



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 810**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/22 (2006.01)

C08L 33/18 (2006.01)

C08L 33/20 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 6/14 (2006.01)

C08F 6/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04702107 .6**

96 Fecha de presentación : **14.01.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1592733**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54

Título: **Microesferas.**

30

Prioridad: **11.02.2003 EP 03445021**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.11.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.11.2009

73

Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

72

Inventor/es: **Kron, Anna;**
Nordin, Ove;
Nilsson, Sture y
Berglund, Christina

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 328 810 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).

ES 2 328 810 T3

DESCRIPCIÓN

Microesferas.

5 La presente invención se refiere a microesferas termoplásticas que se expanden térmicamente y un proceso para la producción de las mismas.

10 Las microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico y un propelente atrapado en las mismas están disponibles comercialmente bajo la marca EXPANCEI® y son usadas como agente espumante en muchas aplicaciones diferentes.

15 En tales microesferas, el propelente normalmente es un líquido que tiene una temperatura de ebullición no superior a la temperatura de reblandecimiento de la cubierta de polímero termoplástico. En el calentamiento, el propelente se evapora para aumentar la presión interna al mismo tiempo que la cubierta se reblandece, dando como resultado una expansión significativa de las microesferas. La temperatura a la cual comienza la expansión se llama T_{inicio} , mientras que la temperatura a la cual se alcanza la máxima expansión se llama T_{max} .

20 Las microesferas expandibles se pueden producir por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un propelente. Se pueden encontrar descripciones detalladas de varias microesferas expandibles y su producción en, por ejemplo, US 3615972, US 3945956, EP 486080, US 5536756, US 6235800, US 6235394, US 6509384 y US-A-1-2002/0132100.

25 Se ha encontrado que las microesferas producidas según los métodos de más arriba pueden contener monómeros no reaccionados. Algunos monómeros frecuentemente usados, tales como acrilonitrilo, son tóxicos, y el contenido residual de los mismos preferiblemente se debe mantener bajo.

El documento US 4147845 describe un método para reducir la cantidad de monómeros residuales en las microesferas con tratamiento con un iniciador de la polimerización.

30 El documento US 4287306 describe un método para eliminar el monómero de acrilonitrilo restante sometiendo a las microesferas a cianoetilación, usando un compuesto tal como aquellos seleccionados del grupo que consiste en amina primaria, amina secundaria, alcanolamina primaria, alcanolamina secundaria, alquilalcanolamina secundaria y sulfuro sódico.

35 El documento US 3998797 describe un proceso para producir un copolímero de estireno y acrilonitrilo que implica el tratamiento del copolímero con un sulfuro o disulfuro alcalino para reaccionar con monómeros residuales de acrilonitrilo.

40 El documento US 4255307 describe un proceso para reducir el acrilonitrilo residual en dispersiones de agua de polímeros de acrilonitrilo con álcali o sulfito amónico.

45 El documento US 2960486 describe un método para reducir el contenido en monómero residual de acrilamida de un polímero de acrilamida, que comprende formar una solución acuosa de dicho polímero e incorporarlo al mismo como el ingrediente reactivo añadido solo un sulfito.

El documento US 3780006 describe un proceso para separar acrilamida monomérica residual de un polímero de acrilamida, que comprende poner en contacto dicho polímero bajo condiciones neutras o ácidas con dióxido de azufre en ausencia sustancial de otras sustancias reactivas con el dióxido de azufre.

50 Sin embargo, se ha encontrado que incluso si es posible obtener microesferas con niveles de acrilonitrilo razonablemente bajos, todavía permanecen cantidades no satisfactorias de otros monómeros, como metacrilonitrilo y/o metacrilato de metilo que a veces se usan para producir microesferas. Además, las microesferas pueden decolorarse, que es una desventaja significativa en muchas aplicaciones.

55 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que ciertos oxo ácidos de azufre, o sales o derivados de los mismos, pueden ser usados para separar monómeros residuales, tales como uno o más acrilonitrilos, metacrilonitrilos y metacrilatos de metilo, de microesferas termoplásticas sin causar problemas significativos con la decoloración.

60 Por ello, un aspecto de la invención concierne un proceso para la producción de microesferas termoplásticas expandibles que comprende una etapa de poner en contacto microesferas que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además que comprenden monómeros residuales, con un agente que reacciona directamente o indirectamente con al menos parte de dichos monómeros residuales, donde dicho agente es seleccionado del grupo que consiste en oxo ácidos de azufre, sales y derivados de los mismos, que comprenden al menos un átomo de azufre que tiene al menos un par de electrones libre y que une tres átomos de oxígeno.

65 La invención también concierne el uso de un agente seleccionado del grupo que consiste en oxo ácidos de azufre, sales y derivados de los mismos, y que comprenden al menos un átomo de azufre que tiene al menos un par de electrones libre y que une tres átomos de oxígeno, para eliminar o reducir la cantidad de monómeros residuales a partir

de microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente.

El agente puede ser añadido como tal o puede formarse *in situ* por una o más reacciones químicas a partir de un precursor. Agentes adecuados incluyen bisulfuros (también llamados sulfuros de hidrógeno), sulfitos y ácido sulfúrico, de los cuales los bisulfitos y sulfitos son preferidos. Los iones equivalentes adecuados incluyen amonio e iones metálicos mono o divalentes tales como metales alcalinos e iones de metales alcalinotérreos. Los más preferidos son sodio, potasio, calcio, magnesio y amonio. También pueden ser usados los compuestos orgánicos que comprenden cualquiera de los grupos de más arriba, tales como sulfitos de alquilo o sulfitos de dialquilo. Particularmente preferidos, agentes que son sulfito de dimetilo, bisulfito sódico, y bisulfito de magnesio.

Ejemplos de precursores incluyen dióxido de azufre, cloruro de sulfonilo, disulfuros (también llamados metabisulfitos o piro-sulfitos), ditionitos, ditionatos, sulfoxilatos, por ejemplo, de sodio, potasio u otros iones equivalentes como se define más arriba. Precursores preferidos son dióxido de azufre, disulfitos y ditionitos. Precursores particularmente preferidos son metabisulfitos sódico, metabisulfitos potásico y ditionito sódico. En gran medida, existen adiciones correspondientes, que también son útiles. Los precursores pueden reaccionar fácilmente para formar un agente activo como se define más arriba, por ejemplo por reacciones redox y/o simplemente siendo disueltos en medio acuoso.

Se ha encontrado que un agente como se define más arriba reacciona directamente o indirectamente con monómeros sin afectar negativamente a las propiedades importantes de las microesferas, tales como el grado de expansión que puede lograrse. Además, los productos de reacción restantes o en las microesferas son menos tóxicos que por ejemplo acrilonitrilo y no causan ningún problema significativo de decoloración.

La cubierta de polímero termoplástico de las microesferas expandibles a poner en contacto con el agente está hecha de forma adecuada a partir de homo o copolímeros obtenidos al polimerizar varios monómeros etilénicamente insaturados, que en alguna extensión permanecerán no reactivos. Aquellos monómeros pueden, por ejemplo, ser nitrilos que contienen monómeros tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alfa cloroacrilonitrilo, α -etoxiacrilonitrilo, fumaronitrilo o crotonitrilo; ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo o acrilato de etilo; ésteres metacrílicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de isobutilo o metacrilato de etilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; haluros de vinilideno tales como cloruro vinilideno; piridina de vinilo; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo; estirenos tales como estireno, estirenos halogenados o estireno de alfa metilo; o dienos tales como butadieno, isopreno y cloropreno. También puede ser usada cualquier mezcla de los monómeros arriba mencionados.

Preferiblemente los monómeros comprenden al menos uno de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo. Lo más preferiblemente, los monómeros comprenden al menos uno de acrilonitrilo o metacrilonitrilo, particularmente lo más preferiblemente ambos. La cantidad total de acrilonitrilo en la cubierta de polímero es preferiblemente de 1 hasta 100% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 80% en peso. La cantidad total de metacrilonitrilo en la cubierta del polímero puede ser de 0 hasta 100% en peso, preferiblemente de 1 hasta 100% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 80% en peso. La cantidad total de metacrilato de metilo en la cubierta del polímero puede ser de 0 hasta 100% en peso, preferiblemente de 1 hasta 100% en peso, lo más preferiblemente de 2 a 80% en peso.

La presente invención es particularmente ventajosa cuando la cantidad total de nitrilo que contienen los monómeros usados para la cubierta del polímero es al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, lo más preferiblemente al menos 80% en peso, lo más preferiblemente al menos 90% en peso, particularmente lo más preferiblemente al menos 95% en peso.

Los monómeros residuales sobre o dentro de las microesferas expandibles, pueden ser cualquiera que se usa para la cubierta del polímero.

A veces, puede ser deseable que los monómeros para la cubierta del polímero también comprendan monómeros multifuncionales reticulados, tales como uno o más de divinil benceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de di(etilenglicol), di(met)acrilato de tri(etilenglicol), 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, tri(met)acrilato de trietilformal, metacrilato de alilo, tri(met)acrilato de trimetil propano, di(met)acrilato de tributanodiol, di(met)acrilato de PEG #200, di(met)acrilato de PEG #400, di(met)acrilato de PEG #600, monoacrilato de 3-acrililoxiglicol, triacril formal, isocianato de trialilo, isocianurato de trialilo, etc.

Preferiblemente, la cubierta de polímero constituye de 60 a 95% en peso, lo más preferiblemente de 70 a 85% en peso de la microesfera total. Si está presente, los monómeros multifuncionales reticulados preferiblemente constituyen de 0,1 a 10% en peso, lo más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso, particularmente lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5% en peso de las cantidades totales de monómeros para la cubierta de polímero.

El propelente normalmente es un líquido que tiene una temperatura de ebullición no superior a la temperatura de reblandecimiento de la cubierta de polímero termoplástico y puede comprender hidrocarburos tales como n-pentano, isopentano, neopentano, butano, isobutano, hexano, isohexano, neohexano, heptano, isoheptano, octano o isooctano, o mezclas de los mismos. A parte de estos, también se pueden usar otros tipos de hidrocarburos, tales como éter de

ES 2 328 810 T3

petróleo, o hidrocarburos clorados o fluorados, tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, triclorofluorometano, hidrocarburos perfluorados, etc. El punto de ebullición a presión atmosférica puede estar dentro de un amplio intervalo, preferiblemente de -20 a 150°C, lo más preferiblemente de -20 a 100°C. El propelente adecuadamente se hace de 5 a 40% en peso de la microesfera.

Aparte de la cubierta de polímero y del propelente, las microesferas pueden comprender sustancias añadidas durante la producción de la misma, normalmente en una cantidad de 1 a 20% en peso, preferiblemente de 2 a 10% en peso. Ejemplos de tales sustancias son agentes suspensores sólidos, tales como uno o más de sílice, caliza, bentonita, almidón, polímeros reticulados, metilcelulosa, goma de agar, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, arcillas coloidales, y/o una o más sales, óxidos o hidróxidos de metales como Al, Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni y Mn, por ejemplo uno o más fosfatos cálcicos, carbonatos cálcicos, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, oxalato cálcico, e hidróxidos de aluminio, hierro, zinc o manganeso. Si están presentes, estos agentes suspensores sólidos normalmente están principalmente localizados en la superficie externa de la cubierta de polímero. Sin embargo, incluso si se ha añadido un agente suspensor durante la producción de las microesferas, este puede haber sido lavado en un estadio posterior y por ello, puede estar sustancialmente ausente del producto final.

Las microesferas expandibles descritas más arriba, que comprenden monómeros residuales, se producen adecuadamente polimerizando monómeros etilénicamente insaturados en una suspensión preferiblemente acuosa en presencia de un propelente para alcanzar microesferas que comprenden una cubierta de homo- o co-polímero que atrapa dicho propelente. Los métodos descritos en los documentos anteriormente mencionados US 3615972, US 3945956, EP 486080, US 5536756, US 6235800, US 6235394 y US 6509384 son todos aplicables.

En un lote de procedimientos preferidos para producir microesferas expandibles, la polimerización es llevada a cabo como se describe más abajo en un vaso de reacción. Para 100 partes de fase de monómero (que incluyen adecuadamente monómeros y propelente), se mezclan y homogenizan uno o más iniciadores de la polimerización, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 partes, fase acuosa, preferiblemente en una cantidad de 100 a 800 partes, y uno o más agentes suspensores coloidales preferiblemente sólidos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 20 partes. Los monómeros pueden ser añadidos todos de una vez o en porciones, añadidos a la mezcla en cualquier momento desde el comienzo hasta los estadios finales de la polimerización. Si se usa más de un tipo de monómero, a veces puede ser favorable añadir diferentes tipos de monómeros en diferentes estadios. La temperatura puede ser mantenida sustancialmente constante o variar durante la polimerización, ejemplo, ser aumentada o disminuida durante varias fases. Los perfiles de temperatura se mantienen de forma adecuada de 40 a 90°C, preferiblemente de 50 a 80°C. El pH adecuado depende del agente suspensor usado. Por ejemplo, pH alcalino, preferiblemente de 7 a 12, lo más preferiblemente de 8 a 10, es adecuado si el agente suspensor es seleccionado de sales, óxidos o hidróxidos de metales como Al, Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni y Mn, por ejemplo uno o más de fosfato cálcico, carbonato cálcico, arcilla, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, oxalato cálcico, e hidróxidos de aluminio, hierro, zinc, níquel o manganeso. El pH ácido, preferiblemente de 1 a 6, lo más preferiblemente de 3 a 5, es adecuado si el agente suspensor es seleccionado de sílice, bentonita, almidón, metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, arcillas coloidales. Cada uno de los agentes de más arriba tienen diferentes pH óptimos, dependiendo de los datos de solubilidad.

Con el fin de potenciar el efecto del agente suspensor, también es posible añadir pequeñas cantidades de uno o más promotores, por ejemplo, de 0,001 a 1% en peso. Normalmente, dichos promotores son materiales orgánicos y pueden, por ejemplo, ser seleccionados de uno o más de poliestirenos sulfonados solubles en agua, alginatos, carboximetilcelulosa, hidróxido o cloruro de tetrametilamonio o productos de condensación de complejos de aminas resinosas solubles en agua tales como los productos de condensación solubles en agua de dietanolamina y ácido adípico, los productos de condensación solubles en agua de óxido de etileno, urea y formaldehído, polietilenimina, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona, materiales amfotéricos tales como materiales proteináceos como gelatina, pegamento, caseína, albúmina, glutina y similares, materiales no iónicos como metoxixelulosa, materiales iónicos clasificados normalmente como tensioactivo, tales como jabones, sulfatos y sulfonatos de alquilo y los compuestos de amonio cuaternarios de cadena larga.

Pueden usarse radicales convencionales de la polimerización y los iniciadores son adecuadamente seleccionados de uno o más peróxidos orgánicos tal como peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo, peroxi ésteres, peroxidicarbonatos, o compuestos azo. Iniciadores adecuados incluyen peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de tertbutilciclohexilo, peróxido de dioctanilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi-2-etilhexanoato, peracetato de tert-butilo, perlaurato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, hidroxiperóxido de tert-butilo, hidroxiperóxido de cumene, etilperóxido de cumene, hidroxidicarboxilato de diisopropilo, azo-bis dimetil valeronitrilo, azo-bis isobutironitrilo, azo-bis (ciclohexil carbonitrilo) y similares. También es posible iniciar la polimerización con radiación, tal como radiación ionizante de alta energía.

Cuando la polimerización está esencialmente completa, las microesferas normalmente se obtienen como una suspensión o dispersión acuosa, que puede ser deshidratada por cualquier medio convencional, tal como filtrado en cama, filtrado por presión, filtrado por hoja, filtrado rotatorio, filtrado o centrifugación cíclica, y luego se seca por cualquier medio convencional, tal como secado por aspersión, secado en estantería, secado en túnel, secado rotatorio, secado en tambor, secado neumático, secado en turbo estantería, secado en disco o secado en cada fluida.

ES 2 328 810 T3

Durante la etapa de poner en contacto las microesferas con el agente para hacerlos reaccionar con monómeros residuales, las microesferas están preferiblemente en forma de una suspensión o dispersión acuosa, preferiblemente que comprende de 0,1 a 50% en peso de microesferas, lo más preferiblemente de 0,5 a 40% en peso de microesferas, mientras que el agente está preferiblemente disuelto en la fase líquida, preferiblemente a una concentración de 0,1% en peso hasta el límite de saturación, no más preferiblemente de 1 a 40% en peso. Sin embargo, las microesferas pueden alternativamente estar suspendidas en cualquier otro medio líquido que disuelve el agente, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la suspensión o dispersión se origina a partir de la mezcla de polimerización en la cual se han producido las microesferas.

Sin unirse a ninguna teoría, se cree que la adición de un agente o precursor tal como se definió anteriormente da como resultado una solución que comprende sulfuro o bisulfuro, que a su vez reacciona con los monómeros.

La cantidad de agente, expresada como moles de átomos de azufre que tienen al menos un par de electrones libres y que está unido a tres átomos de oxígeno, comparada con la cantidad molar de los monómeros residuales, es preferiblemente al menos aproximadamente equimolar, más preferiblemente de aproximadamente equimolar a 200% en exceso, lo más preferiblemente de aproximadamente equimolar a 50% en exceso en una base molar, particularmente lo más preferiblemente de aproximadamente equimolar a 25% en exceso en una base molar. Si la suspensión o dispersión se origina a partir de la mezcla de polimerización y, por ello, contiene monómero residual también en la fase acuosa, estos monómeros se deben tener en cuenta junto con aquellos presentes en o en las microesferas.

El agente o precursor para el agente que reacciona con los monómeros residuales puede añadirse durante la producción de las microesferas, opcionalmente cuando todavía se da la polimerización, aunque se prefiere que, en el momento de la adición del agente o precursor, la polimerización esté casi completada y permanezca menos del 15% preferiblemente menos del 10% de monómeros residuales. El agente o precursor preferiblemente se añade cuando se han formado las microesferas, pero todavía están en una suspensión o dispersión y lo más preferiblemente cuando están en el mismo vaso de reacción en el que se ha llevado a cabo la polimerización.

Alternativamente, el agente o precursor puede añadirse a las microesferas en una etapa separada tras haber separado las microesferas del reactor de polimerización, opcionalmente tras cualquiera de las operaciones posteriores tales como deshidratación, lavado o secado. Las microesferas no tratadas que comprenden monómeros residuales luego pueden ser consideradas como un producto intermedio, que opcionalmente puede transportarse a otra localización y aquí ponerlas en contacto con el agente para separar los monómeros residuales.

En cualquiera de las opciones de más arriba, el agente o precursor puede añadirse de una vez o en porciones.

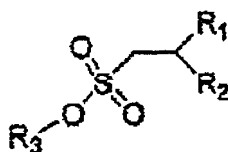
Además del agente o precursor arriba descritos, también se puede añadir un iniciador de la polimerización, preferiblemente un iniciador soluble en agua tal como peróxido de hidrógeno, persulfatos de amonio o potasio o sodio, hidroperóxidos, peróxido de ciclohexano o metilisobutilcetona. También es posible añadir sulfato o cualquier otra sal de iones metálicos de transición tales como Fe^{2+} , Ag^+ , Ti^{3+} o Cu^+ , opcionalmente junto con un iniciador de polimerización tal como aquellos mencionados más arriba.

El pH durante la etapa de poner en contacto las microesferas con el agente es preferiblemente de 3 a 12, lo más preferiblemente de 3,5 a 10. La temperatura durante dicha etapa es preferiblemente de 20 a 100°C, lo más preferiblemente de 50 a 100°C, particularmente lo más preferiblemente de 60 a 90°C. La presión durante dicha etapa es preferiblemente de 1 a 20 bar (presión absoluta), lo más preferiblemente de 1 a 15 bar. El tiempo para dicha etapa es preferiblemente al menos 5 minutos, lo más preferiblemente al menos 1 hora. No hay límite superior crítico, pero por razones prácticas y económicas es preferiblemente de 1 a 10 horas, lo más preferiblemente de 2 a 5 horas. Tras dicho paso, preferiblemente las microesferas son deshidratadas, lavadas y secadas por cualquier medio convencional adecuado.

La invención además concierne microesferas termoplásticas expandibles que se obtienen por el método de más arriba. Estas microesferas tienen alta claridad y bajo contenido de monómeros residuales. También comprenden productos de reacción formados durante el proceso.

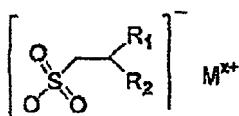
Por ello, la invención también concierne microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además comprende al menos un producto de reacción no polimérico de al menos un monómero usado para la cubierta de polímero y un agente seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos de azufre, sales y derivados de los mismos, que comprenden al menos un átomo de azufre que tiene al menos un par de electrones libre y que une tres átomos de oxígeno. Respecto a agentes y monómeros, la descripción de más arriba se refiere al proceso de la invención.

La invención además concierne microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además comprende al menos un producto de reacción seleccionado del grupo que consiste en sales y derivados del anión de ácido sulfónico tal como se define en las Fórmulas I o II:



I

donde R_1 es un grupo nitrilo, ester carboxilo, carboxiamida, ácido carboxilo o arilo, y R_2 y R_3 , independientemente uno de otro, es hidrógeno o un grupo alquilo; preferiblemente que tienen de 1 a 4 átomos de carbono;



II

donde R_1 es un grupo nitrilo, ester carboxilo, carboxiamida, ácido carboxilo o arilo, R_2 es un hidrógeno o grupo alquilo, preferiblemente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y es un catión que tiene una valencia de x (en muchos casos 1 o 2), preferiblemente cualquiera de sodio, potasio, magnesio o amonio.

Ejemplos de sustancias según la Fórmula I son ácido 2-ciano-etanosulfónico, ácido 2-ciano-2-metil-etanosulfónico, ácido 2-aril-etanosulfónico, ácido 2-metoxicarbamoil-etanosulfónico, ácido 2-metoxicarbonil-2-metil-etanosulfónico, ácido 2-carboxi-etanosulfónico, ácido 2-carbamoil-etanosulfónico, ester metílico del ácido 2-ciano-etanosulfónico, ester metílico del ácido 2-ciano-2-metiletanosulfónico, ester metílico del ácido 2-metoxicarbonil-etanosulfónico, ester metílico del ácido 2-metoxicarbonil-2-metil-etanosulfónico y ester metílico del ácido 2-carboxi-etanosulfónico. Ejemplos de sustancias según la Fórmula II son sales de sodio, potasio, magnesio y amonio de 2-ciano-etanosulfonato, 2-ciano-2-metil-etanosulfonato, 2-aril-etanosulfonato, 2-metoxicarbonil-etanosulfonato, 2-metoxicarbonil 2-metil-etanosulfonato, 2-carboxi-etanosulfonato, y 2-carbamoil-etanosulfonato.

Las microesferas expandibles de la invención preferiblemente son esencialmente blancas, preferiblemente tienen una claridad según ISO 2470 de al menos 70%, más preferiblemente al menos 75%, lo más preferiblemente al menos 79%, particularmente lo más preferiblemente al menos 85%. A través de la invención es posible obtener microesferas con una claridad tal alta como 90% o 95%, o incluso casi 100%.

Las microesferas expandibles de la invención preferiblemente comprenden menos de 400 ppm, más preferiblemente menos de 200 ppm, lo más preferiblemente menos de 100 ppm, particularmente lo más preferiblemente menos de 60 ppm, óptimamente menos de 30 ppm de monómeros que contienen nitrilo residual. Para el acrilonitrilo, la cantidad de monómero residual está preferiblemente por debajo de 100 ppm, lo más preferiblemente por debajo de 30 ppm, particularmente lo más preferiblemente por debajo de 15 ppm. Para el metacrilonitrilo, la cantidad de monómero residual está preferiblemente por debajo de 200 ppm, más preferiblemente por debajo de 100 ppm, lo más preferiblemente por debajo de 30 ppm, particularmente lo más preferiblemente por debajo de 15 ppm. El metil metacrilato es menos dañino y se puede tolerar un contenido residual superior del mismo. La cantidad de monómero de metil metacrilato está preferiblemente por debajo de 400 ppm, lo más preferiblemente por debajo de 200 ppm, particularmente lo más preferiblemente por debajo de 100 ppm.

Previamente no ha sido posible producir microesferas termoplásticas expandibles que tienen alta claridad y bajo contenido en monómero residual, particularmente no microesferas hechas a partir de alta cantidad de monómeros que contienen nitrilo.

A través de la invención es posible producir microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente, dicha cubierta de polímero está hecha un homo- o co-polímero a partir de monómeros etilénicamente insaturados, dichas microesferas comprenden menos de 100 ppm, preferiblemente menos de 60 ppm, particularmente lo más preferiblemente menos de 30 ppm de monómeros que contienen nitrilo residual y que tienen una claridad según ISO 2470 de al menos 75%, preferiblemente al menos 79%, lo más preferiblemente al menos 85%. La cantidad total de monómeros que contienen nitrilo para la cubierta de polímero es preferiblemente al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, lo más preferiblemente al menos 90% en peso, particularmente lo más preferiblemente al menos 95% en peso. Los monómeros que contienen nitrilo preferiblemente comprenden al menos uno de acrilonitrilo y metacrilonitrilo, lo más preferiblemente al menos acrilonitrilo, particularmente lo más preferiblemente ambos acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

La unidad "ppm" tal como se usa en la presente memoria siempre se refiere a ppm sobre la base del peso.

ES 2 328 810 T3

La claridad se refiere a valores reales obtenidos sin ningún vidrio u otro contenedor de muestra que reduce la reflectancia medida.

Las microesferas expandibles de la invención preferiblemente tienen T_{inicial} dentro del intervalo de 50 a 200°C, lo más preferiblemente de 70 a 200°C, mientras que T_{max} está adecuadamente dentro del intervalo de 75°C a 300°C, preferiblemente de 100 a 250°C.

El tamaño medio de partícula pesado en volumen de las microesferas expandibles es adecuadamente de 1 a 500 μm , preferiblemente de 1 a 200 μm , lo más preferiblemente de 3 a 100 μm , particularmente lo más preferiblemente de 5 a 50 μm . Calentando a una temperatura por encima de la T_{inicial} , normalmente es posible expandir las microesferas de 2 a 7 veces, preferiblemente de 4 a 7 veces, su diámetro.

Con respecto a otro aspecto de las microesferas de la invención, dicha aceptable y preferida composición de la cubierta de polímero, propelente, etc, se refiere a partes aplicables de la descripción del proceso para su preparación.

Las microesferas expandibles de la invención se pueden usar como agente espumante en un amplio intervalo de aplicaciones, que incluyen tintes de impresión, masillas, selladores, cubiertas de carrocería inferior, adhesivos, piel artificial, piel genuina, pintura, materiales no tejidos, papel y tableros, cubiertas para papel y tableros, explosivos, aislamientos de cables, plastisol, termoplásticos (tales como polipropileno, polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, etilen vinilacetato, acrilonitril-butadien-estireno) o elastómeros termoplásticos (tales como elastómero termoplástico de estireno-etileno-buteno-estireno, estireno-elastómero termoplástico de etileno-buteno-estireno, poliuretanos termoplásticos, poliolefinas termoplásticas), cauchos de estireno-butadieno, cauchos vulcanizados, cauchos de silicona, polímeros termoendurecibles (tales como epoxis, poliuretanos y poliésteres). Las microesferas se han encontrado particularmente ventajosas para uso como agente espumante en aplicaciones que implican altas temperaturas, tales como en muchos métodos de trabajo de termoplásticos y elastómeros termoplásticos, donde es posible lograr alta expansión y bajo grado de decoloración. Tales métodos para termoplásticos y elastómeros termoplásticos son, por ejemplo, calandrado o satinado, moldeado por inyección, extrusión, moldeado por soplado o moldeado por rotación.

Ahora, la invención será adicionalmente ilustrada con los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no deben ser interpretados como limitantes del alcance de la invención. Si no se dice lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentaje en peso.

En todos los ejemplos la claridad de las microesferas ha sido medida según ISO 2470 con un reflectómetro Zeiss Elrepho; medida del factor reflectante de azul difuso, luz con una longitud de onda de 457 nm u usando papel de referencia 59,65. Sin embargo, debido a la necesidad de un contenedor de muestra para los polvos, la reflectancia de las microesferas solo puede medirse a través de un disco de vidrio, que da una disminución de la reflectancia del 11% (unidades de porcentaje). Por ello, los números en las Tablas 1-4 se dan con la reducción de la reflectancia incluida, que significa que los valores reales para la claridad son aproximadamente 11 unidades de porcentaje superiores.

El pH dado en las Tablas 1 y 2 se refiere a los valores aproximados cuando comienzan las reacciones.

Ejemplo 1

Se preparó y polimerizó como se describen en el documento US 6509384 una dispersión acuosa de microesferas expandibles, estabilizadas con partículas coloidales de hidróxido de magnesio. Se usó acrilonitrilo (ACN) y metacrilonitrilo (MAN) como monómeros y se usó isopentano como agente de soplado. Tras la polimerización, el contenido residual de acrilonitrilo en la dispersión fue aproximadamente 11600-12400 ppm y el contenido residual de metacrilonitrilo fue aproximadamente 200-400 ppm. Se sumergieron 150 g de la dispersión en un contenedor de vidrio de 250 ml y se añadió un 100% en exceso molar de reactivo en relación al contenido de acrilonitrilo. Se selló el contenedor y se calentó a 75°C durante 5 horas. Como comparación, se trató una muestra blanco de la misma forma excepto en la adición del reactivo. Tras enfriar, se filtraron, lavaron y secaron las microesferas. A partir de entonces, el contenido de monómero residual de las microesferas se midió por cromatografía de gases y se midió la claridad tal como se describe más arriba. Finalmente, se ensayó si el grado de expansión o cualquier otras propiedades importantes han sido afectadas de forma negativa por el tratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

ES 2 328 810 T3

TABLA 1

Microesferas de copolímero de acrilonitrilo-metacrilonitrilo tratadas a 75°C durante 5 horas. Claridad del material tras el tratamiento es 68,8%

Reactivo	pH	ACN Residual contenido (ppm)	MAN Residual contenido (ppm)	Claridad (%)	Comentario
Amonio	10,1	1380	792	63,8	
Ácido benceno sulfúrico	9,8	4790	296	64,8	
Ácido benceno sulfónico	9,6	4240	270	57,3	menos expansión
Malonato de dimetilo	9,3	4130	173	68,8	apestoso; menos expansión
Fosfonato de dimetilo	8,4	10100	291	69,6	menos expansión
Sulfito de dimetilo	9,5	< 30	72	65,8	
Dimetil tiourea	9,5	10000	758	64,5	
Sulfóxido de difenilo	9,5	2550	174	65,6	expansión pobre
Fosfinato de etilfenilo	7,8	4700	283	69,4	
Bisulfito de magnesio	5,9	< 30	< 30	67,2	
Metabisulfito de potasio	7,1	< 30	< 30	67,1	
Ditionita sódica	10,4	47	470	66,1	
Sulfuro sódico	13,6	< 30	246	3,5	color rojo oscuro, mal olor
Tiosulfato sódico	10,1	2560	320	65,7	color verde
Ácido sulfúrico	0,3	9680	324	70,3	
Blanco	9,2- 9,8	7830 - 13400	184 - 583	67,8 – 68,8	

ES 2 328 810 T3

Como se muestra más arriba, se encontró que todos los agentes y precursores ensayados de la invención, es decir sulfitos, bisulfitos, ditionitas y metabisulfitos, dieron una reducción significativa de monómeros con alta claridad remanente de las microesferas.

5 Ejemplo 2

Se preparó una dispersión y se polimerizó como se describe en el Ejemplo 1. Tras la polimerización, el contenido residual de acrilonitrilo no reaccionado en la dispersión fue 11300-12400 ppm y el contenido residual de metacrilonitrilo no reaccionado fue 200-400 ppm. Se sumergió una muestra en un contenedor de vidrio de 250 ml y se añadió como reactivo un exceso equimolar o 100% molar de metabisulfato sódico (donde acrilonitrilo; metabisulfito sódico=1:0.5 esto representa equimolaridad en base al número de átomos de azufre), o 100 de exceso molar de sulfito sódico como reactivo (véase Tabla). Se selló el contenedor y se calentó a 70-80°C durante 5 horas. Las reacciones se hicieron a pH 4,0-11,3. Como comparación, se trató una muestra blanco de la misma forma excepto en la adición del reactivo. Tras enfriar, se filtraron, lavaron y secaron las microesferas. El contenido de monómero residual y la claridad de las microesferas se midieron como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

20 *Microesferas de copolímero de acrilonitrilo-metacrilonitrilo tratadas a varias temperaturas y pH durante 5 horas. Claridad del material antes del tratamiento es 68,8%. I=metabisulfito sódico; II=sulfito sódico*

Reactivo	Temp. (°C)	pH	Relación molar ACN:reactivo	ACN residual en microesferas (ppm)	MAN residual en microesferas (ppm)	Claridad (%)
I	70	9,9	1:0,5	36	121	67,4
I	70	6,4	1:1,0	35	101	67,6
I	75	9,9	1:0,5	<30	49	65,9
I	75	6,4	1:1,0	<30	37	66,7
I	80	9,9	1:0,5	<30	<30	64,3
I	80	6,4	1:1,0	<30	<30	67,2
I	75	4,0	1:1,0	<30	333	70,0
	75	7,0	1:1,0	<30	140	67,7
I	75	10,0	1:1,0	<30	148	67,4
II	75	4,0	1:2,0	<30	286	70,5
II	75	7,1	1:2,0	<30	181	68,2
II	75	10,1	1:2,0	<30	218	55,5
II	75	11,3	1:2,0	<30	53	53,4
Blanco	80			8370	281	67,0

Como se muestra más arriba, el contenido en monómero residual se encontró que disminuye con el aumento de la temperatura y aumentaba la cantidad de reactivo. Para las microesferas de copolímero acrilonitrilo-metacrilonitrilo, la claridad no está reducida por el tratamiento con metabisulfito sódico. A valores de pH muy altos (10,1 y 11,3), se ha visto algo de decoloración para el sulfito sódico. Las propiedades de expansión de las microesferas no se vieron afectadas por los tratamientos.

ES 2 328 810 T3

Ejemplo 3

Se preparó una dispersión, estabilizada con hidróxido de magnesio, y se polimerizó como se describe en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usaron acrilonitrilo y metacrilato de metilo (MMA) como monómeros y el isobutano como propelente. Tras la polimerización, el contenido residual en la dispersión de acrilonitrilo no reaccionado fue 6560 ppm y el contenido de metacrilato de metilo fue 250 ppm. Se sumergieron 150 g en un contenedor de vidrio de 250 ml y se añadieron cantidades equimolares, 220% o 440% en exceso de metabisulfito sódico. Se selló el contenedor y se calentó a 60 o 70°C durante 5 horas. Se analizaron las microesferas como en el Ejemplo 1, y los resultados aparecen en la Tabla 3.

TABLA 3

Microesferas de copolímero de acrilonitrilo-metacrilato de metilo tratadas con metabisulfito sódico durante 5 horas. Claridad del material tras el tratamiento es 76,4%

Temperatura (°C)	Relación molar CAN:reactivo	ACN residual en las microesferas (ppm)	MMA residual en las microesferas (ppm)	Claridad (%)
60	1:0,5	< 30	685	76,4
60	1:1,6	< 30	237	78,1
60	1:2,7	< 30	184	78,6
70	1:0,5	< 30	372	75,2
70	1:1,6	<30	71	78,2
70	1:2,7	< 30	66	78,4

Como se muestra más arriba, se encontró posible reducir el metacrilato de metilo en la adición al acrilonitrilo. Las propiedades de expansión de las microesferas no se vieron afectadas por los tratamientos.

Ejemplo 4

Se preparó una dispersión, estabilizada con sílice coloidal, esencialmente como se describe en el Ejemplo 1 del documento US 3615972. Se usaron el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo como monómeros y el isobutano se usó como propelente. Tras la polimerización, el contenido residual en la dispersión de acrilonitrilo no reaccionado fue 13700 ppm y el contenido de metacrilato de metilo fue 380 ppm. Se sumergieron 240 g de la dispersión en un contenedor de vidrio de 250 ml y se añadieron cantidades equimolares o 200% en exceso molar de metabisulfito sódico. Se selló el contenedor y se calentó a 50-70°C durante 3 o 5 horas. La reacción se llevó a cabo a pH 4,6. Como comparación, se trató un blanco de la misma forma excepto en la adición del reactivo. Se analizaron las microesferas como en el Ejemplo 1, y el resultado aparece en la Tabla 4.

TABLA 4

Microesferas de copolímero de acrilonitrilo/metacrilato de metilo tratadas a pH 4,6. Claridad del material tras el tratamiento es 73,1%

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación molar ACN: Reactivo	ACN residual en las microesferas (ppm)	Residual MMA en microesferas (ppm)	Claridad (%)
50	5	0,5	107	1400	73,9
50	5	1,5	< 30	1130	74,4
60	3	1,0	< 30	930	74,2
70	5	0,5	< 30	1120	74,2
70	5	1,5	< 30	446	75,0
60	3	no reactivo	2700	1490	73,1

ES 2 328 810 T3

Como se muestra más arriba, se encontró posible reducir el metacrilato de metilo en la adición al acrilonitrilo. Las propiedades de expansión de las microesferas no se vieron afectadas por los tratamientos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de microesferas termoplásticas expandibles, que comprende una etapa de poner en contacto microesferas que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además comprende monómeros residuales, con un agente que reacciona directa o indirectamente con al menos parte de dichos monómeros residuales, donde dicho agente es seleccionado del grupo que consiste en oxo ácidos de azufre, sales y derivados de los mismos, que comprenden al menos un átomo de azufre que tiene al menos un par de electrones libre y que está unido a tres átomos de oxígeno.

2. Un proceso para eliminar o reducir monómeros residuales de microesferas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además comprende monómeros residuales, comprendiendo el proceso una etapa de poner en contacto dichas microesferas con un agente seleccionado del grupo que consiste en oxo ácidos de azufre, sales y derivados de los mismos, que comprenden al menos un átomo de azufre que tiene al menos un par de electrones libre y que está unido a tres átomos de oxígeno.

3. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde dicho agente es seleccionado del grupo que consiste en bisulfitos, sulfitos y ácido sulfuroso.

4. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 3, donde dicho agente es seleccionado del grupo que consiste en bisulfitos y sulfitos.

5. Un proceso como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 4, donde dicho agente es formado *in situ* a partir de un precursor.

6. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 5, donde dicho precursor es seleccionado del grupo que consiste en disulfitos, ditionitas y dióxido de azufre.

7. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde las microesferas expandibles durante la etapa de ponerlas en contacto con el agente para hacerlas reaccionar con monómeros residuales están en forma de una suspensión o dispersión acuosa que se origina a partir de una mezcla de polimerización en las que se han producido las microesferas.

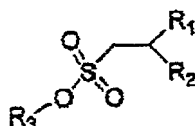
8. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde los monómeros residuales comprenden al menos uno de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo.

9. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde los monómeros residuales comprenden al menos uno de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

10. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la cubierta de polímero termoplástico de las microesferas expandibles está hecha de un homo- o copolímero obtenido por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados, de los cuales la cantidad total de monómeros que contienen nitrilo es al menos 70% en peso.

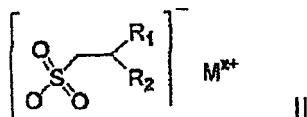
11. Microesferas termoplásticas expandibles que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además comprende al menos un producto de reacción no polimérico de al menos un monómero usado para la cubierta de polímero y un agente seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos de azufre, sales y derivados de los mismos, que comprenden al menos un átomo de azufre que tiene al menos un par de electrones libre y que une tres átomos de oxígeno.

12. Microesferas termoplásticas expandibles como se reivindica en la reivindicación 11 que comprenden una cubierta de polímero termoplástico que encapsula un propelente y además comprende al menos un producto de reacción seleccionado del grupo que consiste en sales y derivados del anión de ácido sulfónico tal como se define en una cualquiera de la Fórmula I:



donde R₁ es un grupo nitrilo, carboxiéster, carboxi amida, ácido carboxilo o arilo, y R₂ y R₃, independientemente uno de otro, es hidrógeno o un grupo alquilo; o

Fórmula II:



donde R₁ es un grupo nitrilo, carboxiéster, carboxiamida, ácido carboxilo o arilo, R₂ es un hidrógeno o grupo alquilo, y M^{x+} es un catión que tiene una valencia de x.

13. Microesferas termoplásticas expandibles como se reivindica en la reivindicación 12, donde dicha sal o derivado del anión del ácido sulfónico es seleccionado del grupo que consiste en ácido 2-ciano-etanosulfónico, ácido 2-ciano-2-metil-etanosulfónico, ácido 2-aril-etanosulfónico, ácido 2-metoxycarbonil-etanosulfónico, ácido 2-metoxycarbonil 2-metil-etanosulfónico, ácido 2-carboxi-etanosulfónico, ácido 2-carbamoiI-etanosulfónico, éster metílico del ácido 2-ciano-etanosulfónico, éster metílico del ácido 2-ciano-2-metil-etanosulfónico, éster metílico del ácido 2-metoxycarbonil-etanosulfónico, éster metílico del ácido 2-metoxycarbonil-2-metil etanosulfónico, éster metílico del ácido 2-carboxi-etanosulfónico, sales de sodio, potasio, magnesio y amonio de uno cualquiera de 2-ciano-etanosulfonato, 2-ciano-2-metil-etanosulfonato, 2-aril-etanosulfonato, 2-metoxycarbonil-etanosulfonato, 2-metoxycarbonil 2-metil-etanosulfonato, 2-carboxi-etanosulfonato, y 2-carbamoiI-etanosulfonato.