

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 006**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/20** (2006.01)

**C04B 35/195** (2006.01)

**C04B 38/06** (2006.01)

**C08F 2/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2002 PCT/JP2002/02320**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2002 WO02072671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2002 E 02703979 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 1375525**

54 Título: **Método para preparar partículas de polímero huecas**

30 Prioridad:

**14.03.2001 JP 2001072354**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.03.2018**

73 Titular/es:

**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (50.0%)  
4-4, NISHITENMA 2-CHOME, KITA-KU  
OSAKA-SHI, OSAKA 530-8565, JP y  
TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**OHMURA, TAKAHIRO;  
NAKATA, YASUSHI;  
KAWAGUCHI, YASUHIRO y  
YOSHIDA, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 661 006 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 para preparar partículas de polímero huecas

**5 Campo técnico**

La presente invención está dirigida en particular a un método de fabricación de partículas de polímero huecas. Se describe un filtro cerámico poroso preparado con el uso de dichas partículas de polímero huecas y un método de fabricación de un filtro cerámico poroso. Asimismo, se describe un material para un filtro de partículas diésel para preparar un filtro incorporado en el sistema de escape para realizar un tratamiento de limpieza de un gas de escape descargado desde un motor, un horno de combustión, una incineradora o similares, y un método para su fabricación.

**Antecedentes en la técnica**

15 En los últimos años, se han propuesto varios filtros de panel porosos como filtros cerámicos porosos, en los que se deja que tengan una estructura porosa las divisiones de los paneles de cordierita y se fabrican así filtros de panel porosos con la función de filtrar fluidos, p.ej., gases, a través del paso de dichos fluidos a través de las divisiones. Los ejemplos en la práctica incluyen un filtro para recoger partículas finas en un gas de escape descargado desde un coche diésel (filtro de partículas diésel).

20 En dicho filtro de panel poroso, el diámetro de poro promedio (en adelante, se denominará diámetro de poro) y la porosidad del material poroso son factores muy importantes para determinar el rendimiento del filtro. En particular, en lo que respecta a un filtro cerámico poroso, como por ejemplo un filtro de partículas diésel, es deseable que el filtro tenga un diámetro de poro grande u una gran porosidad desde el punto de vista de una recogida eficiente de las partículas, la pérdida de presión y el tiempo de recogida.

25 El diámetro del poro se controla convencionalmente seleccionando apropiadamente el diámetro de partícula del agregado de la composición cerámica que vaya a ser el material para el filtro. Sin embargo, existen problemas en cuanto al coste del material y la productividad como consecuencia de las restricciones en relación con las partículas agregadas.

30 Se ha propuesto un método para controlar el diámetro del poro sin que influya el tipo de partícula agregada, por ejemplo, un método en el que se añade una macromolécula orgánica a la composición cerámica (publicación de solicitud de patente japonesa sin examinar No. 2000-288325).

35 Por otra parte, en un método extendido se añade un agente de formación de poro, p.ej., grafito, a una composición cerámica para mejorar la porosidad.

40 Sin embargo, cuando se utiliza una gran cantidad de agente de formación de poro para mejorar más la porosidad, se producen problemas en cuanto a que se extiende el tiempo de cocción, aumenta el número de etapas y, además, se aplica tensión sobre el filtro como consecuencia del aumento del calor de combustión del agente de formación de poro y se producen grietas en el filtro por ello.

45 Es decir, en el filtro cerámico, son importantes la reducción de la expansión térmica y una mejora de la resistencia al choque térmico.

50 Para reducir el calor de combustión, los autores de la presente invención consideraron el uso de partículas de polímero huecas como agentes de formación de poro. Sin embargo, surgieron problemas ya que las partículas de polímero huecas convencionales eran demasiado pequeñas como para utilizarlas como agentes de formación de poro y, dado que las partículas de polímero huecas preparadas por formación de espuma tenían una resistencia de partícula insuficiente, las partículas se rompían como consecuencia de la fuerza de cizallamiento mecánica durante el mezclado y moldeo de la composición cerámica. Por lo tanto, no se consiguieron partículas de polímero huecas con un diámetro de partícula y una resistencia adecuados para realizar una función como agente de formación de poro.

55 Según esto, en lo que respecta al método de fabricación de partículas de polímero huecas, se conoce un método en el que se realiza la polimerización en suspensión o la polimerización en emulsión en presencia de un disolvente orgánico insoluble en agua que no tiene propiedades de polimerización preparándose las partículas de polímero que incluyen el disolvente en su interior, tal como se describe en la publicación de solicitud de patente examinada japonesa No. 36-9168 y la publicación de solicitud de patente examinada japonesa No. 37-14327.

60 Sin embargo, dicho método conlleva problemas ya que las partículas que incluyen el disolvente deseado no se pueden preparar suficientemente, las distribuciones de los diámetros de partícula y los diámetros de las porciones huecas (poros interiores) son significativamente grandes y problemas similares. En consecuencia, no se pueden preparar partículas de polímero huecas que sean satisfactorias, incluso aunque se retiren estos materiales incluidos.

65

Por otra parte, en la publicación de solicitud de patente examinada japonesa No. 5-40770 se divulga un método para mejorar esto. En dicho método, se somete a polimerización en suspensión o polimerización en emulsión una solución mixta preparada por dispersión de un monómero hidrófilo, un monómero reticulable y un material oleoso para preparar partículas de polímero que incluyen el material oleoso en el interior del poro y, a continuación, se retira el material oleoso, preparándose así las partículas de polímero huecas.

Sin embargo, en este método, incluso cuando se controla la cantidad de agente de dispersión de polimerización para preparar las partículas de polímero huecas que tienen un diámetro de partícula promedio de 15  $\mu\text{m}$  o más, adecuado para un agente de formación de poro, se produce la coagulación de las partículas y, por tanto, resulta difícil preparar las partículas desdadas.

En el caso divulgado en la publicación de solicitud de patente sin examinar japonesa No. 9-19635 en la que se calienta una microcápsula que encapsula un material volátil, p.ej., butano o pentano, y se gasifica así el material volátil para expandirse y formar así partículas espumadas, como el espesor de la capa de polímero de cubierta es muy reducida, no se pueden preparar partículas con una resistencia satisfactoria.

Se conocen algunos métodos en los que se fabrican partículas de polímero que incluyen porciones huecas sin utilizar los disolventes orgánicos que se han descrito.

Siendo así, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente sin examinar japonesa No. 56-32513 se divulga un método para preparar partículas. En dicho método, se aplica un material básico sobre una partícula de polímero compuesta de una porción núcleo que tiene propiedades para hincharse con un álcali y una porción de cubierta que cubre la porción del núcleo para que se hinche y se expanda y expandir la porción del núcleo, formándose así una porción hueca en la partícula durante el secado. En la publicación de solicitud de patente sin examinar japonesa No. 2-173101 se divulga un método en el que se hidroliza una porción de núcleo de un polímero de tipo núcleo/cubierta que tiene una porción de núcleo compuesto de un polímero de acetato de vinilo, siendo el método similar al divulgado en la publicación de solicitud de patente sin examinar japonesa No. 56-32513.

Sin embargo, en lo que respecta a estos materiales, dado que la porción de la cubierta debe tener también plasticidad para que se expanda la porción del núcleo, surgen problemas, por ejemplo, ya que no se pueden preparar con facilidad partículas de polímero con una resistencia excelente y porciones huecas y, como no se retira el agua absorbida en el polímero de la porción del núcleo fácilmente, las propiedades de secado son insuficientes cuando se utilizan para un fin predeterminado.

En consecuencia, es deseable proporcionar partículas de polímero huecas que se puedan utilizar como agentes de formación de poro para la composición cerámica descrita y que tengan un valor predeterminado o más de resistencia y un diámetro de partícula apropiado.

En el documento JP 7-157672 se divulga una partícula de resina hueca que tiene un tamaño de partícula medio de 2 - 50  $\mu\text{m}$ . Dicha partícula se produce llevando a cabo una polimerización en suspensión de un metacrilato de metilo y un agente de reticulación (p.ej., tri(met)acrilato de trimetilolpropano) en agua, en presencia de un disolvente volátil hidrófobo específico como hexano.

En el documento US 361562 se divulga una partícula de polímero hueca que tiene un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 1 - 50  $\mu\text{m}$  (o 5 - 20  $\mu\text{m}$  en una realización preferente). La partícula se produce llevando a cabo una polimerización en suspensión del metacrilato de metilo y un agente de reticulación (p.ej. divinil benceno, dimetacrilato de etilen glicol, divinil tolueno) en agua en presencia de un disolvente volátil hidrófobo como por ejemplo pentano y hexano y sílice coloidal como estabilizante de suspensión.

En el documento JP 8-215522 se divulga un filtro de cordierita poroso por preparación de una composición cerámica que incluye cordierita y una partícula de polímero hueca con un diámetro promedio de 20 - 61  $\mu\text{m}$  como agente de formación de poro.

Un objetivo de la presente invención es resolver los problemas que se han descrito y proporcionar partículas de polímero huecas que se pueden utilizar eficazmente como agentes de formación de poro y que tienen un valor predeterminado o más de resistencia y un diámetro de partícula apropiado, un método para su fabricación, un filtro cerámico poroso de alto rendimiento fabricado utilizando dichas partículas de polímero huecas y un método para su fabricación.

## Divulgación de la invención

Para resolver los problemas que se han descrito, los autores de la presente invención han llevado a cabo una exhaustiva investigación sobre partículas de polímero huecas con las que se puedan conseguir unos resultados satisfactorios en lo que se refiere a los diversos problemas mencionados, así como un método para su fabricación, en virtud de lo cual han descubierto que es posible preparar partículas de polímero huecas que tienen un valor predeterminado o más de resistencia y un diámetro de partícula apropiado, en las que la morfología interior de la

partícula de polímero hueca no es un único poro sino que presenta la forma de un panal que tiene una pluralidad de poros cuando se utiliza un monómero que no tiene una hidrófila tan fuerte en la etapa de fabricación de un polímero para constituir la estructura de la partícula de polímero hueca descrita, y que es posible preparar un filtro cerámico poroso con un rendimiento mejorado, además, por cocción de dicho material moldeado compuesto de una mezcla de partículas de polímero huecas que sirven como agentes de formación de poro y una composición cerámica. En consecuencia se ha completado la presente invención.

La presente invención proporciona un método para fabricar una partícula de polímero hueca que tiene un diámetro medio de 15  $\mu\text{m}$  o más y 500  $\mu\text{m}$  o menos y una resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de 1,5 MPa o más, de acuerdo con la invención descrita en la reivindicación 1 de la presente invención (al que se hará referencia en adelante como "el método para la fabricación de partículas de polímero huecas de la reivindicación 1"), comprendiendo dicho método:

(a) suspender una solución de monómero para polimerización en un disolvente polar que contiene un estabilizante de dispersión inorgánico coloidal, siendo la solución de monómero una mezcla de al menos 100 partes en peso de un componente de monómero para polimerización y 1 parte en peso o más y 400 partes en peso o menos de un disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización, teniendo dicho disolvente orgánico una solubilidad en agua de 0,2 % en peso o menos de modo que presenta hidrofobicidad, comprendiendo dicho componente de monómero un 10 % en peso o más y un 99,9 % en peso o menos de monómero hidrófilo, 0,1 % en peso o más y 30 % o menos de un monómero multifuncional y un 0 % en peso o más y 89,9 % en peso o menos de otros monómeros, en la que se añade una sal inorgánica y un inhibidor de polimerización hidrosoluble al disolvente polar, seleccionándose la sal inorgánica entre cloruro sódico, cloruro de calcio y carbonato de sodio;

(b) polimerizar el componente de monómero para la polimerización para preparar una partícula de polímero que incluye una pluralidad de porciones huecas, en las que está contenido el disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización en el interior de las porciones huecas; y

(c) separación del disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización de las partículas de polímero resultantes de la etapa (b).

Un método para fabricar las partículas de polímero huecas de acuerdo con la invención, descrito en la reivindicación 2 de la presente invención (en adelante se hace referencia a él como "el método para la fabricación de partículas de polímero huecas de la reivindicación 2") es el método de fabricación de partículas de polímero huecas de la reivindicación 1, en el que el estabilizante de dispersión inorgánico coloidal comprende al menos uno entre sílice coloidal o fosfato cálcico.

Un método para la fabricación de partículas de polímero huecas de acuerdo con la invención descrito en la reivindicación 3 de la presente invención (en adelante, se hará referencia a él como "el método para la fabricación de partículas de polímero huecas de la reivindicación 3") es el método para la fabricación de partículas de polímero huecas de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el estabilizante de la dispersión inorgánico coloidal se utiliza en una relación de 1 parte en peso o más y 20 partes en peso o menos por cada 100 partes en peso de la solución de monómero para polimerización.

Las partículas de polímero huecas producidas según el método de acuerdo con la invención se producen a través del método de la reivindicación 2 y tienen un diámetro de partícula promedio de 15  $\mu\text{m}$  o más y 500  $\mu\text{m}$  o menos una resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de 1,5 MPa o más, y la partícula incluye una porción hueca en el interior.

Las partículas de polímero huecas pueden tener un diámetro de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$  o más y 300  $\mu\text{m}$  o menos y una resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de 3,0 MPa o más, y la partícula incluye una porción hueca en el interior, de manera que las partículas de polímero huecas se pueden utilizar como agentes de formación de poro para el moldeo de un filtro cerámico poroso.

Los diámetros de las porciones huecas pueden ser la quinta parte o menos del diámetro exterior de partícula.

El diámetro de la porción hueca descrita representa un diámetro promedio del diámetro máximo y el diámetro mínimo de los diámetros de porciones huecas y el diámetro de partícula exterior descrito representa el promedio del diámetro máximo y el diámetro mínimo entre el diámetro de los diámetros exteriores de la partícula.

El filtro cerámico poroso puede ser un material moldeado cocido compuesto de una mezcla en la que se mezclan al menos las partículas de polímero huecas para dispersarse en una composición cerámica.

Se puede emplear cordierita o una composición convertible en cordierita por cocido como composición cerámica.

El método de fabricación de un filtro cerámico poroso puede incluir las etapas de (a) mezclado en seco de al menos las partículas de polímero huecas, una composición cerámica y un aglutinante orgánico para formar una mezcla; (b) incorporación en la mezcla de la etapa (a) de un promotor de moldeo; (c) amasado de la mezcla resultante de la

etapa (b); (d) extrusión al vacío de la composición cerámica que resulta de la etapa de amasado para obtener la forma del filtro; (e) someter el material moldeado que resulta de la etapa (d) a una etapa de desgrasado y (f) cocción de la composición moldeada desgrasada resultante en forma de filtro en una etapa de cocción.

5 A continuación, se describe la presente invención con más detalle.

Las partículas de polímero huecas producidas según el método de la presente invención se controlan a través del método de la invención para tener un diámetro de partícula promedio de 15  $\mu\text{m}$  o más y 500  $\mu\text{m}$  o menos y una resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de 1,5 MPa o más. Esto es así porque si el diámetro de partícula promedio es menos de 15  $\mu\text{m}$  y las partículas de polímero huecas se utilizan como agentes de formación de poro, el material configurado cerámico poroso resultante tiene un menor diámetro de poro y la pérdida de presión aumenta así, lo que reduce el tiempo de recogida en su uso como el filtro. Por otra parte, si el diámetro de partícula promedio excede 500  $\mu\text{m}$  y las partículas de polímero huecas se usan como agentes de formación de poro, el material moldeado cerámico poroso resultante tiene un diámetro de poro excesivamente grande de modo que, aunque descienda la pérdida de presión, se reduce la eficiencia de recogida en su uso como filtro.

Por otra parte, si la resistencia a la compresión con un 10 % de deformación es menor de 1,5 MPa, las partículas de polímero huecas pueden romperse como consecuencia de la fuera de cizallamiento mecánica en la etapa de mezclado de la composición cerámica y el moldeo en un material moldeado predeterminado.

20 Cuando las partículas de polímero huecas utilizadas como agentes de formación de poro para filtros cerámicos porosos, como por ejemplo filtros de partículas diésel, más preferentemente, se ajusta el diámetro de partícula promedio en 20  $\mu\text{m}$  o más y 300  $\mu\text{m}$  o menos y se ajusta la resistencia a la compresión con un 10 % de deformación en 3,0 MPa o más.

La partícula de polímero hueca producida según el método de la presente invención presenta una morfología interior que incluye una pluralidad de porciones huecas en el interior. Esto es porque las divisiones que separan las porciones huecas entre sí en el interior de la partícula funcionan como pilares cuando se adopta la morfología interior descrita de modo que se aumenta así la resistencia a la compresión.

Las partículas de polímero huecas se utilizan principalmente como agentes de formación de poro en la fabricación de filtros según el método de fabricación de un filtro. Sin embargo, las partículas de polímero huecas pueden aplicarse para otros fines, como por ejemplo, es posible utilizar las partículas agentes de formación de poro en la fabricación de otros materiales moldeados cerámicos porosos, tales como placas higroscópicas y placas acústicas.

En el método de fabricación de las partículas de polímero huecas se utiliza un método de polimerización en suspensión ya que es posible controlar fácilmente los diámetros de partícula y es probable que se formen partículas que incluyan las porciones huecas efectivas

Se cree que el monómero hidrófilo que constituye el componente de monómero para la polimerización tiene una mayor afinidad para un disolvente polar que para un disolvente orgánico y, por lo tanto, está localizado en las interfaces de las gotitas de aceite suspendidas en la solución de monómero para la polimerización en relación con el método para la fabricación de partículas de polímero huecas de la reivindicación 1. Como resultado, se forma una pared exterior de la partícula a través de la polimerización.

En consecuencia, aunque no está limitado de forma concreta, el monómero hidrófilo tiene preferentemente una solubilidad en agua de 1% en peso o más. Entre los ejemplos del mismo se incluyen por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, vinilpiridina, ftalato de 2-acriloiloxietilo, ácido itacónico, ácido fumárico y metacrilato de dimetilaminometilo y, más preferentemente, incluyen metacrilato de metilo, ácido (met)acrílico y metacrilato de 2-hidroxietilo. Se pueden utilizar en solitario, o puede utilizarse al menos dos de ellos en combinación.

Si la cantidad del monómero hidrófilo es demasiado reducida, la pared exterior de la partícula no se formará suficientemente y la porosidad de la partícula se reducirá. En consecuencia, el monómero hidrófilo se utiliza preferentemente en una relación de 10% en peso o más y 99,9% en peso o menos, en el componente de monómero para la polimerización y, más preferentemente, 30 % en peso o más y 99,9% en peso o menos.

Se añade el monómero multifuncional que constituye el componente del monómero para la polimerización descrito con el fin de mejorar la resistencia a la compresión de las partículas. Si bien el tipo no está limitado de forma específica, entre sus ejemplos se incluyen por ejemplo di(met)acrilatos, tri(met)acrilatos, compuestos dialilo, compuestos trialilo y compuestos vinilo, tal como se describen a continuación. Se pueden utilizar en solitario, o se pueden combinar al menos dos de ellos.

Entre los ejemplos de di(met)acrilatos se incluyen di(met)acrilato de etilen glicol, di(met)acrilato de dietilen glicol, di(met)acrilato de trietilen glicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanediol, di(met)acrilato de trimetilolpropano y similares.

Entre los ejemplos de tri(met)acrilatos se incluyen tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno, tri(met)acrilato de pentaeritritol y similares.

5 Entre los ejemplos de compuestos dialilo o compuestos trialilo se incluyen tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, ftalato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo, isocianurato de trialilo y similares.

Entre los ejemplos de compuestos de divinilo se incluyen divinilbenceno, butadieno y similares.

10 Cuando el uso del monómero multifuncional es demasiado reducido, no es suficiente la resistencia a la compresión de la partícula y cuando es demasiado grande, se produce la coagulación de las partículas durante la polimerización. Por lo tanto, el monómero multifuncional se utiliza preferentemente en una relación de 0,1 % en peso o más y 30 % en peso o menos, en el componente de monómero para la polimerización y más preferentemente, 0,3 % en peso o más y 5 % en peso o menos.

15 Se añaden otros monómeros que constituyen el componente de monómero para la polimerización descritos con el fin de mejorar la resistencia mecánica, la resistencia química y la moldeabilidad, y el tipo de los mismos no está limitado de forma específica. Sin embargo, entre sus ejemplos se incluyen por ejemplo (met)acrilatos de alquilo, p.ej. (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de cumilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de palmitilo y (met)acrilato de estearilo, monómeros de vinilo aromáticos, p.ej., estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y p-cloroestireno; ésteres de vinilo, p.ej., acetato de vinilo y propionato de vinilo; monómeros que contienen halógeno, p.ej. cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; etileno; propileno y butadieno. Éstos se pueden utilizar en solitario o se pueden utilizar al menos dos de ellos en combinación.

25 Cuando el uso del monómero descrito es demasiado grande, se reduce la hidrofilia del componente de monómero para la polimerización y se inhibe así la formación de la pared exterior de la partícula. Por lo tanto, el monómero se utiliza preferentemente en una relación de 0 % en peso o más y 89,9% en peso o menos, en el componente de monómero para polimerización y más preferentemente, 0% en peso o más y 69,9% en peso o menos.

30 Preferentemente, el disolvente orgánico descrito que no tiene propiedades de polimerización está localizado en las porciones centrales de la gotita de aceite de las gotitas de aceite suspendidas en la solución de monómero para polimerización y tienen una solubilidad en agua de 0,2 % en peso o menos, de manera que presentan hidrofobicidad. Si bien el tipo de los mismos no está limitado en particular, entre sus ejemplos se incluyen butano, pentano, hexano, ciclohexano, tolueno, xileno y similares. Son más preferentes butano, pentano, hexano y ciclohexano, que tienen una alta volatilidad.

40 Cuando la cantidad de adición del disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización es demasiado reducida, disminuye la porosidad de la partícula y cuando es demasiado grande, la porosidad se hace excesivamente grande de modo que se reduce la resistencia de la partícula. Por lo tanto, el disolvente orgánico que no tienen propiedades de polimerización se añade preferentemente en una relación de 1 parte en peso o más y 400 partes en peso o menos por cada 100 partes en peso del componente de monómero para la polimerización y, más preferentemente 10 partes en peso o más y 200 partes en peso o menos.

45 En el método para la fabricación de las partículas de polímero huecas de la presente invención se añade un estabilizante de la dispersión orgánico coloidal, cuando la solución de monómero descrita se somete a polimerización en suspensión en el disolvente polar.

50 El estabilizante de dispersión orgánico coloidal es eficaz para dispersar establemente las gotitas de aceite de 15  $\mu\text{m}$  o más y 500  $\mu\text{m}$  o menos de la solución de monómero para la polimerización durante la polimerización, en la que las gotitas de aceite contienen un disolvente orgánico no polar, y es muy probable que coagulen. Este efecto no se consiguió con el uso de un agente de dispersión macromolecular, como polialcohol vinílico o celulosa, o un tensioactivo orgánico en solitario.

55 Entre los ejemplos del estabilizante de dispersión inorgánico coloidal se incluyen por ejemplo sílice coloidal, fosfato cálcico, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido férrico, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfato sódico, oxalato cálcico, carbonato cálcico, carbonato de bario y carbonato de magnesio. Se pueden utilizar en solitario o se pueden utilizar en combinación al menos dos de ellos. Sin embargo, sílice coloidal y fosfato cálcico son adecuados para su uso en el método para la fabricación de las partículas de polímero huecas de la reivindicación 2.

60 Si el uso del estabilizante de dispersión inorgánico coloidal es demasiado grande o demasiado reducido, la estabilidad de las gotitas de aceite en la solución de monómero para la polimerización será insuficiente y se producirá la coagulación de las partículas durante la polimerización. Por lo tanto, el estabilizante de dispersión inorgánico coloidal se utiliza preferentemente en una relación de 0,1 partes en peso o más y 20 partes en peso o menos, por cada 100 partes en peso de la solución de monómero para la polimerización o más preferentemente, 0,5 partes en peso o más y 10 partes en peso o menos.

En lo que se refiere al estabilizante de dispersión inorgánico coloidal descrito, es posible utilizar un estabilizante auxiliar, y entre sus ejemplos se incluyen por ejemplo polivinil pirrolidona, polióxido de etileno, polietilén imina, un producto de condensación de dietanolamina y un ácido dicarboxílico alifático, un producto de condensación de urea y formaldehído, polialcohol vinílico y celulosa.

En lo que se refiere al disolvente polar que contiene el estabilizante de dispersión inorgánico coloidal descrito, preferentemente, se ajusta el pH dependiendo del tipo de estabilizante de dispersión inorgánico coloidal utilizado en la polimerización. Por ejemplo, cuando se utiliza sílice coloidal o similares, se ajusta el entorno preferentemente para que sea ácido y cuando se utilizan fosfato cálcico, hidróxido de magnesio y similares, se ajusta el entorno preferentemente para que sea alcalino.

El disolvente polar utilizado en la polimerización en suspensión descrita debe ser incompatible con la solución de monómero para la polimerización descrita. Si bien el tipo no está limitado de forma específica entre los ejemplos del mismo se incluyen agua, metanol, etanol, sulfóxido de dimetilo, dimetil formamida y similares y se utiliza agua preferentemente para mayor facilidad de manejo.

Un iniciador de la polimerización utilizado en la polimerización en suspensión descrita es un compuesto oleosoluble compatible con la solución de monómero para la polimerización descrita y que genera un radical libre. Entre sus ejemplos se incluyen por ejemplo peróxidos orgánicos, p.ej., peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peroxidicarbonato de dibutilo y peroxineodecanoato de  $\alpha$ -cumilo; iniciadores azo, p.ej. azobisisobutironitrilo e iniciadores rédox.

En lo que se refiere a la polimerización en suspensión descrita, para prevenir la generación de nuevas partículas como consecuencia de que se produzca la polimerización en otro lugar distinto a las gotitas de aceite de la solución de monómero para la polimerización, se puede añadir al disolvente polar una sal inorgánica y un inhibidor de la polimerización hidrosoluble. La sal inorgánica se disuelve en el disolvente polar y realiza la función de reducir la solubilidad del componente de monómero para la polimerización en el disolvente polar y suprimir la polimerización en el disolvente polar. Entre los ejemplos de sales inorgánicas se incluyen cloruro sódico, cloruro cálcico, carbonato sódico y similares.

El inhibidor de la polimerización hidrosoluble se añade para suprimir la polimerización en el disolvente polar también, y entre sus ejemplos se incluyen sulfito sódico, cloruro de cobre, cloruro de hierro, cloruro de titanio, hidroquinona y similares.

En el caso en el que se utilice el iniciador de la polimerización hidrosoluble, entre los ejemplos preferentes del método para la fabricación de partículas de polímero huecas de la presente invención, se puede incluir un método en el que se colocan un disolvente polar, p.ej., agua, un estabilizante de la dispersión inorgánico coloidal y, según sea necesario, un estabilizante auxiliar, un ajustador del pH, un inhibidor de la polimerización hidrosoluble y similares, en un recipiente provisto de un agitador, un termómetro y similares, se disuelve un iniciador previamente en un componente de monómero para polimerización, un disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización y una solución de monómero para polimerización preparada mezclándolos, se añaden a los materiales cargados inicialmente, se agita durante un período de tiempo predeterminado, a una temperatura en la que el iniciador no funciona sustancialmente y, a continuación, se eleva la temperatura a una temperatura por encima de la temperatura a la que funciona el iniciador o se añade un agente de reducción, seguido de agitación durante un período de tiempo predeterminado, de manera que se completa la polimerización. El componente de monómero para la polimerización y el disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización pueden añadirse a los materiales cargados inicialmente sin tratarlos. Sin embargo, preferentemente, se dispersan finalmente previamente en un medio de dispersión y se añade la mezcla resultante. Alternativamente, se añaden a los materiales cargados inicialmente sin tratarlos, y preferentemente, se dispersan finamente en el sistema mediante fuerza de agitación mecánica.

Entre los ejemplos de métodos para dispersar finalmente previamente el componente de monómero para polimerización y el disolvente orgánico que no tiene propiedades de dispersión en un medio de dispersión se incluyen un método en el que se utiliza un aparato de dispersión mecánico, p.ej., una homomezclador o un biomezclador o un homogeneizador ultrasónico.

El diámetro de partícula de la partícula del polímero hueca que resulte de la polimerización depende del diámetro de la gotita de aceite de la solución de monómero para polimerización finamente dispersada en el medio de dispersión y, por lo tanto, se puede controlar fácilmente según el tipo y la cantidad del estabilizante de dispersión o la fuerza de agitación del aparato de dispersión mecánico.

El ajuste de la temperatura del sistema de reacción del método de la presente invención varía dependiendo de la composición y el peso molecular del componente de monómero para polimerización que se utilice así como el tipo y la cantidad de iniciador. Sin embargo, el ajuste se lleva a cabo normalmente dentro del intervalo de 30 °C o más y 100 °C o menos.

Se pueden utilizar diversos aditivos durante la polimerización o después de ella sin problema. Entre los ejemplos de los aditivos descritos se incluyen un ajustador del pH, un agente contra el envejecimiento, un antioxidante, un conservante y similares.

5 En el momento en el que se completa sustancialmente la polimerización, el disolvente orgánico utilizado que no tiene propiedades de polimerización permanece en un estado de estar incluido en las porciones huecas (poros interiores) de las partículas de polímero.

10 El disolvente incluido puede retirarse según sea necesario a través de un método en el que se sopla vapor o un gas, p.ej., nitrógeno o aire, en un sistema dispersado de las partículas de polímero resultantes, un método en el que se somete el sistema a un estado de vacío o similares. Asimismo, las partículas de polímero huecas preparadas a través del método de fabricación de la presente invención se secan y se pueden someter a su uso como un polvo.

15 Se puede preparar un filtro cerámico poroso cociendo la composición cerámica que contiene al menos las partículas de polímero huecas descritas para que se quemen las partículas de polímero huecas. Como composición cerámica, preferentemente, se utiliza cordierita o una composición convertible en cordierita por cocción.

20 Dado que la cordierita es un mineral de origen natural que tiene inherentemente un reducido coeficiente de expansión térmica y una excelente resistencia al choque térmico, se ha llevado a cabo una investigación con respecto a una composición convertible en cordierita por cocción y se ha aclarado que dicha composición es adecuada para la síntesis química. Es decir, en general, dicha composición se corresponde con una composición que tiene una composición de mezclado de 42 % en peso o más y 56 % en peso o menos de  $\text{SiO}_2$ , 30 % en peso o más y 45 % en peso o menos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 12 % en peso o más y 16 % en peso o menos de  $\text{MgO}$ . En lo que se refiere a la preparación de la composición convertible en cordierita por cocción, el material cerámico no está limitado de forma específica. Por ejemplo, la preparación se puede llevar a cabo mezclando un componente de polvos de talco, p.ej., talco y talco calcinado, un polvo de sílice, como por ejemplo sílice amorfa, caolín, caolín calcinada, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y similares. La composición puede contener cordierita.

30 En la fabricación de un filtro cerámico poroso, si la cantidad de adición de las partículas de polímero huecas es demasiado reducida en la mezcla de la cordierita o la composición convertible en cordierita por cocción descrita, las partículas de polímero huecas y el aglutinante orgánico, el efecto de formación de poro es reducido y, si es demasiado grande, se reduce la resistencia del material moldeado cerámico tras la cocción. Sin embargo, en el caso en el que el material moldeado cerámico tenga una estructura de panal, la resistencia puede ser alta incluso aunque la cantidad de adición de las partículas de polímero huecas sea grande y, por tanto, la cantidad de adición de las partículas de polímero huecas no está limitada de manera específica.

40 En la fabricación de un filtro cerámico poroso, la cantidad de adición de aglutinante orgánico es 1 % en peso o más y 10% en peso o menos en la mezcla de la cordierita o composición convertible en cordierita por cocción descrita, las partículas de polímero huecas y el aglutinante orgánico y, preferentemente, se encuentra en una relación de 3% en peso o más y 7% en peso o menos. Si es demasiado reducida, no se puede realizar la función de unión del aglutinante de forma suficiente y, si es demasiado grande, hay una gran posibilidad de que la resistencia del material moldeado cerámico tras la cocción se reduzca.

45 Entre los ejemplos de aglutinantes orgánicos típicos se incluyen metil celulosa. Entre los ejemplos de promotores del moldeo se incluyen agua, glicerina y similares. Se pueden utilizar en solitario o mezclar al menos dos de ellos.

50 Si bien no está específicamente limitado, el método de fabricación de un filtro puede incluir una etapa de amasado en la que, en primer lugar, se mezclan en seco la cordierita o composición convertible en cordierita por cocción descrita, el aglutinante orgánico y las partículas de polímero huecas, se combina la mezcla resultante con una mezcla de agua y glicerina mezclada en las proporciones adecuadas, seguido de posterior mezclado. El método para moldear la mezcla resultante no está limitado de forma específica. Entre los ejemplos se incluyen por ejemplo un método en el que se extruye la mezcla después de someterla al amasado descrito con un troquel de salida que tiene la forma de panal, y se corta este material moldeado continuo en un tamaño de material moldeado, y un método en el que el moldeado se realiza a través de un método de moldeo por presión.

55 En general, se seca el material moldeado después de someterlo al moldeo descrito, seguido de cocción. La etapa de cocción se puede realizar a través de una etapa de desgrasado (etapa de cocción preliminar) tras el secado. La temperatura de cocción varía dependiendo de las composiciones de las composiciones cerámicas. Cuando se utiliza cordierita o una composición convertible en cordierita por cocción como composición cerámica, preferentemente, la temperatura de cocción es 1.380 °C o más y 1.440 °C o menos.

#### Mejor modo de realización de la invención

60 A continuación se describirán ejemplos of la presente invención, si bien no quedará limitada con dichos ejemplos.

65



(EJEMPLOS 1 a 4)

Se prepararon partículas de polímero huecas siguiendo las etapas indicadas a continuación de acuerdo con la composición de mezclado que se muestra en la Tabla 1. Se mezclaron un componente de monómero para polimerización (monómero hidrófilo, otro monómero, monómero multifuncional), un disolvente orgánico y azobisisobutironitrilo (abreviado "AIBN" en la Tabla 1) como iniciador, seguido de agitación y se preparó así una solución de monómero para polimerización. Se añadieron agua de intercambio iónico (50% en peso del uso total) como disolvente polar y sílice coloidal o fosfato cálcico como estabilizante de dispersión inorgánico coloidal, se agitó con un homogeneizador y se preparó así una suspensión. Por otra parte, se colocaron el resto del agua de intercambio iónico, cloruro sódico como sal inorgánica para la supresión de la polimerización, sulfito sódico como inhibidor de la polimerización hidrosoluble, ácido clorhídrico o hidróxido sódico como ajustador del pH, en un dispositivo de polimerización de 20 litros provisto de agitador, un manguito, un condensador de reflujo y un termómetro y se inició la agitación. Se despresurizó el interior del dispositivo de polimerización para desoxidar el interior del vaso y, a continuación, se retornó la presión a la presión atmosférica, para llevar el interior a una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se colocó la suspensión descrita en el vaso de polimerización en una sola operación, se calentó el vaso de polimerización a 80 °C y, de esta forma, se inició la operación. Se terminó la polimerización al cabo de 5 horas, se llevó a cabo el envejecimiento durante 1 hora y, a continuación, se enfrió el vaso de polimerización a temperatura ambiente. Se deshidrató la suspensión espesa y, de esta forma, se eliminó el disolvente orgánico por secado al vacío, para preparar así las partículas de polímero huecas.

(EJEMPLO COMPARATIVO 1)

Se intentó fabricar las partículas de polímero huecas de manera similar a la del Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó polialcohol vinílico ("KURARAY POVAL L-8" fabricado por Kuraray Co., Ltd.) como agente de dispersión en lugar del estabilizante de dispersión inorgánico en la composición de mezclado que se muestra en la Tabla 1. Sin embargo, tal como se muestra en la Tabla 1, tuvo lugar la coagulación de partículas durante la polimerización y fue imposible sacar las partículas de polímero huecas como un polvo.

(EJEMPLO COMPARATIVO 2)

Se prepararon partículas de polímero de manera similar a la del Ejemplo 1, a excepción de que se añadieron 90 partes en peso de un disolvente orgánico que no tenía propiedades de polimerización a 10 partes en peso de componente de monómero para polimerización, tal como se muestra en la Tabla 1. Se observó la separación del disolvente orgánico durante la polimerización en el sistema.

(EJEMPLO COMPARATIVO 3)

Se prepararon partículas de polímero de manera similar a la del Ejemplo 1, a excepción de que no se añadió disolvente orgánico sin propiedades de polimerización, y se cambió la relación de mezclado del componente de monómero para polimerización, tal como se muestra en la Tabla 1.

Con respecto a cada una de las partículas de polímero huecas preparadas en los Ejemplos 1 a 4 descritos, y los Ejemplos comparativos 2 y 3, se examinaron la morfología interior de la partícula, el diámetro de partícula promedio, la porosidad y la resistencia a la compresión con un 10 % de deformación, cuyos resultados se muestran de forma colectiva los resultados en la Tabla 1.

Se evaluaron el diámetro de partícula promedio, la morfología interior, la relación entre el diámetro de la porción hueca y el diámetro exterior de la partícula, la porosidad y la resistencia a la compresión con un 10 % de deformación tal como se describe a continuación.

[Diámetro de partícula promedio]

Se midió el diámetro de partícula promedio en volumen con un analizador de la distribución del tamaño de partícula de dispersión láser LA-910 fabricado por Horiba, Ltd. Se tomaron al azar muestras de tres localizaciones en el polvo, y se utilizó el valor promedio.

[Observación de la morfología interior]

Se cortó la sección transversal ecuatorial de la partícula en una película fina y se observó la morfología interior con un microscopio electrónico de transmisión.

[Relación (diámetro de la porción hueca / diámetro exterior de partícula) ratio]

En relación con 10 partículas seleccionadas al azar, se cortó una sección transversal ecuatorial de cada una de las partículas en una película fina y se observó con un microscopio electrónico de transmisión. Se definió el valor promedio del diámetro más largo y el diámetro más corto de la porción hueca máxima de cada partícula como el

diámetro de la porción hueca máxima. Se determinó el valor promedio de estos diámetros de la porción hueca máxima, y se dividió este valor promedio por el diámetro del promedio de partículas medido según el método descrito también y de esta forma se determinó la relación.

5 [Porosidad]

Se midió la porosidad con un porosímetro 2000 fabricado por AMCO Incorporated. La presión de intrusión de mercurio fue 2.000 kg/cm<sup>2</sup>. Se tomó una muestra de una localización arbitraria, y se utilizaron 0,5 g de la misma para la evaluación.

10

[Resistencia a la compresión con un 10 % de deformación]

Se midió la resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de las partículas con una máquina de pruebas de microcompresión MCTM-500 fabricada por SHIMADZU CORPORATION.

15

Tal como se puede deducir de la Tabla 1, las partículas de polímero huecas se pueden preparar de acuerdo con el método de fabricación de la presente invención, incluyendo la partícula múltiples porciones huecas en el interior y teniendo una resistencia excelente, un diámetro de partícula grande y una alta porosidad. Se puede deducir que cuando la cantidad de adición del disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización es apropiadamente grande, como en el Ejemplo comparativo 2, la partícula del polímero resultante no tiene una porción hueca en el interior y tiene una baja porosidad.

20

(EJEMPLOS 5 a 8)

25 Se mezclaron en seco una composición convertible en cordierita por cocción (SS-400 fabricada por Marusu Yuyaku Goshi Kaisha: SiO<sub>2</sub> 49,0 ± 2,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35,0 ± 2,0, MgO 13,0 ± 1,0), un aglutinante orgánico (metil celulosa fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.: METOLOSE 65SH-4000) y partículas de polímero huecas como agentes de formación de poro preparadas en los Ejemplos 1 a 4 durante 5 minutos en la relación de composición que se muestra en la Tabla 2 con una mezcladora (fabricada por Miyazaki Iron works: MHS-100) y, a continuación, se añadieron cantidades predeterminadas de agua y glicerina mezcladas apropiadamente en la relación que se muestra en la Tabla 2, como promotores de moldeo, al mismo tiempo que se agitaba con la mezcladora, seguido de agitación durante 10 minutos. Se amasó la mezcla resultante con una amasadora (fabricada por Miyazaki Iron works: MP-30-1) y se preparó así un cuerpo verde. Sin embargo, en lo que respecta a la preparación del cuerpo verde, si el amasado es insuficiente, es posible que se produzca un agrietamiento-barro en la superficie del cuerpo verde. Por lo tanto, se repitieron el amasado y la observación de la superficie varias veces para verificar que el amasado era suficiente. Se moldeó cada uno de los lotes de cuerpo verde con una extrusora al vacío (fabricada por Miyazaki Iron works: FM-30-1) y se tomó una muestra del cuerpo verde con un troquel de salida en forma de columna cilíndrica. Se midieron la penetración como índice de dureza del cuerpo verde y el peso del cuerpo verde y, de esta manera, se calculó la densidad (porosidad). Esta evaluación a través del uso del cuerpo verde representa suficientemente las características del material moldeado cerámico tras la cocción. Se preparó un filtro cerámico poroso para que tuviera una estructura de panal cilíndrica con el uso de una mezcladora grande, una amasadora y una máquina de moldeo al vacío distinta al dispositivo de laboratorio descrito. La estructura de panal cilíndrica tenía un espesor de nervadura de: 430 μm, un número de células de: 16/cm<sup>2</sup>, un diámetro de 118 mm y una altura de: 152 mm. Se secó la estructura de panal sobre la base de cada lote, seguido de la cocción a un índice de aumento de la temperatura de 40 °C/h, a una temperatura máxima de 1.410 °C y durante un tiempo de retención de 6 horas, para preparar un filtro cerámico poroso.

30

35

40

45

(EJEMPLO COMPARATIVO 4)

50 Se prepararon una muestra de cuerpo verde y un filtro cerámico poroso de manera similar a la de los Ejemplos 5 a 8, a excepción de que se utilizaron las partículas de polímero sólidas preparadas en el Ejemplo comparativo 3 en lugar de las partículas de polímero huecas, tal como se muestra en la Tabla 2.

(EJEMPLO COMPARATIVO 5)

55 Se prepararon una muestra de cuerpo verde y un filtro cerámico poroso de manera similar a la de los Ejemplos 5 a 8, a excepción de que se expandieron las partículas expandibles por calor ("F-50" fabricadas por Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.) a 170 °C durante 1 minuto utilizadas como agentes de formación de poro.

60 [Penetración]

Se realizó la medición de la penetración (fabricante Nihon Abura Shikenki Kogyo K.K.: Prueba de penetración AN-201) utilizando las muestras de cuerpo verde preparadas en los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos comparativos 4 y 5. Se estableció la carga en 200 g y se determinó la penetración sobre la base de la penetración de una aguja en la muestra del cuerpo verde en un período de 5 segundos. Esta medida calibra la dureza del cuerpo verde y se corresponde suficientemente con las características de la cerámica tras la cocción.

65

[Densidad]

5 Se cortó cada una de las muestras de cuerpo verde preparadas en los Ejemplos 5 a 8 y los ejemplos comparativos 4 y 5 para que tuvieran un volumen predeterminado y se realizó la medición del peso de la muestra resultante (método gravimétrico). A continuación, se dividió el peso por el volumen y se calculó así la densidad. Dado que estos experimentos fueron realizados al mismo tiempo que se ajustaban los pesos para que fueran iguales sobre un constituyente de la base de composición, se determinó que la porosidad había aumentado y el efecto de formación de poro había aumentado con un descenso de la densidad sobre la base del volumen unitario.

10 [Coeficiente de expansión térmica del filtro]

15 Se midieron los coeficientes de expansión térmica en dirección a la altura (Eje A) y en dirección al diámetro del cilindro (eje B) con un TMA100 fabricado por Seiko Instruments Inc. Se ajustó la temperatura de medición en 40 °C a 800 °C y se ajustó el índice de aumento de la temperatura a 40 °C/h.

20 Tal como se puede deducir de la Tabla 2, cuando se prepara el filtro cerámico poroso con el uso de las partículas de polímero huecas, como agentes e formación de poro, preparadas según el método de fabricación de la presente invención, el filtro cerámico poroso resultante tiene un coeficiente de expansión térmico reducido, una tensión reducida, una excelente resistencia al choque térmico y una alta porosidad en comparación con el caso en el que se utilizan partículas sólidas y partículas expandibles.

### **Susceptibilidad de aplicación industrial**

25 Tal como se ha descrito, las partículas de polímero huecas producidas según el método de la presente invención tienen un diámetro de partícula de 15 µm o más y 500 µm o menos y una resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de 1,5 MPa o más. En consecuencia, cuando se utilizan las partículas de polímero huecas como agentes de formación de poro en la fabricación de materiales porosos cerámicos, p.ej., filtros cerámicos porosos, se pueden preparar materiales porosos cerámicos adecuados para filtros cerámicos porosos que tienen altas porosidades y una alta resistencia al choque térmico.

30 Las partículas de polímero huecas se pueden utilizar adecuadamente en particular como agentes de formación de poro en la fabricación de un filtro de partículas diésel. En lo que se refiere a las partículas de polímero huecas, las divisiones entre las porciones huecas en la partícula sirven como pilares y por tanto, la resistencia a la compresión aumenta además. Asimismo, el espesor del polímero que rodea la porción hueca puede ajustarse para que sea un espesor capaz de asegurar una resistencia a la compresión suficiente. Es decir, se pueden preparar partículas de polímero huecas que tienen una resistencia a la compresión estable en un alto rendimiento.

35 El método para preparar partículas de polímero huecas de la presente invención sirve para preparar eficazmente las partículas de polímero huecas descritas. Es decir, se puede controlar arbitrariamente el diámetro de partícula y el tamaño de la porción hueca.

40 En el método para la fabricación de un filtro cerámico poroso, se cuece un material moldeado compuesto de una mezcla de la composición cerámica y las partículas de polímero huecas como agentes de formación de poro. En consecuencia, en lo que se refiere al filtro cerámico poroso resultante, se mejora la porosidad, se reduce la expansión térmica y se mejora la resistencia al choque térmico, de manera que se puede suprimir con el filtro un aumento de la pérdida de presión y extender eficazmente el tiempo de recogida al mismo tiempo que se mantiene una alta eficiencia de recogida del filtro. Es decir, las partículas orgánicas como agentes de formación de poro se sustituyen con el mismo peso de partículas de polímero huecas y de este modo aumenta el volumen ocupado por los agentes de formación de poro, de manera que se puede conseguir una mejora en la porosidad. Cuando se reemplazan las partículas orgánicas con el mismo peso de partículas de polímero huecas, disminuye el calor de combustión de las partículas durante la cocción y se reduce la tensión ejercida sobre el material moldeado cerámico y, de esta forma, se reduce la expansión térmica y mejora la resistencia al choque térmico. Dado que se puede acortar el tiempo de cocción, el coste por el combustible requerido para la cocción se reduce, se mejora la productividad y, como resultado, se puede reducir el coste de la fabricación del filtro.

55

Tabla 1

Composición de polímero		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ej. comp.1	Ej. comp.2	Ej. comp.3
Monómero hidrófilo	MMA	49	25	49	59,1	49	7	70
	HEMA		14,2					
Otro monómero	IBM	20,3	10	15,3		20,3	2,7	29
Monómero multifuncional	TMP		0,8		0,9			
	DPE	0,7		5,7		0,7	0,3	1
Disolvente orgánico sin propiedad de polimerización	Pentano	30	30	30	40	30	90	
	Hexano		20					
Iniciador	AIBN	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Silice coloidal *1	30		30	40		30	30
Agente de dispersión	Fosfato cálcico *1		30					
	PVA *2					167		
	PVP	0,3	0,3	0,3	0,4		0,3	0,3
	NaCl	20	20	20	20	20	20	20
	NaNO <sub>2</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Ácido clorhídrico*3	0,2		0,2	0,2		0,2	0,2
Aditivo	NaOH		0,1					
Agua de intercambio iónico		209	209	209	201	71	209	209
Diámetro de partícula medio		52,1	144	65,3	32,9	Coagulación durante la polimerización	24,5	45,6
Morfología interior de partícula		Múltiples poros	Múltiples poros	Múltiples poros	Múltiples poros		Sin poro	Sin poro
(Diámetro de porción hueca / Diámetro exterior de partícula)		0,04	0,24	0,04	0,09		--	--
Porosidad		32,2	48,7	29,6	43,5		4,5	2,5
Resistencia a la compresión con 10 % de deformación		5,92	3,56	15,3	4,97		24,2	33,5

MMA Metacrilato de metilo

HEMA Metacrilato de 2-hidroxi etilo

IBM Metacrilato de isobutilo

IMP Triacrilato de trimetilolpropano

DPE Hexaacrilato de dipentaeritrol

PVA Polialcohol vinílico

PVP Polivinil Pirrolidona

\*1 20 % en peso de solución acuosa

\*2 3 % en peso de solución acuosa

\*3 36 % en peso de solución acuosa

Tabla 2

Composición	Ejemplo 5		Ejemplo 6		Ejemplo 7		Ejemplo 8		Ejemplo comparativo 4		Ejemplo comparativo 5	
	Cordierita	Tipo	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400 SS-400	SS-400 SS-400	SS-400 SS-400	SS-400 SS-400
		Peso (g)	405,42	405,42	405,42	405,42	405,42	405,42	405,42	405,42	405,42	405,42
	Agente de formación de poro	Tipo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 4	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 3	Partículas expandibles	
		Peso (g)	60,81	60,81	60,81	60,81	60,81	60,81	60,81	60,81	60,81	60,81
	Aglutinante orgánico	Tipo	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000
		Peso (g)	20,28	20,28	20,28	20,28	20,28	20,28	20,28	20,28	20,28	20,28
	Agua	Peso (g)	101,34	101,34	101,34	101,34	101,34	101,34	101,34	101,34	101,34	101,34
	Glicerina	Peso (g)	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15
Propiedades físicas	Penetración	mm	15,6	15,3	15	15,2	15,2	15,2	11,8	11,8	14	14
	Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1,76	1,76	1,76	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	1,92	1,92
	Coefficiente de expansión térmica de filtro (Eje A /Eje B)	(x10 <sup>-6</sup> /°C)	0,62/1,12	0,50/0,92	0,61/1,15	0,55/1,03	0,55/1,03	0,55/1,03	0,76/1,30	0,76/1,30	0,64/1,07	0,64/1,07

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para fabricar una partícula de polímero hueca que tiene un diámetro promedio de 15 µm o más y 500 µm o menos y una resistencia a la compresión con un 10 % de deformación de 1,5 MPa o más, comprendiendo el método:
- 10 (a) suspender una solución de monómero para polimerización en un disolvente polar que contiene un estabilizante de dispersión inorgánico coloidal, siendo la solución de monómero una mezcla de al menos 100 partes en peso de un componente de monómero para polimerización y 1 parte en peso o más y 400 partes en peso o menos de un disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización, teniendo dicho disolvente orgánico una solubilidad en agua del 0,2 % en peso o menos, de modo que presenta hidrofobicidad, comprendiendo dicho componente de monómero un 10 % en peso o más y un 99,9 % en peso o menos de monómero hidrófilo, un 0,1 % en peso o más y un 30 % o menos de un monómero multifuncional y un 0 % en peso o más y un 89,9 % en peso o menos de otros monómeros, en donde se añade una sal inorgánica y un inhibidor de polimerización hidrosoluble al disolvente polar, seleccionándose la sal inorgánica entre cloruro sódico, cloruro de calcio y carbonato de sodio;
- 15 (b) polimerizar el componente de monómero para la polimerización para preparar una partícula de polímero que incluya una pluralidad de porciones huecas, en las que está contenido el disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización en el interior de las porciones huecas; y
- 20 (c) separación del disolvente orgánico que no tiene propiedades de polimerización de las partículas de polímero resultantes de la etapa (b).
- 25 2. El método para la fabricación de las partículas de polímero huecas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el estabilizante de dispersión inorgánico coloidal comprende al menos uno entre sílice coloidal y fosfato cálcico.
3. El método para fabricar las partículas de polímero huecas de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que se utiliza 1 parte en peso o más y 20 partes en peso o menos del estabilizante de dispersión inorgánico coloidal por cada 100 partes en peso de la solución de monómero para polimerización.