansibles se retira de la zona de calentamiento a una zona de presión atmosférica.

10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, en el que la suspensión de microesferas expansibles se alimenta a la zona de calentamiento por medio de una bomba que proporciona una presión suficientemente alta en la zona de calentamiento para que las microesferas no se expandan completamente en su interior.

11. Un dispositivo para la expansión de microesferas termoplásticas expandibles térmicamente no expandidas que comprenden una envoltura de polímero termoplástico que encapsula un agente de soplado, comprendiendo dicho dispositivo una zona de calentamiento que tiene una entrada y una salida y que es capaz de soportar una presión de al menos 4 bares, medios para alimentar una suspensión de microesferas termoplásticas expansibles no expandidas en un medio líquido en la zona de calentamiento y capaces de generar una presión de al menos 4 bares en la zona de calentamiento; y medios para calentar la suspensión de microesferas expansibles a una temperatura de al menos 60ºC sin contacto directo con ningún medio fluido de transferencia de calor.

12. Un dispositivo según la reivindicación 11, en el que la salida está provista de una restricción de área de flujo suficiente para crear una caída de presión correspondiente a la diferencia de presión entre el interior de la zona de calentamiento y fuera de la zona de calentamiento.

13. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 11 - 12, en el que la zona de calentamiento es un intercambiador de calor que comprende al menos una tubería o tubo rodeado por un medio de transferencia de calor que no está en contacto directo con la suspensión de microesferas expansibles.

14. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 11 - 13, en el que la zona de calentamiento comprende una única tubería o tubo rodeado por un medio de transferencia de calor que no está en contacto directo con la suspensión de microesferas expansibles.

15. Un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 11 - 12, en el que la zona de calentamiento comprende al menos una tubería o tubo y elementos de calentamiento eléctricos provistos dentro y/o fuera de dicha al menos una tubería o tubo.

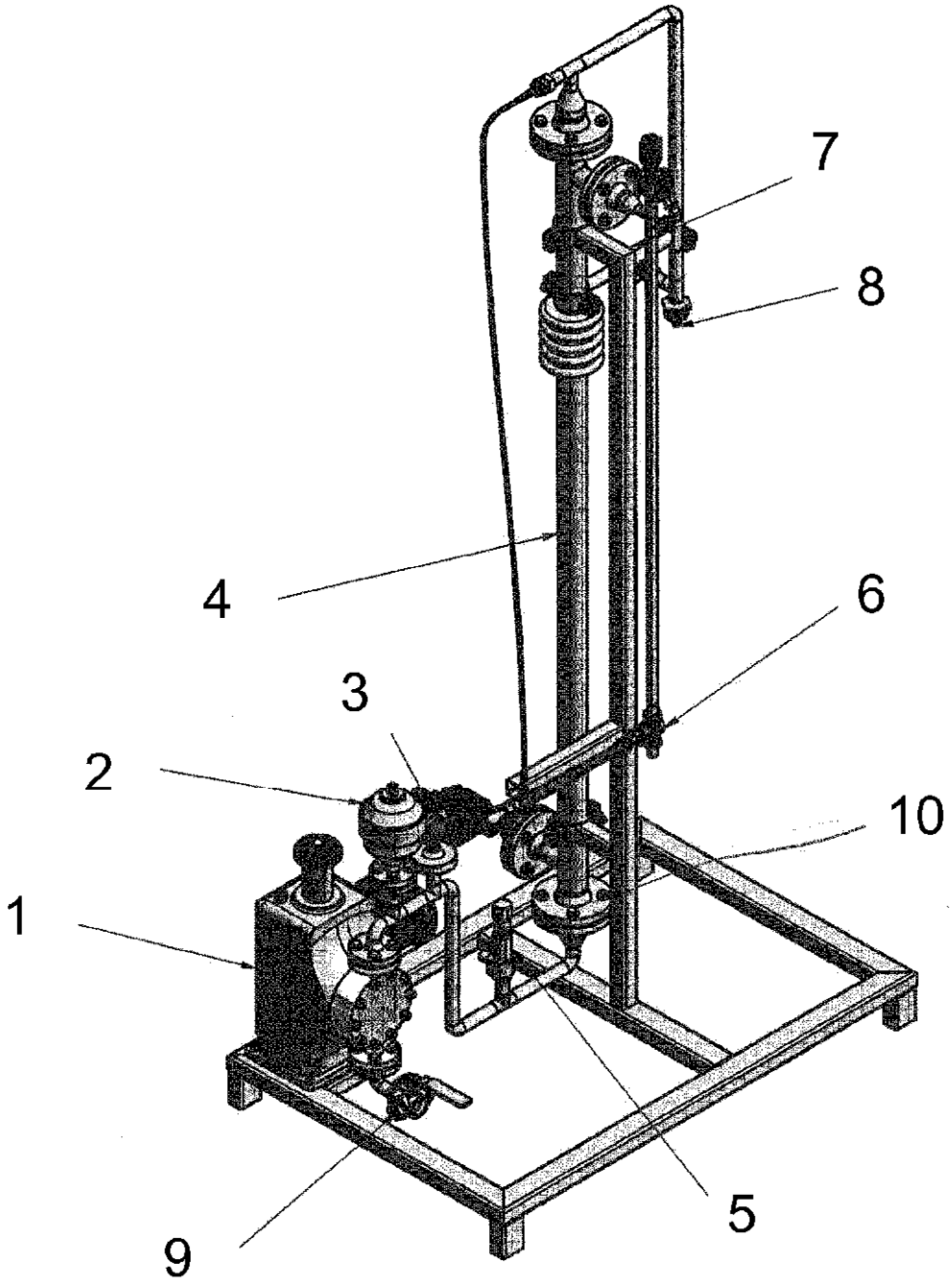

Fig 1