



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

**(11) 공개번호 10-2016-0034326**  
**(43) 공개일자 2016년03월29일**

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C03C 11/00** (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
**C03C 11/002** (2013.01)  
**C03C 3/064** (2013.01)
- (21) 출원번호 **10-2016-7002900**
- (22) 출원일자(국제) **2014년07월03일**  
 심사청구일자 **없음**
- (85) 번역문제출일자 **2016년02월02일**
- (86) 국제출원번호 **PCT/US2014/045417**
- (87) 국제공개번호 **WO 2015/009461**  
 국제공개일자 **2015년01월22일**
- (30) 우선권주장  
 61/847,711 2013년07월18일 미국(US)  
 61/934,947 2014년02월03일 미국(US)

- (71) 출원인  
**쓰리엠 이노베이티브 프로페티즈 컴파니**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
 스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자  
**모리스 제프리 피**  
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
 피스 박스 33427 쓰리엠 센터
- (74) 대리인  
**양영준, 조윤성, 김영**

전체 청구항 수 : 총 31 항

**(54) 발명의 명칭 유리 마이크로버블, 원산물, 및 그의 제조 방법**

**(57) 요 약**

유리 마이크로버블이 평균 중량 기준으로 25.0 내지 37.4 중량%의 규소; 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘; 총 조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상; 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하며, 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다. 유리 마이크로버블을 포함하는 원산물, 및 원산물의 제조 방법 또한 개시된다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

평균 기준으로

25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

총 조합 중량(total combined weight) 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이며, 0.4 중량% 미만의 아연을 포함하는 유리 마이크로버블(microbubble).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 25.0 내지 28.1 중량%의 규소를 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 28.1 내지 37.4 중량%의 규소를 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 6.4 내지 7.9 중량%의 칼슘을 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 총 조합 중량 기준으로 6.7 내지 9.1 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 0.4 내지 0.6 중량%의 봉소를 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 내지 2.0 중량%의 인을 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 봉소에 대한 인의 중량비가 1.8 내지 2.5의 범위인 유리 마이크로버블.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 0.01 중량% 미만의 아연을 포함하는 유리 마이크로버블.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 진밀도가  $0.7 \text{ g/cm}^3$  미만인 유리 마이크로버블.

#### 청구항 11

원료를 가열하고 팽창시켜 원산물(raw product)을 제공하는 단계를 포함하는, 평균 기준으로

25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이며, 0.4 중량% 미만의 아연을 포함하는 유리 마이크로버블을 포함하는 원산물의 제조 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 유리 마이크로버블이 25.0 내지 28.1 중량%의 규소를 포함하는 방법.

### 청구항 13

제11항에 있어서, 유리 마이크로버블이 28.1 내지 37.4 중량%의 규소를 포함하는 방법.

### 청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블이 6.4 내지 7.9 중량%의 칼슘을 포함하는 방법.

### 청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블이 총 조합 중량 기준으로 6.7 내지 9.1%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함하는 방법.

### 청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블이 0.4 내지 0.6 중량%의 봉소를 포함하는 방법.

### 청구항 17

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블이 1.0 내지 2.0 중량%의 인을 포함하는 방법.

### 청구항 18

제11항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블 내의 봉소에 대한 인의 중량비가 1.8 내지 2.5의 범위인 방법.

### 청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블이 0.01 중량% 미만의 아연을 포함하는 방법.

### 청구항 20

제11항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블의 진밀도가  $0.7 \text{ g/cm}^3$  미만인 방법.

### 청구항 21

제11항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 마이크로버블의 적어도 일부를 원산물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 22

유리 마이크로버블 및 팽창되지 않은 유리 입자를 포함하며, 평균 기준으로

25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이며, 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함하는 원산물.

### 청구항 23

제22항에 있어서, 유리 마이크로버블이 25.0 내지 28.1 중량%의 규소를 포함하는 원산물.

### 청구항 24

제22항에 있어서, 28.1 내지 37.4 중량%의 규소를 포함하는 원산물.

### 청구항 25

제22항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 6.4 내지 7.9 중량%의 칼슘을 포함하는 원산물.

### 청구항 26

제22항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 총 조합 중량 기준으로 6.7 내지 9.1%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함하는 원산물.

### 청구항 27

제22항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 0.4 내지 0.6 중량%의 봉소를 포함하는 원산물.

### 청구항 28

제22항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 1.0 내지 2.0 중량%의 인을 포함하는 원산물.

### 청구항 29

제22항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 봉소에 대한 인의 중량비가 1.8 내지 2.5의 범위인 원산물.

### 청구항 30

제22항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 0.01 중량% 미만의 아연을 포함하는 원산물.

### 청구항 31

제22항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 진밀도가 0.7 g/cm<sup>3</sup> 미만인 원산물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는 대체로 유리 마이크로버블(microbubble)을 함유하는 원산물(raw product), 유리 마이크로버블, 및 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 당업계에 "중공형 유리 마이크로스피어(microsphere)" 또는 "유리 마이크로볼룬(microballoon)"으로도 다양하게 알려진 유리 마이크로버블은 전형적으로 낮은 비중, 만족스러운 내열성, 단열 특성, 내압성(예를 들어, 충격 강도(crush strength)) 및 내충격성을 가지며, 관용적인 충전제 대신 사용할 경우에 우월한 물리적 특성을 달성할 수 있다. 그들은 성형 부품(예를 들어, 가전제품, 휴대용 전자 기기, 및 자동차용 성형 화합물을 포함함), 퍼티, 밀봉 재료, 선박용 부력 재료, 합성 목재, 보강 시멘트 외벽 재료, 경량 외벽 재료, 및 인조 대리석과 같은 응용에 사용된다. 또한, 중공형 입자의 구조로 인해, 유리 마이크로버블은 낮은 유전 상수를 가질 수 있으며, 이는 그들이 함유된 조성물에 별크 특성으로서 부여될 수 있다.

[0003] 유리 마이크로버블은 다양한 공정 및 재료를 사용하여 제조할 수 있다. 일부 경우에, 이를 공정 및 재료로부터 제조되는 산물은 다중 셀이거나(multi-cellular), 약하거나, 화학적으로 내구성이 아니고/아니거나, 다른 제한적 특징을 갖는다. 일부 응용에 있어서는, 일반적으로 더 고품질인 단일-셀 유리 마이크로버블이 필요하다. 높은 강도 대 밀도 비율을 얻는 것이 특히 바람직하다.

[0004] 유리 마이크로버블은, 임의로 밸포제를 함유하는 유리 프릿 및/또는 응집된 산화물 및 무기 염(즉, "원료"라고도 알려짐)을 화염 중에 가열함으로써 유리 마이크로버블을 형성하는 단계에 의해 전형적으로 형성된다. 당업계에 "원산물"이라고 알려진 이렇게 형성된 마이크로버블은, 특히 팽창되지 않은 유리 비드 및 파손된 유리 마이크로버블을 전형적으로 수반한다. 예를 들어, 유리 마이크로버블을 추가로 정제하고 단리하기 위한 분류 및/또는 부유에 의해 원산물을 추가로 가공할 수 있다.

[0005] 허용가능하거나 개선된 물리적 특성(예를 들어, 충격 강도 및/또는 밀도)을 동시에 달성하면서 유리 마이크로버블 산업에서 비용을 감소시키기 위한 시도가 수십년 동안 있어 왔으나, 감소된 비용 및 허용가능한 물리적 특성을 가진 유리 조성물 및 방법에 대한 필요성이 남아 있다.

### 발명의 내용

[0006] 유리하게는, 본 발명자들은 현재 상업적으로 제조되는 유리 마이크로버블보다 제조에 상대적으로 적은 에너지(예를 들어, 12000 BTU/lb(27.9 MJ/kg))를 필요로 하는 개선된 유리 마이크로버블 조성물을 발견함으로써, 허용가능한 물리적 특성을 달성하면서 제조 비용을 감소시켰다.

[0007] 일 태양에서 본 개시는, 평균 기준으로

[0008] 25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

[0009] 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

[0010] 총 조합 중량(total combined weight) 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

[0011] 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

[0012] 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하는 유리 마이크로버블을 제공하며,

[0013] 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다.

[0014] 다른 태양에서 본 개시는, 유리 마이크로버블을 포함하는 원산물의 제조 방법을 제공한다. 본 방법은 원료를 가열하고 팽창시켜 원산물을 제공하는 단계를 포함하며, 여기서 유리 마이크로버블은, 평균 기준으로

[0015] 25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

[0016] 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

[0017] 조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

[0018] 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

[0019] 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

[0020] 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다.

[0021] 또 다른 태양에서 본 개시는, 유리 마이크로버블 및 팽창되지 않은 유리 입자를 포함하는 원산물(바람직하게는, 예를 들어, 전기의 방법에 의함)을 제공하며, 여기서 원산물은 평균 기준으로

[0022] 25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

[0023] 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

[0024] 조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

[0025] 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

[0026] 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

[0027] 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다.

[0028] 본 출원에서,

[0029] 용어 "80% 충격 강도"는 하기의 실시예 색션의 80% 충격 강도 시험에 따라 결정된다.

[0030] 용어 "D<sub>50</sub>"은 입자의 분포에서 입자의 50 부피%가 그 직경 또는 더 작은 직경을 갖는 입자 직경을 지칭한다.

[0031] 용어 "D<sub>90</sub>"은 입자의 분포에서 입자의 90 부피%가 그 직경 또는 더 작은 직경을 갖는 입자 직경을 지칭한다.

[0032] 용어 "마이크로버블"은, 각각이 실질적으로 단일-셀 구조를 가지며, 여기서 입자는 D<sub>90</sub>이 1 밀리미터 미만인 크기 분포를 갖는, 실질적으로 구형인 중공형 입자를 지칭한다.

[0033] 원소의 중량에 의한 양의 언급에 사용되는 용어 "이론적 산화물 등가량"은 그의 명시된 산화물로 전환될 경우에 그 원소의 중량을 지칭한다.

[0034] 달리 구체적으로 지시되지 않는 한, 본 명세서에 인용된 모든 수치 범위는 그의 종점을 포함한다. 본 개시에 따른 특징 및 이점은 발명의 상세한 설명과 더불어 첨부된 청구범위의 고려 시에 추가로 이해될 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 개시에 따른 조성물 내의 유리의 구성요소는 각각 일반적으로 조성물 내의 그들의 양에 비례하여 상이한 특성 또는 특성의 정도를 부여하며, 서로 조합되어 본 개시에 따른 유리 마이크로버블의 특성을 달성한다. 구성요소 및 각각의 양은, 허용가능하게 낮은 밀도 및/또는 높은 충격 강도를 여전히 제공하면서 감소된 에너지로 제조될 수 있는 조성물을 제공하도록 선택한다. 바람직하게는, 구성요소 및 각각의 양은 또한, 작업 온도에서 낮은 휘발성을 가진 조성물을 제공하도록 선택한다. 바람직하게는, 본 개시에 따른 유리 조성물은 제조 공정 중에 용융물의 유동성 개선을 위한 부가적인 유동화제를 필요로 하지 않는다. 그러나, 유동화제를 사용하는 경우, 그들은 바람직하게는 휘발성이거나 위험한 화합물을 생성시키지 않아야 한다. 따라서, 바람직하게는 금속불화물을 본 개시에 따른 조성물에 포함되지 않는다.

[0036] 일반적으로 산화물(예를 들어, SiO<sub>2</sub>) 또는 혼합 산화물로서 존재하는 규소는 유리 형성을 촉진한다. 그러나, 너무 많은 실리카는 유리가 점성이 되게 하고 과량의 이상한 형상의 입자 및 섬유의 형성 없이 용융 유리를 마이크로버블로 직접 형성하는 것을 어렵게 하는 경향이 있을 수 있다. 따라서, 본 개시에 따른 유리 조성물의 평균 규소 함량은 25.0 내지 37.4 중량%, 바람직하게는 28.1 내지 37.4 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 35 중량%, 더욱 더 바람직하게는 32 내지 33 중량%이다. 이론적 산화물 등가량의 관점에서, 이는 53.5 내지 80 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 바람직하게는 64 내지 75 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 더욱 바람직하게는 68 내지 71 중량%의 SiO<sub>2</sub>에 상응할 수 있다.

[0037] 일반적으로 산화물 또는 염(예를 들어, 포스페이트 염)으로서 존재하는 칼슘은 유리의 형성 중에 유리 용융물의 유동성을 개선하기 위해 포함된다. 따라서, 본 개시에 따른 유리 조성물의 평균 칼슘 함량은 5.7 내지 8.6 중량%, 바람직하게는 6.1 내지 8.2 중량%, 더욱 바람직하게는 6.4 내지 7.9 중량%이다. 이론적 산화물 등가량의 관점에서, 이는 8 내지 12 중량%의 CaO, 바람직하게는 8.5 내지 11.5 중량%의 CaO, 더욱 바람직하게는 9 내지 11 중량%의 CaO에 상응할 수 있다.

[0038] 소듐 및 포타슘과 같은 알칼리 금속 또한 유리 형성을 촉진한다. 평균 조합 중량 기준으로(즉, 존재하는 Na 및 K의 중량을 합산함), 유리 마이크로버블은 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상, 바람직하게는 5.9 내지 12.5 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상, 더욱 바람직하게는 6.7 내지 9.1 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함한다. 이론적 산화물 등가량의 관점에서, 이는 7 내지 18 중량%의 Na<sub>2</sub>O 및/또는 K<sub>2</sub>O, 바람직하게는 8 내지 15 중량%의 Na<sub>2</sub>O 및/또는 K<sub>2</sub>O, 더욱 바람직하게는 9 내지 11 중량%의 Na<sub>2</sub>O 및/또는 K<sub>2</sub>O에 상응할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 알칼리 금속 산화물은 포타슘 산화물이 아니라 소듐 산화물이며, 이는 전형적인 유리 용융 작업 중에 포타슘 산화물이 소듐 산화물보다 더 휘발성이기 때문이다.

[0039] 봉소는 충격 강도의 수준에 개선을 제공하고 유리 형성을 촉진하지만; 너무 많은 봉소는 불량한 용융 거동 및 상 분리와 같은 제조 문제를 야기할 수 있다. 따라서, 본 개시에 따른 유리 조성물의 평균 봉소 함량은 0.3 내지 0.9 중량%, 바람직하게는 0.35 내지 0.7 중량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.6 중량%이다. 이론적 산화물

등가량의 관점에서, 이는 1 내지 3 중량%의  $B_2O_3$ , 바람직하게는 1.1 내지 2.3 중량%의  $B_2O_3$ , 더욱 바람직하게는 1.0 내지 2.0 중량%의  $B_2O_3$ 에 상응할 수 있다.

[0040] 인은 유리 형성을 촉진한다. 본 개시에 따른 유리 마이크로버블의 평균 인 함량은 0.9 내지 2.6 중량%, 바람직하게는 0.95 내지 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 2.0 중량%이다. 이론적 산화물 등가량의 관점에서, 이는 2 내지 6 중량%의  $P_2O_5$ , 바람직하게는 2.2 내지 5.8 중량%의  $P_2O_5$ , 더욱 바람직하게는 2.3 내지 4.6 중량%의  $P_2O_5$ 에 상응할 수 있다.

[0041] 인은 산화물 및/또는 염으로서 첨가될 수도 있지만, 바람직하게는, 인은 인산으로서 포함된다. 인산으로서 포함되는 경우에, 원산물 및/또는 유리 마이크로버블 내에 필요한 수준의 인을 달성하기 위해 필요한 산의 양은 전형적으로 오염 제어 장비 내에 수집될 가용성 응축 품의 재도입을 가능하게 한다. 품은, 우연히 응축 품의 일부로서 또한 도입되는 가용성 봉소 화학종이 존재할 경우에 봉사 결정을 형성할 다향의 가용성 소듐을 함유한다. 이는 또한 봉사와 같은 가용성 보레이트 염의 사용을 가능하게 한다. 유리하게는, 복잡성 및 현저한 부가적 비용을 가중시킬 수 있는 유기 결합제가 필요 없이 이들 조성물을 제조할 수도 있다.

[0042] 제조를 위한 낮은 에너지 요구량 및 허용가능한 충격 강도의 조합 특성을 달성하기 위하여, 봉소에 대한 인의 평균 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위, 바람직하게는 1.6 내지 4.0의 범위, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 2.5의 범위이다. 이론적 산화물 등가량의 관점에서, 이는 1 내지 3의 범위, 바람직하게는 1.1 내지 2.9의 범위, 더욱 바람직하게는 1.3 내지 1.8의 범위의  $P_2O_5/B_2O_3$  중량비에 상응할 수 있다.

[0043] 상기 유리 조성물은, 부가적인 유동화제의 사용 없이 그들을 유리 마이크로버블로 용이하게 형성할 수 있으므로 유리하다. 통상적으로 사용되는 유동화제는 금속 불화물(예를 들어,  $NaF$ ,  $LiF$ ,  $BaF_2$ ,  $KF$ )이며, 이는 유리 용융물로부터 휘발성  $HF$  및  $SiF_4$ 의 형태의 위험한 방출물을 생성시킬 수 있다. 비-가교 음이온(non-bridging anion)인 불소의 존재 또한 탈유리화를 촉진하며, 이는 본 개시에 따른 조성물로부터 제조될 수 있는 유리 마이크로버블의 크기를 제한한다.

[0044] 전형적으로, 일부 특정 특성을 부여하기 위하여, 다른 구성요소가 유리 마이크로버블에 포함될 수 있다. 일반적으로, 이들 다른 구성요소는 합산하여 유리 마이크로버블의 약 5 중량% 이하, 바람직하게는 약 2 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 이하이다(이론적 산화물 등가 기준). 아연(예를 들어,  $ZnO$ 로서)은 유리 용융물에 용융성 및 유동성을 제공하기 위해 첨가할 수 있는 일 가능한 부가적 구성요소의 예이나; 그것은 또한 충격 강도를 감소시키는 것으로 나타난다. 따라서, 아연이 존재하는 경우, 그것은 0.4 중량% 이하, 바람직하게는 0.3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 유리 마이크로버블에는 아연이 없다.

[0045] 착색제 또한 유리 마이크로버블에 포함될 수 있다. 이러한 착색제에는, 예를 들어,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ , 및  $MnO_2$ 가 포함된다. 전형적으로, 본 개시에 따른 유리 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 이하, 바람직하게는 약 1 중량% 이하의 착색제를 포함한다(이론적 등가 산화물 기준). 또한, 유로퓸과 같은 희토류 원소가 형광을 위해 포함될 수 있다.

[0046] 본 개시에 따른 유리 마이크로버블은, 예를 들어, 다양한 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 유리 마이크로버블의 일 제조 공정은 동시에 일어나는 유리-형성 구성요소의 융합 및 융합된 매스(mass)의 팽창을 포함한다. 다른 공정에서는, 무기 가스 형성제 또는 발포제를 함유하는 유리 조성물을, 발포제를 유리시키기에 충분한 온도로 가열한다. 또 다른 공정은 습식 분쇄에 의해 재료를 분쇄하여 분쇄된 분말 재료의 슬러리를 얻는 단계, 슬러리를 분무하여 액체 소적을 형성하는 단계, 및 액체 소적을 가열하여 분말 재료를 융합시키거나 소결시켜 무기 유리 마이크로버블을 얻는 단계를 포함한다. 또 다른 공정에서는, 신중하게 제어된 시간-온도 이력을 이용하여 부분적 산화 조건 하에 분류층 반응기(entrained flow reactor) 내에서 정밀하게 제형화된 원료 혼합물을 가공함으로써 저밀도 유리 마이크로버블을 제조할 수 있다.

[0047] 유용한 일 공정에서, 원료는 유리 전구체 재료(예를 들어, 재활용 유리 프릿;  $Si$ ,  $Ca$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $B$ ,  $P$ , 또는 다른 원소의 무기 산화물; 및/또는  $Si$ ,  $Ca$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $B$ ,  $P$ , 또는 다른 원소를 포함하는 무기 염)를 포함하며, 이는 미립자 형태로 정량을 측정할 수 있고, 크기가 바람직하게는 약 0.01 및 50 마이크로미터인 각각의 시재료는 밀접하게 함께 혼합되어 응집체를 형성한다.

[0048] 원료는 재활용 유리, 규사, 화산재, 진주암, 형석, 흑요석, 실리카 젤, 비석, 벤토나이트, 소다회, 봉사, 봉산,

아연 가루(zinc flour), 석회,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 유리-형성 구성요소를 유도하는 화합물 또는 염, 예를 들어  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 또는  $\text{Na}_2\text{O}$ , 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 개시에 유용한 원료는, 예를 들어, 조합된 원하는 구성요소를 파쇄 및/또는 밀링함으로써 제조할 수 있다. 일부 실시 형태에서 원료는, 예를 들어, 다른 유형의 적합한 유리 및/또는 개별적인 산화물 구성요소와 같은 다른 유형의 적합한 구성요소와 블렌딩된 재활용 유리 입자를 함유한다.

[0049] 원료의 조성은 원산물 및/또는 유리 마이크로버블의 조성과 동일하거나, 더욱 전형적으로는 상이할 수 있다. 일반적으로 그 차이는 가열 중에 일어날 수 있는 원료 내의 구성요소의 휘발로 인한 것이다. 원산물 및/또는 유리 마이크로버블의 원하는 조성을 달성하기 위해 원료에 사용할 적절한 조성의 선택은 당업자의 능력 내에 있다.

[0050] 임의로, 원료는 하나 이상의 발포제를 추가로 포함할 수 있다. 발포제는 간혹 기포제 또는 팽창제라고도 지칭된다. 존재하는 경우, 발포제는 전형적으로 원료의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 초과(예를 들어, 0.2 중량%, 0.3 중량%, 0.4 중량% 이상, 또는 심지어 0.5 중량% 이상)의 양으로 원료 내에 존재한다. 황 화합물을 사용하는 경우, 그들은 전형적으로 황의 중량 기준으로 1000 내지 4000 백만분율의 양으로 존재한다.

[0051] 구조적 또는 화학적으로 결합된 물(예를 들어, 수화된 광물질)을 발포제로 사용할 수 있으나; 상대적으로 더 높은 용점의 유리 조성물을 사용하는 경우, 구조적/화학적으로 결합된 물은 유효 발포제가 되기에는 공정 중에 너무 일찍 제거될 수 있다. 유효 발포제가 아닌 발포제의 사용은 기형인 버블 및/또는 고체 비드를 생성시킬 수 있다. 결과적으로, 고품질 중공형 유리 마이크로버블을 형성하는 목적에 있어서, 가스를 유리시키는 모든 화합물 또는 구성요소가 유효 발포제는 아니다. 유효 발포제는 특정 속도 및 온도에서 가스를 방출하여 용융된 유리와 상호작용하며 그 안에 중공형 캐비티를 생성시킴으로써, 유리 마이크로버블을 형성한다. 유효 발포제의 예에는, 예를 들어, 설페이트 및 설파이트와 같은 황 산화물이 포함된다. 유용한 설페이트의 예에는 금속 설파이트(예를 들어, 아연 설페이트, 소듐 설페이트, 포타슘 설페이트, 리튬 설페이트, 루비듐 설페이트, 마그네슘 설페이트, 칼슘 설페이트, 바륨 설페이트, 및 납 설페이트)가 포함된다. 황 산화물에 부가하여  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 또는  $\text{N}_2$ 와 같은 다른 발포제가 포함될 수 있으며; 사실상, 설파이트 이온으로부터의 잔류물로서 산소가 상당히 통상적으로 존재한다. 본 개시에 따른 유리 마이크로버블은 형성 후에 가스 재료로 충전될 수 있으나, 이러한 충전은 마이크로버블 내의 성분의 양을 기재함에 있어서 고려되지 않는다. 부가적인 발포제에는 카르보네이트 화합물이 포함된다.

[0052] 예를 들어, 생성된 유리 마이크로버블에 특정 특성 또는 특징(예를 들어, 경도 또는 색)을 부여하기 위하여, 부가적 성분이 원료에 포함될 수 있다. 원료는 임의로 무기 또는 유기 결합재 재료를 함유할 수 있으나, 이것이 요건은 아니다.

[0053] 예를 들어, 구성요소 재료(예를 들어, 재활용 유리 입자, 무기 산화물 입자, 무기 염 입자, 및 임의의 발포제)를 포함하는 수성 조성물을 형성하는 단계, 및 수성 조성물을 분무 건조시키는 단계에 의해 원료를 제조할 수 있다.

[0054] 일부 실시 형태에서는, 1차 구성요소, 및 임의로 결합 약제(결합제)를 수성 조성물(예를 들어, 수성 분산액 또는 슬러리) 내에 조합함으로써 원료를 제조할 수 있다. 물에 부가하여, 수성 조성물은, 예를 들어 유기 에테르(예를 들어, 다이글라임, 글라임, 또는 다이옥산), 케톤(예를 들어, 아세톤), 아미드(예를 들어, N-비닐파롤리디논 또는 N,N-다이메틸아세트아미드), 및/또는 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 또는 프로판올)과 같은 수용성 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.

[0055] 본 개시에 유용한 결합 약제는 원료 내의 개별적인 입자를 응집체로서 밀접하게 결합시키기에 유용하다. 본 개시에 유용한 예시적인 결합 약제에는, 설탕, 녹말, 및 켄터키주 코빙턴 소재의 애쉬랜드 인코포레이티드(Ashland Inc.)로부터 셀룰로오스 검(CELLULOSE GUM)으로서 구매가능한 카르복시메틸 셀룰로오스가 포함된다. 이어서, 수성 조성물을 건조시켜 원료를 제조하며, 이는 일반적으로 그의 구성 재료의 실질적으로 고체인 응집체 혼합물이다.

[0056] 전형적으로, 혼합 단계는 수성 조성물을 제공하며, 이는 이후에 건조된다. 세라믹 분말을 블렌딩하기 위해 사용되는 임의의 관용적인 수단에 의해 혼합을 수행할 수 있다. 적합한 혼합 기술의 예에는 교반 탱크, 볼 밀, 단일 및 이중 스크류 혼합기, 및 어트리션 밀(attrition mill)이 포함되나 이로 제한되지 않는다. 적절한 경우에, 계면활성제와 같은 소정의 혼합 보조제를 혼합 단계 중에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제를 사용

하여 입자의 혼합, 혼탁, 및 분산을 지원할 수 있다.

[0057] 건조는 전형적으로 약 30°C 내지 300°C 범위의 온도에서 수행된다. 슬러리 및 페이스트를 건조시키기 위해 산업계에서 관용적으로 사용하는 임의의 유형의 건조기를 사용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 건조는 분무 건조기, 유동층 건조기, 회전식 건조기, 회전 트레이 건조기, 팬 건조기, 또는 플래시 건조기 내에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 분무 건조기를 사용하여 건조를 수행한다. 분무 건조기는 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0058] 전술한 이점에 부가하여, 소정의 평균 입자 크기 및 전형적으로 좁은 소정의 입자 크기 분포를 갖는 유리 마이크로버블을 합성하는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 개시에 따른 소정의 실시 형태에서 분무 건조기의 사용은 원료의, 또는 궁극적으로는 유리 마이크로버블의 임의의 크기 설정(sizing)/분류에 대한 필요성을 감소시키는 것으로 확인되었다. 분무 건조는, 재료의 고처리량 및 빠른 건조 시간을 가능하게 하는 부가적인 이점을 갖는다. 그러므로, 본 개시에 따른 소정의 실시 형태에서, 건조 단계는 분무 건조기를 사용하여 수행한다.

[0059] 입자 크기 및 입자 크기 분포는 분무 건조 공정에서 하기의 파라미터 중 하나 이상에 의해 영향을 받을 수 있다: 분무기의 설계(회전식 분무기, 압력 노즐, 2-유체 노즐 등); 입구 슬러리 압력 및 속도(입자 크기는 압력 증가에 따라 감소하는 경향이 있음); 가스 입구 노즐의 설계; 가스의 부피 유속 및 유동 패턴; 슬러리 점도, 슬러리 %고체 및 유효 슬러리 표면 장력. 바람직하게는, 분무 건조기에 공급되는 수성 조성물은 약 25 내지 70 중량%의 고체, 또는 약 40 내지 60 중량%의 고체를 포함한다.

[0060] 상기 성분에 부가하여, 수성 조성물은 혼합, 유동성, 또는 분무 건조기 내에서의 소적 형성을 개선하기 위한 추가의 가공 보조제 또는 첨가제를 함유할 수 있다. 적합한 첨가제는 분무 건조 기술 분야에 주지되어 있다.

[0061] 분무 건조 공정 중에, 수성 조성물은 전형적으로 소정의 압력 및 온도에서 분무기에 펌핑되어 슬러리 소적을 형성한다. 분무기는 하기의 것들 중 하나 또는 이들의 조합일 수 있다: 회전식 분무기(원심 분무법(centrifugal atomization))를 기반으로 하는 분무기, 압력 노즐(수력 분무법(hydraulic atomization)), 또는 슬러리가 다른 유체와 혼합되는 2-유체 압력 노즐(공기 분무법(pneumatic atomization)).

[0062] 형성된 방울이 적절한 크기의 것임을 보장하기 위하여, 분무기에 또한 주기성 기계적 펄스 또는 음파 펄스(sonic pulse)를 적용할 수 있다. 건조기 챔버의 상부 또는 하부로부터 분무법을 수행할 수 있다. 분무의 방향에 대해 동류(co-current) 또는 역류(counter-current)로 고온 건조 가스를 건조기에 주입할 수 있다.

[0063] 분무 건조 조건을 제어함으로써, 원료의 평균 입자 크기 및 원료 입자 크기 분포를 제어할 수 있다. 예를 들어, 회전식 분무기를 사용하여 압력 노즐보다 더 균일한 응집체 입자 크기 분포를 생성시킬 수 있다. 추가로 회전 분무기는, 폐색 또는 막힘이 무시할 만하고 거친 재료에 적합한, 더 높은 공급 속도를 가능하게 한다. 일부 실시 형태에서는, 목적하는 특징을 갖는 응집체 원료를 달성하기 위하여 공지의 분무 기술의 하이브리드를 사용할 수 있다.

[0064] 분무된 슬러리의 방울을 소정의 체류 시간 동안 분무 건조기 내에서 건조시킨다. 체류 시간은 생성된 원료의 평균 입자 크기, 입자 크기 분포, 및 수분 함량에 영향을 미칠 수 있다. 전형적으로, 상기와 같이 원료의 원하는 특징을 제공하도록 체류 시간을 제어한다. 체류 시간은 슬러리의 물 함량, 슬러리 방울 크기(총 표면적), 건조 가스 입구 온도 및 분무 건조기 내부에서의 가스 유동 패턴, 및 분무 건조기 내부에서의 입자 유동 경로에 의해 제어될 수 있다. 바람직하게는, 분무 건조기 내의 입구 온도는 약 120°C 내지 500°C의 범위이고 출구 온도는 약 90°C 내지 150°C의 범위이다.

[0065] 바람직하게는, 원료 입자의  $D_{50}$ 은 5 내지 150 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 6 내지 100 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 8 내지 50 마이크로미터, 더욱 더 바람직하게는 약 10 내지 30 마이크로미터의 범위이다. 원료의 입자 크기는 생성된 유리 마이크로버블의 입자 크기에 관련될 것이나, 관련성의 정도는 물론 단지 근사치일 것이다. 필요한 경우에는, 표준 세분(comminuting)/크기 설정/분류 기술을 채택하여 원하는 평균 입자 크기를 달성할 수 있다.

[0066] 원료를 열원(예를 들어, 천연 가스/공기 또는 천연 가스/공기/산소 화염)에 공급하여 유리 마이크로버블을 함유하는 원산물을 제조한다. 화염은 중성, 환원성, 또는 산화성일 수 있다. 천연 가스/공기 및/또는 천연 가스/공기/산소 비율을 조정하여 다양한 밀도 및 강도의 유리 마이크로버블을 수득할 수 있다. 원료를 용융물로 융합시키고, 용융물의 점도를 감소시키고, 원료의 표면을 밀봉하고, 용융물 내부의 가스의 팽창성 형성을 촉진하는 온도로 원료를 가열하여 유리 마이크로버블을 함유하는 원산물을 형성한다. 가열 온도는 또한, 바람직하게는 내부 버블이 병합되어 용융된 유리 마이크로버블 내부에서 단일 1차 내부 공극을 형성하는 것을 가능하게 하

기애 충분한 온도 및 시간으로 용융물을 유지해야 한다. 이어서, 예를 들어 관용적인 기술에 따라, 유리 마이크로버블, 섬유, 및 팽창되지 않은 유리 입자를 포함하는 생성된 원산물을 냉각시키고 회수한다. 응집체 원료를 가열하여 유리 마이크로버블을 형성하기에 일반적으로 적합한 방법은, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2011/0152057 A1호(Qi), 및 미국 특허 제3,493,403호(Tung et al.) 및 제6,027,799호(Castle)에 기재되어 있다.

[0067] 유리하게는, 본 개시에 따라 제조되는 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은 전형적으로 진밀도가 상대적으로 낮으며; 예를 들어, 진밀도는 0.7 그램/입방 센티미터( $g/cm^3$ ) 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 원산물 및/또는 유리 마이크로버블의 진밀도는 0.6  $g/cm^3$  미만, 또는 심지어 0.5  $g/cm^3$  미만이다.

[0068] 본 개시에 따른 유리 마이크로버블은 전형적으로 허용가능한 충격 강도를 갖는다. 예를 들어, 그들의 80% 충격 강도(상기 정의된 바와 같음)는 1600 파운드/평방 인치(psi, 11.0 MPa) 이상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 개시에 따른 유리 마이크로버블의 80% 충격 강도는 3500 psi(24.1 MPa) 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본 개시에 따른 유리 마이크로버블의 80% 충격 강도는 4000 psi(25.6 MPa) 이상이다. 일부 실시 형태에서, 본 개시에 따른 유리 마이크로버블의 80% 충격 강도는 4500 psi(31.0 MPa) 이상이다.

[0069] 본 개시에 따른 유리 마이크로버블은 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로"는 본 개시에 따른 유리 마이크로버블의 대부분이 단일 셀 구조를 갖는다는 것을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "단일 셀 구조"는 각각의 유리 마이크로버블이 단일 외벽에 의해 정의되며, 각각의 개별적인 유리 마이크로버블 내에 부가적인 외측 벽, 부분적 구체, 동심 구체 등이 존재하지 않는다는 것을 의미한다.

[0070] 본 개시에 따른 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은, 예를 들어 상자, 버켓, 또는 백과 같은 격납 용기 내부에 단리될 수 있으나, 이것이 요건은 아니다.

[0071] 본 개시에 따른 원산물 및/또는 유리 마이크로버블의 평균 입자 직경( $D_{50}$ )은 200 마이크로미터 미만, 150 마이크로미터 미만, 100 마이크로미터 미만, 또는 심지어 50 마이크로미터 미만일 수 있다. 200 마이크로미터 미만의  $D_{50}$ 을 가진 유리 마이크로버블을 포함하는 유리 입자는 다수의 목적에 유용하며, 이들 중 일부는 소정의 크기, 형상, 밀도, 및/또는 강도 특징을 필요로 한다. 예를 들어, 유리 마이크로버블은 중합체성 화합물에 대한 첨가제로서 산업계에서 널리 사용되며, 여기서 그들은 개질제, 증진제, 강성화제(rigidifier), 및/또는 충전제로서 작용할 수 있다. 일반적으로, 중합체성 화합물의 추가의 가공 중에, 예를 들어 고압 분무, 연합(kneading), 압출 성형, 또는 사출 성형에 의해 파쇄되거나 파손되는 것을 방지하기 위하여 유리 마이크로버블은 강한 것이 바람직하다. 다수의 응용에 있어서, 예를 들어, 중량이 중요한 인자인 응용에서는, 저밀도 유리 마이크로버블을 제공하는 것 또한 바람직하다.

[0072] 본 개시에 따른 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은 매우 다양한 응용에, 예를 들어, 충전제 응용, 개질제 응용, 격납 응용, 또는 기재 응용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 개시에 따른 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은 복합재 재료에 충전제로서 사용될 수 있으며, 여기서 그들은 비용 감소, 중량 감소, 개선된 가공, 성능 증진, 개선된 절삭성(machinability), 및/또는 개선된 작업성(workability)의 특성을 부여한다. 더욱 구체적으로, 그들은 중합체(열경화성, 열가소성, 및 무기 지중합체(geopolymer)를 포함함), 무기 시멘트질 재료(포틀랜드(Portland) 시멘트, 석회 시멘트, 알루미나계 시멘트, 석고, 포스페이트계 시멘트, 마그네시아계 시멘트, 및 다른 수력 경화성(hydraulically settable) 결합제를 포함하는 재료를 포함함), 콘크리트 시스템(예를 들어, 정밀 콘크리트(precise concrete) 구조물, 틸트 업(tilt up) 콘크리트 패널, 컬럼, 또는 현가식 콘크리트(suspended concrete) 구조물), 퍼티(예를 들어, 공극 충전 및/또는 패칭(patching) 응용을 위한), 목재 복합재(예를 들어, 퍼티클보드(particleboard), 섬유보드(fiberboard), 목재/중합체 복합재, 및 다른 복합재 목재 구조물), 점토, 및 세라믹에 충전제로서 사용될 수 있다. 특히 유용한 일 응용은 섬유 시멘트 건축 자재이다.

[0073] 본 개시에 따른 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은 또한 다른 재료와 조합하여 개질제로서 사용될 수 있다. 크기 및 기하 형태의 적절한 선택에 의해, 유리 입자를 소정의 재료와 조합하여, 예를 들어 증가된 필름 두께, 개선된 분포, 및/또는 개선된 유동성과 같은 독특한 특징을 제공할 수 있다. 전형적인 개질제 응용에는 광 반사 응용(예를 들어, 고속도로 마커 및 표지), 산업용 폭약, 폭발 에너지 흡수 구조물(예를 들어, 폭탄 및 폭약의 에너지를 흡수하기 위한), 페인트 및 분말 코팅 응용, 연삭 및 블라스팅 응용, 지중 굴착(earth drilling) 응용(예를 들어, 유정 굴착용 시멘트), 접착제 제형, 및 음향 또는 열 절연 응용이 포함된다.

[0074] 다른 재료를 격납하고/하거나 저장하기 위해 유리 마이크로버블을 사용할 수 있다. 전형적인 격납 응용에는 의

료용 및 의약용 응용(예를 들어, 약물용 미세용기(microcontainer)), 방사성 재료 또는 독성 재료용 미세-격납, 및 가스 및 액체용 미세-격납이 포함된다

[0075] 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은 또한, 기재 응용과 같이 표면 반응이 사용되는 다양한 응용에 특정 표면 활성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 또는 세라믹 코팅, 및/또는 산 침출과 같은 2차 처리를 원산물 및/또는 유리 마이크로버블에 적용함으로써 표면 활성을 추가로 개선할 수 있다. 전형적인 기재 응용에는 유체로부터 오염물질을 제거하기 위한 이온 교환 응용, 합성, 전환, 또는 분해 반응에서 촉매로서 작용하도록 마이크로버블의 표면을 처리하는 촉매 응용, 가스 또는 액체 스트림으로부터 오염물질을 제거하는 여과, 중합체 복합재용 전도성 충전제 또는 RF 차폐 충전제, 및 의료용 영상화가 포함된다.

[0076] 본 개시에 따른 원산물 및/또는 유리 마이크로버블은 느슨하게 패킹된 입자의 군집이다. 용어 "느슨하게 패킹된"은, 유리 입자가 매우 근접하여 존재하며(전형적으로 다른 유리 입자(들)와 접촉되나, 이것이 요건은 아님) 실질적으로 자유-유동한다는 것을 의미한다. 예를 들어, 백, 상자, 또는 드럼과 같은 용기 내부에 느슨하게 패킹된 입자를 격납할 수 있다.

[0077] 본 개시에 따른 유리 마이크로버블은 보통 느슨하게 패킹된 형태로 취급되지만, 그들은 조밀하게 패킹될 수도 있다(즉, 임의의 결합 재료의 부재 하에, 유리 마이크로버블이 독자적으로 자유롭게 유동하지 않음).

[0078] 본 개시에 따른 선택 실시 형태

[0079] 제1 실시 형태에서 본 개시는, 평균 기준으로

[0080] 25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

[0081] 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

[0082] 총 조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

[0083] 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

[0084] 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하는 유리 마이크로버블을 제공하며,

[0085] 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다.

[0086] 제2 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태에 있어서, 25.0 내지 28.1 중량%의 규소를 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0087] 제3 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태에 있어서, 28.1 내지 37.4 중량%의 규소를 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0088] 제4 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 6.4 내지 7.9 중량%의 칼슘을 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0089] 제5 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 총 조합 중량 기준으로 6.7 내지 9.1 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0090] 제6 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 0.4 내지 0.6 중량%의 봉소를 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0091] 제7 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 1.0 내지 2.0 중량%의 인을 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0092] 제8 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제7 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 봉소에 대한 인의 중량비가 1.8 내지 2.5의 범위인 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0093] 제9 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제8 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 0.01 중량% 미만의 아연을 포함하는 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0094] 제10 실시 형태에서 본 개시는, 제1 실시 형태 내지 제9 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 진밀도가 0.7 g/cm<sup>3</sup> 미만인 유리 마이크로버블을 제공한다.

[0095] 제11 실시 형태에서 본 개시는, 원료를 가열하고 팽창시켜 원산물을 제공하는 단계를 포함하는, 유리 마이크로

버블을 포함하는 원산물의 제조 방법을 제공하며, 여기서 유리 마이크로버블은, 평균 기준으로

[0096] 25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

[0097] 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

[0098] 조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

[0099] 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

[0100] 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

[0101] 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다.

[0102] 제12 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 25.0 내지 28.1 중량%의 규소를 포함하는 방법을 제공한다.

[0103] 제13 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 28.1 내지 37.4 중량%의 규소를 포함하는 방법을 제공한다.

[0104] 제14 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 6.4 내지 7.9 중량%의 칼슘을 포함하는 방법을 제공한다.

[0105] 제15 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제14 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 총 조합 중량 기준으로 6.7 내지 9.1%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함하는 방법을 제공한다.

[0106] 제16 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 0.4 내지 0.6 중량%의 봉소를 포함하는 방법을 제공한다.

[0107] 제17 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제16 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 1.0 내지 2.0 중량%의 인을 포함하는 방법을 제공한다.

[0108] 제18 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제17 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블 내의 봉소에 대한 인의 중량비가 1.8 내지 2.5의 범위인 방법을 제공한다.

[0109] 제19 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 0.01 중량% 미만의 아연을 포함하는 방법을 제공한다.

[0110] 제20 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제19 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블의 진밀도가 0.7 g/cm<sup>3</sup> 미만인 방법을 제공한다.

[0111] 제21 실시 형태에서 본 개시는, 제11 실시 형태 내지 제16 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블의 적어도 일부를 원산물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법을 제공한다.

[0112] 제22 실시 형태에서 본 개시는, 유리 마이크로버블 및 팽창되지 않은 유리 입자를 포함하는 원산물을 제공하며, 여기서 원산물은 평균 기준으로

[0113] 25.0 내지 37.4 중량%의 규소;

[0114] 5.7 내지 8.6 중량%의 칼슘;

[0115] 조합 중량 기준으로 5.2 내지 14.9 중량%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상;

[0116] 0.3 내지 0.9%의 봉소; 및

[0117] 0.9 내지 2.6%의 인을 포함하고,

[0118] 여기서 봉소에 대한 인의 중량비는 1.4 내지 4.2의 범위이고, 여기서 유리 마이크로버블은 0.4 중량% 미만의 아연을 포함한다.

[0119] 제23 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태에 있어서, 유리 마이크로버블이 25.0 내지 28.1 중량%의 규소를 포함하는 원산물을 제공한다.

- [0120] 제24 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태에 있어서, 28.1 내지 37.4 중량%의 규소를 포함하는 원산물을 제공한다.
- [0121] 제25 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제24 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 6.4 내지 7.9 중량%의 칼슘을 포함하는 원산물을 제공한다.
- [0122] 제26 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 총 조합 중량 기준으로 6.7 내지 9.1%의 소듐 또는 포타슘 중 하나 이상을 포함하는 원산물을 제공한다.
- [0123] 제27 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 0.4 내지 0.6 중량%의 봉소를 포함하는 원산물을 제공한다.
- [0124] 제28 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제27 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 1.0 내지 2.0 중량%의 인을 포함하는 원산물을 제공한다.
- [0125] 제29 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제28 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 봉소에 대한 인의 중량비가 1.8 내지 2.5의 범위인 원산물을 제공한다.
- [0126] 제30 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제29 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 0.01 중량% 미만의 아연을 포함하는 원산물을 제공한다.
- [0127] 제31 실시 형태에서 본 개시는, 제22 실시 형태 내지 제30 실시 형태 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 진밀도가 0.7 g/cm<sup>3</sup> 미만인 원산물을 제공한다.
- [0128] 본 개시의 목적 및 이점은 하기의 비체한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사항은 본 개시를 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0129] 실시예
- [0130] 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비율 등은 중량 기준이다. 실시예 상에서, "EX" = 실시예(Example); "CE" = 비교예(Comparative Example); "NM" = 측정되지 않음(not measured); "BTU" = 영국 열량 단위(British Thermal Unit); "min" = 분(minute); "scf" = 표준 입방 피트(standard cubic feet); "g" = 그램(gram); "w/w" = 중량비(by weight); "CFM" = 입방 피트/분(cubic feet/minute); "SLM" = 표준 리터/분(standard liters/minute), "in" = 인치(inch(es)); "sec" = 초(second(s)), "mL" = 밀리리터(milliliter); "mg" = 밀리그램(milligram); "MPa" = 메가파스칼(megapascal), "J" = 주울(joule)이다.
- [0131] 시험 방법
- [0132] 평균 입자 밀도 결정
- [0133] 예외를 동반하여 ASTM UOP 851-08 "헬륨 변위에 의한 분말 및 고체의 밀도(Density of Powders and Solids by Helium Displacement)"에 따라, 조지아주 노르크로스 소재의 마이크로메리티스(Micromeritics)로부터 아큐피 1330 피크노미터(ACCUPYC 1330 PYCNOMETER)로서 입수된 완전 자동 가스 변위 피크노미터(gas displacement pycnometer)를 사용하여 마이크로스피어의 밀도를 결정하였다. 건조 압축 공기를 분석 가스로 사용하였다.
- [0134] 입자 크기 분포 결정
- [0135] 캘리포니아주 브레아 소재의 베크만 쿨터 인코포레이티드(Beckman Coulter Inc.)로부터의 토네이도(Tornado) 건조 분말 시스템이 장착된 쿨터 LS 13 320 MW 입자 크기 분석기를 사용하여 입자 크기 분포를 결정하였다. 베크만 쿨터 인코포레이티드에 의해 공급되는 "유리" 광학 모델을 사용하여 데이터를 분석하였다. 결과는 분포의 중간 입자 크기를 지칭하는 D<sub>50</sub>으로서 보고되어 있다.
- [0136] 밀링된 유리 슬러리 1차 입자 크기 결정
- [0137] 밀링된 유리 슬러리의 1차 입자 크기는, 조지아주 노르크로스 소재의 마이크로메리티스 인스트루먼트 코포레이션(Micromeritics Instrument Corporation)으로부터의 새턴 디지사이저(SATURN DIGISIZER) 5200 또는 5205를 이용하여 물을 담체 매질로 사용하여 측정하였다. 1.52의 실제 굴절률(real index of refraction) 및 0.316의 가상값(imaginary value)을 가정하는 산관 모델을 사용하여 데이터를 분석하였으며, 5200을 사용한 경우에는 18.9 도에서, 그리고 5205를 사용하는 경우에는 21 도에서 최종 분석에 대해 절사하였다(truncated). 0.1 내지

0.2 g의 밀링된 슬리리를 취하고 그것을 150 ml의 탈이온수로 희석함으로써 샘플을 제조하였다. 12.5 mm(0.5 in) 초음파 탐침이 장착된 Q소니카 Q-700-110 소니케이터(QSONICA Q-700-110 SONICATOR)를 사용하여 75% 분말에서 샘플을 5 분 동안 추가로 초음파 교란하였다. 전체 샘플을 분석기에 첨가하고, 이어서 탈이온수로 희석하였으며, 탈기시키기 위해 이를 주위 조건에서 최소 12 시간 동안 정치시켜, 13 내지 15%의 차폐(obscurat)를 얻었다. 주위 조건에서 최소 12 시간 동안 정치시킨 탈이온수를 분석 액체로 사용하였다. 분석 주기 중에 희석 패턴을 수집하기 전에 60% 분말에서 부가적인 30 sec 동안 새턴(Saturn)으로 샘플을 초음파 분산시켰다.

[0138] 80% 충격 강도 시험

[0139] 예외를 동반하여 ASTM 시험 방법 D3102 -78(1982); "중공형 유리 마이크로스피어의 등방성 붕괴 강도의 결정(DETERMINATION OF ISOSTATIC COLLAPSE STRENGTH OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES)"을 사용하여 유리 마이크로버블(중공형 유리 마이크로스피어와 등가임)의 강도를 측정하였다. 중공형 마이크로스피어의 샘플 크기는 10 mL였고, 중공형 마이크로스피어는 글리세롤(20.6 g)에 분산시켰으며, 데이터 정리는 컴퓨터 소프트웨어를 사용하여 자동화하였다. 본 명세서에 보고된 80% 충격 강도 값은 20 부피%의 유리 마이크로버블이 붕괴하는 등방압이다.

[0140] 중공형 유리 마이크로스피어를 함유하는 원산물의 화학적 분석

[0141] 폴리프로필렌 50-mL 원심분리튜브 내에 40 mg의 샘플을 0.1 mg 단위까지 칭량하였다. 샘플을 4 mL의 2.5% 수성 만니톨, 3 mL의 진한 염산, 1.5 mL의 진한 질산, 및 0.5 mL의 진한 HF에 용해시켰다. 용해 후에 탈이온수를 이용하여 샘플을 50 mL가 되게 하였다. 원소 분석에 사용된 기기는 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 옵티마(Optima) 8300DV ICP 또는 옵티마 7300 ICP 광학 방출 분광광도계였다. 0, 0.25, 0.50, 및 1.0 ppm(중량 백만분율)의 각각의 분석물을 함유하는 산-매칭된 용액 표준(acid-matched solution standard)을 사용하여 생성시킨 외부 보정 곡선에 대해 샘플을 분석하였다. 0.5 ppm 품질-제어 표준을 분석 동안 교정 곡선의 정확도를 모니터링하기 위해 사용하였다. 스캔들의 0.5 ppm 용액을 내부 표준으로서 역할하도록 표준 및 샘플과 인라인(in-line)으로 실행시켰다. 이러한 분석 중에 스크리닝된 원소는 Al, B, Ca, K, Mg, Na, P, Si, Zn, 및 Zr을 포함하였다. 보고된 ppm 값은 각각의 샘플의 2회 반복실험의 평균이다.

[0142] 표 9에는 비교예 A 내지 비교예 E 및 실시예 1 내지 실시예 6의 원소 분석 결과가 보고되어 있다.

[0143] 재료

[0144] -100 메쉬로 밀링된 삼색 재활용 유리는 미국 텍사스주 소재의 스트래티직 머티리얼즈 인코포레이티드(STRATEGIC MATERIALS INC.), 및 펜실베니아주 맥아도 소재의 LVH 인더스트리즈 인코포레이티드(LVH INDUSTRIES, INC)로부터 입수하였다. 공업용 등급 75% 인산은 뉴저지주 크랜버리 소재의 인노포스(INNOPHOS)로부터 입수하였다. 공업용 등급 붕산은 콜로라도주 그린우드 빌리지 소재의 US 보랙스(US BORAX)로부터 입수하였다. 무수 소듐 셀레이트는 텍사스주 포트워스 소재의 살텍스 LLC(SALTEx LLC)로부터 입수하였다. BDH 브랜드 ACS 등급의 소듐 카르보네이트는 펜실베니아주 라드너 소재의 VWR로부터 입수하였다. 등급 7LC의 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스는 켄터키주 코빙턴 소재의 애쉬랜드 인코포레이티드로부터 입수하였다.

[0145] 실시예 1

[0146] 스트래티직 머티리얼즈 인코포레이티드로부터의 삼색 재활용 유리(2000 g)를 187 g의 공업용 등급 붕산, 2000 g의 수돗물, 251 g의 75 중량% 공업용 등급 인산, 및 20 g의 무수 소듐 셀레이트와 조합하였다. 한계 속도의 70%로 회전하는 2-갤런(7.6-리터) 도자기 볼 밀(오하이오주 이스트 팔레스타인 소재의 US 스톤웨어(US Stoneware)로부터 입수가능함)을 사용하여 48 hr 동안 혼합물을 볼-밀링하였다. 오하이오주 솔론 소재의 지르코아(Zircoa)로부터의 0.25 in(6 mm) 동근 단부 Mg-안정화 지르코니아 연삭 실린더(end radius Mg-stabilized zirconia grinding cylinder) 40 lb(18 kg)로 밀을 충전하였다. 밀링된 혼합물의  $D_{50}$  입자 크기는 1.5 마이크로미터였다.

[0147] 타입 TS-마이너 M02/A 분무기 드라이브(Type TS-Minor M02/A atomizer drive)가 장착된 GEA 프로세스 이큅먼트(GEA Process equipment) 모바일 마이너 2000 모델 E(Mobile Minor 2000 Model E) 분무 건조기를 사용하고 최대 공기압(6 bar(0.6 MPa)) 및 350°C의 입구 온도에서 회전하는 24 슬롯-날개형(24 slot-vaned) 회전식 분무휠(GEA 부품 # 010084-001)을 사용하여, 밀링된 혼합물의 일부를 분무 건조시켰다. 튜브 연동식 펌프를 사용하여 슬러리를 분무기 드라이브에 공급하고 출구 온도를 100°C로 유지하도록 설정하였다. 사이클론으로부터 수집된 생성된 분무 건조 분말의  $D_{50}$ 은 31.3 마이크로미터였다.

[0148]

천연 가스, 공기, 및 산소의 혼합물을 연료로 하는 공기/가스 사전-혼합 버너를 통해 분무 건조 분말을 공급함으로써 그것을 중공형 유리 마이크로스피어로 전환하였다. 미국 특허 제6,027,799호(Castle)에 나타낸 바와 같이 일부 실내 공기와 함께 원료를 흡인하는 포트를 통해 분말을 버너에 공급하였다. 흡인된 공기의 양은 가능한 한 일정하게 유지된 공급 속도에 따라 변동되었다. 공기는 화염 선단에 역류로 취입되었으며 공기/가스 버너의 단부로부터 5 in의 거리에서 8.9 CFM(250 리터/min)의 유속으로 도입되었다. 원료는 1.5 min 동안 도입되었으며, 버너에 원료가 도입되지 않는 부가적인 2 min을 허용한 후에, 생성된 마이크로버블을 배출 스트림으로부터 사이클론 분리기 내에 수집하고 분석하였다. 측정된 공기 유속은 240 SLM이었고, 산소 유속은 5 SLM이었으며, 천연 가스 유속은 30 SLM이었다. 화염 내에서 버블이 형성되는 동안에 사용된 BTU를 기반으로 하여, 1000 BTU/SCF(38 kJ/리터)의 천연 가스를 가정하고, 사이클론 분리기로부터 수집된 재료의 질량으로 나누어 하기 보고된 BTU/lb를 계산하였다. 흡인된 공기 및 첨가된 산소와 함께 의도적으로 도입된 공기의 양은 천연 가스와 완전히 반응하기에 충분한 존재하는 총 산소(즉, 화학양론적 비율로)를 유발했으며 연소 가스 내의 산소 농도는 23 부피%인 것으로 생각된다.

[0149]

수집된 생성된 원 중공형 유리 마이크로스피어의 밀도,  $D_{50}$ , 80% 충격 강도, 및 화학적 조성과 함께 화염 조건이 표 1(하기)에 보고되어 있다.

[0150]

[표 1]

에 너지 사 용 량, BTU/lb (J/g)	진 밀 도, g/cm <sup>3</sup>	$D_{50}$ , 마 이 크로 미 터	80% 충 격 강 도 psi(MPa)	시 재료 내 의 P/B 비 율(w/w)	중 공 형 유 리 마 이 크로 스 피 어 내 의 P/B 비 율(w/w)
29440 (68477)	0.60	38.1	3455(23.8)	1.8	3.24

[0151]

비교예 A 내지 비교예 C 및 실시예 2

[0153]

표 2의 구성요소를 조합하고, 폴리우레탄 RS 스타일 교반기, 지르코니아 배럴 및 바닥이 장착되고 480 ml의 1 mm 지르코아 밀 메이트 플러스 비드(Zircoa Mill Mates plus bead)(오하이오주 클리블랜드 소재의 지르코아 인코포레이티드(Zircoa Inc.)로부터 입수가능함)로 충전된 네취 랩스타(Netzsch LABSTAR)(펜실베니아주 엑스턴 소재의 네취 인코포레이티드(Netzsch Inc.)로부터 입수가능함) 교반 매질 밀로 혼합물을 밀링하였다. 펌프 속도는 밀을 통해 대략 0.8 리터/분으로 유지되었다. 밀링 시간 및 생성된 슬러리의 1차 입자 크기는 표 3에 제공되어 있다. 스트래티지 머티리얼즈 인코포레이티드로부터의 재활용 유리를 채택하였다.

[0154]

각각의 밀링된 혼합물의 일부를 실시예 1에 기재된 바와 같이 분무 건조시켰다. 표 3에는 생성된 분말의  $D_{50}$  입자 크기가 열거되어 있다.

[0155]

이어서, 분무 건조 분말을 실시예 1에 기재된 바와 같이 천연 가스, 공기, 및 산소의 혼합물을 연료로 하는 공기/가스 사전-혼합 버너를 통해 공급하였다.

[0156]

수집된 생성된 원 중공형 유리 마이크로스피어의 밀도,  $D_{50}$ , 80% 충격 강도, 및 화학적 조성과 함께 화염 조건이 표 4에 보고되어 있다.

[0157]

[표 2]

실 시 예	재 활 용- 유 리, g	$Na_2SO_4$ , g	봉 산, g	물, g	75% 인 산, g	$Na_2CO_3$ , g	시 재료 내 의 P/B 비 율(w/w)
비 교 예 A	2000	15	372	4500	0	0	모 두 B
비 교 예 B	2000	15	372	4500	125	0	0.5
실 시 예 2	2000	15	187	4500	251	0	1.8
비 교 예 C	1500	25	0	3000	266	50	모 두 P

[0158]

[표 3]

실시예	평균 전력, kW	밀링 시간, hr	밀링된 $D_{50}$ 1차 입자 크기, 마이크로미터	분무 건조된 $D_{50}$ 1차 입자 크기, 마이크로미터
비교예 A	2.7	1.0	1.38	25.3
비교예 B	2.7	1.0	1.42	25.5
실시예 2	2.7	1.0	1.40	24.6
비교예 C	2.8	1.5	0.97	24.8

[표 4]

실시예	에너지 사용량, BTU/1b (J/g)	진밀도, g/cm <sup>3</sup>	$D_{50}$ , 마이크로미터	80% 충격 강도, psi (MPa)	시재료 내의 P/B 비율(w/w)	중공형 유리 마이크로스피어 내의 P/B 비율(w/w)
비교예 A	31720 (73908)	0.73	32.7	1816 (12.52)	모두 B	NM
비교예 B	30160 (70273)	0.48	37.3	3617 (24.94)	0.5	0.85
실시예 2	19194 (44722)	0.62	32.0	7239 (49.91)	1.8	1.98
비교예 C	29214 (68069)	0.98	29.6	NM	모두 P	NM

[0162]

비교예 D 내지 비교예 E 및 실시예 3 내지 실시예 6

표 5의 구성요소를 조합하고 비교예 A 내지 비교예 C 및 실시예 2에 기재된 바와 같이 밀링하였다.

밀링 시간 및 생성된 슬러리의 1차 입자 크기는 표 6에 제공되어 있다. 비교예 D 내지 비교예 E 및 실시예 3 내지 실시예 5에서는 LVH 인더스트리즈 인코포레이티드로부터의 재활용 유리를 채택하였고, 실시예 6에서는 스트래터직 머티리얼즈 인코포레이티드로부터의 재활용 유리를 채택하였다. 실시예 4 및 비교예 E를 제조하기 위하여 코울스(Cowles) 유형 용해기를 사용하여 실시예 3 슬러리의 일부를 표 5에 열거된 구성요소와 함께 혼합하였다.

각각의 밀링된 혼합물의 일부를 실시예 1에 기재된 바와 같이 분무 건조시켰다. 표 6에는 생성된 분말의  $D_{50}$  입자 크기가 열거되어 있다.

이어서, 분무 건조 분말을 실시예 1에 기재된 바와 같이 천연 가스, 공기, 및 산소의 혼합물을 연료로 하는 공기/가스 사전-혼합 버너를 통해 공급하였다.

수집된 생성된 원 중공형 유리 마이크로스피어의 밀도,  $D_{50}$ , 80% 충격 강도, 및 화학적 조성과 함께 화염 조건이 표 7에 보고되어 있다.

[표 5]

실시예	재활용 유리, g	$Na_2SO_4$ , g	봉산, g	물, g	75% 인산, g	$Na_2CO_3$ , g	카르복시-메틸 셀룰로오스, g	실시예 3 슬러리, g	시재료 내의 P/B 비율(w/w)
비교예 D	1000	10	47	2200	251	0	0	0	7.3
실시예 3	3000	23	280	3000	376	0	0	0	1.8
실시예 4	0	0	0	0	0	10	0	1000	1.8
비교예 E	0	0	0	0	65	0	0	1000	3.9
실시예 5	2000	14	180	2500	200	0	20	0	1.5
실시예 6	2000	14	180	2500	200	0	20	0	1.5

[0170]

[표 6]

설시 예	평균 전력, kW	밀링 시간, hr	밀링된 $D_{50}$ 1차 입자 크기, 마이크로미터	분무 건조된 $D_{50}$ 1차 입자 크기, 마이크로미터
비교예 D	2.7	0.8	1.40	24.5
설시 예 3	2.8	1.8	1.60	32.9
설시 예 4	2.8	1.8	1.60	32.4
비교예 E	2.8	1.8	1.60	32.4
설시 예 5	2.6	1.3	1.42	30.4
설시 예 6	2.6	1.3	1.37	30.4

[표 7]

설시 예	에너지 사용량, BTU/lb(J/kg)	진밀도, g/cm <sup>3</sup>	버블 $D_{50}$ , 마이크로미터	80% 충격 강도, psi, (MPa)	시재료 내의 P/B 비율(w/w)	중공형 유리 마이크로스파이 내의 P/B 비율(w/w)
비교예 D	33299 (77587)	0.87	27.2	NM	7.3	7.1
설시 예 3	30663 (71445)	0.50	44.8	1623 (11.19)	1.8	2.8
설시 예 4	30284 (70562)	0.46	44.2	2163 (14.91)	1.8	2.5
비교예 E	29915 (69702)	1.08	36.1	NM	3.9	4.6
설시 예 5	30049 (70014)	0.58	37.7	4727 (32.6)	1.5	2.34
설시 예 6	30384 (70795)	0.59	35.7	5934 (40.9)	1.5	2.28

[표 8]

설시 예	시재료 내의 P/B 비율 (w/w)	유리 마이크로버블 내의 P/B 비율 (w/w)	80% 충격 강도, psi (MPa)	진밀도, g/cm <sup>3</sup>	에너지 사용량, BTU/lb (J/g)	$D_{50}$ , 마이크로미터	밀링된 $D_{50}$ 1차 원료 입자 크기, 마이크로미터	분무 건조된 $D_{50}$ 1차 원료 입자 크기, 마이크로미터
비교예 A	0	0	1816 (12.5)	0.73	31720 (73711)	32.7	1.38	25.3
비교예 B	0.5	0.85	3617 (24.9)	0.48	30160 (70092)	37.3	1.42	25.5
비교예 C	-	NM	NM	0.98	29214 (67893)	29.6	1.60	32.4
비교예 D	7.3	7.1	NM	0.87	33299 (77387)	27.2	1.40	24.5
비교예 E	3.9	4.6	NM	1.08	29915 (69522)	36.1	1.60	32.4
설시 예 1	1.8	3.24	3455(23.8)	0.60	27600 (64142)	38.1	1.50	30.7
설시 예 2	1.8	1.98	7239 (49.4)	0.62	19194 (44607)	32.0	1.40	24.6
설시 예 3	1.8	2.5	2163 (14.9)	0.46	30284 (70380)	44.2	1.60	32.4
설시 예 4	1.8	2.8	1623 (11.2)	0.50	30663 (71261)	44.8	1.60	32.9
설시 예 5	1.5	2.34	4727 (32.6)	0.58	30049(69894)	37.7	1.42	30.4
설시 예 6	1.5	2.28	5934 (40.9)	0.59	30384(70673)	35.7	1.37	30.4

표 8(상기)에서, 설시 예 1 내지 설시 예 2, 설시 예 6, 및 비교예 A 내지 비교예 C는 스트래터직 머티리얼즈 인코포레이티드 삼색 재활용 유리를 사용했고, 설시 예 3 내지 설시 예 5, 및 비교예 D 내지 비교예 E는 LVH 인더스트리즈 인코포레이티드 삼색 재활용 유리를 사용했다.

표 9(하기)에는 비교예 A, 비교예 B, 비교예 D, 및 비교예 E, 및 설시 예 1 내지 설시 예 6에서 제조된 원산물의 유도 결합 플라스마(ICP: Inductively Coupled Plasma) 원소 분석 결과 목록이 보고되어 있다. 비교예 C는 ICP에 의한 원소 함량에 대해 분석하지 않았다.

[표 9]

실시예	원소 분석, ppm							P/B(w/ w) 비율	원소 분석, ppm			
	Si	Ca	Na	K	Na + K	B	P		Zn	Al	Mg	Zr
비교예 A	331177	78701	56962	4749	61711	11115	600	0.05	114	9389	4349	3382
비교예 B	314786	74904	52182	4633	56814	10080	8542	0.84	96	8574	4261	2802
비교예 C	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
비교예 D	283918	66687	58947	2188	61135	4259	30327	7.12	52	7860	3810	6167
비교예 E	308078	72807	64710	2636	67346	8526	39373	4.62	58	8890	4134	2890
1	294723	70124	56182	2276	58458	6131	19885	3.24	103	8520	4230	1368
2	308430	73463	61406	6087	67493	6432	17891	2.78	91	8675	4152	4289
3	327623	77015	63309	2513	65822	6108	15068	2.47	64	9401	4377	3045
4	327671	77708	69285	2428	71713	5093	13999	2.75	57	9428	4426	3064
5	259904	62400	52965	1922	54887	5999	14056	2.34	42	7814	4135	4256
6	261825	62602	53677	1985	55662	5283	14301	2.71	40	7911	4185	3524

[0180]

[0181]

특허증을 위한 상기 출원에 인용된 모든 참고 문헌, 특허, 또는 특허 출원들은 일관된 방식으로 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 포함된 참고 문헌의 부분과 본 출원 사이에 불일치 또는 모순이 있는 경우, 전술한 설명의 정보가 우선하여야 한다. 당업자가 청구된 본 개시를 실시할 수 있게 하도록 주어진 전술한 설명은 청구범위 및 그에 대한 모든 등가물에 의해 정의되는 본 개시의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.