

公告本

發明專利說明書

100年11月15日

中文說明書替換頁(100年11月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：096103990

※ 申請日期：96.2.5

※IPC 分類：B01J 13/14, (2006.01)

D21H²/54 (2006.01)

D06N3/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08L 33/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

微球體

Microspheres

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商艾克索諾貝爾公司 / AKZO NOBEL N.V.

代表人：(中文/英文)

1. 派特 寇妮利 史恰可威克 / SCHALKWIJK, PIETER CORNELIS

2. 佩勒斯 賀伯特 凡 迪爾森 / VAN DEURSEN, PETRUS HUBERTUS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭亞罕市韋伯路76號

VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭/The Netherlands

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 歐芙 諾爾丁 / NORDIN, OVE

2. 海倫 斯特洛恩 / STRÖM, HELÉNE

3. 克利斯汀娜 奈紅 / NYHOLM, CHRISTINA

4. 克萊爾思 哈默 / HAMMER, CLAES

國 籍：(中文/英文)

1.~4. 瑞典 / Sweden

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利；2006.02.10；06101506.1

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明乃關於一種可熱膨脹的熱塑性微球體，其含有由囊包著推進劑的乙烯屬未飽和單體所製造的聚合物外殼，該乙烯屬未飽和單體係含有從 40 至 70 重量%的丙烯腈、從 5 至 40 重量%的甲基丙烯腈、從 10 至 50 重量%由丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類與其之混合物所組成的群集中所選出的單體，且該推進劑係含有甲烷、乙烷、丙烷、異丁烷、正丁烷與新戊烷的至少其中之一。本發明進一步係關於微球體的製造與用途。

六、英文發明摘要：

The invention relates to thermally expandable thermoplastic microspheres comprising a polymer shell made from ethylenically unsaturated monomers encapsulating a propellant, said ethylenically unsaturated monomers comprising from 40 to 70 wt% of acrylonitrile, from 5 to 40 wt% of methacrylonitrile, from 10 to 50 wt% of monomers selected from the group consisting of esters of acrylic acid, esters of methacrylic acid and mixtures thereof, and said propellant comprising at least one of methane, ethane, propane, isobutane, n butane and neo pentane. The invention further relates to the production and use of the microspheres.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明乃關於可熱膨脹的熱塑性微球體、其之製造與用途，以及關於含此微球體的含水漿液。

【先前技術】

含有囊包著推進劑之熱塑性聚合物外殼的可膨脹熱塑性微球體可在商標 EXPANCEL[®]下從商業上取得且在許多不同的應用上係使用以作為發泡劑。

在此微球體中，推進劑通常係具有沸點溫度不高於熱塑性聚合物外殼軟化溫度的液體。當加熱時，在外殼軟化的同時，推進劑將會蒸發以提高內部壓力，因而造成微球體的明顯膨脹。開始膨脹的溫度稱為 T_{start} ，而達到最大膨脹的溫度則稱為 T_{max} 。可膨脹微球體係以各種不同的形式銷售，其例如為乾燥的自由滾動顆粒、含水漿液或部份脫水後的濕濾餅。

可膨脹微球體可在推進劑的存在下藉聚合乙烯屬未飽和單體以製造。各種不同的可膨脹微球體與其製造的詳細描述例如可參見美國專利第 3615972 號、第 3945956 號、第 4287308 號、第 5536756 號、第 6235800 號、第 6235394 號與第 6509384 號、歐洲專利第 486080 號、歐洲專利第 1054034 號、歐洲專利第 1288272 與歐洲專利第 1408097 號、WO 2004/072160、以及日本已公開第 1987-286534 號。

可膨脹微球體的一個重要應用是製紙，其例如係描述於美國專利第 3556934 號與第 4133688 號、日本專利第

2689787 號、日本已公開第 2003-105693 號、WO 2004/113613、WO 2006/068573 與 WO 2006/068574、以及在 Ö. Söderberg 的”世界紙漿與紙技術 1995/96、紙漿與紙工業國際回顧”第 143-145 頁中。

可膨脹微球體的其他重要應用是印刷墨水，乙烯基發泡物(例如為塑性溶膠)、非織物與人造皮革。

在某些應用中，理想地是微球體具有較低的 T_{start} 。不過，商業上可得到的具有低 T_{start} 的微球體內的聚合物外殼通常係由含有像是偏二氯乙烯的含鹵素單體的單體混合物所製造。此微球體通常受制於高量的殘留單體、變色以及對像是溶劑與用於人造皮革的可塑劑與塑性溶膠的化學藥品的較差阻抗。製造具有低 T_{start} 與高膨脹能力、而毋需含鹵素單體的微球體的嘗試仍未令人滿意地解決這些問題。

【發明內容】

本發明的一個目的係提供具有高膨脹能力與低 T_{start} 、而無高量含鹵素單體的可膨脹微球體。

本發明的另一個目的係提供具有低 T_{start} 、對化學藥品具有高阻抗與高亮度的可膨脹微球體。

本發明的再另一個目的係提供可用於製紙或印刷墨水中例如在其中作為發泡劑的可膨脹微球體。

本發明進一步的目的係提供用於製紙的方法。

本發明更進一步的目的係提供可用於製紙中的含可膨脹微球體的含水漿液。

已令人驚訝地發現其係可能藉將用於聚合物外殼的特

定單體組成物與特定的推進劑族群合併以實現這些目的。

【實施方式】

本發明的一個方面係關於含有用囊包著推進劑的乙烯屬未飽和單體所製造之聚合物外殼的可熱膨脹熱塑性微球體，該乙烯屬未飽和單體係含有從 40 至 70 重量%的丙烯腈、從 5 至 40 重量%的甲基丙烯腈、從高於 10 至 50 重量%由丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類與其之混合物所組成的群集中所選出的單體，且該推進劑係含有甲烷、乙烷、丙烷、異丁烷、正丁烷與新戊烷的至少其中之一。

乙烯屬未飽和單體較佳係含有從 45 至 65 重量%的丙烯腈。若低 T_{start} 為最優先考慮，則丙烯腈的含量最佳係從 45 至 55 重量%，且若對化學藥品的高抗拒是最優先考慮，則丙烯腈的含量最佳係從 55 至 65 重量%。乙烯屬未飽和單體較佳係進一步含有從 10 至 35 重量%、最佳係從 15 至 30 重量%的甲基丙烯腈。乙烯屬未飽和單體較佳係更進一步含有從 15 至 50 重量%、最佳係從 20 至 40 的由丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類與其之混合物所組成的群集中所選出的單體。

已發現若乙烯屬未飽和單體含有高於 10 重量%的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯類、或其之混合物，則可能得到具有高膨脹能力與較低 T_{start} 的微球體。

丙烯酸與甲基丙烯酸的酯類較佳係僅具有一碳對碳的雙鍵。已發現例如為丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯與丙烯酸丁酯的丙烯酸酯類，特別是丙烯酸甲酯與丙烯酸乙酯尤其適

合作為單體。乙烯屬未飽和單體因此較佳係含有從高於 10 至 50 重量%、最佳係從 15 至 50 重量%、特別最佳係從 20 至 40 重量%的從丙烯酸酯類所組成的群集中所選出的單體。其較佳係假若乙烯屬未飽和單體含有從高於 10 至 50 重量%、最佳係從 15 至 50 重量%、特別最佳係從 20 至 40 重量%的從丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯與其之混合物所組成的群集中所選出的單體。其特佳係假若乙烯屬未飽和單體含有從高於 10 至 50 重量%、最佳係從 15 至 50 重量%、特別最佳係從 20 至 40 重量%的丙烯酸甲酯。

若包括，則甲基丙烯酸的酯類可例如是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸羥乙酯的一或多個，其中以甲基丙烯酸甲酯為最佳。

乙烯屬未飽和單體較佳係實質上不含偏二氯乙烯。若包括、其數量較佳係佔乙烯屬未飽和單體之低於 10 重量%、最佳係低於 5 重量%、或甚至是低於 1 重量%。亦較佳的是乙烯屬未飽和單體實質上不含任何的含鹵素單體。若包括，則其數量較佳係佔乙烯屬未飽和單體之低於 10 重量%、最佳係低於 5 重量%、或甚至是低於 1 重量%。

乙烯屬未飽和單體較佳係含有少量的一或多個交聯性多官能單體，例如一或多個的二乙烯苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)

丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基甲縮醛三(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、PEG # 200 二(甲基)丙烯酸酯、PEG # 400 二(甲基)丙烯酸酯、PEG # 600 二(甲基)丙烯酸酯、3-丙烯酰氧乙二醇單丙烯酸酯、三丙烯甲縮醛、異氰酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯等之其中之一或多個。特佳者係至少三官能的交聯單體，其之例子包括季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基甲縮醛三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丙烯甲縮醛、異氰酸三烯丙酯與異氰尿酸三烯丙酯。交聯性官能單體的數量可例如佔乙烯屬未飽和單體之從 0.1 至 10 重量%或從 0.1 至 1 重量%、或從 1 至 3 重量%，在一或多個多官能性單體是至少三官能的例子中，0.1 至 1 重量%係特佳的，且在一或多個多官能性單體是二官能的例子中，則 1 至 3 重量%係特佳的。

假若包括除了丙烯腈、甲基丙烯腈、選自由丙烯酸的酯類、甲基丙烯酸的酯類與其之混合物所組成群集的單體、與一或多個交聯性多官能單體之外的乙烯屬未飽和單體時，其之數量較佳係從 0 至 10 重量%、最佳係從 0 至 5 重量%。可以包括的此種其他類型單體的例子係例如為 α -乙氧基丙烯腈、反丁烯二腈或巴豆腈之含腈單體；乙烯基吡

啖；例如為乙酸乙烯酯的乙烯基酯類；例如為苯乙烯、鹵化苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的苯乙烯類；例如為丁二烯、異戊二烯與氯丁二烯的二烯類；像是丙烯酸、甲基丙烯酸與其之鹽類的未飽和羧基化合物；或像是丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺或N-取代順丁烯二醯亞胺的其他未飽和單體。

在本發明的一具體實例中，乙烯屬未飽和單體實質上係由丙烯腈、甲基丙烯腈、由丙烯酸的酯類、甲基丙烯酸的酯類與其之混合物所組成的群集中所選出的單體、與一或多個交聯性多官能單體所構成。在其之特別具體實例中，乙烯屬未飽和單體本質上係由丙烯腈、甲基丙烯腈、由丙烯酸的酯類所組成的群集中所選出的單體、較佳係丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯的其中之一或多個、與一或多個交聯性多官能單體所構成。

通常相當於其玻璃轉化溫度(T_g)的聚合物外殼軟化溫度較佳係介於從 0 至 100°C、最佳係從 30 至 90°C 的範圍中。

推進劑是較佳具有沸點溫度未超過熱塑性聚合物外殼軟化溫度的烴類或烴類混合物。在常壓下的沸點較佳係在介於從 -50 至 100°C、最佳係從 -20 至 50°C、特佳係從 -20 至 30°C 的範圍中。推進劑可實質上由甲烷、乙烷、丙烷、異丁烷、正丁烷與新戊烷的至少其中之一所組成，但亦可以額外地含有一或多個其他烴類，其數量例如係佔推進劑之從 0 至 50 重量%。此烴類的例子包括正戊烷、異戊烷、環戊烷、己烷、異己烷、新己烷、環己烷、庚烷、異庚烷、

辛烷與異辛烷。除此之外亦可使用其他的烴類，其例如為石油醚，或氯化或氟化後的烴類，其例如為氯化甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、三氯乙烷、三氯乙烯、三氯氟甲烷、全氟化後的烴類、含氟醚類等。較佳的推進劑係單獨或以與一或多個其他烴類混合物之方式包含異丁烷。推進劑中的異丁烷量較佳係從 50 至 100 重量%、最佳係從 75 至 100 重量%。

用於可膨脹微球體的 T_{start} 較佳係從 50 至 110°C、最佳係從 70 至 100°C。用於可膨脹微球體的 T_{max} 較佳係從 100 至 200°C、最佳係從 120 至 170°C。

除了聚合物外殼與推進劑外，微球體可含有在製造過程中所加入的其他物質，通常數量係從 0 至 20 重量%、較佳係從 1 至 10 重量%。此物質的例子係固體懸浮劑，例如為一或多種澱粉、交聯聚合物、膠瓊脂、像是例如為甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥乙基纖維素與羧甲基纖維的衍生纖維素、例如為白堊與膨潤土的砂石、膠質黏土類、以及像是鋁、鈣、鎂、鋇、鐵、鋅、鎳與錳等金屬的一或多個鹽類、氧化物或氫氧化物，其例如為磷酸鈣、碳酸鈣、氫氧化鎂、硫酸鋇、草酸鈣與鋁、鐵、鋅、鎳或錳的氫氧化物的其中之一或多個。若存在時，這些固體懸浮劑通常主要係位於聚合物外殼的外側表面上。不過，即使在微球體的製造過程中曾加入懸浮劑，其可能已在後續階段中被洗掉且因此可能實質上已不存在於最終產品中。

可膨脹微球體較佳係具有從 1 至 500 微米、更佳係從

5 至 50 微米、最佳係從 10 至 50 微米的體積中數直徑。在可膨脹微球體內的推進劑數量較佳係從 5 至 40 重量%、更佳係從 10 至 40 重量%、最佳係從 15 至 40 重量%、特佳係從 20 至 35 重量%。

此處所使用的術語可膨脹微球體係指未事先膨脹的可膨脹微球體、亦即未膨脹的可膨脹微球體。

本發明的另一方面係關於製造如上所描述的可膨脹熱塑性微球體的方法。該方法含有在如上所描述的推進劑的存在下、於較佳係含水懸浮液中聚合如上所描述的乙烯屬未飽和單體，以產生含有囊包著該推進劑之聚合物外殼的微球體。關於單體與推進劑的類型與數量，可參考前文中所描述的可膨脹微球體。其製造可遵循在早先中所提到的美國專利第 3615972 號、第 3945956 號、第 4287308 號、第 5536756 號、第 6235800 號、第 6235394 號與第 6509384 號、歐洲專利第 486080 號、歐洲專利第 1054034 號、歐洲專利第 1288272 號與歐洲專利第 1408097 號、WO 2004/072160、以及日本已公開第 1987-286534 號中所描述的相同原則。

在本發明的一具體實例中，微球體係在批次方法中製造且然後可以在下文中所描述的反應容器中進行聚合作用。將 100 份的單體相(適當地係包括單體與推進劑，其之比例將決定在聚合物外殼內的單體比例與最終產品內的推進劑數量)，數量較佳係在從 0.1 至 5 份的一或多個聚合起始劑、數量較佳係在從 100 至 800 份的水相，以及數量較

佳係在從 1 至 20 份的一或多個較佳係固體的膠質懸浮劑加以混合且均化。所得到的單體相的液滴大小將根據例如在美國專利第 3615972 號中所描述的原則決定最終可膨脹微球體的大小，其可以應用在使用各種不同懸浮劑的所有相似製造方法上。溫度適當地係維持在從 40 至 90°C、較佳係從 50 至 80°C、而適當的酸鹼值則取決於所使用的懸浮劑。例如，當懸浮劑係從像是鈣、鎂、鋇、鋅、鎳與錳等金屬的鹽類、氧化物或氫氧化物所選出，例如為磷酸鈣、碳酸鈣、氫氧化鎂、氧化鎂、硫酸鋇、草酸鈣與鋅、鎳或錳的氫氧化物的其中之一或多個時，則較佳係從 5 至 12、最佳係從 6 至 10 的高酸鹼值將是適當的。當懸浮劑係從澱粉、甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羧甲基纖維、膠瓊脂、矽石、膠質黏土類、鋁或鐵的氧化物或氫氧化物選出時，則較佳係從 1 至 6、最佳係從 3 到 5 的低酸鹼值將是適當的。上述藥劑的每一者皆具有不同的最佳酸鹼值，其例如係取決於溶解度數據。

為了提高懸浮劑的效應，其亦可能加入例如係從 0.001 至 1 重量%的少量一或多個促進劑。通常，此促進劑是有機物質且例如可以從水溶性磺酸化聚苯乙烯類、褐藻酸鹽類、羧甲基纖維素、四甲基氫氧化銨或氯化銨、或像是二乙醇胺與己二酸的水溶性縮合產物；環氧乙烷、尿素與甲醛的水溶性縮合產物的水溶性複合樹脂胺縮合產物、聚乙烯亞胺、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯胺、例如為蛋白類的兩性物質、像是白明膠、膠、酪蛋白、蛋白素、

明膠蛋白等的物質、像是甲氧纖維素的非離子性物質、通常歸類為乳化劑的離子性物質、像是肥皂、硫酸烷基酯類與磺酸烷基酯類以及長鏈四級銨化合物的其中之一或多個中選出。

亦可以使用傳統的基聚合作用、且起始劑適當地係從例如為二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧酯類、過氧二碳酸鹽類的有機過氧化物、或偶氮基化合物的其中之一或多個中選出。適當的起始劑係包括過氧化二碳酸雙十六烷基酯、過氧化二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯、過氧化二辛醯、過氧化二苯甲醯、過氧化二月桂醯、過氧化二癸醯、過氧化乙酸第三丁酯、過氧化月桂酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、第三丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、異丙苯乙基過氧化物、二羧酸二異丙基羥基酯、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(異丁腈)、1,1'-偶氮二(環己烷-1-氫)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]等。其亦可能藉由例如為高能離子輻射的輻射以起始聚合作用。

當聚合作用本質上完成時，微球體通常係以含水漿液或分散液的形式得到，其可如此使用或藉例如為過濾床、壓濾、葉濾、旋轉過濾、帶濾或離心的任何傳統裝置脫水以得到所謂的濕濾餅。不過，其亦可能藉任何傳統裝置以乾燥微球體，其像是噴霧乾燥、板架乾燥、隧道式乾燥、旋轉乾燥、鼓式乾燥、空氣乾燥、渦輪板架乾燥或碟式乾燥或流體化床乾燥。

若適當時，微球體可在任何階段處理以降低殘留的未反應單體量，例如係藉前文中所提到的 WO2004/072160 或美國第 4287308 號中所描述的任何程序。

本發明的另一方面係關於藉將如上所描述的可膨脹微球體例如膨脹至粒子直徑較未膨脹微球體之直徑大從 2 至 5 倍所得到的膨脹後的微球體。膨脹後的微球體的密度例如可以從 0.005 至 0.06 克/立方公分。膨脹係藉將可膨脹微球體加熱至溫度高於 T_{start} 以進行。溫度的上限係由微球體何時開始塌陷以設定且係取決於聚合物外殼與推進劑的精確成份。在大部份的情況下，從 80°C 至 150°C 的溫度是適當的。膨脹後微球體的密度可藉選擇加熱溫度與時間以控制。膨脹可在任何適當裝置內藉用於加熱的任何適當裝置以進行，其例如係描述於歐洲專利第 0348372 號、WO2004/056549 或 WO2006/009643。

本發明的可膨脹與膨脹後的微球體可用於各種不同的應用中，其例如為造紙、印刷墨水(像是水性墨水、溶劑性墨水、塑性溶膠、紫外線固化的墨水等、例如用於紡織品、壁紙等)、油灰、密封劑、玩具黏土、水下塗覆物、膠黏劑、膠黏劑的脫裂、人造皮革、真皮、油漆、非織物材料、紙與紙板、用於各種不同材料的塗覆物(像是反滑塗覆等)，其例如為紙、紙板、塑膠、金屬與紡織品、炸藥、電纜絕緣物、熱塑物(例如為聚乙烯、聚氯乙烯與乙烯-醋酸乙烯酯)或熱塑性彈性體(例如為苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物，熱塑性聚胺基甲酸乙

酯與熱塑性聚烯烴)、苯乙烯-丁二烯橡膠、天然橡膠、硫化橡膠、矽酮橡膠，熱固性聚合物(例如為環氧基樹脂、聚胺基甲酸乙酯與多元酯)。在某些此類應用中，膨脹後的微球體是特別有利的，其例如係在油灰、密封劑、玩具黏土、真皮、油漆、炸藥、電纜絕緣物與熱固性聚合物(例如為環氧基樹脂、聚胺基甲酸乙酯與多元酯)。在某些情況下，亦可能使用本發明的膨脹後與可膨脹微球體的混合物，其例如係在底部塗覆物、矽酮橡膠與輕量發泡物。

仍是本發明的另一方面係關於含有如上所述可膨脹熱塑性微球體的含水漿液，其較佳係數量從 5 至 55 重量%、最佳係從 20 至 55 重量%。此一漿液可用於包括像是製紙的可膨脹微球體的各種不同應用中。該漿液較佳係亦含有至少一種增稠劑、較佳係與製紙相容者。此增稠劑的例子包括至少可部份溶於水的聚合物，其係從由澱粉、樹膠、纖維素、幾丁質、去乙醯殼多醣、聚糖、半乳聚糖、果膠、甘露聚糖、糊精、由含有丙烯酸或其之鹽類(較佳係高至 50 莫耳%、最佳係高至 20 莫耳%的丙烯酸或其之鹽類)的單體所形成的共聚物、從含有丙烯酸的酯類或醯胺類的單體所形成的均聚物與共聚物、從含有甲基丙烯酸，其之酯類或醯胺類的單體所形成的均聚物與共聚物、橡膠乳液、聚(氯乙烯)與共聚物、聚(乙烷基酯)與共聚物(例如為乙烯)、聚(乙烯醇)、聚胺類、聚乙烯亞胺、聚環氧乙烷/聚環氧丙烷、聚胺基甲酸乙酯、與例如為尿素/甲醛、尿素/蜜胺/甲醛或酚/甲醛的胺基塑膠與酚醛塑膠預縮合物、與聚醯胺胺環氧

氣丙烷樹脂所組成的群集中選出。適當樹膠的例子包括瓜爾膠、羅望子膠、角豆膠、野豌豆膠、刺梧桐、秋葵、金合歡、咕嚕膠等、與其之混合物，其中瓜爾膠係特佳的。適當纖維素的範例係包括像是可視需要加以化學改質的 CMC (羧甲基纖維素) 衍生物與像是 EHEC (乙基羥乙基纖維素) 與 HEC (羥乙基纖維素) 的纖維素醚類、與其之混合物。化學改質後的纖維素衍生物係例如包括以像是四級胺類、其他胺類、硫酸鹽類、磺酸鹽類、磷酸鹽類、磷酸鹽類、聚環氧乙烷與聚環氧丙烷的各種不同官能基改質者。

至少可部份溶於水的聚合物可以是直鍊狀、枝狀或交聯者。平均分子量可在寬廣的限制內變化，其係取決於聚合物類型。在大部份的情形下，較佳的平均分子量是至少 500、更佳係至少 2000 且最佳係至少 5000。上限是不重要的，且在大部份的情形下，平均分子量較佳係高至 50000000、更佳係高至 10000000、最佳係高至 1000000。

特佳的聚合物係包括澱粉、CMC、EHEC、瓜爾膠、聚醯胺環氧氣丙烷樹脂、丙烯酸與其他單體(例如為丙烯醯胺)的共聚物、以及聚丙烯酸醯胺類、聚胺、聚(乙烯醇)與聚環氧乙烷/聚環氧丙烷類的均或共聚物。

可有效地作為增稠劑的一或多個至少可部份溶於水的聚合物較佳係以可穩定漿液以對抗微球體的實質上的沈澱或漂浮至其無法再重新分散的程度的數量存在。在許多情況下，此可藉加入足夠的聚合物、得到在 25°C 下從約 150 至約 1000 mPas、最佳係在 25°C 下從約 200 至約 600

mPas(參閱裝備著轉子 L3 的 Anton Paar DV-1P 黏度計的測量)的漿液較佳黏度以達成。穩定漿液所需的數量係取決於聚合物與例如為酸鹼值的其他情況。在許多情況下，漿液內至少可部份溶於水的聚合物較佳含量係從約 0.1 至約 15 重量%、最佳係從約 0.1 至約 10 重量%、特別最佳係從約 0.5 至約 10 重量%。

在前文中所提到的 WO2006/068573 與 WO2006/068574 任一者中所揭示的所有增稠劑與其他添加劑都可以亦揭示於其中的較佳數量使用於本發明的含水漿液中。

本發明的特別方面係關於如上所述的可膨脹微球體於印刷墨水上，以及在從含有纖維素纖維、人造皮革與非織物的原料以製紙上的用途。

當使用在特別是水性印刷墨水的印刷墨水時，可將可膨脹微球體、較佳係濕式未膨脹微球體加入至熟習該項技藝之人士所熟知的標準調配物中。此調配物通常係包括一或多個黏合劑與一或多個增稠劑。其他成分例如可以包括色素、抗發泡劑、填充劑、用於防止剝落或阻塞的化學藥品等。印刷墨水亦可以基於含有可膨脹微球體的丙烯酸酯分散液或塑性溶膠。在印刷後，於墨水乾燥前、過程中或其後，微球體將藉加熱以膨脹。此印刷墨水係特別適合印刷在紡織品或壁紙上。

當使用在人造皮革時，可膨脹微球體，較佳係乾燥未膨脹微球體，係以熟習該項技藝之人士所知道的標準程序使用在標準調配物中，例如在多層人造皮革的表層中，例

如鹿皮類型或任何其他類型的結構。人造皮革可從像是聚胺基甲酸乙酯(PU)、聚氯乙烯(PVC)與其之混合物的任何標準材料、藉例如為離型紙方法、針織或非織物的直接塗覆、或凝聚方法的任何標準方法以製造。通常，藉上述任何一個方法所製造的人造皮革係塗佈以含有可膨脹微球體的PU或PVC糊狀物且然後加熱以膨脹微球體。

在紙類的製造時，較佳係使用可膨脹微球體以提高紙的容積，但此外亦可用於其他目的。微球體然後較佳係加至含有纖維素纖維的原料中，然後加以脫水且乾燥，其中微球體膨脹。在大部份的情形下，膨脹將促成紙容積的提高。

本發明的一個特別方面係關於一用於製紙的方法，其含有如下步驟：將如上所述的可熱膨脹微球體加至含有纖維素纖維的原料中、在網上將原料脫水以得到紙、且藉加熱以乾燥紙張且亦藉此充份地提高微球體的溫度使其可膨脹且提高紙的容積。

加至原料中的可膨脹微球體數量較佳係佔原料乾燥內含物的從0.1至20重量%、最佳係從0.2至10重量%乾燥微球體。可使用任何技藝中已知類型的製紙機器。

此處所使用的術語"紙"係包括形式為片狀或網狀的所有類型的以纖維素為基礎的產品，其例如包括厚紙板、卡紙與紙板。本發明已發現對特別是具有基準重量從50至1000克/平方米、較佳係從150至800克/平方米的厚紙板、卡紙與紙板的製造特別有利。

紙張可以單層或多層紙的形式製造。若紙張係含有三層或更多層，則可膨脹微球體可加入至形成一或多個這些層的原料部分內，例如只加入至未形成二個外層的任何一者的原料部分內。

原料較佳係含有佔乾燥材料之從 50 至 100 重量%、最佳係從 70 至 100 重量%的纖維素纖維。在脫水前，除了可膨脹微球體外，原料亦可以含有例如像是高嶺土、陶土、二氧化鈦、石膏、滑石、白堊、大理石粉或沉積碳酸鈣的礦物填充劑的一或多個填充劑，與其他視需要常使用的添加劑、例如為助留劑、上膠劑、鋁化合物、染料、濕強樹脂、螢光增白劑等。鋁化合物的範例係包括明礬、鋁酸鹽與例如為聚鋁氯化物類與硫酸鹽類的聚鋁化合物。助留劑的範例係包括陽離子聚合物，與有機聚合物合併的陰離子無機物質、其例如為與陽離子聚合物合併的膨潤土、或與陽離子聚合物或陽離子與陰離子聚合物合併的基於砂石的溶膠。上膠劑的範例係包括例如為烷基乙烯酮二聚物與鏈烯基琥珀酸酐的纖維素反應性膠料、以及例如為松脂、澱粉的纖維素非反應性膠料、與像是苯乙烯與乙烯基單體共聚物的其他聚合性上膠劑、其例如為順丁烯二酸酐、丙烯酸與其烷基酯類、丙烯醯胺等。

在乾燥時，紙張以及此微球體較佳係加熱至從 50 至 150°C、最佳係從 60 至 110°C 的溫度。此將造成微球體的膨脹以及紙張容積的提高。此容積提高的程度係取決於各種不同的因素，例如為原料內的纖維素纖維與其他成分的

來源，但在大部份的情況下與未加入可膨脹微球體或任何其他膨脹劑所製造的相同類型紙張相比，其係佔乾燥紙張內的留存微球體每重量百分比的從 5 至 70% 或更高。可將熱量轉移至紙張的任何傳統乾燥裝置皆可應用，其例如為接觸式乾燥(例如藉加熱滾筒)、強制對流乾燥(例如為熱空氣)、紅外線技術、或其之組合。在接觸式乾燥的情況中，例如為滾筒的接觸表面溫度較佳係從 20 至 150°C、最佳係從 30 至 130°C。紙張可以通過一系列、例如為高至 20 或更多的逐漸提高溫度的數個圓筒。

在原料內的纖維素纖維可例如來自由任何種類的植物所製造的紙漿，該植物較佳係木材、例如硬木與軟木。纖維素纖維亦可以部分或完全來自回收紙，在此情形下本發明已發現可得到意想不到的良好結果。

可膨脹微球體可以任何的形式加入，雖然從實際觀點來看其最佳係以如上所述的含水漿液的形式加入。

本發明將聯合下述實施例以進一步描述，不過其不應被視為限制本發明的範疇。除非另有說明，否則所有的份與百分比皆指重量份與重量百分比。

微球體的膨脹性質係在具有 TC15 TA 處理器的 Mettler TMA 40 與裝有 STAR[®] 軟體的個人電腦上使用 20°C/分鐘的加熱速率與 0.06N 的負載(淨)以評估。 T_{start} 是膨脹開始的溫度，而 T_{max} 則是得到最大膨脹的溫度且 TMA-密度是在 T_{max} 下的微球體密度。

粒子大小與大小分佈係藉在 Malvern Mastersizer Hydro

2000 SM 裝置上的濕樣本的雷射光散射以決定。平均粒子大小係以體積中數直徑 $d(0.5)$ 以表示。

推進劑數量係藉在 Mettler Toledo TGA/SDTA851e 上的熱重量分析 (TGA) 以決定。所有樣本在分析前係先加以乾燥以盡可能排除最多的溼氣以及倘若存在的殘留單體。分析係在氮氣下使用從 30°C 開始的 20°C 分鐘⁻¹ 的加熱速率以進行。

實施例 1：含有在水中以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所穩定的有機液滴的反應混合物係藉將相混合且劇烈攪拌至適當液滴大小已達成後才產生。水分散液係含有 3.2 份的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 與 331 份的水。有機液滴係含有 2.0 份的過氧化二月桂醯、38 份的異丁烷、52.0 份的丙烯腈、28.0 份的甲基丙烯腈、20.0 份的丙烯酸甲酯與 0.3 份的 三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸 酯。聚合作用係在 61°C 下於攪動中的密封反應器內進行。在冷卻至室溫後，將所得到的微球體漿液的樣本移出以測粒子大小分佈。在過濾、清洗與乾燥後，藉 TMA 以分析粒子。乾燥後的粒子係含有約 23 重量%的異丁烷且具有約 34 微米的平均粒子大小。TMA 結果係見於表 1 中。

所有實施例均有加

實施例 2-24：微球體係在如實施例 1 中所進行的數個聚合實驗中製備，差異處為單體與推進劑係根據表 1 以添加。在實施例內的水與 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量係分別在 235-365 份與 2.2-4.8 份間變化。此係因在不同聚合反應器內的配方的小差異所造成、但並不會影響聚合粒子的熱性質。於實施例 3、4、7 與 10 中，在反應器外處理粒子前，殘留的單體量

係藉在 70°C 下以 6 份的 NaHSO₃ 處理約 5 小時以降低，其後將溫度降低至室溫且將粒子隔離與分析。於實施例 2 中殘留的單體量係藉以 3.5 份的 NaHSO₃ 處理以降低且於實施例 18 與 22 中則係 1.4 份的 NaHSO₃。於實施例 17 中，殘留的單體量係藉在 70°C 下以 8.6 份的 25% NH₃ 與 30 份的水處理 1 小時、隨後加入溶解於 17 份水中的 1.5 份 (NH₄)₂S₂O₈ 且在 70°C 下持續反應 4 小時以降低，其後將溫度降低至室溫且隔離粒子以分析。分析結果可見於表 1 中。

表 1. 對實施例 1-24 的分析結果以及所使用的不同化學藥品量，其係以重量份表示。

實施例	AN	MAN	X	IB	IP	大小 (微米)	推進劑 (重量%)	T _{start} (°C)	T _{max} (°C)	TMA-密度 (克/升)
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 = 丙烯腈、MAN = 甲基丙烯腈、MA = 丙烯酸甲酯、EA = 丙烯酸乙酯、BA = 丙烯酸丁酯、MMA = 甲基丙烯酸甲酯、EMA = 甲基丙烯酸乙酯、BMA = 甲基丙烯酸丁酯、IB = 異丁烷、IP = 異戊烷

來自實施例 18 與 19 的乾燥微球體的亮度係根據使用 Zeiss Elrepho 反射計的 ISO 2470 以分析；擴散藍光反射率的測量係使用具有 457 奈米波長的光線且使用參考紙 59.65。不過，由於需要一用於粉末的樣本容器，微球體的反射率只能經由玻璃盤測量，會產生約 11%(百分比單位)的反射率損失。因此，所列出的數字係已包括反射率的減少，意即亮度的真實值是還要高約 11 個百分比。所使用以作為參考的商業微球體產品係具有 58% 偏二氯乙烯、33% 丙烯腈與 9% 甲基丙烯酸甲酯的聚合物外殼與作為推進劑的異丁烷。結果係見於表 2 中。

表 2. 微球體的亮度

	亮度(%)
實施例 18	75.9
實施例 19	78.6
參考	60.1

來自實施例 20 與 21 的乾燥微球體係就溶劑阻抗以測試。每個樣本係在室溫下與由 2-丁酮與 DMF(90/10 w/w)所組成的溶劑混合物混合且維持 7 天。在此處理後將微球體過濾與乾燥且再一次以 TMA 分析以瞭解膨脹行為如何受影響。作為參考的具有 22% 偏二氯乙烯、60% 丙烯腈與 18% 甲基丙烯酸甲酯的聚合物外殼與作為推進劑的異丁烷的商業微球體產品係以相同的方法處理。結果係顯示於表 3 中。

表 3. 對 2-丁酮/DMF 90/10 混合物的阻抗

微球體	曝露於溶劑前的膨脹			在曝露於溶劑一週後的膨脹			註解
	T _{start} (°C)	T _{max} (°C)	TMA-密度 (克/升)	T _{start} (°C)	T _{max} (°C)	TMA-密度 (克/升)	
實施例 20	92	158	4.5	73	161	44.9	
實施例 21	93	160	9.9	97	161	13.6	
參考	99	150	12.3	107	148	106.2	崩解

看來本發明的微球體與由高量偏二氯乙烯單體所製造的參考微球體相比，係明顯地較不受溶劑混合物所影響。其亦同時可看出由高含量丙烯腈單體所製造的實施例 21 的微球體係具有最佳的溶劑阻抗。

實施例 25：具有約 300 克/平方米基準重量的單層紙板係在具有 4 米/分鐘機器速度且未具有循環處理水的試驗製紙機器上製備。紙漿係由 42.5 重量%的硬木、42.5 重量%的軟木漿與 15.0 重量%的 GCC 填充劑(磨碎碳酸鈣)所構成、且係攪拌至 25°SR 的 Schopper-Riegler 值、且然後分散以產生紙漿/原料。在混合槽前、以數量約佔原料中乾燥物質的 2.0 重量%的乾燥微球體的可膨脹微球體含水漿液加入原料中。其係使用 Compozil®作為助留劑且使用 AKD 以作為上膠劑。在乾燥區域中，紙張纖維網係藉具有從 65 至 122°C 溫度分佈的圓筒加熱。測試來自實施例 3、4、18 與 22 的可膨脹微球體。將 Gohseran L-3266™(磺酸變性後的聚乙烯醇)加至微球體漿液內以穩定對抗上浮或沈澱。擁有具有 73%偏二氯乙烯、24%丙烯腈與 3%甲基丙烯酸甲酯的聚合物外殼，且具有作為推進劑的異丁烷的微球體，以及具有作為增稠劑的來自 Avebe Starches North Europe 的

Solvitose C5TM(澱粉)之商業上可得到的微球體漿液係作為參考微球體以測試。為了測定微球體的滯留，在壓印區域前取出紙張樣本以測定微球體的數量(使用 GC)。從微球體的添加與微球體在紙張內的含量以計算滯留。此外，從乾燥後的紙張中取出樣本以測定容積與厚度。結果係整理於表 4 中。

以相同的方式製備具有約 80 克/平方米基準重量的單層紙板。實施例 3 與 4 的微球體係與參考微球體一起測試。結果係整理於表 5 中。

表 4. 約 300 克/平方米的基準重量

在聚合物外殼內的 AN/MAN/MA(wt%)	推進劑量 (wt%)	粒子大小 (微米)	滯留 (%)	容積提高(滯留後的 微球體的百分比%)
45/25/30 (實施例 22)	20	12	28	20
52/28/20 (實施例 18)	21	12	21	10
45/25/30 (實施例 3)	22	40	39	71
60/20/20 (實施例 4)	21	36	50	54
參考 1 VDC/AN/MMA	14	14	78	16
參考 2 VDC/AN/MMA	17	20	70	23

AN = 丙烯腈、MAN = 甲基丙烯腈、MA = 丙烯酸甲酯、VDC = 偏二氯乙烯、MMA = 甲基丙烯酸甲酯

表 5. 約 80 克/平方米的基準重量

在聚合物外殼內的 AN/MAN/MA(wt%)	推進劑量 (wt%)	粒子大小 (微米)	滯留 (%)	容積提高(滯留後的 微球體的百分比%)
45/25/30 (實施例 3)	22	40	47	59
60/20/20 (實施例 4)	21	36	44	72
參考 1 VDC/AN/MMA	14	14	77	9
參考 2 VDC/AN/MMA	17	20	57	21

AN = 丙烯腈、MAN = 甲基丙烯腈、MA = 丙烯酸甲酯、VDC = 偏二氯乙烯、MMA = 甲基丙烯酸甲酯

結果顯示的整體趨勢是來自本發明的無氯微球體的紙張容積提高與來自含氯微球體者的容積提高相比是差不多的。其亦顯示大粒子直徑者可得到非常高的容積增加。

實施例 26：來自實施例 11 與 23 的微球體係藉使用溶解盤以將 4 重量%的乾燥微球體與由 100 份的 PVC(來自 Hydro 的 Pevikon P682)、57 份的鄰苯二甲酸二異壬酯、3 份的環氧化大豆油(來自 Cognis 的 Edenol D81)、1 份的鋇-鋅安定劑(來自 Crompton 的 Mark BZ 505)、與 3 份的鄰苯二甲酸丁苄酯所組成的預混合塑性溶膠調配物混合以在 PVC 塑性溶膠中測試。塗層(draw downs)係藉具有 250 微米間隙的薄膜塗施器以產生。塗層之一係在 100°C 下膠凝 45 秒鐘且此未膨脹塗層的厚度以 Elcometer 355 標準塗層厚度計測量是 160 微米。另一個塗層係在 140~200°C 下膨脹 60 秒鐘、且以相同方式測量厚度，且膨脹係數係藉除以未膨脹塗層的厚度以計算。Mathis 實驗乾燥器熱風烤箱係同時用於膠凝與膨脹。具有 58%丙烯腈與 42%甲基丙烯酸甲酯的聚合物外殼、且具有作為推進劑的異丁烷的商業上可得到的微球體係以相同的方式測試。膨脹係數係整理於表 6 中。

表 6. PVC 塑性溶膠內的微球體的膨脹係數

溫度(°C)	實施例 11	實施例 23	參考
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

此結果顯示來自本發明微球體的塑性溶膠的膨脹係數與來自參考微球體的膨脹係數相比是較高的。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

103年12月4日修(更)正替換頁

1. 一種可熱膨脹的熱塑性微球體，其含有由囊包著推進劑的乙烯屬未飽和單體所製造的聚合物外殼，該乙烯屬未飽和單體係含有從40至70重量%的丙烯腈、從5至40重量%的甲基丙烯腈、從高於10至50重量%由丙烯酸的酯類、甲基丙烯酸的酯類與其之混合物所組成的群集中所選出的單體，且該推進劑係含有甲烷、乙烷、丙烷、異丁烷、正丁烷與新戊烷的至少其中之一，其中 T_{start} 係從50至110°C。
2. 如申請專利範圍第1項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係含有從45至65重量%的丙烯腈。
3. 如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係含有從10至35重量%的甲基丙烯腈。
4. 如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係含有從15至50重量%的至少一個丙烯酸或甲基丙烯酸的酯類。
5. 如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係含有從高於10至50重量%的從丙烯酸酯類所組成的群集中所選出的單體。
6. 如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係含有從高於10至50重量%的從丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯與其之混合物所組成的群集中所選出的單體。
7. 如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係含有從高於10至50重量%的丙烯酸甲

酯。

8.如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該乙烯屬未飽和單體係實質上不含或含有低於10重量%的含鹵素單體。

9.如申請專利範圍第1-2項中任一項之微球體，其中該推進劑係含有異丁烷。

10.如申請專利範圍第9項之微球體，其中該推進劑係含有從50至100重量%的異丁烷。

11.一種用於製造如申請專利範圍第1-10項中任一項之可熱膨脹微球體的方法，其包含在推進劑的存在下聚合乙烯屬未飽和單體以產生含有囊包著該推進劑之聚合物外殼的微球體，該乙烯屬未飽和單體係含有從40至70重量%的丙烯腈、從5至40重量%的甲基丙烯腈、從高於10至50重量%由丙烯酸酯類、甲基丙烯酸的酯類與其之混合物所組成的群集中所選出的單體，且該推進劑係含有甲烷、乙烷、丙烷、異丁烷、正丁烷與新戊烷的至少其中之一。

12.一種含有如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體的含水漿液。

13.如申請專利範圍第12項之含水漿液，其進一步含有至少一個增稠劑，其係從由澱粉、樹膠、纖維素、幾丁質、去乙酰殼多糖、聚糖、半乳聚糖、果膠、甘露聚糖、糊精、由含有丙烯酸或其之鹽類的單體所形成的共聚物、從含有丙烯酸的酯類或醯胺類的單體所形成的均聚物與共聚物、從含有甲基丙烯酸，其之酯類或醯胺類的單體所形成的均聚物與

共聚物、橡膠乳液、聚(氯乙烯)與共聚物、聚(乙烯基酯)與共聚物、聚(乙烯醇)、聚胺類、聚乙烯亞胺、聚環氧乙烷/聚環氧丙烷、聚胺基甲酸乙酯、與胺基塑膠與酚醛塑膠預縮合物、與聚醯胺胺環氧氯丙烷樹脂所組成的群集中所選出的至少部份水溶性聚合物。

14.一種藉膨脹如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體所得到的經膨脹微球體。

15.一種如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體在從含有纖維素纖維的原料製紙的用途。

16.一種如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體在印刷墨水上的用途。

17.一種如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體在人造皮革製造上的用途。

18.一種如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體在非織物製造上的用途。

19.一種製紙的方法，其含有如下步驟：將如申請專利範圍第1-2項中任一項之可熱膨脹微球體加至含有纖維素纖維的原料中、在網上將原料脫水以得到紙、且藉加熱以乾燥紙張且亦因而充份地提高微球體的溫度使其膨脹且提高紙的容積。

20.如申請專利範圍第19項之方法，其中該可熱膨脹微球體係以如申請專利範圍第12項之含水漿液的形式加入。