



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **91264** (13) **C2**
(51) МПК (2009)
B01J 13/00
D21H 21/00
D06N 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ТЕРМІЧНО РОЗШИРЮВАНІ МІКРОСФЕРИ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, ЗАСТОСУВАННЯ, ВОДНА СУСПЕНЗІЯ, ЩО ЇХ МІСТИТЬ, ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПАПЕРУ

1

(21) a200811036
(22) 12.01.2007
(24) 12.07.2010
(86) PCT/SE2007/050011, 12.01.2007
(31) 06101506.1
(32) 10.02.2006
(33) EP
(46) 12.07.2010, Бюл.№ 13, 2010 р.
(72) НОРДІН ОВЕ, SE, СТРЕМ ХЕЛЕНЕ, SE, НЮ-ХОЛЬМ КРІСТІНА, SE, ХАММЕР КЛАЕС, SE
(73) АКЦО НОБЕЛЬ Н.В., NL
(56) EP 1 054 034 A, 22.11.2000
WO 2004/113613 A, 29.12.2004
EP 1 067 151 A, 10.01.2001
EP 1 408 097 A, 14.04.2004
EP 1 288 272 A, 05.03.2003
(57) 1. Термопластичні термічно розширювані мікросфери, які містять полімерну оболонку, виконану з мономерів з етиленовою ненасиченістю, капсулюючи пропелент, причому вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від 40 до 70 % мас. акрилонітрилу, від 5 до 40 % мас. метакрилонітрилу, від понад 10 до 50 % мас. мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, ефірів метакрилової кислоти і їх сумішей, і вказаний пропелент містить щонайменше один представник з метану, етану, пропану, ізобутану, н-бутану і неопентану.
2. Мікросфери за п. 1, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від 45 до 65 % мас. акрилонітрилу.
3. Мікросфери за п. 1 або 2, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від 10 до 35 % мас. метакрилонітрилу.
4. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-3, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від 15 до 50 % мас. щонайменше одного ефіру акрилової кислоти або метакрилової кислоти.
5. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-4, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від понад 10 до 50 % мас. мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти.
6. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-5, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від понад 10 до 50 % мас. мономерів, вибраних з

2

групи, яка складається з метилакрилату, етилакрилату і їх сумішей.
7. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-6, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від понад 10 до 50 % мас. метилакрилату.
8. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-7, в яких вказані мономери з етиленовою ненасиченістю по суті не містять або містять менше 10 % мас. галогенвмісних мономерів.
9. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-8, в яких вказаний пропелент містить ізобутан.
10. Мікросфери за п. 9, в яких вказаний пропелент містить від 50 до 100 % мас. ізобутану.
11. Мікросфери за будь-яким з пп. 1-10, в яких температура початку розширення T_{start} складає від 50 до 110 °C.
12. Спосіб одержання термічно розширюваних мікросфер за будь-яким з пп. 1-11, що включає полімеризацію мономерів з етиленовою ненасиченістю в присутності пропеленту з одержанням мікросфер, які містять полімерну оболонку, капсулюючи вказаний пропелент, причому вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від 40 до 70 % мас. акрилонітрилу, від 5 до 40 % мас. метакрилонітрилу, від понад 10 до 50 % мас. мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, ефірів метакрилової кислоти і їх сумішей, і вказаний пропелент містить щонайменше один представник з метану, етану, пропану, ізобутану, н-бутану і неопентану.
13. Водна суспензія, що містить термічно розширювані мікросфери за будь-яким з пп. 1-11.
14. Водна суспензія за п. 13, що додатково містить щонайменше один загусник, яким є щонайменше частково водорозчинний полімер, вибраний з групи, що включає крохмаль, камеді, целюлозу, хітини, хітозани, глікани, галактани, пектини, манани, декстрини, співполімери, одержані з мономерів, які містять акрилову кислоту або її солі, гомо- і співполімери, одержані з мономерів, які містять метакрилову кислоту, її ефіри або аміді, каучукові латекси, полівінілхлорид і співполімери, полівініловий складний ефір і співполімери, полівініловий спирт, полі-

(11) **91264** (13) **C2**
(19) **UA**

аміни, поліетиленімін, поліетилен/поліпропіленоксиди, поліуретан і преконденсати амінопласту і фенопласту і поліамідоамінепіхлоргідринні смоли.

15. Розширені мікросфери, одержані спінюванням розширюваних мікросфер за будь-яким з пп. 1-11.

16. Застосування термічно розширюваних мікросфер за будь-яким з пп. 1-11 в одержанні паперу з вихідної сировини, яка містить целюлозні волокна.

17. Застосування термічно розширюваних мікросфер за будь-яким з пп. 1-11 в друкарських фарбах.

18. Спосіб одержання паперу, що містить стадії введення термічно розширюваних мікросфер за будь-яким з пп. 1-11 у вихідну сировину, яка містить целюлозні волокна, зневоднення вихідної сировини на дротяній сітці з одержанням паперу і сушіння паперу при підведенні тепла, і таким чином підвищення температури мікросфер досить для їх спінювання і збільшення об'єму паперу.

Даний винахід належить до термопластичних термічно розширювальних мікросфер, до їх отримання і застосування і до водної суспензії, яка містить такі мікросфери.

Термопластичні розширювальні мікросфери, які містять оболонку з термопластичного полімеру, капсулюючий пропелент, є комерційно доступними під торговою маркою EXPANCEL® і використовуються як спінуючий агент в багатьох різних застосуваннях.

У таких мікросферах пропелентом звичайно є рідина, яка має температуру кипіння не вищу за температуру розм'якшення оболонки з термопластичного полімеру. При нагріванні пропелент випаровується із збільшенням внутрішнього тиску в той же самий час, коли оболонка розм'якшується, даючи, в результаті, значне розширення мікросфер. Температура, при якій починається розширення, називається T_{start} , тоді як температура, при якій досягається максимальне розширення, називається T_{max} . Розширювальні мікросфери постачаються в різних формах, наприклад, як сухі вільно текучі частинки, як водна суспензія або як частково зневоднений сирий осад.

Розширювальні мікросфери можуть бути отримані полімеризацією мономерів з етиленовою ненасиченістю в присутності пропеленту. Докладний опис різних розширювальних мікросфер і їх отримання може бути знайдено, наприклад, в патентах США 3615972, 3945956, 4287308, 5536756, 6235800, 6235394 і 6509384, в ЕР 486080, ЕР 1054034, ЕР 1288272 і ЕР 1408097, в WO 2004/072160 і у викладеній Японській заявці №1987-286534.

Одним важливим застосуванням розширювальних мікросфер є папір, отриманий, як описано, наприклад, в патентах США 3556934 і 4133688, JPP 2689787, викладеній Японській заявці №2003-105693, WO 2004/113613, WO 2006/068573 і WO 2006/068574 і в роботі O. Soderberg, "World Pulp & Paper Technology, 1995/96, The International Review for the Pulp & Paper Industry", p. 143-145.

Іншими важливими застосуваннями розширювальних мікросфер є друкарські фарби, вінілові

19. Спосіб за п. 18, в якому термічно розширювані мікросфери вводять в формі водної суспензії, яка додатково містить щонайменше один загусник, яким є щонайменше частково водорозчинний полімер, вибраний з групи, що включає крохмаль, камеді, целюлозу, хітини, хітозани, глікани, галактани, пектини, манани, декстрини, співполімери, одержані з мономерів, які містять акрилову кислоту або її солі, гомо- і співполімери, одержані з мономерів, які містять ефіри або аміді акрилової кислоти, гомо- і співполімери, одержані з мономерів, які містять метакрилову кислоту, її ефіри або аміді, каучукові латекси, полівінілхлорид і співполімери, полівініловий складний ефір і співполімери, полівініловий спирт, поліаміни, поліетиленімін, поліетилен/поліпропіленоксиди, поліуретан і преконденсати амінопласту і фенопласту і поліамідоамінепіхлоргідринні смоли.

пенопласти (наприклад, пластизолі), неткані матеріали і штучна шкіра.

У деяких застосуваннях бажано, щоб мікросфери мали порівняно низьку T_{start} . Однак полімерна оболонка в комерційно доступних мікросферах з низькою T_{start} звичайно виконана з мономерної суміші, яка містить галогенвмісні мономери, наприклад, вініліденхлорид. Такі мікросфери звичайно страждають від високих кількостей залишкових мономерів, знебарвлення і поганої стійкості до хімічних речовин, наприклад, розчинників і пластифікаторів, що використовуються в штучних шкірах і пластизолах. Спроби отримати мікросфери з низькою T_{start} і високою здатністю до розширення без галогенвмісних мономерів ще не вирішили вказані проблеми задовільно.

Метою даного винаходу є створення розширювальних мікросфер з високою здатністю до спінювання і низькою T_{start} без високих кількостей галогенвмісних мономерів.

Іншою метою даного винаходу є створення розширювальних мікросфер з низькою T_{start} , високою стійкістю до хімічних речовин і високою прозорістю.

Ще однією метою даного винаходу є створення розширювальних мікросфер, які використовуються у виробництві паперу або в друкарських фарбах, наприклад, як спінуючий агент.

Ще однією метою даного винаходу є створення способу отримання паперу.

Ще однією метою даного винаходу є створення водної суспензії, яка містить розширювальні мікросфери, що використовуються в отриманні паперу.

Несподівано була відкрита можливість досягнення вказаних цілей комбінуванням деякої мономерної композиції для полімерної оболонки з деякою групою пропелентів.

Один аспект даного винаходу належить до термопластичних розширювальних мікросфер, які містять полімерну оболонку, виконану з мономерів з етиленовою ненасиченістю, капсулюючий пропелент, причому вказані мономери з етиленовою ненасиченістю містять від 40 до 70% мас. акрило-

нітрилу, від 5 до 40% мас. метакрилонітрилу, від вище за 10 до 50% мас. мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, ефірів метакрилової кислоти і їх сумішей, і вказаний пропелент містить щонайменше один представник з метану, етану, пропану, ізобутану, н-бутану і неопентану.

Мономери з етиленовою ненасиченістю, переважно, містять від 45 до 65% мас. акрилонітрилу. Якщо метою є низька T_{start} , вміст акрилонітрилу складає, найбільш переважно, від 45 до 55% мас., а якщо метою є висока стійкість до хімічних речовин, вміст акрилонітрилу складає, найбільш переважно, від 55 до 65% мас. Мономери з етиленовою ненасиченістю, крім того, переважно, містять від 10 до 35% мас., найбільш переважно, від 15 до 30% мас., метакрилонітрилу. Мономери з етиленовою ненасиченістю, крім того, переважно, містять від 15 до 50% мас., найбільш переважно, від 20 до 40% мас., мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, ефірів метакрилової кислоти і їх сумішей.

Було встановлено, що, якщо мономери з етиленовою ненасиченістю містять понад 10% мас. ефірів акрилової або метакрилової кислот або їх сумішей, можна отримати мікросфери з високою здатністю до розширення і порівняно низькою T_{start} .

Ефіри акрилової і метакрилової кислот, переважно, мають тільки один подвійний зв'язок вуглець-вуглець. Було встановлено, що особливо переважними як мономери є ефіри акрилової кислоти, такі як метилакрилат, етил-акрилат і бутилакрилат, зокрема, метилакрилат і етилакрилат. Мономери з етиленовою ненасиченістю, таким чином, переважно, містять від понад 10 до 50% мас., найбільш переважно, від 15 до 50% мас., зокрема, найбільш переважно, від 20 до 40% мас., мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти. Переважно, якщо мономери з етиленовою ненасиченістю містять від понад 10 до 50% мас., найбільш переважно, від 15 до 50% мас., зокрема, найбільш переважно, від 20 до 40% мас., метилакрилату.

Якщо містяться, ефірами метакрилової кислоти можуть бути, наприклад, один або більше представників з метилметакрилату, ізоборнілметакрилату, етилметакрилату, бутилметакрилату або гідроксietилметакрилату, з яких метилметакрилат є особливо переважним.

Переважно, мономери з етиленовою ненасиченістю по суті не містять вініліденхлорид. Якщо він міститься, його кількість складає, переважно, менше 10% мас., найбільш переважно, менше 5% мас. або навіть менше 1% мас. мономерів з етиленовою ненасиченістю. Також переважно, мономери з етиленовою ненасиченістю не містять ніяких галогенвмісних мономерів. Якщо вони містяться, їх кількість складає, переважно, менше 10% мас., найбільш переважно, менше 5% мас.

або навіть менше 1% мас. мономерів з етиленовою ненасиченістю.

Переважно мономери з етиленовою ненасиченістю містять невеликі кількості одного або декількох зшиваючих багатофункціональних мономерів, таких як один або більше представників з наступного: дивініл бензол, етиленглікольді(мет)акрилат, діетиленглікольді(мет)акрилат, триетиленглікольді(мет)акрилат, пропіл енглікольді(мет)акрилат, 1,4-бутандіолді(мет)акрилат, 1,6-гександіолді(мет)акрилат, гліцеринді(мет)акрилат, 1,3-бутандіолді(мет)акрилат, неопентилглікольді(мет)акрилат, 1,10-декандіолді(мет)акрилат, пентаеритриттри(мет)акрилат, пентаеритриттетра(мет)акрилат, дипентаеритритгекса(мет)акрилат, триалілформальтри(мет)акрилат, алілметакрилат, триметилпропантри(мет)акрилат, трибутандіолді(мет)акрилат, ПЕГ-200-ді-(мет)акрилат, ПЕГ-400-ді-(мет)акрилат, ПЕГ-600-ді-(мет)акрилат, 3-акрилоїлоксиглікольмоноакрилат, триакрилформаль, триалілізоціанат, триалілізоціанурат тощо. Особливо переважними є зшиваючі мономери, які є щонайменше трифункціональними, приклади яких включають пентаеритриттри(мет)акрилат, пентаеритриттетра(мет)акрилат, дипентаеритритгекса(мет)акрилат, триалілформальтри(мет)акрилат, триметилпропантри(мет)акрилат, триакрилформаль, триалілізоціанат і триалілізоціанурат. Кількості зшиваючих функціональних мономерів можуть складати, наприклад, від 0,1 до 10% мас. або від 0,1 до 1% мас. або від 1 до 3% мас. мономерів з етиленовою ненасиченістю, причому особливо переважним є 0,1-1% мас. у випадку, коли один або більше багатофункціональних мономерів є щонайменше трифункціональними, і особливо переважним є 1-3% мас. у випадку, коли один або більше багатофункціональних мономерів є дифункціональними.

Якщо містяться мономери з етиленовою ненасиченістю, інші, ніж акрилонітрил, метакрилонітрил, мономери, вибрані з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, ефірів метакрилової кислоти і їх сумішей, і один або більше зшиваючих багатофункціональних мономерів, їх кількість складає, переважно, від 0 до 10% мас., найбільш переважно, від 0 до 5% мас. Прикладами таких інших видів мономерів, які можуть бути включені, є нітрилвмісні мономери, такі як α -етоксіакрилонітрил, фумаронітрил або кротонітрил, вінілпіридин, такий складний вініловий ефір як вінілацетат, стирол, такий як стирол, галогеновані стироли або α -метилстирол, дієни, такі як бутадієн, ізопрен і хлоропрен, ненасичені карбоксильні сполуки, наприклад, акрилова кислота, метакрилова кислота і їх солі, або інші ненасичені мономери, наприклад, акриламід, метакриламід або N-заміщені малеїміди.

У варіанті даного винаходу мономери з етиленовою ненасиченістю по суті складаються з акрилонітрилу, метакрилонітрилу, мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, ефірів метакрилової кислоти і їх сумішей, і одного або більше зшиваючих багатофункціональних мономерів. У його окремому варіанті мономери з

етиленовою ненасиченістю по суті складаються з акрилонітрилу, метакрилонітрилу, мономерів, вибраних з групи, яка складається з ефірів акрилової кислоти, переважно, одного або більш з метилакрилату або етилакрилату, і одного або більше зшиваючих багатofункціональних мономерів.

Температура розм'якшення полімерної оболонки, звичайно відповідна її температурі склування ($T_{ст}$), (T_g)), знаходиться, переважно, в інтервалі від 0 до 100°C, найбільш переважно, від 30 до 90°C.

Пропелент являє собою вуглеводень або суміш вуглеводнів, переважно, що має температуру кипіння не вищу за температуру розм'якшення термопластичної полімерної оболонки. Температура кипіння при атмосферному тиску знаходиться, переважно, в інтервалі від -50 до 100°C, найбільш переважно, від -20 до 50°C, зокрема, найбільш переважно, від -20 до 30°C. Пропелент може складатися по суті з щонайменше одного з метану, етану, пропану, ізобутану, н-бутану і неопентану, але може також додатково містити один або більше інших вуглеводнів, наприклад, в кількості від 0 до 50% мас. пропеленту. Приклади таких вуглеводнів включають н-пентан, ізопентан, циклопентан, гексан, ізогексан, неогексан, циклогексан, гептан, ізогептан, октан і ізookтан. Крім них можуть також використовуватися інші типи вуглеводнів, такі як петролейний ефір, або хлоровані або фторовані вуглеводні, такі як метилхлорид, метиленхлорид, дихлоретан, дихлоретилен, трихлоретан, трихлоретилен, трихлорфторметан, перфторовані вуглеводні, фторовмісні прості ефіри тощо. Переважні пропеленти містять ізобутан, окремо або в суміші з одним або більше інших вуглеводнів. Кількість ізобутану в пропеленті складає, переважно, від 50 до 100% мас., найбільш переважно, від 75 до 100% мас.

T_{start} розширювальних мікросфер складає, переважно, від 50 до 110°C, найбільш переважно, від 70 до 100°C. T_{max} розширювальних мікросфер складає, переважно, від 100 до 200°C, найбільш переважно, від 120 до 170°C.

Крім полімерної оболонки і пропеленту мікросфери можуть містити інші речовини, що вводяться в процесі їх отримання, звичайно в кількості від 0 до 20% мас., переважно, від 1 до 10% мас. Прикладами таких речовин є тверді суспендуючі речовини, такі як один або більше представників з наступного: крохмаль, зшиті полімери, камедевий агар, похідні целюлози, такі як, наприклад, метилцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза, гідроксіетилцелюлоза і карбоксиметилцелюлоза, діоксид кремнію, колоїдальні глини, такі як, наприклад, вапняк і бентоніт, і/або одна або більше солей, оксидів або гідроксидів металів, наприклад, Al, Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni і Mn, наприклад, один або більше представників з наступного: фосфат кальцію, карбонат кальцію, гідроксид магнію, сульфат барію, оксалат кальцію і гідроксиди алюмінію, заліза, цинку, нікелю або магнію. Якщо присутні, вказані тверді суспендуючі агенти звичайно розташовані, головним чином, на зовнішній поверхні полімерної оболонки. Однак, навіть якщо суспендуючий агент був введений в процесі отримання мікросфер, він може бути вимитий на останній стадії і, таким чи-

ном, може по суті бути відсутнім в кінцевому продукті.

Розширювальні мікросфери, переважно, мають середній діаметр від 1 до 500 мкм, більш переважно, від 5 до 50 мкм, найбільш переважно, від 10 до 50 мкм. Кількість пропеленту в розширювальних мікросферах складає, переважно, від 5 до 40% мас., більш переважно, від 10 до 40% мас., найбільш переважно, від 15 до 40% мас., зокрема, найбільш переважно, від 20 до 35% мас.

Термін «розширювальні мікросфери», як використано тут, належать до розширювальних мікросфер, які не були попередньо розширені, тобто до нерозширених розширювальних мікросфер.

Інший аспект даного винаходу належить до способу отримання термопластичних розширювальних мікросфер, як описано вище. Спосіб включає полімеризацію мономерів з етиленовою ненасиченістю, як описано вище, в, переважно, водній суспензії в присутності пропеленту, як описано вище, з отриманням мікросфер, які містять полімерну оболонку, капсулюючи вказаний пропелент. Що стосується типів і кількостей мономерів і пропеленту, вони вказані в приведеному вище описі розширювальних мікросфер. Отримання може відбуватися таким же принципом, як описано в раніше вказаних патентах США №№ 3615972, 3945956, 4287308, 5536756, 6235800, 6235394 і 6509384, EP 486080, EP 1054034, EP 1288272 і EP 1408097, WO 2004/072160 і викладена Японська заявка №1987-286534.

У варіанті даного винаходу мікросфери отримують періодичним способом, і полімеризація може бути проведена, як описано нижче, в реакційній посудині. На 100 мас.ч. мономерної фази (відповідно включаючої мономер і пропелент, пропорції яких визначають пропорції мономерів в полімерній оболонці і кількість пропеленту в кінцевому продукті) змішують і гомогенізують один або більше ініціаторів полімеризації, переважно, в кількості від 0,1 до 5 мас.ч., водну фазу, переважно, в кількості від 100 до 800 мас.ч. і один або більше, переважно, твердих колоїдальних суспендуючих агентів, переважно, в кількості від 1 до 20 мас.ч. Розмір крапель мономерної фази визначає розмір готових розширювальних мікросфер відповідно до принципів, описаних в патенті США 3615972, які можуть бути застосовні для всіх подібних способів отримання з різними суспендуючими агентами. Температура відповідно підтримується в інтервалі від 40 до 90°C, переважно, від 50 до 80°C, тоді як відповідний pH залежить від суспендуючого агента, що використовується. Наприклад, високий pH, переважно, від 5 до 12, найбільш переважно, від 6 до 10, є відповідним, якщо суспендуючий агент вибраний з солей, оксидів або гідроксидів металів, подібних Ca, Mg, Ba, Zn, Ni і Mg, наприклад, одного або більше представників з наступного: фосфат кальцію, карбонат кальцію, гідроксид магнію, оксид магнію, сульфат барію, оксалат кальцію і гідроксиди цинку, нікелю або марганцю. Низький pH, переважно, від 1 до 6, найбільш переважно, від 3 до 5, є відповідним, якщо суспендуючий агент вибраний з крохмалю, метилцелюлози, гідроксипропілметилцелюлози, карбоксиметилцелюлози, камедєвого агару, діоксиду кремнію, колоїдальних глин або

оксидів або гідроксидів алюмінію або заліза. Кожний з вищезгаданих агентів має різний оптимальний рН в залежності, наприклад, від розчинності.

Для того, щоб поліпшити ефект суспендуючого агента, можна також вводити невеликі кількості одного або декількох промоторів, наприклад, від 0,001 до 1% мас. Звичайно такі промотори є органічними матеріалами і можуть бути вибрані, наприклад, з одного або більше представників з наступного: водорозчинні сульфовані полістироли, альгірати, карбоксиметилцелюлоза, гідроксид або хлорид тетраметиламонію або водорозчинні комплексні смолисті продукти конденсації аміну, такі як водорозчинні продукти конденсації діетаноламіну і адипінової кислоти, водорозчинні продукти конденсації етиленоксиду, сечовини і формальдегіду, поліетиленимін, полівініловий спирт, полівінілпіролідон, полівініламін, амфотерні матеріали, такі як білкові матеріали, матеріали, подібні желатину, клею, казеїну, альбуміну, глютіну тощо, нейонні матеріали, подібні метоксицелюлозі, іонні матеріали, звичайно класифіковані як емульгатори, такі як мила, алкілсульфати і сульфонати і довголанцюжкові четвертинні амонієві сполуки.

Може використовуватися традиційна радикальна полімеризація, і ініціатори відповідно вибираються з одного або більше таких органічних пероксидів, як діалкілперокси, діацилперокси, складні пероксифіри, пероксидкарбонати або азосполуки. Прийнятні ініціатори включають дицетилпероксидкарбонат, ди-(4-трет-бутилциклогексил)пероксидкарбонат, діоктаноїлпероксид, дибензоїлпероксид, ділауроїлпероксид, дидеканоїлпероксид, трет-бутилперацетат, трет-бутилперлаурат, трет-бутилпербензоат, трет-бутилгідропероксид, гідропероксид кумолу, етилпероксид кумолу, діізопропілгідроксидкарбоксилат, 2,2'-азобіс-(2,4-диметилвалеронітрил), 2,2'-азобіс-(ізобутиронітрил), 1,1'-азобіс(циклогексан-1-карбонітрил), диметил-2,2'-азобіс-(2-метилпропіонат), 2,2'-азобіс-[2-метил-N-(2-гідроксietил)протонамід] тощо. Полімеризацію можна також ініціювати випромінюванням, таким як іонізуюче випромінювання високої потужності.

Коли полімеризація по суті закінчується, мікросфери звичайно виходять як водна суспензія або дисперсія, яка може використовуватися як така або збезводнюватися будь-яким традиційним способом, таким як фільтрація через шар, фільтрація під тиском, фільтрування через листовий фільтр, ротаційне фільтрування, фільтрування через стрічковий фільтр або центрифугування, з отриманням так званого сирого осаду. Однак можна також висушити мікросфери будь-яким традиційним способом, таким як сушіння розпиленням, стелажне сушіння, сушіння в тунельних сушарках, ротаційне сушіння, сушіння в барабанних сушарках, пневматичне сушіння, турбостелажне сушіння, сушіння в дискових сушарках або сушіння в псевдозрідженому шарі.

Якщо потрібно, мікросфери на будь-якій стадії можуть бути оброблені для зниження кількості залишкових непрореагувавших мономерів, наприклад, будь-якою технологією, описаною у вказаних раніше WO 2004/072160 або US 4287308.

Інший аспект даного винаходу належить до розширених мікросфер, отриманих розширенням розширювальних мікросфер, як описано вище, наприклад, до частинок діаметром в 2-5 разів більше, ніж діаметр нерозширених мікросфер. Густина розширених мікросфер може складати, наприклад, від 0,005 до 0,06 г/см³. Розширення здійснюється нагріванням розширювальних мікросфер до температури вище T_{start} . Верхня температурна межа визначається моментом, коли мікросфери починають руйнуватися, і залежить від конкретного складу полімерної оболонки і пропеленту. В більшості випадків відповідною є температура від 80°C до 150°C. Густина розширених мікросфер може регулюватися вибором температури і часу нагрівання. Розширення може бути здійснене будь-яким відповідним способом нагрівання в будь-якому відповідному пристрої, як описано, наприклад, в EP 0348372, WO 004/056549 або WO 2006/009643.

Розширювальні і розширені мікросфери даного винаходу використовуються в різних застосуваннях, таких як отримання паперу, друкарські фарби (такі як водяні фарби, фарби на розчинниках, пластизолі, УФ-отверджувані фарби тощо, наприклад, для тканини, шпалер тощо), мастики, герметики, той-глини, підводні покриття, клеї, від'єднувальні клеї, штучна шкіра, натуральна шкіра, фарба, неткані матеріали, папір і картон, покриття (наприклад, покриття проти ковзання тощо) для різних матеріалів, таких як папір, картон, пластики, метали і тканина, вибухові речовини, кабельна ізоляція, термопласти (такі як поліетилен, полівінілхлорид і етиленвінілацетат) або термопластичні еластomers (такі як співполімер стирол-етилен-бутилен-стирол, співполімер стирол-бутадієн-стирол, термопластичні поліуретани і термопластичні поліолефіни), бутадієнстирольний каучук, натуральний каучук, вулканізований каучук, силіконові каучуки, термоотверджувані полімери (такі як епоксиди, поліуретани і складні поліефіри). У деяких з вказаних застосувань розширені мікросфери є особливо переважними, таких як мастики, герметики, той-глини, натуральна шкіра, фарба, вибухові речовини, кабельна ізоляція і термоотверджуючі полімери (наприклад, епоксиди, поліуретани і складні поліефіри). У деяких випадках можна використати суміш розширених і розширювальних мікросфер даного винаходу, наприклад, в підводних покриттях, силіконових каучуках і легковагових пенопластах.

Ще один аспект даного винаходу належить до водної суспензії, яка містить термопластичні розширювальні мікросфери, як описано вище, переважно, в кількості від 5 до 55% мас., найбільш переважно, від 20 до 55% мас. Така суспензія використовується для різних застосувань розширювальних мікросфер, включаючи, наприклад, отримання паперу. Суспензія, переважно, містить також щонайменше один згущувач, переважно, сумісний з отриманням паперу. Приклади таких згущувачів включають щонайменше частково водорозчинні полімери, вибрані з групи, яка складається з наступного: крохмаль, камеді, целюлоза, хітини, хітозани, глікани, галактани, пектини, манани, декстрини, співполімери, отримані з моно-

мерів, які містять акрилову кислоту або її солі (переважно, до 50% мол., найбільш переважно, до 20% мол., акрилової кислоти або її солі), гомо- і співполімери, отримані з мономерів, які містять ефір або амід акрилової амінокислоти, гомо- і співполімери, отримані з мономерів, які містять метакрилову кислоту, її ефір або амід, латекси каучуку, полі(вінілхлорид) і співполімери, полівініловий складний ефір і співполімери (наприклад, з етиленом), полівініловий спирт), поліаміни, поліетиленимін, поліетилен/поліпропіленоксиди, поліуретан і прекоонденсати амінокислоти, фенопласту, такі як сечовина/формальдегідні, сечовина/меламін/формальдегідні або фенол/формальдегідні і поліамідоамініпіхлорідринні смоли. Приклади прийнятих камедей включають гаргуми, тамаринд-гуми, гуми бобів робінії, гуми вики, камедь карайї, гумію, акацію, ксантан-гуми тощо і їх суміші, з яких особливо переважними є гаргуми. Приклади прийнятих целюлоз включають похідні целюлози, такі як, необов'язково, хімічно модифікована КМЦ (СМС) (карбоксиметилцелюлоза) і прості ефіри целюлози, наприклад, ЕГЕЦ (ЕНЕС) (етилгідроксietилцелюлоза) і ГЕЦ (НЕС) (гідроксietилцелюлоза), і їх суміші. Хімічно модифіковані похідні целюлози включають, наприклад, целюлозу, модифіковану різними функціональними групами, такими як четвертинні аміни, інші аміни, сульфати, сульфонати, фосфати, фосфонати, поліетиленоксид і пропіленоксид.

Щонайменше частково водорозчинний полімер може бути нерозгалуженим, розгалуженим або зшитим. Середня молекулярна маса може варіюватися в широких межах в залежності від виду полімеру. В більшості випадків переважна середня молекулярна маса становить щонайменше 500, більш переважно щонайменше 2000, і, найбільш переважно щонайменше 5000. Верхня межа не є критичною, і в більшості випадків середня молекулярна маса складає, переважно, до 50000000, більш переважно, до 10000000, найбільш переважно, до 1000000.

Особливо переважні полімери включають крохмаль, КМЦ, ЕГЕЦ, гаргум, поліамідоамініпіхлорідринні смоли, співполімери акрилової кислоти з іншими мономерами (наприклад, з акриламідом) і гомо- або співполімери поліакриламідів, поліаміну, полі(вініловий спирт) і поліетилен/поліпропіленоксидів.

Один або більше щонайменше частково водорозчинних полімерів, ефективних як згущувач, переважно, присутні в кількості, достатній для стабілізації суспензії проти значної седиментації або флокації мікросфер в такій мірі, що вони не можуть бути повторно дисперговані. У багатьох випадках це може бути досягнуто введенням достатньої кількості полімеру з отриманням переважної в'язкості суспензії від приблизно 150 до приблизно 1000 мПас при 25 °С, найбільш переважно, від приблизно 200 до приблизно 600 мПас при 5°С (належить до вимірювання в'язкозиметром Anton Paar DV-1P, обладнаним веретеном L3). Кількість, необхідна для стабілізації суспензії, залежить від полімеру і інших обставин, таких як рН. У багатьох випадках переважний вміст щонайменше частково водорозчинного полімеру в суспензії складає від

приблизно 0,1 до приблизно 15% мас., найбільш переважно, від приблизно 0,1 до приблизно 10% мас., зокрема, найбільш переважно, від приблизно 0,5 до приблизно 10% мас.

Всі згущувачі і інші добавки, розглянуті в будь-якій з раніше вказаних заявок WO 2006/068573 і WO 2006/068574, можуть бути використані у водній суспензії винаходу в переважних кількостях, також розглянутих тут.

Окремі аспекти даного винаходу належать до застосування розширювальних мікросфер, як описано вище, в друкарських фарбах і в отриманні паперу з вихідної сировини, яка містить целюлозні волокна, в штучній шкірі і в нетканних матеріалах.

При використанні в друкарських фарбах, зокрема, у водних друкарських фарбах, розширювальні мікросфери, переважно, сирі нерозширені мікросфери, вводяться в стандартні рецептури, добре відомі фахівцям в даній галузі техніки. Такі рецептури звичайно включають одне або більше зв'язуючих і один або більше згущувачів. Інші компоненти можуть включати, наприклад, пігменти, антиспінуючі агенти, наповнювачі, хімічні речовини для запобігання злуценню або закупорюванню тощо. Друкарські фарби також можуть бути на основі акрилатних дисперсій або пластизолей, які містять розширювальні мікросфери. Після нанесення друку мікросфери спінуються при нагріванні перед сушінням або після сушіння фарби. Такі друкарські фарби є особливо прийнятними для друку на тканинах або шпалерах.

При застосуванні в штучній шкірі розширювальні мікросфери, переважно, сухі нерозширені мікросфери, використовуються в стандартних рецептурах в стандартній технології, відомій фахівцям в даній галузі техніки, наприклад, в поверхневому шарі багатошарової штучної шкіри, наприклад, типу замші або будь-якого типу структури. Штучна шкіра може бути отримана будь-яким стандартним способом, таким як спосіб вивільнення паперу, пряме нанесення тканого або нетканого матеріалу або спосіб коагуляції, з будь-якого стандартного матеріалу, такого як поліуретан ((ПУ)(PU)), полівінілхлорид ((ПВХ) (PVC)) і їх суміші. Звичайно штучна шкіра, отримана будь-яким з вищезгаданих способів, покривається пастою ПУ або ПВХ, що містить розширювальні мікросфери, і потім нагрівається для спінування мікросфер.

У отриманні паперу розширювальні мікросфери, переважно, використовуються для збільшення об'єму паперу, але альтернативно можуть служити іншим цілям. Мікросфери тоді, переважно, вводяться у вихідну сировину, яка містить целюлозні волокна, яка потім збезводнюється і сушиться, в якій розширюються мікросфери. У більшості випадків розширення сприяє збільшенню об'єму паперу.

Спеціальний аспект даного винаходу належить до способу отримання паперу, який включає стадії введення термічно розширювальних мікросфер, як описано вище, у вихідну сировину, яка містить целюлозні волокна, зневоднення сировини на дротяній сітці з отриманням паперу і сушіння паперу при підведенні тепла і тому також зростання температури мікросфер, достатньому для їх розширення і збільшення об'єму паперу.

Кількість розширювальних мікросфер, які вводяться у вихідну сировину, складає, переважно, від 0,1 до 20% мас., найбільш переважно, від 0,2 до 10% мас., сухих мікросфер сухого вмісту у вихідній сировині. Може використовуватися будь-який відомий в техніці тип папероробної машини.

Термін «папір», як використано тут, включає всі види целюлозовмісних продуктів в формі листа або полотна, включаючи, наприклад, плиту, картон і товстий папір. Встановлено, що особливо доцільно використовувати даний винахід для отримання плити, картону і товстого паперу, зокрема, з базовою масою від 50 до 1000 г/м², переважно, від 150 до 800 г/м².

Папір може бути отриманий як одношаровий папір або багатшаровий папір. Якщо папір містить три або більше шари, розширювальні мікросфери можуть бути введені в частини вихідної сировини, створюючи один або декілька з вказаних шарів, наприклад, тільки в частини вихідної сировини, не створюючи будь-який з двох зовнішніх шарів.

Вихідна сировина містить від 50 до 100% мас., найбільш переважно, від 70 до 100% мас. целюлозних волокон по відношенню до сухого матеріалу. Перед зневодненням вихідна сировина, крім розширювальних мікросфер, може також містити один або більше наповнювачів, наприклад, мінеральні наповнювачі, такі як каолін, фарфорова глина, діоксид титану, гіпс, тальк, крейда, мелений мармур або осажденний карбонат кальцію, і, необов'язково, інші добавки, що звичайно використовуються, такі як добавки утримання, проклеюючі агенти, сполуки алюмінію, барвники, смоли, що зміцнюють у вологому стані, оптичні освітлюючі агенти тощо. Приклади сполук алюмінію включають галуни, алюмінати і поліалюмінієві сполуки, наприклад, поліалюмінійхлориди і сульфати. Приклади добавок утримання включають катіонні полімери, аніонні неорганічні матеріали в поєднанні з органічними полімерами, наприклад, бентоніт в поєднанні з катіонними полімерами або кремніземвмісні золи в поєднанні з катіонними полімерами або катіонними і аніонними полімерами. Приклади проклеюючих агентів включають взаємодіючі з целюлозою проклеюючі речовини, такі як алкілкетендімери і алкеліантарний ангідрид, і невзаємодіючі з целюлозою проклеюючі речовини, такі як каніфоль, крохмаль і інші полімерні проклеюючі речовини, наприклад, співполімери стиролу з вінільними мономерами, такими як малеїновий ангідрид, акрилова кислота і її алкілові ефіри, акриламід тощо.

При сушінні папір, а тому також мікросфери, переважно, нагріваються при температурі від 50 до 150°C, найбільш переважно, від 60 до 110°C. Це дає розширення мікросфер і тому також збільшення об'єму паперу. Значення вказаного збільшення об'єму залежить від різних чинників, таких як походження целюлозних волокон і інших компонентів у вихідній сировині, але в більшості випадків складає від 5 до 70% або більш від масового процентного вмісту мікросфер у висушеному папері в порівнянні з таким же виглядом паперу без введення розширювальних мікросфер або будь-якого іншого агента спінування. Може використовуватися будь-який традиційний спосіб сушіння,

що включає передачу тепла паперу, такий як контактне сушіння (наприклад, нагрітими валками), сушіння з примусовою конвекцією (наприклад, гарячим повітрям), інфрачервона технологія або їх комбінації. У разі контактного сушіння температура поверхонь контакту, наприклад, валків, складає, переважно, від 20 до 150°C, найбільш переважно, від 30 до 130°C. Папір може пройти через ряд з декількох валків, наприклад, до 20 або більше, із збільшенням температури.

Целюлозні волокна у вихідній сировині можуть, наприклад, походити з пульпи, отриманої з будь-якого вигляду рослин, переважно, такої деревини, як тверда деревина і м'яка деревина. Целюлозні волокна можуть також частково або повністю походити з вторинного паперу, і було встановлено, що в цьому випадку винахід дає несподівано хороші результати.

Розширювальні мікросфери можуть вводитися в будь-якій формі, хоч, з практичної точки зору, найбільш переважно, вводити їх в формі водної суспензії, як описано вище.

Даний винахід, крім того, описаний в зв'язку з наступними прикладами, які, однак, не повинні інтерпретуватися як обмежуючі об'єм винаходу. Якщо не встановлено інше, всі частини і відсоткові вмісти належать до частин і процентів за масою.

Властивості розширення мікросфер визначають на установці Mettler TMA 40 з процесором TC15TA і персональним комп'ютером з програмним забезпеченням STAR[®], використовуючи швидкість нагрівання 20°C/хв. і навантаження (net.) 0,06 Н. T_{start} являє собою температуру, при якій починається спінування, T_{max} являє собою температуру, при якій досягається максимальне розширення, і TMA-густина являє собою густину мікросфер при T_{max}.

Розмір частинок і розподіл частинок за розміром визначається лазерним скануванням на приладі Malvern Mastersizer Hydro 300 SM на сухих зразках. Середній розмір частинок представлений як середній об'ємний діаметр d(0,5).

Кількість пропеленту визначається термогравиметричним аналізом (TGA) на приладі Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Всі зразки перед аналізом сушать для того, щоб видалити як можна більше вологи і, якщо присутні, також залишкові мономери. Аналізи проводять в атмосфері азоту з використанням швидкості нагрівання 20°C/хв.⁻¹, починаючи з 30°C.

Приклад 1

Реакційну суміш, що містить Mg(OH)₂-стабілізовані органічні краплі у воді, отримують змішуванням фаз і інтенсивним перемішуванням до досягнення прийнятного розміру крапель. Водна дисперсія містить 3,2 ч. Mg(OH)₂ і 331 ч. води. Органічні краплі містять 2,0 ч. дилаурилпероксиду, 38 ч. ізобутану, 52,0 ч. акрилонітрилу, 28,0 ч. метакрилонітрилу, 20,0 ч. метилакрилату і 0,3 ч. триметилпропантриметакрилату. Полімеризацію здійснюють при 62°C в герметичному реакторі при перемішуванні. Після охолодження до кімнатної температури зразок отриманої суспензії мікросфер видаляють для визначення розподілу частинок за розміром. Після фільтрації, промивання і сушіння частинки аналізують TMA. Сухі частинки містять

близько 23% мас. ізобутану і мають середній розмір частинок близько 34 мкм. ТМА-результати представлені в таблиці 1.

Приклади 2-24

Мікросфери отримують у множині експериментів, проведених як в прикладі 1, за винятком мономерів і пропелентів, які вводять відповідно до таблиці 1. Кількість води і $Mg(OH)_2$ в прикладах варіюються в інтервалі 235-365 ч. і 2,2-4,8 ч., відповідно. Завдяки невеликим відмінностям в рецептурах в різних полімеризаційних реакторах відсутній вплив на термічні властивості полімеризованих частинок. У прикладах 3, 4, 7 і 10 перед обробкою частинок поза реактором знижують кількість зали-

шкових мономерів обробкою 6 ч. $NaHSO_3$ протягом 5 год. при 70°C, після чого температура знижується до кімнатної температури, і частинки відділяються і аналізуються. У прикладі 2 кількість залишкових мономерів знижується обробкою 3,5 ч. $NaHSO_3$, а в прикладах 18 і 22-1,4 ч. $NaHSO_3$. У прикладі 17 кількість залишкових мономерів знижується обробкою 8,6 ч. 25% NH_3 і 30 ч. води протягом 1 год. при 70°C з подальшим доданням 1,5 ч. $(NH_4)_2S_2O_8$, розчиненого в 17 ч. води і продовженням реакції протягом 4 год. при 70°C, після чого температура знижується до кімнатної температури, і частинки відділяються і аналізуються. Результати аналізу представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Аналітичні результати для прикладів 1-24 і кількість різноманітних використовуваних хімічних речовин, виражені в мас. ч.

Приклад	AN	MAN	X	IB	IP	Розмір (мкм)	Пропелент (% мас.)	T _{start} (°C)	T _{max} (°C)	ТМА-густина (г/л)
1, X=MA	52	28	20	38	-	34	23	90	163	4,0
2, X=MA	60	30	10	34	-	34	27	104	177	6,7
3, X=MA	45	25	30	38	-	40	22	93	151	5,2
4, X=MA	60	20	20	38	-	36	21	97	156	8,9
5, X=EA	62	33	5	35	-	29	17	106	185	8,5
6, X=EA	59	31	10	35	-	25	22	98	176	5,1
7, X=EA	52	28	20	38	-	30	16	94	162	6,5
8, X=BA	62	33	5	35	-	28	19	104	184	13,2
9, X=BA	59	31	10	35	-	28	18	97	171	11,5
10, X=BA	52	28	20	38	-	28	22	95	149	23,0
11, X=MMA	52	28	20	38	-	25	20	92	157	5,3
12, X=EMA	52	28	20	38	-	27	11	90	150	9,7
13, X=BMA	52	28	20	38	-	25	12	94	137	45,4
14	65	35	-	-	35	32	25	115	185	5,2
15, X=MA	52	28	20	-	23	34	19	121	156	7,2
16, X=MMA	52	28	20	-	35	27	26	112	151	7,9
17	65	35	-	34	-	44	25	113	186	8,4
18, X=MA	52	28	20	33	-	12	21	100	141	9,1
19, X=MMA	52	28	20	34	-	15	18	99	140	14,6
20, X=MA	52	28	20	35	-	28	23	92	158	4,5
21, X=MA	65	15	20	35	-	30	19	93	160	9,9
22, X=MA	45	25	30	33	-	12	20	95	135	9,0
23, X=MA	52	28	20	38	-	23	20	94	159	5,1
24, X=MA	55	30	15	38	-	39	26	98	180	4,3

AN - акрилонітрил, MAN - метакрилонітрил, MA - метилакрилат, EA - етилакрилат, BA - бутилакрилат, MMA - метилметакрилат, EMA - етилметакрилат, BMA - бутилметакрилат, IB - ізобутан, IP - ізопентан.

Прозорість сухих мікросфер з прикладів 18 і 19 аналізують у відповідності з ISO 2470 за допомогою рефлектометра Zeiss Elrepho, вимірювання дифузійного показника відображення блакитного, світло з довжиною хвилі 457 нм, і з використанням паперу-прототипу 59,65. Однак, завдяки необхідності держателя зразка для порошків, показник відображення мікросфер може бути виміряний тільки через скляний диск, що дає зниження показника відображення приблизно на 11% (одиниць відсотка). Таким чином, цифри, отримані зі зниженням показника відображення, означають, що істинні значення прозорості є приблизно на 11 одиниць відсотка вище. Як прототип використову-

ють комерційний продукт мікросфер, що мають полімерну оболонку з 58% вінілденхлориду, 33% акрилонітрилу і 9% метилметакрилату і ізобутану як пропелент. Результати приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Прозорість мікросфер

	Прозорість (%)
Приклад 18	75,9
Приклад 19	78,6
Прототип	60,1

Сухі мікросфери з прикладів 20 і 21 випробовують на стійкість до розчинників. Кожний зразок змішують зі сумішшю розчинників, що складається з 2-бутанону і ДМФ (90/10 мас./мас.), і витримують протягом 7 днів при кімнатній температурі. Після вказаної обробки мікросфери фільтрують і сушать і знов аналізують ТМА, щоб визначити, як змінили-

ся характеристики спінування. Як прототип комерційний продукт мікросфер, що мають полімерну оболонку з 22% вінілденхлориду, 60% акрилонітрилу і 18% метилметакрилату і ізобутану як пропеленту, обробляють таким же чином. Результати приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Стійкість до суміші 2-бутанон/ДМФ 90/10

Мікросфери	Розширення перед витримкою в розчиннику			Розширення після витримки в розчиннику протягом 1 тижня			Примітка
	T _{start} (°C)	T _{max} (°C)	ТМА-густина (г/л)	T _{start} (°C)	T _{max} (°C)	ТМА-густина (г/л)	
Приклад 20	92	158	4,5	73	161	44,9	
Приклад 21	93	160	9,9	97	161	13,6	
Прототип	99	150	12,3	107	148	106,2	Руйнується

Видно, що мікросфери винаходу значно менше зазнають впливу суміші розчинників, ніж мікросфери прототипу, отримані з високих кількостей вінілденхлоридних мономерів. Можна також бачити, що мікросфери прикладу 21, отримані з високим вмістом акрилонітрильних мономерів, мають найкращу стійкість до розчинників.

Приклад 25

Одношаровий товстий папір з базовою масою приблизно 300 г/м² отримують на пілотній паперобробній машині з машинною швидкістю 4 м/хв., що не має зворотної технологічної води. Пульпа містить 42,5% мас. твердої деревини, 42,5% мас. м'якої деревини і 15,0% мас. наповнювача МКК (GCC) (меленого карбонату кальцію) і розмелюється до Shopper-Riegler-значення 25 SR, і потім диспергується з отриманням пульпи суспензії/вихідна сировина. Водну суспензію розширювальних мікросфер перед змішувальною камерою вводять у вихідну сировину в кількості приблизно 2,0% мас. сухих мікросфер сухої речовини у вихідній сировині.

Як добавку утримування використовують Comprozil® і як проклеюючу речовину використовують AKD. У секції сушіння паперове полотно нагрівають валками, що мають температурний

профіль від 65 до 122°C. Випробовують розширювальні мікросфери з прикладів 3, 4, 18 і 22. Для стабілізації від флоатації або седиментації в суспензії мікросфер вводять Gohseran L-3266™ (полівініловий спирт, модифікований сульфокислотою). Як мікросфери-прототипи випробовують комерційно доступні суспензії мікросфер з мікросферами, які мають полімерну оболонку з 73% вінілденхлорду, 24% акрилонітрилу і 3% метилметакрилату і які мають ізобутан як пропелент, і з Solvitose C5™ (крохмаль) від фірми Avebe Starches North Europe як згущувач. Для того, щоб визначити утримання мікросфер, зразки паперу відбирають перед секцією пресування для визначення кількості мікросфер (з використанням ГХ). Утримання розраховують за веденням мікросфер і вмісту мікросфер в папері. Крім того, зразки з висушеного паперу відбирають для визначення об'єму і товщини. Результати показані в таблиці 4.

Таким же чином отримують одношаровий товстий папір з базовою масою приблизно 80 г/м². Мікросфери з прикладів 3 і 4 випробовують разом з мікросферами-прототипами. Результати показані в таблиці 5.

Таблиця 4

Базова маса приблизно 300 г/м²

AN/MAN/MA в полімерній оболонці (% мас.)	Кількість пропеленту (% мас.)	Розмір частинок (мкм)	Утримування (%)	Збільшений об'єм (% від відсоткового вмісту утримуваних мікросфер)
45/25/30 (Приклад 22)	20	12	28	20
52/28/20 (Приклад 18)	21	12	21	10
45/25/30 (Приклад 3)	22	40	39	71
60/20/20 (Приклад 4)	21	36	50	54
Прототип 1 VDC/AN/MMA	14	14	78	16
Прототип 2 VDC/AN/MMA	17	20	70	23

AN - акрилонітрил, MAN - метакрилонітрил, MA - метилакрилат, VDC - вінілденхлорид, MMA - метилметакрилат

Базова маса приблизно 80 г/м²

AN/MAN/MA в полімерній оболонці (% мас.)	Кількість пропеленту (% мас.)	Розмір частинок (мкм)	Утримування (%)	Збільшений об'єм (% від відсоткового вмісту утримуваних мікросфер)
45/25/30 (Приклад 3)	22	40	47	59
60/20/20 (Приклад 4)	21	36	44	72
Прототип 1 VDC/AN/MMA	14	14	77	9
Прототип 2 VDC/AN/MMA	17	20	57	21

AN - акрилонітрил, MAN - метакрилонітрил, MA - метилакрилат, VDC - вініліденхлорид, MMA - метилметакрилат

Результати показують, що загальна тенденція полягає в тому, що збільшення об'єму паперу від мікросфер, які не містять хлор, за даним винаходом є порівнянним із збільшенням об'єму паперу від мікросфер, які містять хлор. Також видно, що частинки з великим діаметром дають дуже високе збільшення об'єму.

Приклад 2

Мікросфери з прикладів 11 і 23 випробовують в ПВХ-пластизолі при змішенні 4% мас. сухих мікросфер з використанням диска розчинника із попередньо змішаною рецептурою пластизолу, що складається з 100 ч. ПВХ (Pevikon P682 від Hydro), 57 ч. діізононілфталату, 3 ч. епоксидованої соєвої олії (Edenol D81 від Cognis), 1 ч. барію-цинкового стабілізатора (Mark BZ 505 від Crompton) і 3 ч. бутілбензилфталату. Плівковим іплікатором із зазором 250 мкм роблять витяжки. Одну з витяжок желюють при 100°C протягом 45 сек., і товщина неспіненої витяжки становить 160 мкм, виміряна приладом для визначення товщини покриття Elcometer 355 Standard. Інші витяжки спінують протягом 60 сек. при 140-200°C, визначають товщину аналогічним чином і коефіцієнти спінування розраховують розподілом на товщину неспіненого шару. Як для желювання, так і для спінування використовують термошафу гарячого повітря ла-

бораторної сушарки Mathis. Таким же чином випробовують комерційно доступний сорт мікросфер, що мають полімерну оболонку з 58% акрилонітрилу і 42% метилметакрилату і що мають ізобутан як пропелент. Коефіцієнти розширення представлені в таблиці 6.

Таблиця 6

Коефіцієнти розширення мікросфер в ПВХ-пластизолі

Температура (°C)	Приклад 11	Приклад 23	Прототип
140	2,3	3,7	1,8
150	3,4	4,8	2,3
160	4,1	5,3	2,6
170	4,3	5,6	2,5
180	4,3	5,9	2,4
190	4,6	5,9	2,3
200	4,7	5,6	2,1

Результати показують, що коефіцієнти розширення пластизолу з мікросферами за даним винаходом є вищими в порівнянні з коефіцієнтами розширення з мікросферами-прототипами.