



УКРАЇНА

(19) UA (11) 87945 (13) C2

(51) МПК

C08J 9/22 (2008.01)

C08J 9/224 (2008.01)

C08J 9/32 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ХІМІЧНІ КОМПОЗИЦІЇ, СПОСОБИ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, ЗАСТОСУВАННЯ ТА ВИРІБ

1

2

(21) а200809401

(22) 10.11.2006

(24) 25.08.2009

(86) PCT/SE2006/050465, 10.11.2006

(31) 05112594.6

(32) 21.12.2005

(33) EP

(46) 25.08.2009, Бюл.№ 16, 2009 р.

(72) НОРДІН ЯН, SE, НОРДІН ОВЕ, SE, ЙОНССОН  
ЛЕНА, SE

(73) АКЦО НОБЕЛЬ Н.В., NL

(56) FR 1 394 044 A, 02.04.1965

GB 976 363 A, 25.11.1964

US 4 117 178 A, 26.09.1978

EP 1 471 105 A, 27.10.2004

WO 2005/023920 A, 17.03.2006

(57) 1. Тверда порошкоподібна композиція, яка містить розширені або нерозширені терморозширювані мікросфери, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від 0,1 до 50 % мас. щонайменше одного інгібітору, вибраного з групи, що складається з кислот, які мають температуру плавлення, нижчу приблизно 200 °C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

2. Композиція за п. 1, що містить нерозширені терморозширювані мікросфери.

3. Композиція за п. 1 або 2, що містить розширені мікросфери.

4. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій полімерна оболонка мікросфер виготовлена з гомо- та співполімерів, одержаних при полімеризації етиленненасичених мономерів.

5. Композиція за п. 4, в якій етиленненасиченими мономерами є мономери, що містять нітрильну групу.

6. Композиція за будь-яким з пп. 1-5, в якій щонайменше один інгібітор вибраний з групи, що складається з карбонових кислот і їх попередників.

7. Композиція за п. 6, в якій щонайменше один інгібітор вибраний з групи, що складається з мурашиної кислоти, бензойної кислоти, щавлевої кислоти, азелаїнової кислоти, малонової кислоти, яблучної кислоти, бурштинової кислоти, малеїнової кислоти, фталевої кислоти, акрилової кислоти,

метакрилової кислоти, їх сумішей і їх попередників.

8. Композиція за п. 7, в якій щонайменше один інгібітор вибраний з групи, що складається з малеїнової кислоти, ангідриду малеїнової кислоти, фталевої кислоти, ангідриду фталевої кислоти, щавлевої кислоти, бурштинової кислоти, ангідриду бурштинової кислоти і їх сумішей.

9. Композиція за п. 8, в якій щонайменше одним інгібітором є малеїнова кислота або її попередник.

10. Композиція, яка містить полімерну смолу, розширені або нерозширені терморозширювані мікросфери, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від 0,1 до 50 % мас. по відношенню до кількості мікросфер щонайменше одного інгібітору, вибраного з групи, що складається з кислот, які мають температуру плавлення, нижчу приблизно 200 °C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

11. Композиція за п. 10, що містить нерозширені терморозширювані мікросфери.

12. Композиція за п. 10 або 11, що містить розширені мікросфери.

13. Композиція за будь-яким з пп. 10-12, в якій полімерна оболонка мікросфер виготовлена з гомо- і співполімерів, одержаних при полімеризації етиленненасичених мономерів.

14. Композиція за п. 13, в якій етиленненасиченими мономерами є мономери, що містять нітрильну групу.

15. Композиція за будь-яким з пп. 10-14, в якій щонайменше один інгібітор вибраний з групи, що складається з карбонових кислот і їх попередників.

16. Композиція за п. 15, в якій щонайменше один інгібітор вибраний з групи, що складається з мурашиної кислоти, бензойної кислоти, щавлевої кислоти, азелаїнової кислоти, малонової кислоти, яблучної кислоти, бурштинової кислоти, малеїнової кислоти, фталевої кислоти, акрилової кислоти, метакрилової кислоти, їх сумішей і їх попередників.

17. Композиція за п. 16, в якій щонайменше один інгібітор вибраний з групи, що складається з малеїнової кислоти, ангідриду малеїнової кислоти, фталевої кислоти, ангідриду фталевої кислоти,

(13) C2

(11) 87945

(19) UA

щавлевої кислоти, бурштинової кислоти, ангідриду бурштинової кислоти і їх сумішей.

18. Композиція за п. 17, в якій щонайменше одним інгібітором є малеїнова кислота або її попередник.

19. Композиція за будь-яким з пп. 10-17, яка містить від 0,5 до 20 % мас. мікросфер.

20. Спосіб одержання композиції за будь-яким з пп. 1-9, що включає змішування розширених або нерозширених терморозширюваних мікросфер, які включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, з від 0,1 до 50 % мас. щонайменше одного інгібітору, вибраного з групи, що складається з кислот, які мають температуру плавлення, нижчу приблизно 200 °C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

21. Спосіб одержання композиції за будь-яким з пп. 10-17, що включає змішування полімерної смоли з розширеними або нерозширеними терморозширюваними мікросферами, які включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюю-

чу пропелент, і з від 0,1 до 50 % мас. щонайменше одного інгібітору, вибраного з групи, що складається з кислот, які мають температуру плавлення, нижчу приблизно 200 °C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

22. Застосування композиції за будь-яким з пп. 1-8 як добавки при виготовленні полімерних смол.

23. Спосіб переробки полімерної смоли в композиції за будь-яким з пп. 10-21, що включає стадію нагрівання смоли і формування її до бажаної форми.

24. Спосіб за п. 23, який проводять при температурі, що дорівнює щонайменше 100 °C.

25. Спосіб за п. 24, який проводять при температурі, що дорівнює щонайменше 180 °C.

26. Спосіб за будь-яким з пп. 23-25, який включає один або більше з каландрування, екструзії, пневмоформування або лиття під тиском.

27. Виріб з полімерного матеріалу, одержаний способом за будь-яким з пп. 23-26.

Даний винахід належить до твердої порошкоподібної композиції, яка включає в себе мікросфери і інгібітор, і до способу її отримання. Винахід далі належить до застосування композиції, причому композиція включає в себе полімерну смолу, її отримання, способу виготовлення подібної композиції і матеріальних об'єктів, які отримуються таким чином.

Терморозширювані мікросфери, які включають термопластичний полімер, інкапсулюючий пропелент, можна застосовувати як пороутворювач при виготовленні полімерних матеріалів, наприклад, за допомогою екструзії або лиття під тиском. Однак при високих температурах переробки і/або тривалих часах переробки мікросфери можуть спричинити знебарвлення матеріалу. У деяких випадках також присутня проблема недостатнього заповнення форми, що приводить до нерівної поверхні сформованих виробів.

Також попередньо розширені термопластичні мікросфери можна застосовувати при виготовленні полімерних матеріалів для зниження щільності або поліпшення структури. Однак в цьому випадку також може існувати проблема знебарвлення.

US 6582633 розкриває, що знебарвлення при формуванні при високих температурах можна знизити застосуванням мікросфер, в яких полімерна оболонка володіє високим вмістом мономерів, що містять нітрильну групу.

У літературі розкрита велика кількість речовин для зниження знебарвлення формованих розчинів поліакрилонітрилу в диметилформаміді, див., наприклад, В. А. Marien, «Stabilisation of High Nitrile Polymers. I. Effect of Dienophilic Compounds», *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed.*, Vol. 17, pp. 425-433 (1979); D. C Gupta et al, «Inhibition of Discoloration in Acrylic Polymers», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, pp. 1821-1826 (1990); і K. V. Datye et al, «Discolouration

in Acrylic Fibres, Synthetic Fibres», Jan./March 1984, pp. 6-14.

US 2661347 розкриває застосування малеїнової кислоти і малеїнового ангідриду для зниження знебарвлення полімерів на основі акрилонітрилу. Переважна практика включає застосування розчинників або пластифікаторів для полімерів на основі акрилонітрилу.

US 3984499 розкриває включення складних напівефірів малеїнової кислоти або фумарової кислоти в нітрильні полімери.

US 3907932 розкриває включення сполуки малеату органоолова в полімерну композицію олефінового нітрилу.

EP 1471105 і WO 2005/023920 розкривають застосування мікросфер в комбінації з хімічним пороутворювачем, який може включати лимонну кислоту.

Мета даного винаходу полягає в наданні композиції мікросфер, яку можна застосовувати при виготовленні полімерних матеріалів при високих температурах із задовільними результатами і не спричиняючи недопустимого знебарвлення.

Інша мета винаходу полягає в наданні способу виготовлення полімерної смоли з розширеними або терморозширюваними мікросферами як добавки.

Ще одна мета винаходу полягає в наданні композиції, що включає в себе полімерну смолу, яку можна застосовувати для отримання виробів з невеликою масою.

Виявлено, що змішування певних інгібіторів з мікросферами значно знижує знебарвлення при застосуванні як пороутворювача при виготовленні полімерних матеріалів при високій температурі і/або тривалих часах переробки.

Таким чином, один аспект винаходу стосується твердої порошкоподібної композиції, яка включає в себе розширені або нерозширені термороз-

ширювані мікросфери, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від приблизно 0,1 до приблизно 50% мас. щонайменше одного інгібітору, який вибирається з групи, що складається з кислот, які мають точку плавлення нижчу приблизно 200°C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

Інший аспект винаходу стосується способу отримання подібної композиції, яка включає в себе змішування розширених або нерозширених терморозширюваних мікросфер, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від приблизно 0,1 до приблизно 50% мас. щонайменше одного інгібітору, який вибирається з групи, що складається з кислот, які мають точку плавлення нижчу приблизно 200°C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

Ще один аспект винаходу стосується застосування подібної композиції, як пороутворювача при виготовленні полімерних смол.

Ще один аспект винаходу стосується композиції, яка включає в себе полімерну смолу, розширені або нерозширені терморозширювані мікросфери, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від приблизно 0,1 до приблизно 50% мас. по відношенню до кількості розширюваних мікросфер, щонайменше одного інгібітору, який вибирається з групи, що складається з кислот, які мають точку плавлення нижчу приблизно 200°C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

Ще один аспект винаходу стосується способу отримання композиції, який включає в себе змішування полімерної смоли з розширеними або нерозширеними терморозширюваними мікросферами, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від приблизно 0,1 до приблизно 50% мас. щонайменше одного інгібітору, який вибирається з групи, що складається з кислот, які мають точку плавлення нижчу приблизно 200°C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

Додатковий аспект винаходу стосується способу виготовлення композиції полімерної смоли, як описано вище, тобто композиції, яка включає в себе полімерну смолу і домішані до неї розширені або нерозширені терморозширювані мікросфери, що включають термопластичну полімерну оболонку, інкапсулюючу пропелент, і від приблизно 0,1 до приблизно 50% мас. по відношенню до кількості мікросфер щонайменше одного інгібітору, який вибирається з групи, що складається з кислот, які мають точку плавлення нижчу приблизно 200°C, і їх попередників, причому вказана кислота не є лимонною кислотою.

Ще один аспект винаходу стосується виробу з необов'язково спінених полімерних матеріалів, що отримуються способом виготовлення смоли, як описано вище, що включає в себе стадію розширення розширюваних мікросфер.

Терморозширювані мікросфери відомі в техніці і детально описані, наприклад, в патентах US

№№ 3615972, 3945956, 5536756, 6235800, 6235394 і 6509384, в ЕР 486080, викладеної патентної заявки JP викладений № 87-286534 і в WO 2004/072160. У подібних мікросферах пропелент нормально є рідиною, що володіє температурою кипіння, яка не вища за температуру розм'якшення термопластичної полімерної оболонки. При нагріванні пропелент випаровується із збільшенням внутрішнього тиску в той же самий час, як розм'якшується оболонка, що приводить до значного розширення мікросфер, нормально від приблизно 2 до приблизно 5 разів їх діаметру. Температура, при якій починається розширювання, називається  $T_{\text{start}}$ , в той час як температура, при якій досягається максимальне розширення, називається  $T_{\text{max}}$ . Коли  $T_{\text{max}}$  перевищується, пропелент виділяється через полімерну оболонку до такої міри, що мікросфери починають руйнуватися.

Розширені мікросфери, які іноді належать до попередньо розширених термопластичних мікросфер, можна отримати при розширенні розширюваних мікросфер, як описано в даному документі, наприклад, до діаметра частинок у від 2 до 5 разів більшого, ніж діаметр нерозширених мікросфер. Щільність розширених мікросфер може складати, наприклад, від 0,005 до 0,06 г/см<sup>3</sup>. На розширення впливає нагрівання розширюваних мікросфер до температури вище ніж  $T_{\text{start}}$ . Щільність розширених мікросфер можна регулювати вибором температури і часу нагрівання. На розширення можна впливати будь-якими прийнятними способами нагрівання в будь-якому прийнятному приладі, як описано, наприклад, в ЕР 0348372, WO 2004/056549 або WO 2006/009643.

Відповідно до винаходу мікросфери можуть бути розширеними, розширюваними або сумішшю розширених і розширюваних мікросфер.

Мікросфери переважно мають полімерну оболонку, яка виготовлена з гомо-або співполімерів, отриманих при полімеризації етиленненасичених мономерів. Ці мономери, наприклад, можуть бути мономерами, що містять нітрильну групу, такими як акрилонітрил, метакрилонітрил,  $\alpha$ -хлоракрилонітрил,  $\alpha$ -етоксіакрилонітрил, фумаронітрил або кротонітрил; складними акриловими ефірами, такими як метилакрилат або етилакрилат; метакриловими складними ефірами, такими як метилметакрилат, ізоборнілметакрилат, етилметакрилат або гідроксietилметакрилат; вінілгалогенідами, такими як вінілхлорид; вініліденгалогенідами, такими як вініліденхлорид; вінілпіридином; складними вініловими ефірами, такими як вінілацетат; стиrolами, такими як стиrol, галогенований стиrol або  $\alpha$ -метилстиrol; діенами, такими як бутадієн, ізопрен або хлоропрен; ненасиченими карбоновими сполуками, які подібні до акрилової кислоти, метакрилової кислоти і їх солей; або іншим ненасиченим мономерам, які подібні до акрил аміду або N-заміщених малеїмідів. Можна також застосовувати будь-які суміші вищезгаданих мономерів.

Даний винахід особливо є вигідним, якщо мономери для термопластичної полімерної оболонки розширюваних мікросфер, включають в себе мономери, які містять нітрильну групу, переважно у

великій кількості, наприклад, від приблизно 40 до 100% мас, переважно від приблизно 60 до 100% мас. мономерів, полімеризованих з полімерною оболонкою. Кількість мономерів, які містять нітрильну групу може також складати від приблизно 80 до 100% мас, найбільш переважно від приблизно 90 до 100% мас. особливо від приблизно 95 до 100% мас. мономерів, полімеризованих з полімерною оболонкою.

Мономери, що містять нітрильну групу, які застосовуються для полімерної оболонки, вибирають переважно головним чином з одного або більше акрилонітрилу або метакрилонітрилу. Якщо присутні інші етиленненасичені мономери, їх переважно вибирають з одного або більше складних акрилових ефірів або складних метакрилових ефірів. Також найбільш переважним є застосовувати тільки не галогенвмісні мономери.

Температура розм'якшення полімерної оболонки, нормально відповідна її температурі склування ( $T_g$ ), переважно знаходиться в інтервалі від приблизно 80 до приблизно 200°C, найбільш переважно від приблизно 115 до 200°C.

Іноді може бути бажаним, щоб мономери для полімерної оболонки також включали в себе зшиті багатофункціональні мономери, такі як один або більше із дивінілбензолу, етиленглікольді(мет)акрилату, діетиленглікольді(мет)акрилату, триетиленглікольді(мет)акрилату, пропіленглікольді(мет)акрилату, 1,4-бутандіолді(мет)акрилату, 1,6-гександіолді(мет)акрилату, гліцеринді(мет)акрилату, 1,3-бутандіолді(мет)акрилату, неопентилглікольді(мет)акрилату, 1,10-декандіолді(мет)акрилату, пентаеритриттри(мет)акрилату, пентаеритриттетра(мет)акрилату, триалілформальтри(мет)акрилату, алілметакрилату, триметилпропантри(мет)акрилату, трибутандіолді(мет)акрилату, ПЕГ #200 ді(мет)акрилату, ПЕГ #400 ді(мет)акрилату, ПЕГ #600 ді(мет)акрилату, 3-акрилоїлглікольмоноакрилату, триакрилформаль, триалілізоціанату, триалілізоціанурату і т. д.

Переважно полімерна оболонка складається з приблизно 60 до приблизно 95% мас, найбільш переважно від приблизно 70 до приблизно 85% мас. від загальної кількості мікросфер. Якщо вони присутні, зшивні багатофункціональні мономери переважно складають від приблизно 0,1 до 10% мас, найбільш переважно від приблизно 0,1 до приблизно 1% мас, особливо найбільш переважно від приблизно 0,2 до приблизно 0,5% мас. від загальної кількості мономерів для полімерної оболонки.

Пропелент нормально є рідиною, що володіє температурою кипіння, яка не вища за температуру розм'якшення термопластичної полімерної оболонки, і може включати в себе вуглеводні, такі як н-пентан, ізопентан, неопентан, циклопентан, циклогексан, бутан, ізобутан, гексан, ізогексан, неогексан, гептан, ізогептан, октан, ізооктан, ізодекан, ізодекан або їх суміші. Крім них можна також застосовувати інші типи вуглеводнів, такі як простий петролейний ефір або хлоровані або фторовані вуглеводні, такі як метилхлорид, метилхлорид,

рид, дихлоретан, дихлоретилен, трихлоретан, трихлоретилен, трихлорфторметан, перфторовані вуглеводні і т. д. Точка кипіння при атмосферному тиску може знаходитися всередині широкого інтервалу, переважно від приблизно -20 до приблизно 200°C, найбільш переважно від приблизно -20 до приблизно 150°C. Особливо переважно, щоб пропелент володів точкою кипіння або інтервалом точок кипіння так, щоб температура вище 50°C, більш переважно вище 60°C, найбільш переважно вище 70°C, але переважно не вище ніж приблизно 150°C була потрібна для випаровування щонайменше 50% мас, переважно щонайменше 80% мас. пропеленту при атмосферному тиску. Пропелент відповідним чином складає від приблизно 5 до приблизно 40% мас. мікросфер.

У одному варіанті здійснення пропелент переважно включає в себе ізооктан відповідним чином в кількості більше ніж 50% мас, переважно більше ніж 55% мас, більш переважно більше ніж приблизно 60% мас, найбільш переважно більше ніж приблизно 70% мас. або можливо навіть по суті складається з ізооктану. Пропелент може додатково включати в себе переважно до загальної кількості 50% мас. одного або більше з бутанів, пентанів, гексанів, гептанів, петролейних фракцій нафти або інших рідин, які дають відповідний інтервал точки кипіння пропеленту. Особливо переважними вуглеводнями для застосування в комбінації з ізооктаном є ізобутан, ізопентан, н-пентан, н-гексан, простий петролейний ефір і н-гептан.

Прийнятним чином пропелент є рідиною при кімнатній температурі і має точку кипіння при атмосферному тиску нижчому за точку розм'якшення полімерної оболонки. Переважно пропелент складає від приблизно 10 до приблизно 30% мас, найбільш переважно від приблизно 15 до приблизно 25% мас. від загальної кількості мікросфер.

Крім полімерної оболонки і пропеленту, мікросфери можуть включати в себе додаткові речовини, які додаються в ході їх отримання, нормально в кількості від приблизно 1 до приблизно 20% мас, переважно від приблизно 2 до приблизно 10% мас. Прикладами подібних речовин є тверді суспензуючі агенти, такі як один або більше з кремнезему, крейди, бентоніту, крохмалю, зшитих полімерів, метилцелюлози, камеді агару, гідроксипропілметилцелюлози, карбоксиметилцелюлози, колоїдальних глини і/або однієї або більше солі, оксидів або гідроксидів металів подібних Al, Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni і Mn, наприклад, однієї або більше з фосфату кальцію, карбонату кальцію, гідроксиду магнію, сульфату барію, оксалату кальцію, і гідроксидів алюмінію, заліза, цинку, нікелю або марганцю. Якщо вони присутні, дані тверді суспензуючі агенти нормально розташовуються головним чином біля зовнішньої поверхні полімерної оболонки. Однак навіть якщо суспензуючий агент доданий в ході отримання мікросфер, він може вимиватися на останній стадії і таким чином по суті може не бути присутнім в готовому продукті.

Переважно мікросфери композиції володіють відносно високими  $T_{start}$  і  $T_{max}$ .  $T_{start}$  переважно зна-

ходиться в інтервалі від приблизно 80 до приблизно 200°C, більш переважно від приблизно 130 до приблизно 190°C, найбільш переважно від приблизно 150 до приблизно 180°C, в той час як  $T_{\max}$  переважно є вищою ніж приблизно 190°C, найбільш переважно вищою ніж приблизно 200°C. Нормально  $T_{\max}$  не перевищує приблизно 300°C.

Середній розмір частинок розширюваних мікросфер, відповідно складає від приблизно 1 до приблизно 500мкм, переважно від приблизно 3 до приблизно 200мкм, найбільш переважно від приблизно 5 до приблизно 10мкм. При нагріванні до температури вище  $T_{\text{start}}$  нормально можливим є розширення діаметру мікросфер у від приблизно 2 до приблизно 7 разів, переважно від приблизно 4 до приблизно 7 разів.

Розширювані мікросфери, як описано вище, є комерційно доступними під торговою маркою Expancel® DU і їх можна отримати способами, відомими в техніці, наприклад, як розкрито в патентах, що згадуються раніше US №№ 3615972, 3945956, 5536756, 6235800, 6235394 і 6509384, в EP 486080, у викладеній патентній заявці JP викладений № 87-286534 і в WO 2004/072160. Також розширені мікросфери є доступними, наприклад, під торговою маркою Expancel® DE.

Щонайменше один інгібітор композицій винаходу переважно є кислотою або її попередник, тобто, речовина, яка розкладається або іншим чином взаємодіє з утворенням щонайменше однієї кислоти в умовах, домінуючих в ході виготовлення полімерної смоли. Подібні попередники включають, наприклад, ангідриди кислот. Кислота може також знаходитися в гідратованій формі. Точка плавлення кислоти або її гідрату становить нижче приблизно 200°C, переважно нижче приблизно 150°C. Не існує критичної нижньої межі, і інгібітори можуть, наприклад, мати точку плавлення щонайменше приблизно 0°C або щонайменше приблизно 30°C.

Кислота переважно є органічною кислотою, яка переважно містить щонайменше одну карбонову групу в твердій формі.

Група кислот, прийнятих як інгібітори, включає мурашину кислоту, бензойну кислоту, щавлеву кислоту, азелаїнову кислоту, малонову кислоту, яблучну кислоту, янтарну кислоту, малеїнову кислоту, фталеву кислоту, акрилову кислоту, метакрилову кислоту, їх суміші і їх попередників, такі як ангідриди. Особливо переважні інгібітори включають азелаїнову кислоту, малеїнову кислоту, ангідрид малеїнової кислоти, фталеву кислоту, ангідрид фталевої кислоти, щавлеву кислоту, янтарну кислоту, ангідрид янтарної кислоти і їх суміші.

У варіанті здійснення винаходу композиція включає в себе суміш двох або більше інгібіторів, як описано вище, або комбінацію одного інгібітору, як описано вище, з іншою сполукою, такою як лимонна кислота, її попередником або будь-якою іншою сполукою, прийнятну як хімічний пороутворювач. Прийнятні комбінації включають малеїнову кислоту або її попередник, наприклад, малеїновий ангідрид, з однією або більше із щавлевої кислоти або азелаїнової кислоти, або їх попередників. До-

датково щонайменше один інгібітор може також бути, наприклад, сумішшю, яка включає в себе малеїнову кислоту і лимонну кислоту, або один або більше попередник щонайменше для однієї з них.

Кількість інгібітору в композиції переважно складає від приблизно 0,1 до приблизно 20% мас, найбільш переважно від приблизно 0,5 до приблизно 15% мас, особливо найбільш переважно від приблизно 1 до приблизно 10% мас. по відношенню до кількості розширюваних мікросфер.

Композицію винаходу можна приготувати будь-яким практичним способом, наприклад, сухим змішуванням розширених або розширюваних мікросфер з інгібітором, або змішуванням мікросфер з розчином інгібітору. Також можливо змішувати мікросфери з сіллю інгібітору і на пізній стадії ацилювати сіль для отримання відповідної кислоти. Якщо мікросфери включають в себе на своїй поверхні лужні речовини, такі як гідроксиди металів, в деяких випадках може бути прийнятним повністю або частково видалити подібні речовини для змішування з інгібітором.

Композиція, яка включає в себе розширені або розширювані мікросфери і, щонайменше один інгібітор, як описано вище, є придатною як пороутворювач при виготовленні різних видів полімерних термопластичних і термореактивних смол, наприклад, при змішуванні з полімерною смолою для надання композиції, яка включає в себе полімерну смолу, розширювані мікросфери, і щонайменше один інгібітор. Однак подібну композицію, яка включає в себе полімерну смолу, можна також отримати при додаванні компонентів окремо, в якій переважні відносні кількості мікросфер і інгібітору є такими, як описано вище.

Приклади полімерних смол включають поліолефіни, TPE (термопластичні еластomers), термопластичні складні поліефіри, полікарбонати, поліаміди, ацетали, полімери на основі стиролу і ПВХ і їх співполімери. Приклади поліолефінів включають поліпропілен, поліетилен і їх співполімери. Приклади термопластичних еластомерів включають блок-співполімери стиролу, подібних до SBS (стирол бутадієн стирол) і SEBS (стирол етилен бутадієн стирол), суміші олефінового термопласту і каучуку, подібні до TPO (термопластичні поліолефіни) і TPE-O (термопластичний еластомер олефіновий), термопластичні блок-співполімери поліуретанів, TPU (термопластичні поліуретани) і TPE-U (термопластичний еластомер уретан), термопластичні співполімери простого ефіру і складного ефіру, подібні до TEEE (термопластичний еластомер блок-співполімер простого ефіру і складного ефіру) і співполіаміди, подібні до TPE-A (термопластичний еластомер амід) і COPA (співполіамід). Приклади термопластичних складних поліефірів включають PET (поліетилентерефталат) і PBT (полібутадієнтерефталат). Приклади поліамідів включають PA 6, PA 66, PA 11 і PA 12. Приклади ацеталів включають POM (поліоксиметилен). Приклади полімерів на основі стиролу включають PS (полістирол), ABS (акрилонітрилбутадієнстирол) і SAN (стиролакрилонітрил).

Виявлено, що винахід є вигідним для виготовлення полімерних смол з високою температурою плавлення, наприклад, яка дорівнює щонайменше 100°C або щонайменше 180°C. Подібні полімерні смоли включають поліпропілен, полістирол, поліетилен ВП і їх співполімери, що переважно включають в себе щонайменше 50% моль., найбільш переважно щонайменше 80% моль, мономерів будь-якого з пропілену, стиролу або етилену.

При виготовленні композицій полімерних смол, які включають в себе розширені або розширювані мікросфери і, щонайменше один інгібітор, можна застосовувати будь-який традиційний спосіб і пристрій самостійно або в комбінації і він може включати, наприклад, один або більше з каландрування, екструзії, пневмоформування або лиття під тиском. Виготовлення виробляється при підвищеній температурі, переважно щонайменше приблизно 100°C, найбільш переважно щонайменше приблизно 180°C, наприклад, від приблизно 180 до приблизно 300°C або від приблизно 210 до приблизно 250°C. Якщо застосовуються розширювані мікросфери, вони спричиняють спінування полімерної смоли в ході виготовлення.

Розширені або розширювані мікросфери і щонайменше один інгібітор, як описано вище, можна додавати до смоли або змішувати з нею в будь-який час або як попередньо отриману композицію, про що описано вище, або окремо. Наприклад, мікросфери і інгібітор можна додавати безпосередньо в порошок або гранули смоли або змішувати з ними до або після того, як їх завантажили в пристрій. Якщо змішали до завантаження в пристрій, можливо надати просту суміш або сполуку, отриману при грануляції компонентів разом необов'язково без примусового розширення мікросфер, наприклад, при екструзії при температурі нижчій за температуру розширення при домінуючому тиску і необов'язково разом з іншими добавками, бажаними для кінцевого виготовлення.

Кількість полімерної смоли в композиції переважно складає від приблизно 70 до приблизно 99,5% мас, найбільш переважно від приблизно 80 до приблизно 90% мас. Кількість розширюваних мікросфер, переважно складає від приблизно 0,5 до приблизно 20% мас, найбільш переважно від приблизно 1 до приблизно 10% мас. Кількість інгібітору переважно є такою, як описано вище.

Також можливо додавати мікросфери, включені в маточну суміш смоли з більш низькою температурою плавлення, такою як низькоплавкі поліолефіни і їх співполімери, наприклад, EVA (етилвінілацетат), EBA (етил бутил акрилат), EMA (етилметилакрилат), співполімер етилену і октену і низькоплавкий поліетилен. Маточна суміш може також включати в себе інгібітор, як описано вище, в іншому випадку інгібітор переважно додають до смоли окремо. Якщо застосовується маточна суміш, вміст мікросфер в ній переважно складає від приблизно 10 до приблизно 90% мас, найбільш переважно від приблизно 20 до приблизно 75% мас.

При оперуванні на машині застосовується нагрівання для досягнення температури, достатньої для розплавлення смоли, наприклад, щонайменше приблизно 100°C або щонайменше приблизно 180°C. Потім відбувається фактичне формування або каландрування, тобто розплавлену смолу направляють будь-яким відповідним способом, таким як пресуючий шнек, через ряд каландрових валків або екструзійну головку, або її впорскують у форму. У каландруванні з розширюваними мікросферами, основна частина розширення відбувається між валками, в той час як при екструзії або формуванні з розширюваними мікросферами, розширення відбувається головним чином, коли спускається тиск після проходження головки або всередині форми, навіть якщо температура там значно нижча. Таким чином, основна частина розширення мікросфер відбувається після проходження формуючого шнека, де повністю розширені мікросфери інакше могли б бути зруйновані сильними зсуваючими зусиллями.

Виявлено, що спосіб винаходу є особливо вигідним для отримання виробів з легкою масою за допомогою лиття під тиском. Також виявлено, що можна отримати високоякісні вироби з поліетилену і інших високоплавких полімерів і/або коли полімер зберігається при підвищених температурах, необов'язково в розплавленому стані протягом тривалого періоду часу, наприклад, від приблизно 3 хвилин до приблизно 5 годин або від приблизно 5 хвилин до приблизно 2 годин. Розширені мікросфери, які самі не спричиняють ніяке значне спінування, є особливо вигідними для термореактивних смол, які мають короткі часи отвердження, таких як поліуретан, фенольна або епоксидна смоли.

Винахід далі буде проілюстрований наступними прикладами, які, однак, не призначені для обмеження сфери його застосування. Доти поки інакше не стверджується, всі частини і проценти відношення належать до масових частин і процентів.

#### Приклад 1

Розширювані MS (мікросфери) типу Expansel® 980 DU 120 змішували в сухому стані з різними кількостями інгібіторів. 2% мас. даної суміші послідовно змішували з PP (поліпропіленовими) кульками від Borealis (BF330 MO MFR 18r/10хв 230°C, 2,16кг). Суміш PP, MS і стабілізатора формували в машині для лиття під тиском Demag Ergotech при зусиллі змикання 50 тонн і шнеком 40мм з утворенням пластин 100 × 50мм товщиною 5мм. Швидкість вприску становила 140куб. см/сек, встановлювальна температура від завантажувальної лійки до сопла становила 190-200-220-230°C, температура формування становила 15°C і час охолодження становив 90сек. Вимірювали міру білизни сформованих PP пластин при застосуванні Minolta спектрофотометра CM 3610 d. Дані результати представлені нижче в таблиці:

Інгібітор	% мас. інгібітору MS	Ступінь білизни (%)	Примітка
Без додання (посил.)	0	15	
Дигідрат щавлевої кислоти	5	36	Поліпшене заповнення форми
Азелаїнова кислота	5	30	Поліпшене заповнення форми
Сульфоксилат формальдегіду натрію j	5	23	
Дигідрат щавлевої кислоти	0,5	24	

## Приклад 2

Суміші Expansel® 980 DU 120 і 5% мас. інгібітору тестували як в прикладі 1. Результати представлені нижче в таблиці:

Інгібітор	% мас. інгібітору MS	Ступінь білизни (%)	Примітка
Без додання (посил.)	0	16	
Без додання (посил.)	0	14	
Моногідрат малеїнової кислоти + лимонної кислоти	3 + 2	55	Поліпшене заповнення форми

## Приклад 3

Суміші Expansel 980 DU 120 і 5% мас. інгібітору тестували як в прикладі 1 за винятком того, що встановлювальна температура від завантажува-

льної лійки до сопла становила 190-200-210-230°C. Результати представлені нижче в таблиці:

Інгібітор	% мас. інгібітору MS	Ступінь білизни (%)	Примітка
Без додання (посил.)	0	21	
Бензойна кислота	5	32	
Ангідрид малеїнової кислоти	5	56	
Малеїнова кислота	5	62	
Без додання (посил.)	0	22	

## Приклад 4

Суміші Expansel 980 DU 120 і 1% мас. інгібітору тестували як в прикладі 3 за винятком того, що

час охолодження становив 60 сек. Результати представлені нижче в таблиці:

Інгібітор	% мас. інгібітору MS	Ступінь білизни (%)	Примітка
Без додання (посил.)	0	34	
Малеїнова кислота	1	56	
Малонова кислота	1	48	
Акрилова кислота	1	43	
Янтарна кислота	1	52	
Без додання (посил.)	0	32	
Малеїнова кислота	1	55	
Ангідрид фталевої кислоти	1	54	

## Приклад 5

Суміші Expansel 980 DU 120 і різні кількості інгібіторів тестували як в прикладі 1 за винятком того, що встановлювальна температура від заван-

тажувальної лійки до сопла становила 190-200-210-230°C. Результати представлені нижче в таблиці:

Інгібітор	% мас. інгібітору MS	Ступінь білизни (%)	Примітка
Без додання (посил.)	0	26	
Малеїнова кислота	0,5	40	
Малеїнова кислота	1	49	
Малеїнова кислота	2	57	
Малеїнова кислота	3	61	
Малеїнова кислота	4	62	
Малеїнова кислота	5	62	
Моногідрат лимонної кислоти	1	41	

Моногідрат лимонної кислоти	3	47	Поліпшене заповнення форми
Моногідрат лимонної кислоти	5	46	Поліпшене заповнення форми

Приклади показують, що включення інгібітору відповідно до винаходу поліпшує ступінь білизни сформованого виробу і в деяких випадках також заповнення форми. Однак потрібно зазначити, що хоч виявлено, що результати в кожному циклі є

відтворюваними, абсолютні значення міри білизни в різних прикладах (тобто різні цикли) є не повністю порівнюваними через різні температурні криві і/або різні часи охолодження в машині.