



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월28일

(11) 등록번호 10-1902591

(24) 등록일자 2018년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03B 19/10 (2006.01) C08K 7/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7008521

(22) 출원일자(국제) 2011년09월07일

심사청구일자 2016년09월06일

(85) 번역문제출일자 2013년04월03일

(65) 공개번호 10-2013-0108329

(43) 공개일자 2013년10월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/050648

(87) 국제공개번호 WO 2012/033810

국제공개일자 2012년03월15일

(30) 우선권주장

61/380,770 2010년09월08일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2001002314 A1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유리 베블, 그로부터의 복합체, 및 유리 베블의 제조 방법

심사관 : 홍상표

(57) 요약

본 발명은 평균 진밀도가 약 0.55 g/cm³ 이하이고, 약 15 마이크로미터 내지 40 마이크로미터 범위의 중위 크기를 포함하는 크기 분포를 갖는 복수의 유리 베블을 제공한다. 복수의 유리 베블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 약 100 메가파스칼 이상이다. 일부 실시 형태에서, 복수의 유리 베블은 제2 복수의 유리 베블을 분급함으로써 제조가능한 등급화된 분획이며, 여기서 상기 제2 복수의 유리 베블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 백분율이 제1 복수의 유리 베블보다 더 높다. 복수의 유리 베블을 포함하는 복합체가 또한 개시된다.

(72) 발명자

이스라엘손 로날드 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

다케이시 도와코

일본 158-8583 도쿄 세타가야-쿠 다마가와다이 2-
쵸메 33-1

윌리암스 마크 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

와마베 다쿠지로

일본 158-8583 도쿄 세타가야-ку 다마가와다이 2-
쵸메 33-1

(56) 선행기술조사문현

KR1020070085613 A*

JP09124327 A

US20060243363 A1

WO2008090235 A2

JP2002037645 A

JP소화58156551 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

평균 진밀도(true density)가 약 0.55 g/cm^3 이하이고, 약 15 마이크로미터 내지 약 40 마이크로미터 범위의 부피 기준 중위 크기(median size by volume)를 포함하는 크기 분포를 가지며, 10 부피%가 봉괴되는 정수압이 약 100 메가파스칼 이상인 제1 복수의 유리 베블.

청구항 2

제1항에 있어서, 중위 크기는 약 15 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터의 범위이고, 크기 분포는 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블을 개수 기준으로 20% 이하로 추가로 포함하는 제1 복수의 유리 베블.

청구항 3

제1항에 있어서, 평균 진밀도는 약 0.45 g/cm^3 이하이고, 중위 크기는 약 15 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터의 범위인 제1 복수의 유리 베블.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 크기 분포는 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블을 개수 기준으로 40% 이하로 추가로 포함하는 제1 복수의 유리 베블.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 복수의 유리 베블을 분급(classify)함으로써 제조가능한 등급화된 분획(graded fraction)이며, 상기 제2 복수의 유리 베블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 백분율이 제1 복수의 유리 베블보다 더 높은 제1 복수의 유리 베블.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 제1 복수의 유리 베블과 중합체를 포함하는 복합체.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001]

일반적으로 "유리 마이크로버블", "중공 유리 미소구체", 또는 "중공 유리 비드"로도 알려진 평균 직경이 약 500 마이크로미터 미만인 유리 버블은, 예를 들어 중합체 화합물에 대한 첨가제로서 산업계에서 널리 사용된다. 많은 산업에서, 유리 버블은, 예를 들어 중합체 화합물의 중량을 낮추고 그 가공성, 치수 안정성 및 유동 특성을 개선하는 데 유용하다. 일반적으로, 유리 버블은 중합체 화합물의 가공 동안, 예를 들어 고압 분무, 혼련(kneading), 압출, 인발성형(pultrusion), 소결, 또는 성형(예컨대, 압축 성형, 사출 성형, 블로우 성형, 회전 성형(roto-molding), 열성형, 및 사출-압축 성형)에 의해 부서지거나 깨지는 것을 피할 정도로 강한 것이 바람직하다.

[0002]

고강도 유리 버블을 달성하기 위한 몇 가지 방법이 기술되어 있다. 그러나, 적어도 그들의 큰 유용성으로 인해, 새로운 고강도 유리 버블이 계속 요망되고 있다.

발명의 내용

[0003]

본 발명은 밀도 및 크기에 대해 예기치 않게 높은 강도를 갖는 유리 버블을 제공한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 복수의 유리 버블은 그의 밀도에 대해 전형적으로 예상되는 것보다 더 높은 강도를 갖는다. 유사하게는, 본 발명에 따른 복수의 유리 버블은 그의 강도를 고려할 때 전형적으로 예상되는 것보다 더 낮은 밀도를 갖는다. 특정 응용에서 견딜 수 있는 최저 밀도의 유리 버블이 전형적으로 그 응용에 사용하도록 선택되기 때문에, 본 명세서에 개시된 유리 버블은, 예를 들어 중합체의 물리적 특성을 유지하면서 비용-효과적이고 상대적으로 저밀도인 유리-버블 충전된 중합체 복합체를 제공하는 데 유용하다. 본 발명에 따른 복수의 입자는, 예를 들어, 유리 버블의 분포로부터 가장 작은, 전형적으로 가장 강한 버블을 제거하는 반직관적인 분급 방법(counterintuitive classifying method)을 사용하여 제조될 수 있다.

[0004]

일 태양에서, 본 발명은 평균 진밀도(true density)가 약 0.55 g/cm³ 이하이고, 약 15 마이크로미터 내지 약 40 마이크로미터 범위의 부피 기준 중위 크기(median size by volume)를 포함하는 크기 분포를 갖는 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 제1 복수의 유리 버블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 약 100 메가파스칼 이상이다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블은 제2 복수의 유리 버블을 분급(classify)함으로써 제조 가능한 등급화된 분획(graded fraction)이며, 여기서 상기 제2 복수의 유리 버블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 개수가 제1 복수의 유리 버블보다 더 높다. 일부 실시 형태에서, 크기 분포는 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블을 개수 기준으로 40% 이하로 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 크기 분포는 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블을 개수 기준으로 20% 이하로 추가로 포함한다.

[0005]

다른 태양에서, 본 발명은 유리 버블의 등급화된 분획의 제조 방법을 제공하는데, 본 방법은

[0006]

중위 크기, 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 개수, 및 크기가 적어도 40 마이크로미터 초과인 유리 버블의 개수를 포함하는 제2 크기 분포를 갖는 제2 복수의 유리 버블을 제공하는 단계와;

[0007]

크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블의 적어도 일부를 제거하는 단계와;

- [0008] 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베를의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며,
- [0009] 여기서, 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베를의 적어도 일부를 제거하고 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베를의 적어도 일부를 제거한 후에, 제1 복수의 유리 베를이 유리 베를의 등급화된 분획으로서 남게 되며, 상기 제1 복수의 유리 베를은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베를의 개수가 제2 복수의 유리 베를 중 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베를의 개수보다 더 낮고, 하기 조건들 중 하나를 충족시킨다:
- [0010] 제1 복수의 유리 베를 및 제2 복수의 유리 베를은 등가의 밀도를 갖지만, 제1 복수의 유리 베를이 제2 복수의 유리 베를보다 강도가 더 높음;
- [0011] 제1 복수의 유리 베를 및 제2 복수의 유리 베를은 등가의 강도를 갖지만, 제1 복수의 유리 베를이 제2 복수의 유리 베를보다 밀도가 더 낮음; 또는
- [0012] 제1 복수의 유리 베를이 제2 복수의 유리 베를보다 밀도가 더 낮고 강도도 더 높음.
- [0013] 다른 태양에서, 본 발명은 중합체 및 전술한 태양에 따르고/따르거나 그에 따라 제조된 제1 복수의 유리 베를을 포함하는 복합체를 제공한다.
- [0014] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 오직 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 특정 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함하고자 하는 것이다. 용어 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 용어 "적어도 하나"와 상호 교환적으로 사용된다. 목록에 선행하는 어구, "~ 중 적어도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 중 임의의 하나의 항목 및 목록 중 둘 이상의 항목의 임의의 조합을 지칭한다. 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는다면 그의 종점(endpoint) 및 종점 사이의 정수가 아닌 값을 포함한다.
- [0015] 용어 "제1" 및 "제2"는 본 명세서에서 하나 이상의 실시 형태의 설명에서 단지 편의상 사용될 뿐이다. 달리 언급되지 않는다면, 이를 용어는 단지 상대적으로만 사용되는 것으로 이해될 것이다.
- [0016] 용어 "복수"는 하나 초과를 말한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 제1 복수의 유리 베를은 그러한 베를을 2, 10, 100, 또는 1000개 이상 포함한다.
- [0017] 용어 "평균 진밀도"는 유리 베를들의 샘플의 질량을 기체 비중병에 의해 측정된 그 질량의 유리 베를들의 진부피(true volume)로 나눔으로써 얻어진 몫(quotient)이다. "진부피"는 유리 베를의 벌크 부피가 아니라 총합 부피(aggregate total volume)이다.
- [0018] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 개시되는 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것이 아니다. 이하의 기재는 더 구체적으로 예시적인 실시 형태를 예증한다. 따라서, 하기의 설명은 본 발명의 범주를 과도하게 제한하는 방식으로 이해되어서는 안 된다는 것을 알아야 한다.
- ### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- [0019] 본 발명은 평균 진밀도가 약 0.55 g/cm^3 이하이고, 약 15 마이크로미터 내지 약 40 마이크로미터 범위의 부피 기준 중위 크기를 포함하는 크기 분포를 가지며, 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 약 100 메가파스칼 이상인 제1 복수의 유리 베를을 제공한다. 제1 복수의 유리 베를은 일반적으로 이를 범위 밖의 벌크 특성을 갖는 유리 베를의 일부인 것으로 간주되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 베를은 평균 진밀도가 약 0.55 g/cm^3 이하이고, 약 15 마이크로미터 내지 약 40 마이크로미터 범위의 부피 기준 중위 크기를 포함하는 크기 분포를 가지며, 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 약 100 메가파스칼 이상인 복수의 유리 베를로 본질적으로 이루어진다. "본질적으로 이루어진다"는, 예를 들어 제1 복수의 유리 베를이 그의 평균 진밀도, 중위 크기, 또는 붕괴 강도를 지시된 값으로부터 각각 약 1%, 1%, 및 5% 초과만큼 변화시키는 다른 베를을 함유하지 않음을 의미할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 베를은 평균 진밀도가 약 0.55 g/cm^3 (g/cc) 이하이다. "약 0.55 g/cc "는 $0.55 \text{ g/cc} \pm 1\%$ 를 의미한다. 이를 실시 형태 중 일부에서, 평균 진밀도는 0.54, 0.53, 0.52, 0.51, 0.50, 0.49, 0.48, 0.47, 0.46, 0.45, 0.44, 0.43, 0.42, 0.40, 또는 0.40 g/cc 이하이다. 본 명세서에 개시된 제1 복수의 유리 베를의 평균 진밀도는 일반적으로 0.30, 0.35, 또는 0.38 g/cc 이상이다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 제1 복수의 유리 베를의 평균 진밀도는 0.30 g/cc 내지 0.55 g/cc , 0.35 g/cc 내지 0.55 g/cc , 0.38 g/cc 내지 0.55 g/cc , 0.30 g/cc 내지 0.50 g/cc , 0.35 g/cc 내지 0.50 g/cc , 0.38 g/cc 내지 0.50 g/cc , 0.30 g/cc 내지 0.45 g/cc , 0.35 g/cc 내지 0.45 g/cc , 또는 0.38 g/cc 내지 0.45 g/cc 의 범위일 수 있다. 본

발명의 목적을 위하여, 평균 진밀도는 규격[ASTM D2840- 69, "Average True Particle Density of Hollow Microspheres"]에 따라 비중병을 사용하여 측정된다. 비중병은, 예를 들어 미국 조지아주 노크로스 소재의 마이크로메리틱스(Micromeritics)로부터 상표명 "아큐피크(Accupyc) 1330 피크노미터"로 획득될 수 있다. 평균 진밀도는 전형적으로 0.001 g/cc의 정밀도로 측정될 수 있다. 따라서, 상기 제공된 밀도 값들의 각각은 $\pm 1\%$ 일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블은 약 15 마이크로미터 내지 약 40 마이크로미터 범위의 부피 기준 중위 크기를 포함하는 크기 분포를 갖는다. 크기 "약"을 갖는 측정치에서, 주어진 크기는 소정의 값 $\pm 1\%$ 를 포함할 수 있다. 유리 버블의 부피 기준 중위 크기는, 예를 들어 15 내지 35 마이크로미터 (일부 실시 형태에서는, 16 내지 40 마이크로미터, 16 내지 30 마이크로미터, 16 내지 25 마이크로미터, 15 내지 30 마이크로미터, 15 내지 25 마이크로미터, 또는 심지어는 20 내지 35 마이크로미터)의 범위일 수 있다. 중위 크기는 또한 D50 크기로도 불리는데, 여기서 그 분포에서의 유리 버블의 50 부피%는 지시된 크기보다 더 작다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블은 개수 기준으로 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 또는 5% 이하가 10 (일부 실시 형태에서는, 11, 12, 13, 14, 또는 15) 마이크로미터 이하의 크기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 제1 복수의 유리 버블은 20 내지 45, 20 내지 38, 또는 20 내지 32 마이크로미터로 분포된 크기를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 '크기'는 유리 버블의 직경 및 높이와 등가인 것으로 여겨진다. 본 발명의 목적을 위하여, 부피 기준 중위 크기는 유리 버블을 탈기된 탈이온수 중에 분산시킴으로써 레이저 광 회절에 의해 결정된다. 레이저 광 회절 입자 크기 분석기는, 예를 들어 마이크로메리틱스로부터 상표명 "새턴 디지사이저"(SATURN DIGISIZER)로 입수가능하다. 본 발명의 목적을 위하여, 개수 기준의 유리 버블의 백분율은 하기 실시예에 기재된 시험 방법에 따라 주사 전자 현미경을 이용한 영상 분석에 의해 결정된다.

[0022] 제1 복수의 유리 버블 및/또는 제2 복수의 유리 버블의 크기 분포는 가우시안 분포, 정규 분포, 또는 비정규 분포일 수 있다. 비정규 분포는 단일 모드 또는 다중 모드(예컨대, 이중 모드)일 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블의 경우, 제1 복수의 유리 버블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 약 100 (일부 실시 형태에서는, 약 110, 120, 130 또는 140) 메가파스칼(MPa) 이상이다. "약 100 MPa"은 100 MPa $\pm 5\%$ 를 의미한다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블의 20 부피%가 붕괴되는 정수압이 100, 110, 또는 120 MPa 이상이다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블의 10 부피% 또는 20 부피%가 붕괴되는 정수압이 210 (일부 실시 형태에서는, 190, 170, 또는 160) MPa 이하이다. 제1 복수의 유리 버블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압은 100 내지 210 MPa, 100 내지 190 MPa, 110 내지 210 MPa, 또는 110 내지 190 MPa의 범위일 수 있다. 제1 복수의 유리 버블의 20 부피%가 붕괴되는 정수압은 100 내지 210 MPa, 110 내지 210 MPa, 110 내지 170 MPa, 또는 110 내지 190 MPa의 범위일 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 유리 버블의 붕괴 강도는 규격[ASTM D3102 -72 "Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres"]을 사용하되, 샘플 크기(단위: 그램)가 유리 버블의 밀도의 10배와 동일하다는 것을 예외로 하여 글리세롤 중 유리 버블의 분산물에 대해 측정된다. 추가의 상세 내용이 하기의 실시예에 제공된다. 붕괴 강도는 전형적으로 약 $\pm 5\%$ 의 정밀도로 측정될 수 있다. 따라서, 상기 제공된 각각의 붕괴 강도 값은 $\pm 5\%$ 일 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블은 전형적으로 제2 복수의 유리 버블을 분급함으로써 제조되는데, 여기서 상기 제2 복수의 유리 버블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 개수가 제1 복수의 유리 버블보다 더 높다. 다시 말해, 제2 복수의 유리 버블의 분급은, 크기가 선택된 역치(threshold) (예컨대, 15, 14, 13, 12, 11, 또는 10 마이크로미터) 미만인 버블의 개수를 감소시키기 위하여 적어도 약간의 작은 버블을 제거하는 단계를 전형적으로 포함한다. 이를 실시 형태 중 일부에서, 추가적으로 제2 복수의 유리 버블은 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블의 개수가 제1 복수의 유리 버블보다 더 많으며, 분급은 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블을 제2 복수의 유리 버블로부터 제거하는 단계를 추가로 포함한다.

[0025] 평균 진밀도가 0.55 g/cc 이하이고, 부피 기준 중위 크기가 15 내지 40 마이크로미터 범위인 복수의 유리 버블이, 복수의 유리 버블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 100 메가파스칼 이상인 파쇄 강도를 가질 것임은 예기치 않은 일이다. 더욱이, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블이 일부 실시 형태에서 제2 복수의 유리 버블 - 여기서, 제2 복수의 유리 버블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 백분율이 제1 복수의 유리 버블보다 더 높음 - 을 분급함으로써 얻어질 수 있음을 예기치 않은 일이다.

[0026] 이론적으로, 개별 유리 버블(또는 유리 버블들의 단분산 샘플)의 붕괴 강도는 엠. 에이. 크렌즈케(M. A. Krenzke) 및 알. 엠. 샤를즈(R. M. Charles) (문헌["Elastic Buckling Strength of Spherical Glass Shells," David Taylor Model Basin Report No. 1759, September, 1963])에 의해 고안된 식에 의해 주어진 것과 같은 것

이어야 한다:

$$\text{이론적인 붕괴 강도} = \frac{0.8E(h/r)^2}{\sqrt{1-V^2}}$$

[0027]

[0028] 여기서, "E"는 벼블의 유리에 대한 영률이고, "h"는 벼블의 벽 두께이고, "r"은 벼블의 반경이고, "V"는 유리에 대한 포아송비이다. 이 식은 구형 유리 벼블의 대략의 이론적인 강도에 영향을 주는 2개의 인자가 특히 벽 두께 - 이는 밀도와 관련됨 - 와 평균 반경임을 시사한다. 전형적으로, 다른 인자들이 동일한 경우, 유리 벼블의 이론적인 붕괴 강도는 밀도가 증가함에 따라 그리고 크기가 감소함에 따라 증가할 것으로 예상된다. 그러나, 크기 및 밀도 단독으로는 유리 벼블의 붕괴 강도를 예측할 수 없다.

[0029]

소정의 기술은, 예를 들어 고강도를 위해서는 더 작은 벼블이 바람직함을 시사한 바 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,531,222호(타나카(Tanaka) 등) 및 미국 특허 출원 공개 제2007/0104943호(디 수자(D'Souza) 등)를 참조한다. 이러한 시사와는 대조적으로, 본 발명에 따른 복수의 입자는 상대적으로 작은 크기(10, 11, 12, 13, 14, 또는 15 마이크로미터 이하)에 대해 상대적으로 낮은 백분율(예컨대, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 또는 10% 이하)을 갖는다. 제1 복수의 유리 벼블이 제2 복수의 유리 벼블을 분급함으로써 제조가능하며, 제2 복수의 유리 벼블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 벼블의 개수가 제1 복수의 유리 벼블보다 더 높고, 그리고 일부 실시 형태에서는 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 벼블의 개수가 제1 복수의 유리 벼블보다 더 높은 실시 형태에서, 하기 효과를 중 임의의 하나가 일반적으로 얻어질 수 있다. 첫째, 붕괴 강도는 증가되면서 밀도가 동일하게 유지될 수 있다. 둘째, 밀도는 감소되면서 붕괴 강도가 동일하게 유지될 수 있거나, 또는 셋째, 밀도는 감소되면서 붕괴 강도가 증가될 수 있다. 하기의 실시예에서 나타낸 바와 같이, 큰 벼블 및 작은 벼블 둘 모두가 유리 벼블의 분포로부터 제거될 때, 유리 벼블 실시예 1은 원래의 입자 크기 분포보다 밀도는 더 낮지만 강도는 등가인 영역으로 입자 크기 분포를 이동시킴으로써 개선된 강도 대 밀도 비를 갖는다. 반면에, 유리 벼블 실시예 2는 또한 원래의 분포보다 강도는 더 높지만 밀도는 동일한 영역으로 입자 크기 분포를 이동시킴으로써 개선된 강도 대 밀도 비를 갖는다. 작은 벼블의 일부를 제2 복수의 유리 벼블로부터 제거하는 것이, 그러한 작은 벼블이 분포에서 가장 강한 것임으로 예상될 때, 강도를 유지하거나 또는 심지어 개선시킬 것임은 반직관적인 것으로 예상된다.

[0030]

더욱이, 시판되는 열성형 유리 벼블은, 예를 들어 벼블의 벽에서의 결합으로 인해, 계산된 이론적인 강도의 20 내지 37%로 경험적 최대치를 달성하는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 37%가 최선의 경험적 최대치로서 취해진다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 복수의 입자는 유리 벼블의 조성 또는 열성형 공정을 변화시키지 않고도 최선의 경험적 최대치를 전형적으로 초과한다. 예를 들어, 밀도가 0.42 g/cc인 유리 벼블의 경우, 이론적인 최대 강도의 37%가 약 84 MPa이다. 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 벼블의 경우, 밀도가 0.42 g/cc이고 측정된 붕괴 강도가 79 MPa인 제2 복수의 유리 벼블로부터 작은 유리 벼블 및 큰 유리 벼블을 제거함으로써 밀도가 0.42 g/cc이고 붕괴 강도가 100 MPa 초과인 제1 복수의 유리 벼블이 제공되었는데, 이는 최선의 이론적인 최대치를 초과한다(하기의 유리 벼블 실시예 2 참조). 제1 복수의 유리 벼블은 제2 복수의 유리 벼블의 분획이기 때문에, 유리 벼블의 조성 및 형성 공정은 당연히 동일하였다.

[0031]

본 발명에 따르고/따르거나 본 발명의 실시에 유용한 유리 벼블은 당업계에 알려진 기술에 의해 제조될 수 있다(예를 들어, 미국 특허 제2,978,340호(비취(Veatch) 등); 제3,030,215호(비취 등); 제3,129,086호(비취 등); 및 제3,230,064호(비취 등); 제3,365,315호(벡(Beck) 등); 제4,391,646호(호웰(Howell)); 및 제4,767,726호(마샬(Marshall)); 및 미국 특허 출원 공개 제2006/0122049호(마샬 등) 참조). 유리 벼블을 제조하기 위한 기술은 밀링된 프릿(milled frit) - 일반적으로 "피드(feed)"로 지칭됨 - 을 가열하는 단계를 전형적으로 포함하는데, 상기 밀링된 프릿은 발포제(blowing agent)(예컨대, 황 또는 산소 및 황의 화합물)를 함유한다. 가열 단계로부터 얻어진 결과적인 생성물(즉, "원료 생성물")은 전형적으로 유리 벼블, 깨진 유리 벼블, 및 중실(solid) 유리 비드의 혼합물을 함유하는데, 이때 중실 유리 비드는 일반적으로 어떠한 이유로든 유리 벼블을 형성하지 못한 밀링된 프릿 입자로부터 기인하는 것이다. 밀링된 프릿은 전형적으로 원료 생성물의 크기 분포에 영향을 주는 입자 크기의 범위를 갖는다. 가열 동안, 더 큰 입자는 평균의 것보다 더 깨지기 쉬운 유리 벼블을 형성하는 경향이 있는 반면, 더 작은 입자는 유리 벼블 분포의 밀도를 증가시키는 경향이 있다. 프릿을 밀링하고 생성된 입자를 가열함으로써 유리 벼블을 제조할 때, 유리 입자(즉, 피드) 내의 황의 양 및 입자가 노출되는 가열의 양 및 시간(예컨대, 입자가 화염을 통과하여 공급되는 속도)은 유리 벼블의 밀도를 조정하기 위해 전형적으로 조정될 수 있다. 피드 내의 더 낮은 양의 황 및 더 빠른 가열 속도는 미국 특허 제4,391,646호(호웰) 및 제4,767,726호(마샬)에 기재된 바와 같이 더 높은 밀도의 벼블로 이어지게 한다. 더욱이, 프릿을 더 작은 크기로

밀링하는 것은 더 작고 더 높은 밀도의 유리 베블로 이어질 수 있다.

[0032] 프럿 및/또는 피드가 유리를 형성할 수 있는 임의의 조성을 가질 수 있긴 하지만, 전형적으로, 총 중량 기준으로, 프럿은 50 내지 90%의 SiO₂, 2 내지 20%의 알칼리 금속 산화물, 1 내지 30%의 B₂O³, 0.005 내지 0.5%의 황(예를 들어, 원소상 황, 황산염 또는 아황산염으로서), 0 내지 25%의 2가 금속 산화물(예를 들어, CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO, 또는 PbO), SiO₂ 이외의 0 내지 10%의 4가 금속 산화물(예를 들어, TiO₂, MnO₂, 또는 ZrO₂), 0 내지 20%의 3가 금속 산화물(예를 들어, Al₂O₃, Fe₂O₃, 또는 Sb₂O₃), 0 내지 10%의 5가 원자의 산화물(예를 들어, P₂O₅ 또는 V₂O₅), 및 0 내지 5%의 불소(불소화물로서) - 이는 용제(fluxing agent)로서 작용하여 유리 조성물의 용융을 촉진시킬 수 있음 - 를 포함한다. 추가 성분이 프럿 조성물에 유용하며, 예를 들어 생성된 유리 베블에 특정 특성 또는 특징(예를 들어, 경도 또는 색)을 부여하기 위하여 프럿 내에 포함될 수 있다.

[0033] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 베블은 알칼리 토금속 산화물을 알칼리 금속 산화물보다 더 많이 포함하는 유리 조성을 갖는다. 이들 실시 형태들 중 일부에서, 알칼리 토금속 산화물 대 알칼리 금속 산화물의 중량비는 1.2:1 내지 3:1의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 베블은 B₂O₃를 유리 베블의 총 중량을 기준으로 2% 내지 6%의 범위로 포함하는 유리 조성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 유리 베블은 Al₂O₃를 유리 베블의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하로 포함하는 유리 조성을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 유리 조성은 Al₂O₃가 본질적으로 없다. "Al₂O₃가 본질적으로 없는"은 5, 4, 3, 2, 1, 0.75, 0.5, 0.25, 또는 0.1 중량% 이하의 Al₂O₃를 의미할 수 있다. "Al₂O₃가 본질적으로 없는" 유리 조성은 또한 Al₂O₃가 전혀 없는 유리 조성을 포함한다. 본 발명에 따른 유리 베블은, 일부 실시 형태에서, 유리의 90%, 94% 이상, 또는 심지어는 97% 이상이 67% 이상의 SiO₂ (예컨대, 70% 내지 80% 범위의 SiO₂), 8% 내지 15% 범위의 알칼리 토금속 산화물 (예컨대, CaO), 3% 내지 8% 범위의 알칼리 금속 산화물 (예컨대, Na₂O), 2% 내지 6% 범위의 B₂O₃, 및 0.125% 내지 1.5% 범위의 SO₃를 포함하는 화학 조성을 가질 수 있다.

[0034] 본 발명을 실시하는 데 유용한 유리 베블(일부 실시 형태에서는, 제2 복수의 유리 베블)은 상업적으로 획득될 수 있으며, 분무-건조에 의해 제조되고 미국 펜실베이니아주 맬리 포지 소재의 포터스 인더스트리즈(Potters Industries) (피큐 코포레이션(PQ Corporation)의 계열사)에 의해 상표명 "스페리셀 중공 유리 구체(SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES)" (예컨대, 등급 110P8 및 60P18)로 시판되는 것들 및 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)에 의해 상표명 "쓰리엠 유리 베블(3M GLASS BUBBLES)" (예컨대, 등급 S60, S60HS, iM30K, S38HS, S38XHS, K42HS, K46, 및 H50/10000)로 시판되는 유리 베블을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하는 데 유용한 유리 베블(예컨대, 제2 복수의 유리 베블)은 90% 잔존율(survival)을 위해 약 28, 34, 41, 48, 또는 55 MPa 이상의 파쇄 강도를 갖도록 선택될 수 있다.

[0035] 예를 들어, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 베블은, 예컨대 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 개수를, 그리고 일부 실시 형태에서는 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베블의 개수를 제1 복수의 유리 베블보다 더 많이 포함하는 크기 분포를 갖는 제2 복수의 유리 베블을 분급함으로써 제조될 수 있다. 유리 베블을 분급하기에 적합한 예시적인 장치에는 진동 스크린(예컨대, 체(sieve)), 공기 분급기, 습식 분급기(예를 들어, 습식 스크러빙 분급기), 직물 필터 분급기, 침강 분급기, 원심분리 분급기, 정전기 분급기, 및 이들의 조합이 포함된다. 예시적인 적합한 스크린에는 규격[ASTM Designation: E11-04 entitled "Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes"]에 따라 200 메시 (74 마이크로미터) 내지 635 메시 (20 마이크로미터) 이상의 지정치(designation)를 갖는 체가 포함된다. 이러한 체는, 예를 들어 미국 뉴저지주 뉴워크 소재의 뉴워크 와이어 클로쓰 컴퍼니(Newark Wire Cloth Company)와 같은 상업적 공급업체로부터 획득될 수 있다. 예시적인 적합한 공기 분급기에는 중력 분급기, 관성 분급기, 및 원심분리 분급기가 포함된다. 공기 분급기는 상업적 공급원으로부터 용이하게 입수 가능하며, 예를 들어 호소카와 마이크론 파우더 시스템즈(Hosokawa Micron Powder Systems)로부터 상표명 "마이크론 세파레이터(MICRON SEPARATOR)", "알파인(ALPINE) 모델 100 MZR", "알파인 터보플렉스 ATP (ALPINE TURBOPLEX ATP)", "알파인 스트라토플렉스 ASP (ALPINE STRATOPLEX ASP)", 또는 "알파인 벤토플렉스(ALPINE VENTOPLEX)"로; 또는 미국 캘리포니아주 월밍턴 소재의 세파, 인크.(Sepor, Inc.)로부터 상표명 "게이코 원심 분리기(GAYCO CENTRIFUGAL SEPARATOR)"로 입수 가능하다.

[0036] 분급 방법 및 장치는 제1 복수의 유리 베블이 1 내지 45, 1 내지 38, 또는 1 내지 32 마이크로미터에 분포되도록 선택될 수 있다. 본 명세서에 개시된 방법의 일부 실시 형태에서, 크기가 40 마이크로미터 이상인 제2 복수

의 유리 베를의 적어도 일부를 제거하는 단계는 32 마이크로미터 스크린을 통과한 유리 베를을 수집하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 크기가 10 마이크로미터 이하인 제2 복수의 유리 베를의 적어도 일부를 제거하는 단계는 20 마이크로미터 스크린 상에 남겨진 유리 베를을 수집하는 단계를 포함한다.

[0037] 제2 복수의 유리 베를은 전형적으로 크기가 10 (일부 실시 형태에서는, 11, 12, 13, 14, 또는 15) 마이크로미터 이하인 베를의 개수를 제1 복수의 유리 베를보다 더 높게 포함한다. 예를 들어, 제2 복수의 유리 베를은 크기가 10, 11, 12, 13, 14, 또는 15 마이크로미터 이하인 베를을 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 또는 60% 이상 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 복수의 유리 베를은 또한 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베를의 개수가 제1 복수의 유리 베를보다 더 높은 크기 분포를 갖는다. 제2 복수의 유리 베를은 부피 기준 중위 크기가 제1 복수의 유리 베를보다 더 높거나 더 낮은 크기 분포를 갖는다. 예를 들어, 제2 복수의 유리 베를은 부피 기준 중위 크기가 14 내지 45 마이크로미터(일부 실시 형태에서는, 15 내지 40 마이크로미터, 20 내지 45 마이크로미터, 또는 20 내지 40 마이크로미터)의 범위일 수 있다.

[0038] 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 베를은 제2 복수의 유리 베를의 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 또는 25 중량% 이하의 제2 복수의 유리 베를의 등급화된 분획이다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 베를은 제2 복수의 유리 베를의 15, 20, 25, 30, 또는 35 중량% 이상의 등급화된 분획이다. 예를 들어, 중위 크기가 15 내지 40 마이크로미터의 범위인 베를의 백분율이 높은 제2 복수의 유리 베를을 선택하는 것이 바람직 할 수 있다.

[0039] 본 발명은 중합체 및 본 발명에 따르고/따르거나 그에 따라 제조된 제1 복수의 유리 베를을 포함하는 복합체를 제공한다. 중합체는 열가소성 또는 열경화성 중합체일 수 있으며, 복합체는 중합체들의 혼합물을 함유할 수 있다. 복합체에 적합한 중합체는, 적어도 부분적으로 원하는 응용에 따라, 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 복합체 내의 중합체는 열가소성 물질이다. 예시적인 열가소성 물질에는 폴리올레핀(예컨대, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 및 폴리올레핀 공중합체, 예를 들어 에틸렌-부텐, 에틸렌-옥텐, 및 에틸렌 비닐 알코올); 폴루오르화 폴리올레핀(예컨대, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 (FEP), 퍼플루오로알콕시 중합체 수지 (PFA), 폴리클로로트라이플루오로에틸렌 (pCTFE), 에틸렌 및 클로로트라이플루오로에틸렌의 공중합체 (pECTFE), 및 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌의 공중합체 (PETFE)); 폴리아미드; 폴리아미드-이미드; 폴리에테르-이미드; 폴리에테르케톤 수지; 폴리스티렌; 폴리스티렌 공중합체(예컨대, 고충격 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체 (ABS)); 폴리아크릴레이트; 폴리메타크릴레이트; 폴리에스테르; 폴리비닐클로라이드 (PVC); 액정 중합체 (LCP); 폴리페닐렌 설파이드 (PPS); 폴리설휘; 폴리아세탈; 폴리카르보네이트; 폴리페닐렌 옥사이드; 및 둘 이상의 그러한 수지의 블렌드가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 복합체 내의 중합체는 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌(예컨대, 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE), 폴리프로필렌 (PP)), 및 폴리올레핀 공중합체(예컨대, 프로필렌 및 에틸렌의 공중합체) 중 적어도 하나를 포함하는 열가소성 물질이다. 이들 실시 형태 중 일부에서, 열가소성 물질은 폴리프로필렌(예컨대, 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE))이다. 일부 실시 형태에서, 열가소성 물질은 탄성중합체이다.

[0041] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 복합체 내의 중합체는 열경화성 물질이다. 예시적인 열경화성 물질에는 에폭시, 폴리에스테르, 폴리우레тан, 폴리우레아, 실리콘, 폴리설파이드, 및 폐놀계 물질(phenoxylic)이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 복합체 내의 중합체는 에폭시, 폴리우레탄, 실리콘, 및 폴리에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 열경화성 물질이다. 일부 실시 형태에서, 열경화성 물질은 탄성중합체이다.

[0042] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 복합체 내의 중합체는 탄성중합체성이다. 예시적인 유용한 탄성중합체성 중합체에는 폴리부타디엔, 폴리아이소부틸렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체, 세론화 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원공중합체, 폴리클로로프렌, 폴리(2,3-다이메틸부타디엔), 폴리(부타디엔-코-펜타디엔), 클로로세론화 폴리에틸렌, 폴리설파이드 탄성중합체, 실리콘 탄성중합체, 폴리(부타디엔-코-니트릴), 수소화 니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴 탄성중합체, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 폴루오르화 탄성중합체, 폴루오로염소화 탄성중합체, 폴루오로브롬화 탄성중합체 및 이들의 조합이 포함된다. 탄성중합체성 중합체는 열가소성 탄성중합체일 수 있다. 예시적인 유용한 열가소성 탄성중합체성 중합체 수지에는, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리(비닐톨루엔), 폴리(t-부틸스티렌), 및 폴리에스테르의 유리질 또는 결정질 블록과, 예를 들어 폴리부타디엔, 폴리아이소프렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부틸렌 공중합체, 폴리에테르에스테르, 및 이들의 조합의 탄성중합체성 블록의 블록들로 구성된 블록 공중합체가 포함된다. 일부 열가소성 탄성중합체는 구매가능한데, 예를 들어 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼 컴퍼니(Shell Chemical

Company)에 의해 상표명 "크라톤(KRATON)"으로 시판되는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌) 블록 공중합체이다.

[0043] 다른 첨가제가 응용에 따라 본 발명에 따른 복합체 내로 혼입될 수 있다(예컨대, 방부제, 경화제, 혼합제(mixing agent), 쟈색제, 분산제, 부유제(floating agent) 또는 응결방지제(anti-setting agent), 유동제 또는 가공제, 습윤제, 공기 분리 촉진제, 작용성 나노입자, 및 산/염기 또는 물 포착제).

[0044] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 복합체는 충격 개질제(예컨대, 탄성중합체성 수지 또는 탄성중합체성 충전제)를 포함한다. 예시적인 충격 개질제에는 폴리부타디엔, 부타디엔 공중합체, 폴리부텐, 분쇄 고무(ground rubber), 블록 공중합체, 에틸렌 삼원공중합체, 코어-헬 입자, 및 작용화된 탄성중합체 - 예를 들어, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 상표명 "앰플리파이(AMPLIFY) GR-216"으로 입수가능함 - 가 포함된다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 복합체는 플라스틱 버블(예컨대, 네덜란드 암스테르담 소재의 악조 노벨(Akzo Nobel)로부터 상표명 "엑스팬셀(EXPANCEL)"로 입수가능한 것들), 발포제, 또는 중질(heavy) 충전제와 같은 다른 밀도의 개질 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 복합체는 유리 섬유, 월라스토나이트, 활석, 탄산칼슘, 이산화티타늄(나노-이산화티타늄 포함), 카본 블랙, 목분, 다른 천연 충전제 및 섬유(예컨대, 호두 껍질, 대마, 및 옥수수 수염), 실리카(나노-실리카 포함), 및 점토(나노-점토 포함) 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 복합체의 일부 실시 형태에서, 유리 버블은 커플링제로 처리되어 유리 버블과 중합체 사이의 상호작용을 향상시킬 수 있다. 선택된 중합체 제형의 상응하는 작용기와의 적합한 반응성과 부합되거나 이를 제공하는 커플링제를 선택하는 것이 바람직하다. 커플링제의 예시적인 예에는 지르코네이트, 실란, 또는 티타네이트가 포함된다. 전형적인 티타네이트 및 지르코네이트 커플링제는 당업자에게 알려져 있으며, 이를 물질에 대한 용도 및 선택 기준에 대한 상세한 개요는 문헌[Monte, S.J., Kenrich Petrochemicals, Inc., "Ken-React® Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents", Third Revised Edition, March, 1995]에서 찾아볼 수 있다. 사용된다면, 커플링제는 일반적으로 버블의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 3 중량%의 양으로 포함된다.

[0047] 적합한 실란이 촉합 반응을 통해 유리 표면에 커플링되어 실리카질(siliceous) 충전제와의 실록산 결합을 형성한다. 이러한 처리는 충전제가 더 습윤가능하게 되게 하거나 또는 유리 버블 표면에 대한 물질의 접착을 촉진시킨다. 이는 무기 충전제와 유기 매트릭스 사이에 공유 결합, 이온 결합, 또는 쌍극자 결합을 일으키는 메커니즘을 제공한다. 실란 커플링제는 원하는 특정 작용성에 기초하여 선택된다. 예를 들어, 아미노실란 유리 처리는 무수물, 에폭시, 아미드 또는 아이소시아네이트 기를 함유하는 중합체와의 배합에 바람직할 수 있다. 대안적으로, 산성 작용기에 의한 실란 처리는 산-염기 상호작용, 이온 결합 또는 수소 결합 시나리오가 가능한 블록을 갖도록 중합체를 선택할 것을 필요로 할 수 있다. 친밀한 유리 버블-중합체 상호작용을 달성하기 위한 다른 접근은 중합성 부분(moiety)을 함유하는 적합한 커플링제로 미소구체의 표면을 작용화하고, 이로써 그 물질을 중합체 골격 내로 직접 혼입시키는 것이다. 중합성 부분의 예는 올레핀성 작용기, 예컨대 스티렌, 아크릴 및 메타크릴 부분을 함유하는 물질이다. 적합한 실란 커플링 전략이 문헌[Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, by Barry Arkles, pg 165 - 189, Gelest Catalog 3000-A Silanes and Silicones: Gelest Inc. Morrisville, PA]에 개략적으로 설명되어 있다. 커플링제의 다른 예시적인 예에는 말레산 무수물-개질된 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌이 포함된다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블은, 복합체의 총 부피를 기준으로, 공극 없이 60 부피% 이하, 또는 공극과 함께 90 부피% 이하의 수준으로 복합체 내에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블은, 복합체의 총 부피를 기준으로, 55, 50, 45, 40, 35, 또는 30 부피% 이하의 수준으로 복합체 내에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 제1 복수의 유리 버블은, 복합체의 총 중량을 기준으로, 40, 35, 30, 25, 20, 또는 15 중량% 이하의 수준으로 복합체 내에 존재한다. 예를 들어, 제1 복수의 유리 버블은, 복합체의 총 중량을 기준으로, 5 내지 40 중량%, 5 내지 35 중량%, 5 내지 30 중량%, 5 내지 25 중량%, 7.5 내지 25 중량%, 또는 8 내지 25 중량%의 범위로 복합체 내에 존재할 수 있다. 본 발명은 복합체의 물리적 특성을 손상시키지 않고도 비용-효과적인 저밀도 복합체를 제공할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블은, 일부 실시 형태에서, 구매가능한 유리 버블과 비교하여 더 낮은 밀도 및 유사한 강도 특성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 더 낮은 중량%의 유리 버블을 사용할 때, 복합체의 물리적 특성을 유지하면서 원하는 복합체 밀도를 달성할 수 있다. 그 결과, 복합체의 전체 비용이 절감된다. 유리 버블은 흔히 최종 복합체의 밀도를 성공적으로 감소시키기 위하여 사용되어 왔지만, 그러한 생성된 복합체는 흔히 충격 강도 및 인장 강도와 같은 특정한 물리적 특

성의 바람직하지 못한 손실을 나타내었다. 본 발명에 따른 더 낮은 중량%의 유리 버블이, 예를 들어 복합체의 더 낮은 밀도 때문에 복합체 내로 흔입될 수 있으며, 이는 중합체의 물리적 특성에 더 적은 정도로 영향을 줄 수 있다.

[0049] 일반적으로, 유리 버블은 중합체 복합체의 가공 동안, 예를 들어, 고압 분무, 혼련, 압출, 인발성형, 소결, 또는 성형(예컨대, 압축 성형, 사출 성형, 블로우 성형, 회전 성형, 열성형, 및 사출-압축 성형)에 의해 부서지거나 깨지는 것을 피할 정도로 강할 것이 요망된다. 전형적으로, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블은 구매 가능한 미소구체(예컨대, 제2 복수의 유리 버블 - 이로부터 제1 복수의 유리 버블이 제조됨)와 비교하여 가공 후 개선된 잔존성을 보여준다. 따라서, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블이 구매 가능한 유리 버블보다 더 낮은 밀도를 가질 수 있긴 하지만, 그들은 놀라울 정도로 강하며 고전단 가공을 견딜 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블의 잔존성은, 예를 들어 하기 실시예 부분의 표 6 및 표 7에서 알 수 있다. 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블 및 비교용의 구매 가능한 복수의 유리 버블로부터 제조된 복합체를 압출, 사출 성형, 및 압축 성형한 후에 애쉬 밀도(ash density)를 측정하였다. 표 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블로부터 제조된 복합체에 대한 애쉬 밀도 결과는 생산된 그대로의 상용 비교예 - 이로부터 제1 복수의 유리 버블이 제조됨 - 와 비교하여 압출 후의 증가가 더 적었다(복합체 실시예 1 대 복합체 비교예 A 및 복합체 실시예 2 대 복합체 비교예 B를 참조). 훨씬 더 명확한 차이는 사출 성형 후에 보여지는데, 여기서 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블은 일부 경우에 현재 시판 중인 물질의 파손의 절반을 갖는다. 이에 상응하여, 복합체의 밀도는 본 발명에 따른 제1 복수의 유리 버블에 의해 2가지 가공 기술을 통해 더 낮은 비밀도(specific density)로 유지된다.

[0051] 본 발명에 따른 복합체는 다양한 물품을 제조하는 데 유용할 수 있다. 예시적인 예에는 운송 산업으로부터의 것들, 예를 들어 계기 패널 코어, 엔진 커버, 사이드 임팩트 패널(impact panel), 내장 트림(interior trim), 범퍼, 폐시아(fascia), O-링, 개스킷, 브레이크 패드, 및 호스; 가정용 성형품; 복합체 시트; 열성형 구조용 구성요소; 중합체 목재 복합체, 및 와이어 및 케이블 클래딩(cladding)이 포함된다. 다른 예시적인 예에는 포팅(potting) 화합물, 패널 구조물, 구조용 복합체 수지, 플라스틱 용기 및 팔레트(pallet)가 포함된다.

본 발명의 선택된 실시 형태

[0053] 제1 실시 형태에서, 본 발명은 평균 진밀도가 0.55 g/cm^3 이하이고, 15 마이크로미터 내지 40 마이크로미터 범위의 부피 기준 중위 크기를 포함하는 크기 분포를 가지며, 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 100 메가파스칼 이상인 제1 복수의 유리 버블을 제공한다.

[0054] 제2 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 부피 기준 중위 크기는 15 마이크로미터 내지 25 마이크로미터의 범위이고, 크기 분포는 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블을 개수 기준으로 20% 이하로 추가로 포함한다.

[0055] 제3 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 평균 진밀도는 0.45 g/cm^3 이하이고, 부피 기준 중위 크기는 15 마이크로미터 내지 25 마이크로미터의 범위이다.

[0056] 제4 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 또는 제3 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 크기 분포는 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블을 개수 기준으로 40% 이하로 추가로 포함한다.

[0057] 제5 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 유리 버블은 알칼리 토금속 산화물과 알칼리 금속 산화물을 1.2:1 내지 3:1 범위의 중량비로 포함하는 유리 조성을 갖는다.

[0058] 제6 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 유리 버블은 B_2O_3 를 유리 버블의 총 중량을 기준으로 2 내지 6 중량%의 범위로 포함하는 유리 조성을 갖는다.

[0059] 제7 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 유리 버블은 Al_2O_3 를 유리 버블의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하로 포함하는 유리 조성을 갖는다.

[0060] 제8 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 버블을 제공하는데, 여기서 유리 버블은 SiO_2 를 70 내지 80 중량%의 범위로, 알칼리 토금속 산화물을 8 내지

15 중량%의 범위로, 그리고 알칼리 금속 산화물을 3 내지 8 중량%의 범위 - 각각의 중량%는 유리 베블의 총 중량을 기준으로 함 - 로 포함하는 유리 조성을 갖는다.

[0061] 제9 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블을 제공하는데, 여기서 제1 복수의 유리 베블은 제2 복수의 유리 베블을 분급함으로써 제조가능한 등급화된 분획이며, 상기 제2 복수의 유리 베블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 개수가 제1 복수의 유리 베블보다 더 높다.

[0062] 제10 실시 형태에서, 본 발명은 제9 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블을 제공하는데, 여기서 제2 복수의 유리 베블은 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베블의 개수가 제1 복수의 유리 베블보다 더 높다.

[0063] 제11 실시 형태에서, 본 발명은 제9 실시 형태 또는 제10 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블을 제공하는데, 여기서 등급화된 분획은 1 마이크로미터 내지 32 마이크로미터에 분포된 유리 베블을 수집함으로써 얻어질 수 있다.

[0064] 제12 실시 형태에서, 본 발명은 제9 실시 형태 내지 제11 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블을 제공하는데, 여기서 분급은 스크리닝, 공기 분급, 직물 필터 분급, 침강 분급, 원심분리 분급, 정전기 분급, 및 습식 스크러빙 분급 중 적어도 하나를 포함한다.

[0065] 제13 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제12 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블을 제공하는데, 여기서 유리 베블은 커플링제로 처리된다.

[0066] 제14 실시 형태에서, 본 발명은 중합체 및 제1 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블을 포함하는 복합체를 제공한다.

[0067] 제15 실시 형태에서, 본 발명은 제14 실시 형태에 따른 복합체를 제공하는데, 여기서 중합체는 열가소성 중합체, 열경화성 중합체, 또는 탄성중합체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0068] 제16 실시 형태에서, 본 발명은 제14 실시 형태에 따른 복합체를 제공하는데, 여기서 중합체는 열가소성 중합체이다.

[0069] 제17 실시 형태에서, 본 발명은 제14 실시 형태에 따른 복합체를 제공하는데, 여기서 중합체는 탄성중합체이다.

[0070] 제18 실시 형태에서, 본 발명은 제14 실시 형태에 따른 복합체를 제공하는데, 여기서 중합체는 열경화성 중합체이다.

[0071] 제19 실시 형태에서, 본 발명은 제14 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 복합체를 제공하는데, 여기서 제1 복수의 유리 베블은 복합체의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하의 수준으로 복합체 내에 존재한다.

[0072] 제20 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 제1 복수의 유리 베블의 제조 방법을 제공하는데, 상기 방법은

[0073] 부피 기준 중위 크기, 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 개수, 및 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베블의 개수를 포함하는 제2 크기 분포를 갖는 제2 복수의 유리 베블을 제공하는 단계; 및

[0074] 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며,

[0075] 여기서, 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 적어도 일부를 제거한 후에 제1 복수의 유리 베블이 남게 되며, 제1 복수의 유리 베블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 개수가 제2 복수의 유리 베블 중 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 개수보다 더 낮다.

[0076] 제21 실시 형태에서, 본 발명은 제20 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 상기 방법은 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베블의 적어도 일부를 제거하는 단계를 추가로 포함하며, 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베블의 적어도 일부를 제거하고 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 베블의 적어도 일부를 제거한 후에 제1 복수의 유리 베블이 얻어지며, 제1 복수의 유리 베블은 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 베블의 개수가 제2 복수의 유리 베블보다 더 낮다.

[0077] 제22 실시 형태에서, 본 발명은 제20 실시 형태 또는 제21 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 등급화된 분획은 1 마이크로미터 내지 32 마이크로미터에 분포된 유리 베블을 수집함으로써 얻어질 수 있다.

- [0078] 제23 실시 형태에 있어서, 본 발명은 제20 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 분급은 스크리닝, 공기 분급, 직물 필터 분급, 침강 분급, 원심분리 분급, 정전기 분급, 및 습식 스크러빙 분급 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0079] 제24 실시 형태에서, 본 발명은 유리 버블의 등급화된 분획의 제조 방법을 제공하는데, 상기 방법은
- [0080] 부피 기준 중위 크기, 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 개수, 및 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블의 개수를 포함하는 제2 크기 분포를 갖는 제2 복수의 유리 버블을 제공하는 단계와;
- [0081] 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블의 적어도 일부를 제거하는 단계와;
- [0082] 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하며,
- [0083] 여기서, 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블의 적어도 일부를 제거하고 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 적어도 일부를 제거한 후에 제1 복수의 유리 버블이 남게 되며, 제1 복수의 유리 버블은 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 개수가 제2 복수의 유리 버블 중 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 개수보다 더 낮고, 하기 조건들 중 하나를 충족시킨다:
- [0084] 제1 복수의 유리 버블 및 제2 복수의 유리 버블은 등가의 밀도를 갖지만, 제1 복수의 유리 버블이 제2 복수의 유리 버블보다 강도가 더 높음;
- [0085] 제1 복수의 유리 버블 및 제2 복수의 유리 버블은 등가의 강도를 갖지만, 제1 복수의 유리 버블이 제2 복수의 유리 버블보다 밀도가 더 낮음; 또는
- [0086] 제1 복수의 유리 버블이 제2 복수의 유리 버블보다 밀도가 더 낮고 강도도 더 높음.
- [0087] 제25 실시 형태에서, 본 발명은 제24 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 제1 복수의 입자는 평균 진밀도가 0.55 g/cm^3 이하이고, 제1 복수의 입자는 부피 기준 중위 크기가 15 마이크로미터 내지 40 마이크로미터 범위이다.
- [0088] 제26 실시 형태에서, 본 발명은 제25 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 제1 복수의 입자는 평균 진밀도가 0.45 g/cm^3 이하이고, 제1 복수의 입자는 부피 기준 중위 크기가 15 마이크로미터 내지 25 마이크로미터 범위이다.
- [0089] 제27 실시 형태에서, 본 발명은 제24 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 제1 복수의 유리 버블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압은 100 메가파스칼 이상이다.
- [0090] 제28 실시 형태에서, 본 발명은 제24 실시 형태 내지 제27 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 크기가 40 마이크로미터 이상인 유리 버블의 적어도 일부를 제거하는 단계는 32 마이크로미터 스크린을 통과한 유리 버블을 수집하는 것을 포함한다.
- [0091] 제29 실시 형태에서, 본 발명은 제24 실시 형태 내지 제28 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 크기가 10 마이크로미터 이하인 유리 버블의 적어도 일부를 제거하는 단계는 20 마이크로미터 스크린 상에 남겨진 유리 버블을 수집하는 것을 포함한다.
- [0092] 제30 실시 형태에서, 본 발명은 제24 실시 형태 내지 제29 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 따른 방법을 제공하는데, 여기서 제1 복수의 입자는 평균 진밀도가 0.35 g/cm^3 이하이고, 제1 복수의 유리 버블의 10 부피%가 붕괴되는 정수압이 75 메가파스칼 이상이다.
- [0093] 본 발명을 더욱 완전히 이해할 수 있도록, 하기 실시예를 설명한다. 이들 실시예는 단지 예시적 목적이며, 어떤 방식으로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다는 것을 이해해야 한다.
- [0094] 실시예
- [0095] 재료:
- [0096] 유리 버블을 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 "쓰리엠 유리 버블 iM30K (3M GLASS BUBBLES iM30K)" 및 "쓰리엠 유리 버블 K42HS (3M GLASS BUBBLES K42HS)"로 획득하였다. 이들 유리 버블은 SiO_2 를 70 내지 80 중량%의 범위로, 알칼리 토금속 산화물을 8 내지 15 중량%의 범위로, 알칼리 금속 산화물을 3 내지 8 중량%의 범위로, 그리고 B_2O_3 를 2 내지 6 중량%의 범위 - 각각의 중량%는 유리 버블의 총 중량을

기준으로 함 - 로 포함하는 유리 조성을 갖는다.

[0097] 밀도가 0.9 g/cm^3 인 폴리프로필렌 (PP)을 복미 소재의 라이온텔바셀 폴리머즈(LyondellBasell Polymers)로부터 상표명 "프로-팍스(PRO-FAX) 6523"으로 획득하였다.

[0098] 말레산 무수물 그래프팅된 (MAH) 중합체를 포함하는 충격 개질제를 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 상표명 "앰플리파이 GR 216"으로 획득하였다. 이 충격 개질제의 밀도는 0.87 g/cm^3 이고, 용융 지수 ($190^\circ\text{C} / 2.16 \text{ kg}$)는 $1.3 \text{ g}/10\text{분}$ 이었다.

[0099] 밀도가 1.14 g/cm^3 인 폴리아미드 6,6 (나일론)을 미국 텔라웨어주 월링턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 상표명 "자이텔(ZYTEL) 101"로 획득하였다.

시험 방법:

[0101] 평균 입자 밀도 결정: 미국 조지아주 노크로스 소재의 마이크로메리티스로부터 상표명 "아큐피크 1330 비중병"으로 획득된 완전 자동화된 기체 치환 비중병을 사용하여, 규격[ASTM D2840-69, "Average True Particle Density of Hollow Microspheres"]에 따라 미소구체의 밀도를 결정하였다.

[0102] 레이저 광 회절에 의한 입자 크기 결정: 마이크로메리티스로부터 상표명 "새턴 디지사이저"로 입수 가능한 입자 크기 분석기를 사용하여 레이저 광 회절에 의해 부피% 분포에 대한 입자 크기를 결정하였다. 입자 크기 결정 전에 유리 베를을 탈기된 탈이온수 중에 분산시켰다.

[0103] SEM 분석에 의한 입자 크기 결정: 입자 크기 분포는 또한 일부 실시예에서 주사 전자 현미경(SEM) 영상 분석법을 사용하여 측정하였는데, 여기서 각각의 중공 미소구체의 직경은 현미경(미국 오리건주 힐스보로 소재의 에피아이아이 컴퍼니(FEI Company)로부터 획득된 모델 "페놈(Phenom)TM 주사 전자 현미경")과 함께 제공된 소프트웨어(올림푸스(Olympus) "메저아이티(measur IT)" 소프트웨어)를 사용하여 측정하였다. 이어서, 유리 베를 크기 데이터를 분류(sort) 및 분석하여 입자 퍼센트 분포(즉, 측정된 모든 입자의 퍼센트로서 소정 직경의 입자의 실제 개수)를 계산하였다.

[0104] 강도 시험: 규격[ASTM D3102 -72 "Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres"]을 사용하되 하기와 같이 수정하여 유리 베를의 강도를 측정하였다. 샘플 크기(단위: 그램)는 유리 베를의 밀도의 10배와 동일하였다. 미소구체를 글리세롤(20.6 g) 중에 분산시키고, 컴퓨터 소프트웨어를 사용하여 데이터 정리(data reduction)를 자동화하였다. 보고된 값은 유리 베를의 10 부피% 및 20 부피%가 붕괴되는 정수압(각각 90% 및 80% 잔존율에서의 강도)이다.

[0105] 노치 아이조드(Notched Izod) 내충격성: 규격[ASTM D256 "Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics"]에 개략적으로 설명된 절차에 따라 복합체의 아이조드 내충격성을 측정하였다.

[0106] 압축 성형: 상이한 압축 압력에 의한 사출-압출 성형의 목표 공정을 시뮬레이션하기 위하여, 4개의 상이한 유지 압력(hold pressure)에서 복합체의 펠렛을 압축 성형하였다. 0.32 cm ($1/8$ 인치(in.)) 두께의 $27.94 \text{ cm} \times 27.94 \text{ cm}$ (11 in. \times 11 in.) 사진 프레임 주형(picture frame mold)을 포함하는 압축 플레이트를 사용하였다. 이 프레임을 튼튼한 알루미늄 포일로 랩핑(wrap)하였으며, 이는 2개의 0.16 cm ($1/16$ in.) 두께의 강 플레이트 - 알루미늄 랩핑된 프레임의 상부 및 하부 상에 배치됨 - 를 추가로 포함하였다. 펠렛들의 청량된 파일(pile)을 압축 플레이트의 중심에 놓고, $30.48 \text{ cm} \times 30.48 \text{ cm}$ (12 in. \times 12 in.)의 가열 플래튼 압축 성형기(미국 인디애나주 와바시 소재의 카버 인크.(Carver Inc.)의 모델 25-12H) 내에 넣었다. 온도는 210°C 로 설정하였다. 플래튼을 원하는 압력까지 서서히 압축하여 용융 중합체가 압축 플레이트 내로 고르게 유출되게 하였다. 시뮬레이션된 압력은 69 MPa ($10,000 \text{ PSI}$), 103 MPa ($15,000 \text{ PSI}$), 138 MPa ($20,000 \text{ PSI}$) 및 172 MPa ($25,000 \text{ PSI}$)이었다. 원하는 온도에서 5분 동안 압축 후, 플래튼을 해제하고, 샌드위치를 공기 중의 실험실 벤치(lab bench) 상에 놓고서 냉각시켰다. 강 및 알루미늄 포일 층을 압축 플레이트의 양측으로부터 박리하고, 형성된 압축 플라크(plaque)를 정밀칼(exacto knife)을 사용하여 사진 프레임으로부터 잘라냈다.

[0107] 애쉬 밀도: 유리 베를을 함유하는 복합체 샘플을 킬른(독일 릴리엔탈 소재의 나버템(Nabertherm)으로부터 획득된 모델 300/14) 내에 넣었다. 온도를 하기 절차에 따라 증가시켰다: 200°C 에서 1시간, 250°C 에서 1시간, 300°C 에서 1시간, 350°C 에서 1시간, 450°C 에서 2시간, 그리고 600°C 에서 12시간. 이어서, 샘플을 킬른에서 꺼내고, 실온으로 냉각되게 하였다. 생성된 애쉬를 전술된 비중병 밀도 방법에 의해 측정하였다.

[0108] 굴곡 강도 및 탄성률: 복합체 샘플을 인장 강도 시험 장비(미국 미네소타주 애덴 프래리 소재의 엠티에스(MTS)

로부터 획득된 신테크(Sintech) 1G 모델 5401029) 상에 장착하였다. 0.51 cm/min (0.2 in/min)의 변형 속도를 사용하여, 규격[ASTM D790-10 "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials"]에 개략적으로 설명된 절차에 따라 굴곡 특성을 측정하였다.

[0109] 인장 강도 및 파단 신율 및 항복 신율: 복합체 샘플을 인장 강도 시험 장비 상에 장착하였다. 7.62 cm/min (3 in/min)의 분리 속도를 사용하여, 규격[ASTM D638 "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics"]에 개략적으로 설명된 절차에 따라 인장 강도 및 신율을 측정하였다.

[0110] 용융 유량 (MFR): 복합체 펠렛을 용융 지수 측정기(미국 펜실베이니아주 호샵 소재의 티누이스 올센(Tinius Olsen)으로부터 획득된 모델 MP600) 내에 넣고, 7분 동안 230°C에서 평형을 이루게 하였다. 이어서, 펠렛을 폴리프로필렌 (230°C 및 2.16 kg) 및 나일론 (236°C 및 5 kg)에 대해 규격[ASTM D1238-10 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer"]에 개략적으로 설명된 절차에 따라 시험하였다.

[0111] 유리 베블 실시예 1:

[0112] 청량된 양(261 g)의 "쓰리엠 유리 베블 iM30K" 유리 베블을 위에서부터 아래로 감소하는 메시 구멍(mesh opening) 크기의 미국 표준 시험 체(USA Standard Testing Sieves)를 포함하는 체들의 스택(stack)의 상부에 놓았다. 하기의 체를 사용하였다: 200 메시 ($74 \mu\text{m}$), 230 메시 ($63 \mu\text{m}$), 270 메시 ($53 \mu\text{m}$), 325 메시 ($44 \mu\text{m}$), 및 400 메시 ($37 \mu\text{m}$). 이어서, 체들의 스택을 약 15분 동안 타일러 체 진동기(Tyler vibratory sieve shaker) 내에 넣어 두었다. 스크리닝 공정 후, 각각의 체의 상부에 남아 있는 물질(즉, "오버(over)")을 수집하고 청량하였다. 이 스택에 사용된 모든 체들을 통과한 유리 베블(38 마이크로미터 체 "언더(under)")을 다시 체분리하였는데, 그러나 이번에는 진공을 이용한 에어 제트 체(독일 아우크스부르크 소재의 호소카와 알파인(Hosokawa Alpine)으로부터 획득된 모델 "알파인 아우쿠스부르크 제트 체(Alpine Augsburg Jet Sieve)")를 사용하였다. 제트 체를 위해 한 번에 단지 하나의 체를 사용하였다. 유리 베블을 먼저 32 마이크로미터 (450 메시) 제트 체에 통과시켰다. "오버"를 수집하고 청량하였다. 이어서, 450 메시 체를 통과한 베블을 제트 체 상의 20 마이크로미터 ($635 \mu\text{m}$) 체를 통해 체분리하였다. 소량의 물질을 제트 체 상의 각각의 체에 통과시켜 "블라인딩(blinding)"을 방지하였는데, 이때 블라인딩은 너무 큰 입자가 체의 스크린을 막아 더 작은 입자 크기가 통과하는 것을 방해할 때 일어난다. 체 사이클들 사이에 제트 체에 공기를 불어넣어서 깨끗하게 하였다. 20 마이크로미터 체에 대한 "오버"를 수집하고 청량하였으며, 이를 유리 베블 실시예 1로 지정한다. 전술된 바와 같이 레이저 광 회절을 사용하여 유리 베블 실시예 1에 대하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 하기 표 1에 보고되어 있다. 유리 베블 실시예 1은 평균 진밀도가 0.5259 g/cm^3 이었으며, 유리 베블 실시예 1의 10 부피%가 봉괴되는 정수압은 206.8 MPa (30,000 PSI)보다 더 높았다.

[0113] 유리 베블 비교예 A:

[0114] 유리 베블 실시예 1에 기재된 38 마이크로미터 체에 대한 "오버"를 수집하고 유리 베블 비교예 A로 지정하였는데, 이는 평균 진밀도가 0.5779 g/cm^3 이고 90%에서의 강도가 약 70.4 MPa (10,213 PSI)이었다.

[0115] 유리 베블 실시예 2:

[0116] "쓰리엠 유리 베블 K42HS" 유리 베블로 출발한 것을 제외하고는, 유리 베블 실시예 1의 방법에 따라 유리 베블 실시예 2를 제조하였다. 전술된 바와 같이 레이저 광 회절을 사용하여 유리 베블 실시예 2에 대하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 하기 표 1에 보고되어 있다. 유리 베블 실시예 2는 평균 진밀도가 0.42 g/cm^3 이었으며, 유리 베블 실시예 2의 10 부피%가 봉괴되는 정수압은 110 MPa (16,000 PSI)이었다.

[0117] 유리 베블 실시예 3:

[0118] 유리 베블 실시예 2에 기재된 32 마이크로미터 체에 대한 "오버"를 수집하고 유리 베블 실시예 3으로 지정하였는데, 이는 평균 진밀도가 0.3370 g/cm^3 이고 90%에서의 강도가 약 78.9 MPa (11,453 PSI)이었다.

[0119] 전술된 바와 같이 레이저 광 회절을 사용하여 유리 베블 실시예 1 내지 유리 베블 실시예 3과 유리 베블 비교예 A에 대하여 입자 크기 분포를 측정하였으며, 이는 하기 표 1에 보고되어 있다.

[0120]

[표 1]

입자 크기 분포	D90	D50	D10
예			
유리 베블 실시예 1	27.2	17	0.37
유리 베블 실시예 2	31.7	20.9	8.8
유리 베블 비교예 A	46.3	17	6.7
유리 베블 실시예 3	39.1	30.1	0.21

[0121]

[0122]

전술된 SEM 영상 분석 방법을 사용하여 유리 베블 실시예 1 및 유리 베블 실시예 2 및 출발 물질 "쓰리엠 유리 베블 iM30K" 및 "쓰리엠 유리 베블 K42HS"에 대하여 입자 크기 분포를 또한 측정하였다. 1 내지 45의 각각의 정수 직경 미만의 입자의 총 개수(입자의 개수%로 표현됨)가 하기 표 2에 나타나 있다.

[0123]

[표 2]

입자 직경 (μm)	%입자			
	"쓰리엠 유리 베블 iM30K"	"쓰리엠 유리 베블 K42HS"	유리 베블 실시 예 1	유리 베블 실시 예 2
1	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.00	1.59	0.00	0.50
3	0.00	4.78	0.00	0.99
4	1.28	9.96	0.00	1.49
5	6.41	15.54	0.00	5.45
6	7.69	27.89	0.00	8.42
7	10.26	37.85	0.00	10.40
8	10.26	51.00	4.35	14.85
9	14.10	59.36	5.80	23.76
10	15.38	64.54	11.59	30.20
11	20.51	68.53	15.94	42.08
12	24.36	74.10	17.39	51.98
13	32.05	77.69	20.29	56.93
14	34.62	79.68	24.64	64.36
15	39.74	81.67	27.54	68.32
16	44.87	83.67	28.99	74.26
17	48.72	84.86	33.33	79.21
18	56.41	86.85	39.13	82.67
19	58.97	86.85	46.38	83.66
20	61.54	87.65	52.17	85.64
21	66.67	88.05	56.52	87.62
22	66.67	90.04	62.32	89.11
23	67.95	90.44	68.12	92.08
24	70.51	91.24	69.57	94.55
25	73.08	92.83	73.91	95.54
26	73.08	94.02	73.91	96.53
27	75.64	94.42	76.81	96.53
28	76.92	96.02	78.26	97.03
29	78.21	96.81	84.06	97.52
30	83.33	97.61	89.86	97.52
31	84.62	97.61	98.55	98.02

[0124]

입자 직경 (μm)	%입자			
	"쓰리엠 유리 버블 iM30K"	"쓰리엠 유리 버블 K42HS"	유리 버블 실시 예 1	유리 버블 실시 예 2
32	85.90	98.01	100.00	98.51
33	87.18	98.01	-	98.51
34	89.74	98.01	-	99.01
35	91.03	98.01	-	99.50
36	92.31	98.01	-	99.50
37	92.31	99.20	-	100.00
38	93.59	99.20	-	-
39	96.15	99.20	-	-
40	96.15	99.20	-	-
41	97.44	99.20	-	-
42	98.72	99.20	-	-
43	100.00	99.60	-	-
44	-	99.60	-	-
45	-	100.00	-	-

[0125]

[0126] "쓰리엠 유리 버블 iM30K" 및 "쓰리엠 유리 버블 K42HS" 유리 버블들, 유리 버블 실시예 1 내지 유리 버블 실시 예 3, 및 유리 버블 비교예 A의 평균 밀도 및 90% 잔존율에서의 강도가 측정되어 하기 표 3에 나타나 있다.

[0127]

[표 3]

평균 밀도 및 90%에서의 강도

예	평균 밀도 (g/cm^3)	90%에서의 강도 MPa (PSI)
"쓰리엠 유리 버블 iM30K"	0.601	207 (30,000)
"쓰리엠 유리 버블 K42HS"	0.420	79 (11,500)
유리 버블 실시 예 1	0.526	200 (28,950)
유리 버블 실시 예 2	0.420	116 (16,800)
유리 버블 비교예 A	0.578	70 (10,200)
유리 버블 실시 예 3	0.337	79 (11,460)

[0128]

대조예 1:

[0130]

PP의 펠렛을 사이드 스타uffer(side stuffer)를 구비하고 200°C로 가열된 24 mm 2축 압출기 (미국 매사추세츠주 월덤 소재의 써모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific)으로부터 획득된 모델 "프리즘(Prism)") 내로 공급하였다. 압출기 속도를 200 rpm으로 설정하였다. 압출된 PP의 시험체(test body)를 사출 성형기(영국 노턴즈 소재의 보이 리미티드(Boy Limited)로부터 획득된 모델 보이 22D) 및 ASTM 시험 시편 주형을 사용하여 제조하였다. 사출 성형기 배럴을 220°C로 가열하고, 주형을 50°C로 유지하였다. 성형 압력을 최대로 한 조건에서 PP를 주형 내로 사출하였다. 최고 압력에서, 사출 압력은 22 MPa (3,200 PSI)이었다. 사출 성형기는 사출 증압비(intensification ratio)가 6.6이었으며, 따라서 복합체가 받는 최종 압력은 대략 146 MPa (21,200 PSI)이었다.

[0131]

복합체 비교예 A:

[0132]

원하는 목표 밀도가 0.813 g/cm^3 인, "쓰리엠 유리 버블 iM30K" 유리 버블 및 PP의 복합체를 제조하였다. PP 및 유리 버블의 펠렛을 78.5/21.5 중량% 비로 200°C로 가열된 2축 압출기 내로 공급하였다. 대조예 1에 전술된 바와 같이 복합체 비교예 A의 시험체를 제조하였다.

[0133]

복합체 비교예 B:

[0134]

원하는 목표 밀도가 0.816 g/cm^3 인, "쓰리엠 유리 버블 K42HS" 유리 버블 및 PP의 복합체를 복합체 비교예 A에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이 PP/유리 버블 중량비는 약 91/9였다. 대조예 1에 전술된 바와 같이 복합체 비교예 B의 시험체를 제조하였다.

[0135] 복합체 실시예 1:

원하는 목표 밀도가 0.813 g/cm^3 인, 유리 베를 실시예 1 및 PP의 복합체를 복합체 비교예 A에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이 PP/유리 베를 중량비는 약 85/15였다. 이 복합체의 펠렛을 50°C 의 온도 및 22 MPa ($3,200 \text{ PSI}$)의 사출 압력에서 ASTM 시험 시편 주형을 사용하여 보이 22D 사출 성형기 내에서 사출 성형하였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 실시예 1의 시험체를 제조하였다.

[0137] 복합체 실시예 2:

원하는 목표 밀도가 0.816 g/cm^3 인, 유리 베를 실시예 2 및 PP의 복합체를 복합체 비교예 B에 기재된 바와 같이 제조하였다. 이 PP/유리 베를 중량비는 약 91/9였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 실시예 2의 시험체를 제조하였다.

[0139] 대조예 2:

PP 및 충격 개질제(IM) "앰플리파이 GR 216"의 펠렛을 90/10 중량% 비로 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.897 g/cm^3 인 충격 개질된 폴리프로필렌(대조예 2)을 생성하였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 대조예 2의 시험체를 제조하였다.

[0141] 복합체 비교예 C:

"쓰리엠 유리 베를 iM30K" 유리 베블을 또한 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.812 g/cm^3 인 복합체를 생성한 것을 제외하고는, 대조예 2에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 C를 제조하였다. PP/IM/유리 베블의 비는 68.5/10/21.5 중량%였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 C의 시험체를 제조하였다.

[0143] 복합체 비교예 D:

"쓰리엠 유리 베블 K42HS" 유리 베블을 또한 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.814 g/cm^3 인 복합체를 생성한 것을 제외하고는, 대조예 2에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 D를 제조하였다. PP/IM/유리 베블의 비는 81/10/9 중량%였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 D의 시험체를 제조하였다.

[0145] 복합체 실시예 3:

유리 베블 실시예 1을 또한 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.811 g/cm^3 인 복합체를 생성한 것을 제외하고는, 대조예 2에 기재된 바와 같이 충격-개질된 복합체를 제조하였다. PP/IM/유리 베블의 비는 75/10/15 중량%였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 실시예 3의 시험체를 제조하였다.

[0147] 복합체 실시예 4:

유리 베블 실시예 2를 또한 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.814 g/cm^3 인 복합체를 생성한 것을 제외하고는, 대조예 2에 기재된 바와 같이 충격-개질된 복합체를 제조하였다. PP/IM/유리 베블의 비는 81/10/9 중량%였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 실시예 4의 시험체를 제조하였다.

[0149] 대조예 3:

나일론의 펠렛을 대조예 1에 기재된 바와 같이 2축 압출기 내로 공급하여 밀도가 1.14 g/cm^3 인 폴리아미드 복합체(대조예 3)를 생성하였다. 사출 성형기 배럴을 270°C 로 가열한 것을 제외하고는, 대조예 1에 기재된 바와 같이 대조예 3의 시험체를 제조하였다.

[0151] 복합체 비교예 E:

"쓰리엠 유리 베블 iM30K" 유리 베블을 또한 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.970 g/cm^3 인 복합체를 생성한 것을 제외하고는, 대조예 3에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 E를 제조하였다. 나일론/유리 베블의 비는 80.54/19.46 중량%였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 E의 시험체를 제조하였다.

[0153] 복합체 비교예 F:

"쓰리엠 유리 베블 K42HS" 유리 베블을 또한 2축 압출기 내로 공급하여 목표 밀도가 0.985 g/cm^3 인 복합체를 생성한 것을 제외하고는, 대조예 3에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 F를 제조하였다. 나일론/유리 베블의 비는 90.85/9.15 중량%였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 비교예 F의 시험체를 제조하였다.

[0155] 복합체 실시예 5:

[0156] 나일론을 사용한 것을 제외하고는, 복합체 비교예 A에 기재된 바와 같이, 원하는 목표 밀도가 0.940 g/cm³인, 유리 베를 실시예 1 및 나일론의 복합체를 제조하였다. 나일론/유리 베를 중량비는 약 85/15였다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 실시예 5의 시험체를 제조하였다.

[0157] 복합체 실시예 6:

[0158] 나일론을 사용한 것을 제외하고는, 복합체 비교예 A에 기재된 바와 같이, 원하는 목표 밀도가 0.986 g/cm³인, 유리 베를 실시예 2 및 나일론의 복합체를 제조하였다. 나일론/유리 베를 중량비는 약 90/10이었다. 대조예 1에 기재된 바와 같이 복합체 실시예 6의 시험체를 제조하였다.

[0159] 대조예 1, 대조예 2 및 대조예 3과, 복합체 비교예 A 내지 복합체 비교예 F 및 복합체 실시예 1 내지 복합체 실시예 6에 기재된 바와 같이 제조된 시험체에 대한 내충격성(impact resistance), 굴곡 탄성률(flex modulus), 인장 강도(tensile strength), 및 용융 유량(MFR)을 전술된 바와 같이 측정하였으며, 이는 하기 표 4에 보고되어 있다. 모든 결과는 각각의 예에 대한 5회 시험의 평균으로서 보고되어 있다.

[0160] [표 4]

복합체		유리 베를	충격 개질제 (IM)	PP/미소구체/IM 중량비	복합체 목표 밀도 (g/cm ³)
대조예 1		없음	없음	100	0.9
복합체 비교예 A	"쓰리엠 유리 베를 iM30K"		없음	78.5/21.5	0.813
복합체 비교예 B	"쓰리엠 유리 베를 K42HS"		없음	91/9	0.816
복합체 실시예 1	유리 베를 실시예 1		없음	85/15	0.813
복합체 실시예 2	유리 베를 실시예 2		없음	91/9	0.816
대조예 2		없음	애플리파이 GR 216	90/0/10	0.897
복합체 비교예 C	"쓰리엠 유리 베를 iM30K"	애플리파이 GR 216		68.5/21.5/10	0.811
복합체 비교예 D	"쓰리엠 유리 베를 K42HS"	애플리파이 GR 216		81/9/10	0.814
복합체 실시예 3	유리 베를 실시예 1	애플리파이 GR 216		75/15/10	0.811
복합체 실시예 4	유리 베를 실시예 2	애플리파이 GR 216		81/10/9	0.814
대조예 3		없음	없음	100	1.14
복합체 비교예 E	"쓰리엠 유리 베를 iM30K"		없음	80.54/19.46	0.970
복합체 비교예 F	"쓰리엠 유리 베를 K42HS"		없음	90.85/9.15	0.985
복합체 실시예 5	유리 베를 실시예 1		없음	85/15	0.970
복합체 실시예 6	유리 베를 실시예 2		없음	90/10	0.986

[0162]

[0163]

[표 5]

내충격성, 굴곡 탄성률, 인장 강도 및 용융 유량.

예	내충격성 (J/m ²)	굴곡 탄성률 (MPa) [kpsi]	인장 강도 (MPa) [kpsi]	MFR (g/10 분)
대조 예 1	2952	597.91 [86.72]	30.34 [4.4]	4.774
복합체 비교 예 A	1405	982.50 [142.5]	17.24 [2.5]	2.141
복합체 비교 예 B	1603	700.78 [101.64]	22.75 [3.3]	2.968
복합체 실시 예 1	1491	775.93 [112.54]	19.99 [2.9]	2.522
복합체 실시 예 2	1681	787.24 [114.18]	22.06 [3.2]	2.943
대조 예 2	7686	564.96 [81.94]	26.20 [3.8]	4.559
복합체 비교 예 C	2810	648.93 [94.12]	20.68 [3.0]	1.505
복합체 비교 예 D	2998	602.33 [87.36]	22.75 [3.3]	2.688
복합체 실시 예 3	2898	591.43 [85.78]	21.37 [3.1]	2.234
복합체 실시 예 4	3168	671.55 [97.4]	22.75 [3.3]	2.563
대조 예 3	4288	3939.66 [271.4]	67.71 [9.82]	47.0
복합체 비교 예 E	1793	2602.77 [377.5]	55.16 [8.0]	19.2
복합체 비교 예 F	1976	2129.10 [308.8]	65.50 [9.5]	27.3
복합체 실시 예 5	1924	2441.43 [354.1]	59.29 [8.6]	21.1
복합체 실시 예 6	1937	2155.99 [312.7]	64.81 [9.4]	26.7

[0164]

[0165]

복합체 비교 예 A 내지 복합체 비교 예 F 및 복합체 실시 예 1 내지 복합체 실시 예 6에 기재된 바와 같이 제조된, 미소구체(원상태(neat)), 펠렛(압출 후), 및 사출 성형된 플라크에 대한 애쉬 밀도를 측정하였다. (미소구체에 대해 측정된) 초기 밀도와 (펠렛 및/또는 플라크에 대해 측정된) 최종 밀도 사이의 차이를 계산하였으며, 이는 %밀도 증가율로서 표현되어 있다. 초기 밀도 (g/cm³), 애쉬 밀도 (g/cm³), 및 밀도 증가율 (%)이 하기 표 6에 보고되어 있다.

[0166]

[표 6]

사출 성형된 플라크에 대한 밀도, 애쉬 밀도 및 밀도 증가율

예	유리 벼블	압출된 펠렛		사출된 플라크	
		밀도 (g/cm ³)	애쉬 밀도 (g/cm ³)	밀도 증가율 (%)	애쉬 밀도 (g/cm ³)
복합체 비교 예 A	0.601	0.674	12.07	0.685	13.97
복합체 비교 예 B	0.422	0.551	30.53	0.651	54.28
복합체 실시 예 1	0.526	0.596	9.16	0.605	10.77
복합체 실시 예 2	0.420	0.515	22.67	0.527	25.50
복합체 비교 예 C	0.601	0.658	9.39	0.662	10.11
복합체 비교 예 D	0.422	0.519	23.11	0.641	51.96
복합체 실시 예 3	0.526	0.584	6.94	0.600	9.86
복합체 실시 예 4	0.420	0.493	17.36	0.527	25.40
복합체 비교 예 E	0.601	0.666	6.48	0.678	7.67
복합체 비교 예 F	0.422	0.524	10.18	0.603	18.06
복합체 실시 예 5	0.526	0.589	6.34	0.592	6.58
복합체 실시 예 6	0.42	0.495	7.5	0.544	12.35

[0167]

[0168]

이들 복합체의 펠렛에 전술된 바와 같이 4개의 상이한 압축 압력을 가하였다. 이들 압축 플라크에 대하여 애쉬 밀도를 측정하였으며, 이는 하기 표 7에 보고되어 있다.

[0169]

[표 7]

압축 성형 후에 측정된 애쉬 밀도

예	압축 플라크의 애쉬 밀도 (g/cm ³)			
	69 MPa (10,000 PSI)	103 MPa (15,000 PSI)	138 MPa (20,000 PSI)	172 MPa (25,000 PSI)
복합체 비교 예 A	0.682	0.699	0.714	0.735
복합체 비교 예 B	0.601	0.679	0.787	0.854
복합체 실시 예 1	0.596	0.597	0.601	0.623
복합체 실시 예 2	0.517	0.518	0.533	0.601

[0170]

[0171]

본 발명은 그의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고서 여러 변형 및 변경을 취할 수 있다. 따라서, 본 발명은 전술된 실시예로 제한되지 않고, 하기의 특허청구범위 및 그 임의의 등가물에 기술된 제한에 의해 한정된다. 본 발명은 본 명세서에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소의 부재 시에도 적합하게 실시될 수 있다. 상기 인용된 모든 특허 및 특허 출원은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.