República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013005527-8 B1

(22) Data do Depósito: 07/09/2011

(45) Data de Concessão: 13/10/2020

(54) Título: CLASSIFICAÇÃO DE MICROESFERAS OCAS DE VIDRO, COMPÓSITO COMPREENDENDO A MESMA, E SEU MÉTODO PARA PRODUÇÃO.

(51) Int.Cl.: C03B 19/10; C08K 7/28.

(30) Prioridade Unionista: 08/09/2010 US 61/380,770.

(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY..

(72) Inventor(es): ROBERT W. HUNTER; STEPHEN E. AMOS; RONALD J. ISRAELSON; TOWAKO TAKEISHI; MARK J. WILLIAMS; TAKUJIRO YAMABE.

(86) Pedido PCT: PCT US2011050648 de 07/09/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/033810 de 15/03/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/03/2013

(57) Resumo: BOLHAS VÍTREAS, COMPÓSITOS DE BOLHAS VÍTREAS, E MÉTODO PARA PRODUZIR BOLHAS VÍTREAS. A presente descrição refere-se a uma pluralidade de bolhas vítreas tendo uma densidade verdadeira média de até cerca de 0,55 gramas por centímetro cúbico e uma distribuição de tamanho incluindo um tamanho médio em uma faixa de cerca de 15 micrômetros a 40 micrômetros. Uma pressão hodrostática em que 10%, por volume, da pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de ao menos cerca de 100 megapascal. Em algumas modalidades, a pluralidade de bolhas vítreas é uma fração graduada capaz de ser preparada pela classificação de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, em que a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem uma porcentagem maior de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. São também apresentados compósitos incluindo a pluralidade de bolhas vítreas.

“CLASSIFICAÇÃO DE MICROESFERAS OCAS DE VIDRO, COMPÓSITO COMPREENDENDO A MESMA, E SEU MÉTODO PARA PRODUÇÃO ”

Antecedentes

[001]As bolhas vítreas, com um diâmetro médio menor que cerca de 500 micrômetros, também comumente conhecidas como “microbolhas vítreas”, “microesferas ocas de vidro” ou “cápsulas ocas de vidro”, são amplamente usadas na indústria, por exemplo, como aditivos para compostos poliméricos. Em muitas indústrias, as bolhas vítreas são úteis, por exemplo, para diminuir o peso e melhorar o processamento, a estabilidade dimensional e as propriedades de fluxo de um composto polimérico. Em geral, é desejável que as bolhas vítreas sejam fortes para evitar serem trituradas ou rompidas durante o processamento do composto polimérico, como através da aspersão por alta pressão, amassamento, extrusão, pultrusão, sinterização ou moldagem (por exemplo, moldagem por compactação, moldagem por injeção, moldagem por sopro, rotomoldagem, termoformação, e moldagem por injeção-compactação).

[002]Alguns processos foram descritos para a obtenção de bolhas vítreas com alta resistência. Entretanto, pelo menos devido a sua grande utilidade, bolhas vítreas novas com alta resistência continuam sendo desejáveis.

Sumário

[003]A presente descrição apresenta bolhas vítreas com resistência alta inesperada para a sua densidade e tamanho. Por exemplo, a pluralidade das bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem uma resistência maior do que tipicamente seria esperado para sua densidade. De modo similar, a pluralidade das bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem uma densidade mais baixa do que seria tipicamente esperado para sua resistência. Posto que a bolha de vidro com a densidade mais baixa, que pode sobreviver em uma aplicação específica, é tipicamente selecionada para uso nessa aplicação, as bolhas vítreas apresentadas na

presente invenção são úteis, por exemplo, para fornecer compósitos de polímero preenchidos com bolha de vidro relativamente de baixa densidade e com boa relação custo/benefício enquanto mantêm as propriedades físicas do polímero. A pluralidade de partículas, de acordo com a presente descrição, pode ser preparada, por exemplo, usando-se um método contraintuitivo de classificação que remove as bolhas menores e tipicamente mais fortes de uma distribuição de bolhas vítreas.

[004]Em um aspecto, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas que tem uma densidade real média de até cerca de 0,55 gramas por centímetro cúbico e uma distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio por volume em uma faixa de cerca de 15 micrômetros a cerca de 40 micrômetros, em que uma pressão hidrostática em que 10%, em volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de cerca de 100 megapascal. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas é uma fração graduada capaz de ser preparada pela classificação de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, em que a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem um número mais alto de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. Em algumas modalidades, a distribuição de tamanho compreende, ainda, até quarenta por cento por número de bolhas vítreas tendo um tamanho de até dez micrômetros. Em algumas modalidades, a distribuição de tamanho compreende, ainda, até vinte por cento por número dos bolhas vítreas tendo um tamanho de até dez micrômetros.

[005]Em um outro aspecto, a presente descrição apresenta um método para fabricação de uma fração graduada de bolhas vítreas, o método compreendendo:

fornecer uma segunda pluralidade de bolhas vítreas que tem uma segunda distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio, um número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho, e um número de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros maiores em tamanho;

remover pelo menos uma porção das bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho;

remover pelo menos uma porção das bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho,

em que, após a remoção de pelo menos uma porção das bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho e remoção de ao menos um porção das bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho, uma primeira pluralidade de bolhas vítreas permanece como a fração graduada das bolhas vítreas, em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas tem um número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho que é menor que o número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho da segunda pluralidade de bolhas vítreas, e em que uma das seguintes condições é alcançada:

a primeira pluralidade de bolhas vítreas e a segunda pluralidade de bolhas vítreas têm densidades equivalentes, mas a primeira pluralidade de bolhas vítreas é mais alta em resistência do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas;

a primeira pluralidade de bolhas vítreas e a segunda pluralidade de bolhas vítreas têm resistências equivalentes, mas a primeira pluralidade de bolhas vítreas é mais baixa em densidade do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas; ou

a primeira pluralidade de bolhas vítreas é tanto mais baixa em densidade quanto mais alta em resistência do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas.

[006]Em um outro aspecto, a presente descrição apresenta um compósito que compreende um polímero e uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com e/ou preparada de acordo com os aspectos anteriormente mencionados.

[007]Neste pedido, termos como “um”, “uma”, “a” e “o” não são somente destinados para referência a uma única entidade, mas incluem a classe geral na qual um exemplo específico pode ser usado para ilustração. Os termos “um”, “uma”, “a” e “o” são usados de maneira intercambiável com o termo “pelo menos um”. As frases

“pelo menos um de” e “compreende pelo menos um de” seguidas de uma lista, referem-se a qualquer um dos itens da lista e a qualquer combinação de dois ou mais itens da lista. Todos os intervalos numéricos são inclusivos de seus pontos finais e valores não inteiros entre os pontos finais exceto onde especificado em contrário.

[008]Os termos “primeiro” e “segundo” são usados nesta descrição meramente como um meio de conveniência na descrição de uma ou mais das modalidades. Deve-se compreender que, exceto onde especificado em contrário, esses termos são usados apenas em seu sentido relativo.

[009]O termo “pluralidade” refere-se a mais do que um. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas apresentada na presente invenção compreende pelo menos 2, 10, 100, ou 1000 de tais bolhas.

[010]O termo “densidade real média” é o quociente obtido dividindo a massa de uma amostra de bolhas vítreas pelo volume verdadeiro da massa de bolhas vítreas, como o medido por um picnômetro de gás. O “volume verdadeiro” é o volume total agregado das bolhas vítreas, não o volume a granel.

[011]O sumário acima da presente descrição não se destina a descrever cada modalidade apresentada ou todas as implementações da presente descrição. A descrição a seguir exemplifica mais particularmente as modalidades ilustrativas. Deve ser entendido, portanto, que a seguinte descrição não deve ser lida de maneira que possa indevidamente limitar o escopo desta descrição.

Descrição Detalhada

[012]A presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas que têm uma densidade real média de até cerca de 0,55 gramas por centímetro cúbico e uma distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio por volume em uma faixa de cerca de 15 micrômetros a cerca de 40 micrômetros, em que uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas

se rompe é de pelo menos cerca de 100 megapascal. A primeira pluralidade de bolhas vítreas, em geral, não é considerada um porção de bolhas vítreas com propriedades a granel fora destas faixas. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas consiste essencialmente em uma pluralidade de bolhas vítreas que têm uma densidade real média de até cerca de 0,55 gramas por centímetro cúbico e uma distribuição de tamanho em que um tamanho médio por volume em uma faixa de cerca de 15 micrômetros a cerca de 40 micrômetros, em que uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de pelo menos cerca de 100 megapascal. “Consiste essencialmente em” pode significar, por exemplo, que a primeira pluralidade de bolhas vítreas não contém outras bolhas que mudam sua densidade real média, o tamanho médio, ou a resistência ao colapso a partir dos valores indicados através de mais que cerca de 1%, 1%, e 5%, respectivamente.

[013]A primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem uma densidade real média de até cerca de 0,55 gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). “Cerca de 0,55 g/cm^3” significa 0,55 g/cm^3 ± 1%. Em algumas destas modalidades, a densidade real média é de até 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, ou 0,40 g/cm^3. A densidade real média da primeira pluralidade de bolhas vítreas apresentada na presente invenção é, em geral, de ao menos 0,30, 0,35, ou 0,38 g/cm^3. Por exemplo, a densidade real média da primeira pluralidade de bolhas vítreas apresentada na presente invenção pode ser em uma faixa de 0,30 g/cm^3 a 0,55 g/cm^3, 0,35 g/cm^3 a 0,55 g/cm^3, 0,38 g/cm^3 a 0,55 g/cm^3, 0,30 g/cm^3 a 0,50 g/cm^3, 0,35 g/cm^3 a 0,50 g/cm^3, 0,38 g/cm^3 a 0,50 g/cm^3, 0,30 g/cm^3 a 0,45 g/cm^3, 0,35 g/cm^3 a 0,45 g/cm^3, ou 0,38 g/cm^3 a 0,45 g/cm^3. Para os fins desta descrição, a densidade real média é medida usando um picnômetro de acordo com o ASTM D2840- 69, “Average True Particle Density of Hollow Microspheres”. O picnômetro pode ser obtido, por exemplo, sob a designação

comercial “Accupyc 1330 Pycnometer” de Micromeritics, Norcross, Georgia, EUA. A densidade real média pode tipicamente ser medida com uma exatidão de 0,001 g/cm^3. Consequentemente, cada um dos valores de densidade fornecidos acima pode ser ± 1%.

[014]A primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem uma distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio por volume, em uma faixa de cerca de 15 micrômetros a cerca de 40 micrômetros. Na medição de tamanho “cerca de” um tamanho mencionado pode incluir um valor de ± 1%. O tamanho médio por volume das bolhas vítreas podem estar, por exemplo, em uma faixa de 15 a 35 micrômetros (em algumas modalidades, de 16 a 40 micrômetros, 16 a 30 micrômetros, 16 a 25 micrômetros, 15 a 30 micrômetros, de 15 a 25 micrômetros, ou mesmo de 20 a 35 micrômetros). O tamanho médio é também chamado de tamanho D50, onde 50%, por volume, das bolhas vítreas na distribuição são menores do que o tamanho indicado. Em algumas modalidades, até 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, ou 5%, por número, da primeira pluralidade de bolhas vítreas tem um tamanho até dez (em algumas modalidades, até 11, 12, 13, 14, ou 15) micrômetros. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas apresentada na presente invenção, tem um tamanho distribuído de 20 a 45, 20 a 38, ou 20 a 32 micrômetros. Para uso na presente invenção, o termo tamanho é considerado como sendo equivalente com o diâmetro e a altura das bolhas vítreas. Para fins da presente descrição, o tamanho médio por volume é determinado por difração da luz a laser dispersando as bolhas vítreas em água desionizada desaerada. Os analisadores de tamanho de partícula por difração da luz a laser estão disponíveis, por exemplo, sob a designação comercial “SATURN DIGISIZER” da Micromeritics. Para fins da presente descrição, a porcentagem de bolhas vítreas por número é determinado mediante análise de imagens usando um microscópio eletrônico de varredura de acordo com o método de teste descrito nos exemplos abaixo.

[015]A distribuição de tamanho da primeira pluralidade de bolhas vítreas e/ou segunda pluralidade de bolhas vítreas pode ser gaussiana, normal, ou não normal. Distribuições não normais podem ser unimodal ou multimodal (por exemplo, bimodal).

[016]Para a primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é ao menos cerca de 100 (em algumas modalidades, ao menos cerca de 110, 120, 130 ou 140) Megapascal (MPa). “Cerca de 100 MPa” significa 100 MPa ± 5%. Em algumas modalidades, uma pressão hidrostática em que 20%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de pelo menos 100, 110, ou 120 MPa. Em algumas modalidades, uma pressão hidrostática em que 10%, ou 20%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de até 210 (em algumas modalidades, até 190, 170, ou 160) MPa. A pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe pode estar em uma faixa de 100 a 210 MPa, 100 a 190 MPa, 110 a 210 MPa, ou 110 a 190 MPa. A pressão hidrostática em que 20%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe pode estar em uma faixa de 100 a 210 MPa, 110 a 210 MPa, 110 a 170 MPa, ou 110 a 190 MPa. Para fins da presente descrição, a resistência ao colapso das bolhas vítreas é medida sobre uma dispersão das bolhas vítreas em glicerol usando ASTM D3102 -72 “Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres”; com a exceção que o tamanho da amostra (em gramas) é igual a 10 vezes a densidade das bolhas vítreas. Detalhes adicionais são fornecidos nos exemplos abaixo. A resistência ao colapso pode ser tipicamente medida com uma exatidão de ± cerca de 5%. Consequentemente, cada um dos valores de resistência ao colapso fornecidos acima pode ser ± 5%.

[017]A primeira pluralidade de bolhas vítreas de acordo com a presente

descrição tipicamente preparada através da classificação de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, em que a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem um número mais alto de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. Em outras palavras, a classificação da segunda pluralidade de bolhas vítreas tipicamente envolve remover ao menos algumas bolhas pequenas para diminuir o número de bolhas com um tamanho menor que um limite selecionado (por exemplo, 15, 14, 13, 12, 11, ou 10 micrômetros). Em algumas destas modalidades, a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem, além disso, um maior número de bolhas vítreas de pelo menos 40 micrômetros em tamanho do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas, e a classificação envolve, ainda, remover bolhas vítreas de pelo menos 40 micrômetros em tamanho a partir da segunda pluralidade de bolhas vítreas.

[018]Não é esperado que uma pluralidade de bolhas vítreas tendo uma densidade real média de até 0,55 g/cm^3 e um tamanho médio por volume em uma faixa de 15 a 40 micrômetros tenha uma resistência ao esmagamento onde uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de pelo menos 100 Megapascal. Além disso, não é esperado que uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, pode ser obtida, em algumas modalidades, classificando uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, em que a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem uma porcentagem mais alta de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas.

[019]Teoricamente, uma resistência ao colapso de uma bolha de vidro individual (ou uma amostra monodispersa de bolhas vítreas) deveria ser como mencionado por uma fórmula idealizada por M. A. Krenzke e R. M. Charles (“Elastic Buckling Strength of Spherical Glass Shells”, Relatório n° 1759 de David Taylor Model Basin, setembro, 1963),

$$\text{Resistência Teórica ao Rompimento} = \frac{0{,}8E\,(h/r)^2}{\sqrt{1-V^2}}$$

onde “E” é o módulo de Young para o vidro das bolhas, “h” é a espessura da parede das bolhas, “r” é o raio da bolha, e “V” é a razão de Poisson para o vidro. A equação sugere que dois fatores, entre outros, que influenciam a resistência teórica aproximada de uma bolha de vidro esférica são a espessura da parede, que refere-se a densidade, e o raio médio. Tipicamente, com outros fatores sendo iguais, acredita-se que a resistência teórica ao colapso de bolhas vítreas aumenta com o aumento da densidade e com o decréscimo do tamanho. Entretanto, o tamanho e a densidade por si só não são preditivos da resistência ao colapso de bolhas de vidro.

[020]Certa técnica tem sugerido a conveniência de bolhas menores, por exemplo, por alta resistência. Consulte, por exemplo, a patente US n° 6.531.222 (Tanaka et al.) e a publicação do pedido de patente US n° 2007/0104943 (D'Souza et al.). Ao contrário desta sugestão, a pluralidade de partículas, de acordo com a presente descrição, tem uma porcentagem relativamente baixa (por exemplo, até 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, ou 10%) com um tamanho relativamente pequeno (até 10, 11, 12, 13, 14, ou 15 micrômetros). Em modalidades onde a primeira pluralidade de bolhas vítreas é capaz de ser preparada por classificação de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, em que a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem um número mais alto de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas e, em algumas modalidades, um número mais alto de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas, qualquer um dos seguintes efeitos pode em geral ser obtido: Primeiro, a densidade pode permanecer igual enquanto a resistência ao colapso é aumentada. Segundo, a resistência ao colapso pode permanecer igual embora a densidade tenha diminuído, ou terceiro, a resistência ao colapso pode ser aumentada enquanto a densidade diminuiu. Conforme mostrado nos exemplos abaixo, quando tanto as bolhas grandes quanto as bolhas pequenas são removidas de uma distribuição de bolhas vítreas, as bolhas vítreas do exemplo 1 têm uma razão aprimorada entre resistência e densidade através do

movimento da distribuição do tamanho da partícula para uma região que tem densidade mais baixa, mas uma resistência equivalente à distribuição original do tamanho de partícula. Por outro lado, as bolhas vítreas do exemplo 2 também têm uma razão aprimorada entre resistência e densidade movendo-se a distribuição do tamanho da partícula para uma região que tem resistência mais alta, mas uma densidade igual à distribuição original. É considerado contraintuitivo que a remoção de uma porção de bolhas pequenas de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas irá manter ou mesmo otimizar a resistência, quando tais bolhas pequenas são consideradas mais fortes na distribuição.

[021]Além disso, as bolhas vítreas formadas comercial e termicamente são conhecidas por obter um máximo empírico entre 20% e 37% da resistência teórica calculada devido aos defeitos na parede das bolhas, por exemplo. Para fins da presente discussão, 37% é considerado como o melhor caso de máximo empírico. Surpreendentemente, a pluralidade de partículas, de acordo com a presente descrição, tipicamente excede o melhor caso máximo empírico sem alterar a composição ou o processo de formação térmico das bolhas vítreas. Por exemplo, para uma bolha de vidro com uma densidade de 0,42 g/cm^3, 37% da máxima resistência teórica é de cerca de 84 MPa. Para uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, a remoção das bolhas vítreas pequenas e grandes de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas tendo uma densidade de 0,42 g/cm^3 e uma resistência ao colapso medida de 79 MPa, forneceu uma primeira pluralidade de bolhas vítreas com uma densidade de 0,42 g/cm^3 e uma resistência ao colapso maior que 100 MPa, excedendo o melhor caso de máximo teórico (consulte Bolha de Vidro - Exemplo 2 abaixo). Uma vez que a primeira pluralidade de bolhas vítreas foi um fração da segunda pluralidade de bolhas vítreas, a composição e o processo para formar as bolhas vítreas foram necessariamente iguais.

[022]As bolhas vítreas de acordo com e/ou útil para praticar a presente

descrição, podem ser produzidas através de técnicas conhecidas (consulte, por exemplo, as patentes US n°s 2.978.340 (Veatch et al.); 3.030.215 (Veatch et al.); 3.129.086 (Veatch et al.); e 3.230.064 (Veatch et al.); 3.365.315 (Beck et al.); 4.391.646 (Howell); e 4.767.726 (Marshall); e publicação de pedido de patente US n°2006/0122049 (Marshall et. al)). Técnicas para a preparação de bolhas vítreas, tipicamente incluem aquecimento de frita moída, comumente denominada “fluxo de alimentação”, que contém um agente de sopro (por exemplo, enxofre ou um composto de oxigênio e enxofre). O produto resultante (ou seja, o “produto bruto”) obtido a partir da etapa de aquecimento contém, tipicamente, uma mistura de bolhas vítreas, bolhas vítreas rompidas e cápsulas sólidas de vidro, as cápsulas sólidas de vidro, em geral resultantes de partículas de frita moída que deixaram de formar bolhas vítreas para qualquer fim. A frita moída tem, tipicamente, uma faixa de tamanho de partícula que influencia a distribuição de tamanho do produto bruto. Durante o aquecimento, as partículas maiores tendem a formar bolhas vítreas que são mais frágeis do que a média, enquanto as partículas menores tendem a aumentar a densidade da distribuição da bolha de vidro. Quando se prepara as bolhas vítreas por moagem da frita e aquecimento das partículas resultantes, a quantidade de enxofre nas partículas de vidro (isto é, o fluxo de alimentação) e a quantidade e a extensão do aquecimento ao qual as partículas são expostas (por exemplo, a taxa em que as partículas são alimentadas através de uma chama) podem ser tipicamente ajustadas para adaptar a densidade das bolhas vítreas. Quantidades menores de enxofre no fluxo de alimentação e taxas de aquecimento mais rápidas resultam em bolhas com densidades mais altas, conforme descrito nas patentes US n°s 4.391.646 (Howell) e 4.767.726 (Marshall). Além disso, a moagem da frita em tamanhos menores pode reverter em bolhas vítreas menores e com densidade mais alta.

[023]Embora a frita e/ou o fluxo de alimentação possa ter qualquer composição que seja capaz de formar um vidro, tipicamente com base no peso total,

a frita compreende de 50% a 90% de SiO_2, de 2% a 20% de óxido de metal alcalino, de 1% a 30% de B_2O_3, de 0,005% a 0,5% de enxofre (por exemplo, como enxofre elementar, sulfato ou sulfito), de 0% a 25% de óxidos de metal divalentes (por exemplo, CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO ou PbO), de 0% a 10% de óxidos de metal tetravalentes além de SiO_2 (por exemplo, TiO_2, MnO_2 ou ZrO_2), de 0% a 20% de óxidos de metal trivalentes (por exemplo, Al_2O_3, Fe_2O_3 ou Sb_2O_3), de 0% a 10% de óxidos de átomos pentavalentes (por exemplo, P_2O_5 ou V_2O_5), e de 0% a 5% de flúor (como fluoreto) que pode agir como um agente de fluxo para facilitar a fusão da composição do vidro. Ingredientes adicionais são úteis em composições de frita e podem ser incluídos na frita, por exemplo, para contribuir com propriedades ou características específicas (por exemplo, teor de dureza ou cor) para as bolhas vítreas resultantes.

[024]Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem uma composição vítrea que compreende mais óxido de metal alcalino terroso do que óxido de metal alcalino. Em algumas dessas modalidades, a razão entre o peso do óxido de metal alcalino terroso e o peso do óxido de metal alcalino está em uma faixa de 1,2:1 a 3:1. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem uma composição que compreende B_2O_3 em uma faixa de 2% a 6% com base no peso total das bolhas vítreas Em algumas modalidades, as bolhas vítreas têm uma composição vítrea que compreende até 5%, em peso, de Al_2O_3, com base no peso total das bolhas vítreas. Em algumas modalidades, a composição vítrea é essencialmente isenta de Al_2O_3. “Essencialmente isenta de Al_2O_3” pode significar até 5, 4, 3, 2, 1, 0,75, 0,5, 0,25, ou 0,1%, em peso, de Al_2O_3. As composições vítreas que são “essencialmente isentas de Al_2O_3” também incluem as composições vítreas que não têm Al_2O_3. As bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, podem ter, em algumas modalidades, uma composição química em que ao menos 90%, 94%, ou mesmo ao menos 97% dos vidros compreendem ao menos 67% de SiO_2, (por exemplo, uma faixa de 70% a 80% de SiO_2),

uma faixa de 8% a 15% de um óxido de metal alcalino terroso (por exemplo, CaO), uma faixa de 3% para 8% de um óxido de metal alcalino (por exemplo, Na_2O), uma faixa de 2% a 6% de B_2O_3, e uma faixa de 0,125% a 1,5% de SO_3.

[025]As bolhas vítreas úteis para a prática da presente descrição (em algumas modalidades, a segunda pluralidade de bolhas vítreas) podem ser obtidas comercialmente e incluem aquelas preparadas através de secagem por atomização e comercializadas por Potters Industries, Valley Forge, PA, EUA, (uma filial de PQ Corporation) sob as designações comerciais “SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES” (por exemplo, classificações 110P8 e 60P18) e bolhas vítreas comercializadas através de 3M Company, St. Paul, MN, EUA, sob a designação comercial “3M GLASS BUBBLES” (por exemplo, classificações S60, S60HS, iM30K, S38HS, S38XHS, K42HS, K46, e H50/10000). Em algumas modalidades, as bolhas vítreas úteis para a prática na presente descrição (por exemplo, a segunda pluralidade de bolhas vítreas) podem ser selecionadas para ter resistências ao esmagamento de ao menos cerca de 28, 34, 41, 48, ou 55 MPa para 90% de sobrevivência.

[026]A primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, pode ser preparada, por exemplo, através da classificação de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, por exemplo, tendo uma distribuição de tamanho que compreende um número mais alto de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros e, em algumas modalidades, um número mais alto de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. Aparelhos adequados exemplificadores para a classificação de bolhas vítreas incluem telas de vibração (por exemplo, peneiras), classificadores de ar, classificadores de umidade (por exemplo, classificadores por esfregamento úmido), classificadores de filtro de tecido, classificadores de decantação, classificadores de centrifugação, classificadores de eletrostática, e combinações dos mesmos. O aparelho exemplificador adequado inclui peneiras apresentando uma designação de cerca de 200 malhagens

(74 micrômetros) até ao menos 635 malhagens (20 micrômetros), de acordo com o ASTM Designation: E11-04 intitulado “Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes”. Tais peneiras podem ser obtidas junto a fornecedores comerciais como, por exemplo, Newark Wire Cloth Company, Newark, NJ, EUA. Os classificadores de ar exemplificadores adequados incluem classificadores gravitacionais, classificadores inerciais e classificadores de centrifugação. Os classificadores de ar estão prontamente disponíveis junto a fontes comerciais, por exemplo, como disponível junto a Hosokawa Micron Powder Systems sob as designações comerciais “MICRON SEPARATOR”, “ALPINE MODEL 100 MZR”, “ALPINE TURBOPLEX ATP”, “ALPINE STRATOPLEX ASP”, ou “ALPINE VENTOPLEX”; ou junto a Sepor, Inc., Wilmington, CA, EUA, sob a designação comercial “GAYCO CENTRIFUGAL SEPARATOR”.

[027]O método de classificação e o aparelho podem ser selecionados de modo que a primeira pluralidade de bolhas vítreas é distribuída de 1 a 45, 1 a 38, ou 1 a 32 micrômetros. Em algumas modalidades dos métodos apresentados na presente invenção, a remoção de ao menos uma porção da segunda pluralidade de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho, compreende a coleta de bolhas vítreas que passaram através de uma tela de 32 micrômetros. Em algumas modalidades, a remoção de ao menos uma porção da segunda pluralidade de bolhas de até dez micrômetros em tamanho compreende a coleta de bolhas vítreas que foram retidas em uma tela de 20 micrômetros.

[028]A segunda pluralidade de bolhas vítreas compreende, tipicamente, um número mais alto de bolhas com um tamanho de 10 (em algumas modalidades, 11, 12, 13, 14, ou 15) micrômetros e menos do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. Por exemplo, a segunda pluralidade de bolhas vítreas pode compreender ao menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, ou 60% de bolhas com um tamanho de até 10, 11, 12, 13, 14, ou 15 micrômetros. Em algumas modalidades, a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem, também, uma distribuição de tamanho com um

número mais alto de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. A segunda pluralidade de bolhas vítreas tem uma distribuição de tamanho com um tamanho médio por volume mais alto ou inferior do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas. Por exemplo, a segunda pluralidade de bolhas vítreas pode ter um tamanho médio por volume em uma faixa de 14 a 45 micrômetros (em algumas modalidades de 15 a 40 micrômetros, 20 a 45 micrômetros, ou 20 a 40 micrômetros).

[029]Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas é uma fração graduada da segunda pluralidade de bolhas vítreas de até 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, ou 25%, em peso, da segunda pluralidade de bolhas vítreas. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas é uma fração graduada da segunda pluralidade de bolhas vítreas de ao menos 15, 20, 25, 30, ou 35%, em peso, da segunda pluralidade de bolhas vítreas. Pode ser desejável, por exemplo, a escolha de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas com uma alta porcentagem de bolhas com um tamanho médio, em uma faixa de 15 a 40 micrômetros.

[030]A presente descrição apresenta compósitos que compreendem um polímero e uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com e/ou preparado de acordo com a presente descrição. O polímero pode ser um polímero termoplástico ou termofixo, e o compósito pode conter uma mistura de polímeros. Os polímeros adequados para o compósito podem ser selecionados por versados na técnica, dependendo, ao menos parcialmente, do pedido de patente desejável.

[031]Em algumas modalidades, o polímero no compósito revelado na presente invenção é um termoplástico. Os termoplásticos exemplificadores incluem poliolefinas (por exemplo, polipropileno, polietileno e copolímeros de poliolefina, como etileno-buteno, etileno-octeno e etileno vinil álcool); As poliolefinas fluoradas (por exemplo, politetrafluoro etileno, copolímeros de tetrafluoroetileno e hexafluoro

propileno (HFE), resina de polímero perfluoroalcóxi (PFA), policlorotrifluoroetileno (pCTFE), copolímeros de etileno e clorotrifluoroetileno (pECTFE) e copolímeros de etileno e tetrafluoroetileno (PETFE)); poliamida; poliamida imida; poliéter imida; resinas de poliéter cetona; poliestirenos; copolímeros de poliestireno (por exemplo, poliestireno de alto impacto e copolímero de acrilonitrila butadieno estireno (ABS)); poliacrilatos; polimetacrilatos; poliésteres; cloreto de polivinila(PVC); polímeros de cristal líquido (LCP); sulfetos de polifenileno (PPS); polissulfonas; poliacetais; policarbonatos; óxidos de polifenileno; e misturas de duas ou mais das tais resinas. Em algumas modalidades, o polímero no compósito é um termoplástico que compreende ao menos um polipropileno ou um polietileno (por exemplo, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polipropileno (PP)) e copolímeros de poliolefina (por exemplo, copolímeros de prolileno e etileno). Em algumas destas modalidades, o termoplástico é polipropileno (por exemplo, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno de baixa densidade linear (LLDPE)). Em algumas modalidades, o termoplástico é um elastomérico.

[032]Em algumas modalidades, o polímero no compósito apresentado na presente invenção é um termofixo. Os termofixos exemplificadores incluem epóxi, poliéster, poliuretano, poliureia, silicone, polissulfeto e resina fenólica. Em algumas modalidades, o polímero no compósito é um termofixo selecionado do grupo consistindo em epóxi, poliuretano, silicone e poliéster. Em algumas modalidades, o termofixo é um elastomérico.

[033]Em algumas modalidades, o polímero no compósito apresentado na presente invenção é um elastomérico. Os polímeros elastoméricos úteis exemplificadores incluem polibutadieno, poliisobutileno, copolímeros de etileno propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, terpolímeros de sulfonatada etileno-propileno-dieno, policloropreno, poli(2,3-dimetilbutadieno), poli(butadieno

copentadieno), polietilenos clorossulfonatados, elastômeros de polissulfeto, elastômeros de silicone, poli(butadieno conitrila), copolímeros de nitrilo butadieno hidrogenado, elastômeros acrílicos, copolímeros de etileno acrilato, elastômeros fluorados, elastômeros fluoroclorados, elastômeros fluorobrominados e combinações dos mesmos. O polímero elastomérico pode ser um elastômero termoplástico. As resinas de polímero elastomérico termoplástico exemplificadoras úteis incluem copolímeros em bloco, feitos de blocos vítreos ou blocos cristalinos de, por exemplo, poliestireno, poli(viniltolueno), poli(t-butil estireno) e poliéster, e blocos elastoméricos de, por exemplo, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de etileno propileno, copolímeros de etileno butileno, poliéter éster, e combinações dos mesmos. Alguns elastômeros termoplásticos são comercialmente disponíveis; por exemplo, copolímeros de poli(estireno butadieno estireno) em bloco comercializados por Shell Chemical Company, Houston, TX, EUA, sob a designação comercial “KRATON”.

[034]Outros aditivos podem ser incorporados no interior do compósito de acordo com a presente descrição dependendo da aplicação (por exemplo, conservantes, curativos, agentes de mistura, corantes, dispersantes, flutuantes ou agentes antideposição, agentes de fluxo ou processamento, agentes umectantes, promotores de separação de ar, nanopartículas funcionais e sequestrantes de ácido/base ou água).

[035]Em algumas modalidades, os compósitos, de acordo com a presente descrição, compreendem um modificador de impacto (por exemplo, uma resina elastomérica ou um enchimento elastomérico). Os modificadores de impacto exemplificadores incluem polibutadieno, copolímeros de butadieno, polibuteno, borracha triturada, copolímeros em bloco, terpolímeros de etileno, partículas núcleo-cápsula, e elastômeros funcionalizados disponíveis, por exemplo, junto a Dow Chemical Company, Midland, MI, EUA, sob a designação comercial “AMPLIFY GR-216”.

[036]Em algumas modalidades, os compósitos apresentados na presente invenção podem compreender, ainda, outros aditivos de modificação de densidade como bolhas de plástico (por exemplo, aqueles disponíveis sob a designação comercial “EXPANCEL”, disponível junto a Akzo Nobel, Amsterdam, Holanda), agentes de sopro ou enchimentos pesados. Em algumas modalidades, os compósitos apresentados na presente invenção podem compreender, ainda, ao menos um dos seguintes: fibra de vidro, wolastonita, talco, carbonato de cálcio, dióxido de titânio (incluindo nano dióxido de titânio), negro de carbono, farinha de madeira, outros enchimentos naturais e fibras (por exemplo, cascas de nozes, cânhamo e cabelo de milho), sílica (inclusive nano sílica), e argila (incluindo nano argila).

[037]Em algumas modalidades dos compósito, de acordo com a presente descrição, as bolhas vítreas podem ser tratadas com um agente de acoplamento para melhorar ou acentuar a interação entre as bolhas vítreas e o polímero. É desejável selecionar um agente de acoplamento que corresponde ou fornece reatividade adequada com grupos funcionais correspondentes da formulação de polímero escolhida. Exemplos ilustrativos de agentes de acoplamento incluem zirconatos, silanos ou titanatos. Agentes de acoplamento titanato e zirconato típicos são conhecidos pelos versados na técnica, e uma detalhada visão geral dos usos e critérios de seleção para estes materiais podem ser encontrados em Monte, S.J., Kenrich Petrochemicals, Inc., “Ken-React® Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents”, Terceira Edição Revisada, março, 1995. Se usados, os agentes de acoplamento são comumente incluídos em uma quantidade de cerca de 1%, a 3% em peso, com base no peso total da bolha.

[038]Os silanos adequados são acoplados às superfícies de vidro através de reações de condensação para formar ligações de siloxano com o enchimento silicoso. Este tratamento deixa o enchimento mais propenso à umidade ou promove a adesão de materiais à superfície da bolha de vidro. Isto fornece um mecanismo

para promover ligação covalente, iônica ou dipolo entre cargas inorgânicas e matrizes orgânicas. Os agentes de acoplamento de silano são escolhidos com base na funcionalidade específica desejada. Por exemplo, um tratamento em vidro com aminossilano pode ser desejável para combinar com um polímero contendo um grupo anidrido, epóxi, amida ou isocianato. Alternativamente, os tratamentos com silano com funcionalidade em ácido podem requerer seleções de polímero de possuir blocos capazes de situações de interações com ácido base, e ligações iônica ou de hidrogênio. Outra abordagem para a obtenção de interações extensivas entre a bolha de vidro e polímero é funcionalizar a superfície de microesfera com um agente de acoplamento adequado que contém uma porção polimerizável, dessa forma incorporando o material diretamente no interior da cadeia principal do polímero. Exemplos de porções polimerizáveis são os materiais que contêm a função de olefínico como as porções de estirênico, acrílico e metacrílico. Estratégias de acoplamento de silano adequadas estão descritas em *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, de Barry Arkles, pág. 165 – 189, Gelest Catalog 3000-A Silanes and Silicones: Gelest Inc. Morrisville, PA, EUA. Outros exemplos ilustrativos de agentes de acoplamento incluem polipropileno e polietileno modificados com anidrido maleico.

[039]Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas está presente no compósito em um teor de até 60 volumes por cento sem espaços vazios ou até 90 volumes por cento com espaços vazios, com base no volume total do compósito. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas está presente no compósito em um teor de até 55, 50, 45, 40, 35, ou 30%, por volume, com base no volume total do compósito. Em algumas modalidades, a primeira pluralidade de bolhas vítreas está presente no compósito em um teor de até 40, 35, 30, 25, 20, ou 15%, por peso, com base no peso total do compósito. Por exemplo, a primeira pluralidade de bolhas vítreas pode estar presente no compósito em uma

faixa de 5 a 40, 5 a 35, 5 a 30, 5 a 25, 7,5 a 25, ou 8 a 25 por cento, em peso, com base no peso total do compósito. A presente descrição pode fornecer um compósito com boa relação custo/benefício e baixa densidade sem comprometer as propriedades físicas. Por exemplo, a primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem, em algumas modalidades, densidade mais baixa e propriedades de resistência similar, em comparação com as bolhas vítreas comercialmente disponíveis. Portanto, uma densidade de compósito desejável pode ser obtida mediante o uso de uma porcentagem mais baixa, em peso, das bolhas vítreas da presente descrição, enquanto mantém suas propriedades físicas. Como resultado, o custo total do compósito é reduzido. Embora estas bolhas vítreas tenham sido frequentemente usadas com êxito para reduzir a densidade dos compósitos finais, tais compósitos resultantes têm frequentemente apresentado uma perda indesejável de certas propriedades físicas, como resistência ao impacto e resistência à tração. Uma porcentagem em peso mais baixa de bolhas vítreas de acordo com a presente descrição pode ser incorporada nos compósitos, por exemplo, devido à sua densidade mais baixa, impactando as propriedades físicas do polímero em um menor grau.

[040]Em geral, é desejável que as bolhas vítreas sejam fortes para evitar serem trituradas ou rompidas durante o processamento de um compósito de polímero, como através da aspersão por alta pressão, amassamento, extrusão, pultrusão, sinterização ou moldagem (por exemplo, modelagem por compactação, modelagem por injeção, modelagem por sopro, rotomoldagem, termoformação, e modelagem por injeção-compactação). Tipicamente, uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, demonstra aprimorada capacidade de sobrevivência após o processamento, em comparação com as microesferas comercialmente disponíveis (por exemplo, a segunda pluralidade de bolhas vítreas em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas é preparada). Dessa forma, embora a primeira pluralidade de bolhas

vítreas, de acordo com a presente descrição, possa ter uma densidade mais baixa do que as bolhas vítreas comercialmente disponíveis, elas são surpreendentemente fortes e capazes de sobreviver aos processos de alto cisalhamento.

[041]A capacidade de sobrevivência da primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, pode ser vista, por exemplo, nas Tabelas 6 e 7, nos exemplos abaixo. As densidades das cinzas foram medidas após a extrusão, modelagem por injeção, e modelagem de compactação de compósitos preparados a partir de uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, e uma pluralidade de bolhas vítreas comparativas comercialmente disponíveis. Como pode ser visto na Tabela 6, os resultados da densidade das cinzas de um compósito produzido a partir da primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tinham menos que um aumento após a extrusão, em comparação aos produzidos como exemplos comerciais comparativos, dos quais a primeira pluralidade de bolhas vítreas é feita; (consulte o Compósito - Exemplo 1 versus o Compósito Comparativo - Exemplo A e o Compósito Exemplo - 2 versus o Compósito Comparativo - Exemplo B). Uma diferença ainda mais pronunciada é vista após a modelagem por injeção, onde a primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição, tem, em alguns casos, metade da propensão à ruptura do material comercial corrente. De modo correspondente, a densidade dos compósitos é mantida a uma densidade específica mais baixa, através das duas técnicas de processamento com a primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a presente descrição.

[042]Os compósitos, de acordo com a presente descrição, podem ser úteis para produzir uma variedade de artigos. Exemplos ilustrativos incluem aqueles da indústria do transporte como núcleos do painel de instrumentos, coberturas de motor, painéis laterais de impacto, acabamento interior, parachoques, painel de fáscia, aneis em o, juntas, pastilhas de freio e mangueiras; peças moldadas domésticas; folhas compósitas; componentes estruturais termoformados;

compósitos de polímero-madeira e revestimento de fio e cabo. Outros exemplos ilustrativos incluem compostos para embutimento, estruturas do painel, resinas de compósito estrutural, recipientes plásticos e paletes.

Modalidades Selecionadas da Descrição

[043]Em uma primeira modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas que têm uma densidade real média de até 0,55 gramas por centímetro cúbico e uma distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio por volume em uma faixa de cerca de 15 micrômetros a 40 micrômetros, em que uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de ao menos cerca de 100 megapascal.

[044]Em uma segunda modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a primeira modalidade, em que o tamanho médio por volume está em uma faixa de 15 micrômetros a 25 micrômetros, e em que a distribuição de tamanho compreende, ainda, até 20%, por número, de bolhas vítreas que têm um tamanho de até dez micrômetros.

[045]Em uma terceira modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a primeira modalidade, em que a densidade real média é de até 0,45 gramas por centímetro cúbico, e em que o tamanho médio por volume está em uma faixa de 15 a 25 micrômetros.

[046]Em uma quarta modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a primeira ou a terceira modalidade, em que a distribuição de tamanho compreende, ainda, até 40%, por número, da bolhas vítreas que têm um tamanho de até dez micrômetros.

[047]Em uma quinta modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira a quarta modalidades, em que as bolhas vítreas têm uma composição vítrea que compreende

um óxido de metal alcalino terroso e um óxido de metal alcalino em uma razão de peso em uma faixa de 1,2:1 a 3:1.

[048]Em uma sexta modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira à quinta modalidades, em que as bolhas vítreas têm uma composição vítrea que compreende B_2O_3 em uma faixa de 2% a 6%, em peso, com base no peso total das bolhas vítreas.

[049]Em uma sétima modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira à sexta modalidades, em que as bolhas vítreas têm uma composição vítrea que compreende até 5%, em peso, de Al_2O_3, com base no peso total das bolhas vítreas.

[050]Em uma oitava modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeiras à sétima modalidades, em que as bolhas vítreas têm uma composição vítrea que compreende SiO_2 em uma faixa de 70% a 80%, em peso, de óxido de metal alcalino terroso em uma faixa de 8% a 15% em peso, e óxido de metal alcalino em uma faixa de 3% a 8%, em peso, e cada porcentagem em peso com base no peso total das bolhas vítreas.

[051]Em uma nona modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira a oitava modalidades, em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas é uma fração graduada capaz de ser preparada através da classificação de uma segunda pluralidade de bolhas vítreas, em que a segunda pluralidade de bolhas vítreas tem um número mais alto de bolhas vítreas com um tamanho de até dez micrômetros do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas.

[052]Em uma décima modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com a nona modalidade, em que a

segunda pluralidade de bolhas vítreas tem um número mais alto de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho do que a primeira pluralidade de bolhas vítreas.

[053]Em uma décima primeira modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com as nona ou décima modalidades, em que a fração graduada pode ser obtida através de coleta de bolhas vítreas que são distribuídas a partir de 1 micrômetro a 32 micrômetros.

[054]Em uma décima segunda modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das nona a décima primeira modalidades, em que a classificação compreende ao menos uma das seguintes: triagem, classificação de ar, classificação do filtro de tecido, classificação de decantação, classificação de centrifugação, classificação eletrostática, e classificação por esfregamento úmido.

[055]Em uma décima terceira modalidade, a presente descrição apresenta uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira a décima segunda modalidades, em que as bolhas vítreas são tratadas com um agente de acoplamento.

[056]Em uma décima quarta modalidade, a presente descrição apresenta um compósito que compreende um polímero e uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira a décima terceira modalidades.

[057]Em uma décima quinta modalidade, a presente descrição apresenta um compósito, de acordo com a décima quarta modalidade, em que o polímero compreende ao menos um dos seguintes: um polímero termoplástico, um polímero termofixo, ou um elastômero.

[058]Em uma décima sexta modalidade, a presente descrição apresenta um compósito, de acordo com a décima quarta modalidade, em que o polímero é um polímero termoplástico.

[059]Em uma décima sétima modalidade, a presente descrição apresenta um compósito, de acordo com a décima quarta modalidade, em que o polímero é um elastômero.

[060]Em uma décima oitava modalidade, a presente descrição apresenta um compósito, de acordo com a décima quarta modalidade, em que o polímero é um polímero termofixo.

[061]Em uma décima nona modalidade, a presente descrição apresenta um compósito, de acordo com qualquer uma das décima quarta a décima oitava modalidades, em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas está presente no compósito em um nível de até 40%, em peso, com base no peso total do compósito.

[062]Em uma vigésima modalidade, a presente descrição apresenta um método para produzir uma primeira pluralidade de bolhas vítreas, de acordo com qualquer uma das primeira a oitava modalidades, o método compreendendo:

fornecer uma segunda pluralidade de bolhas vítreas que tem uma segunda distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio por volume, um número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho, e um número de bolhas vítreas de pelo menos 40 micrômetros em tamanho; e

remover pelo menos uma porção das bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho,

em que após a remoção de pelo menos uma porção das bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho, uma primeira pluralidade de bolhas vítreas permanece, e em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas tem um número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho que é menor que o número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho da segunda pluralidade de bolhas vítreas.

[063]Em uma vigésima primeira modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com a vigésima modalidade, que compreende, ainda, a

remoção de ao menos uma porção das bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho; em que após a remoção de pelo menos uma porção das bolhas vítreas de até 40 micrômetros em tamanho e a remoção de ao menos uma porção de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho, a primeira pluralidade de bolhas vítreas é obtida, em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas tem um número menor de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas.

[064]Em uma vigésima segunda modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com a vigésima ou vigésima primeira modalidade, em que a fração graduada é obtível coletando bolhas vítreas que são distribuídas a partir de 1 micrômetro a 32 micrômetros.

[065]Em uma vigésima terceira modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com qualquer uma das vigésima a vigésima segunda modalidades, em que a classificação compreende ao menos uma das seguintes: triagem, classificação de ar, classificação do filtro de tecido, classificação de decantação, classificação de centrifugação, classificação eletrostática e classificação por esfregamento úmido.

[066]Em uma vigésima quarta modalidade, a presente descrição apresenta um método para fabricação de uma fração graduada de bolhas vítreas, o método compreendendo:

[067]fornecer uma segunda pluralidade de bolhas vítreas que tem uma segunda distribuição de tamanho que compreende um tamanho médio por volume, um número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho, e um número de bolhas vítreas de pelo menos 40 micrômetros em tamanho;

remover pelo menos uma porção de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho;

remover pelo menos uma porção de bolhas vítreas de até dez micrômetros

em tamanho,

em que após a remoção de pelo menos uma porção de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho e a remoção de ao menos um porção das bolhas vítreas até dez micrômetros em tamanho, uma primeira pluralidade de bolhas vítreas permanece, em que a primeira pluralidade de bolhas vítreas tem um número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho que é menor que o número de bolhas vítreas de até dez micrômetros em tamanho da segunda pluralidade de bolhas vítreas, e em que uma das seguintes condições é alcançada:

a primeira pluralidade de bolhas vítreas e a segunda pluralidade de bolhas vítreas têm densidades equivalentes, mas a primeira pluralidade de bolhas vítreas é mais alta em resistência do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas;

a primeira pluralidade de bolhas vítreas e a segunda pluralidade de bolhas vítreas têm resistências equivalentes, mas a primeira pluralidade de bolhas vítreas é mais baixa em densidade do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas; ou

a primeira pluralidade de bolhas vítreas é tanto mais baixa em densidade quanto mais alta em resistência do que a segunda pluralidade de bolhas vítreas.

[068]Em uma vigésima quinta modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com a vigésima quarta modalidade, em que a primeira pluralidade de partículas tem uma densidade real média de até 0,55 gramas por centímetro cúbico, e em que a primeira pluralidade de partículas tem um tamanho médio por volume em uma faixa de 15 micrômetros a 40 micrômetros.

[069]Em uma vigésima sexta modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com a vigésima quinta modalidade, em que a primeira pluralidade de partículas tem uma densidade real média de até 0,45 gramas por centímetro cúbico, e em que a primeira pluralidade de partículas tem um tamanho médio por volume em uma faixa de 15 micrômetros a 25 micrômetros.

[070]Em uma vigésima sétima modalidade, a presente descrição apresenta

um método, de acordo com qualquer uma das vigésima quarta a vigésima sexta modalidades, em que uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade das bolhas vítreas se rompe é de pelo menos 100 megapascal.

[071]Em uma vigésima oitava modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com qualquer uma das vigésima quarta a vigésima sétima modalidades, em que a remoção de ao menos uma porção de bolhas vítreas de ao menos 40 micrômetros em tamanho compreende a coleta de bolhas vítreas que passaram através uma tela de 32 micrômetros.

[072]Em uma vigésima nona modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com qualquer uma das vigésima quarta a vigésima oitava modalidades, em que a remoção de ao menos um porção de bolhas vítreas de até 10 micrômetros em tamanho compreende coletar bolhas vítreas que foram retidas em uma tela de 20 micrômetros.

[073]Em uma trigésima modalidade, a presente descrição apresenta um método, de acordo com qualquer uma das vigésima quarta a vigésima nona modalidades, em que a primeira pluralidade de partículas tem uma densidade real média de até 0,35 gramas por centímetro cúbico, e em que uma pressão hidrostática em que 10%, por volume, da primeira pluralidade de bolhas vítreas se rompe é de pelo menos 75 megapascal.

[074]Para que esta descrição possa ser mais plenamente compreendida, os exemplos são apresentados a seguir. Deve-se compreender que estes exemplos se destinam apenas a propósitos ilustrativos e não devem ser interpretados como limitantes da descrição de qualquer maneira.

Exemplos

Materiais:

[075]As bolhas vítreas foram obtidas junto a 3M Company, St. Paul, MN, EUA sob a designações comerciais “3M GLASS BUBBLES iM30K” e “3M GLASS

BUBBLES K42HS". Estas bolhas vítreas têm composições vítreas que compreendem SiO_2 em uma faixa de 70% a 80% em peso, óxido de metal alcalino terroso em uma faixa de 8% a 15% em peso, e óxido de metal alcalino em uma faixa de 3% a 8% em peso, e B_2O_3 em uma faixa de 2% a 6% em peso, cada porcentagem em peso com base no peso total do bolhas vítreas.

[076]O polipropileno (PP) que tem uma densidade de 0,9 g/cm^3 foi obtido junto a LyondellBasell Polymers, América do Norte, sob a designação comercial "PRO-FAX 6523".

[077]Um modificador de impacto que compreende um polímero anidrido maleico enxertado (MAH) foi obtido junto a Dow Chemical Company, Midland, MI, EUA, sob a designação comercial "AMPLIFY GR 216". A densidade do modificador de impacto foi de 0,87 g/cm^3, e o índice de fluidez (190°C / 2,16 kg) foi de 1,3 g/10 min.

[078]A poliamida 6,6, (náilon) com uma densidade de 1,14 g/cm^3 foi obtida junto a DuPont, Wilmington, DE, EUA, sob a designação comercial "ZYTEL 101".

Métodos de teste:

[079]Determinação Média de Densidade da Partícula: Um picnômetro de deslocamento de gás completamente automatizado, obtido sob a designação comercial "ACCUPYC 1330 PYCNOMETER" da Micromeritics, Norcross, Georgia, EUA, foi usado para determinar a densidade de microesferas de acordo com ASTM D2840- 69, "Average True Particle Density of Hollow Microspheres".

[080]Determinação do Tamanho da Partícula por Difração da Luz a Laser: O tamanho da partícula em uma distribuição de volumes por cento foi determinado por difração da luz a laser mediante o uso de um analisador de tamanho de partícula, disponível sob a designação comercial "SATURN DIGISIZER" junto a Micromeritics. As bolhas vítreas foram dispersadas em água desionizada desaerada antes da determinação do tamanho da partícula.

[081]Determinação do Tamanho da Partícula por Análise EPM: A distribuição do tamanho da partícula foi também medida em alguns exemplos usando-se análise de imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em que o diâmetro de cada microesfera oca foi medido usando um programa (Olympus “measurIT” software) dotado com o microscópio (modelo “Phenom™ Scanning Electron Microscope”, obtido junto a FEI Company, Hillsboro, OR, EUA). Os dados do tamanho da bolha de vidro foram, então, classificados e analisados para calcular a distribuição da porcentagem da partícula (*isto é*, o número real de partículas de um certo diâmetro como uma porcentagem de todas as partículas medidas).

[082]Teste de Resistência: A resistência das bolhas vítreas foi medida usando-se ASTM D3102 -72 “Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres”, com as seguintes modificações: O tamanho da amostra (em gramas) foi igual a 10 vezes a densidade das bolhas vítreas. As microesferas foram dispersadas em glicerol (20,6 g) e a redução de dados foi automatizada usando-se um programa de computador. O valor registrado é a pressão hidrostática em que 10% e 20%, por volume, das bolhas vítreas se rompe (resistência em sobrevivência de 90% e 80%, respectivamente).

[083]Resistência ao Impacto Izod com Entalhe: A resistência ao impacto Izod dos compósitos foi medida de acordo com o procedimento descrito em ASTM D256 “Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics”.

[084]Modelagem por Compactação: Péletes de compósitos foram moldados por compactação em 4 pressões de sustentação diferentes para simular o processo alvo de modelagem por injeção-compactação com pressões de compactação diferentes. Foi usada uma placa de compactação compreendendo uma moldura de modelagem com 0,32 cm (1/8 polegada (pol.)) de espessura e de 27,94 cm por 27,94 cm (11 pol. por 11 pol.). A moldura foi envolvida com papel alumínio resistente e, além disso,

compreendeu duas placas de aço de 0,16 cm (1/16 pol.) de espessura dispostas nas porções do topo e fundo da moldura envolvida por alumínio. Uma pilha pesada de péletes foi colocada no centro da placa de compactação e colocada em um moldador por compactação com cursor aquecido de 30,48 cm por 30,48 cm (12 pol. por 12 pol.), (modelo 25-12H de Carver Inc., Wabash, IN, EUA.). A temperatura foi ajustada a 210°C. As placas foram compactadas lentamente à pressão desejada para permitir o fluxo do polímero derretido para dentro da placa de compactação. As pressões simuladas foram 69 MPa (10,000 PSI), 103 MPa (15,000 PSI), 138 MPa (20,000 PSI) e 172 MPa (25,000 PSI). Após a compactação durante 5 minutos na temperatura desejada, as placas foram liberadas e o sanduíche foi colocado sobre uma bancada de laboratório, exposto ao ar, para esfriar. As camadas de aço e papel alumínio foram descoladas de cada lado da placa de compactação e a placa de compactação formada foi recortada da moldura de imagem com um estilete.

[085]Densidade das cinzas: Amostras de compósito contendo bolhas vítreas foram colocadas em uma fornalha (modelo 300/14, obtida junto a Nabertherm, Lilienthal, Alemanha). A temperatura foi aumentada de acordo com o procedimento exposto a seguir: 1 hora a 200°C, 1 hora a 250°C, 1 hora a 300°C, 1 hora a 350°C, 2 horas a 450°C e 12 horas a 600°C. Amostras foram então removidas da fornalha e deixadas para esfriar em temperatura ambiente. A cinza resultante foi medida pelo método do picnômetro de determinação de densidade descrito acima.

[086]Resistência de Flexão e Módulo: Amostras de compósito foram montadas sobre um equipamento de ensaio de resistência à tração (Sintech 1G model 5401029 obtido junto a MTS, Eden Prairie, MN, EUA). As propriedades de flexão foram medidas após o procedimento descrito em ASTM D790-10 “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”, utilizando uma taxa de tensão de 0,51 cm/min (0,2 pol./min).

[087]Resistência à tração e alongamento de ruptura e escoamento: Amostras de compósito foram montadas no equipamento de ensaio de resistência à tração. A tração e o alongamento foram medidos após o procedimento descrito em ASTM D638 “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”, usando-se uma velocidade de separação de 7,62 cm/min (3 pol./min).

[088]Índice de fluidez (MFR): Péletes de compósito foram colocados no interior de um indexador de material fundido (modelo MP600 obtido junto a Tinius Olsen, Horsham, PA, EUA) e deixado para equilibrar a 230°C por 7 minutos. Os péletes foram então testados após o procedimento descrito em ASTM D1238-10 “Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer” para polipropileno (230°C e 2,16 kg) e náilon (236°C e 5 kg).

Bolhas Vítreas - Exemplo 1:

[089]Uma quantidade pesada (261 gramas) de bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES iM30K” foi colocada sobre o topo de uma pilha de peneiras que compreendem o Padrão de Testes de Peneiras dos EUA (USA Standard Testing Sieves), em tamanhos descendentes de abertura da malhagem do topo ao fundo. As seguintes peneiras foram usadas: malhagem 200 (74 µm), malhagem 230 (63 µm), malhagem 270 (53 µm), malhagem 325 (44 µm) e malhagem 400 (37 µm). A pilha de peneiras foi, então, colocada no interior de uma peneira vibratória com agitador Tyler durante cerca de 15 minutos. Após o processo de peneiramento, o material que permaneceu sobre o topo de cada peneira (*isto é*, os “sobretamanhos”) foi coletado e pesado. As bolhas vítreas que passaram através de todas as peneiras usadas na pilha (38 “subtamanhos” na peneira mícron) foram peneiradas novamente, mas desta vez usando-se uma peneira com jato de ar com vácuo (modelo “Alpine Augsburg Jet Sieve”, obtidas junto a Hosokawa Alpine, Augsburg, Alemanha). Apenas uma peneira foi usada de cada vez para a peneira com jato. As bolhas vítreas foram primeiro passadas através de peneira com jato de 32 mícrons (malhagem 450). Os “sobretamanhos” foram coletados e pesados. As bolhas

que passaram através da peneira de malhagem 450 foram então peneiradas através de uma peneira de 20 mícrons (malhagem 635) na peneira com jato. Uma quantidade pequena de material foi peneirada através de cada peneira na peneira com jato para evitar o “entupimento” que ocorre quando as partículas superdimensionadas tampam a tela da peneira evitando que as partículas de menor tamanho passem por ela. As peneiras com jato foram completamente limpas com ar entre os ciclos. Os “sobretamanhos” das peneiras de 20 mícrons foram coletados e pesados e designados Bolhas Vítreas - Exemplo 1. A distribuição do tamanho da partícula para as Bolhas Vítreas - Exemplo 1 foi medida usando-se difração da luz a laser conforme descrito acima e está registrada na Tabela 1, abaixo. As bolhas vítreas do exemplo 1 tinham uma densidade real média de 0,5259 g/cm^3, e a pressão hidrostática em que 10%, por volume, das bolhas vítreas do exemplo 1 se rompe foi mais alta do que 206,8 MPa (30,000 PSI).

Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo A:

[090]Os “sobretamanhos” para a peneira de 38 mícrons descritos em Bolhas Vítreas - Exemplo 1 foram coletados e designados Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo A, os quais tinham uma densidade real média de 0,5779 g/ cm^3 e resistência a 90% de cerca de 70,4 MPa (10,213 PSI).

Bolhas Vítreas - Exemplo 2:

[091]As bolhas vítreas do exemplo 2 foram preparadas de acordo com o método de bolhas vítreas do exemplo 1, exceto as que iniciaram com as bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES K42HS”. A distribuição do tamanho da partícula para as Bolhas Vítreas - Exemplo 2 foi medida usando-se difração da luz a laser conforme descrito acima, e está registrada na Tabela 1, abaixo. As bolhas vítreas do exemplo 2 tinham uma densidade real média de 0,42 g/cm^3, e a pressão hidrostática na qual 10%, por volume, das bolhas vítreas do exemplo 2 se rompe foi mais alta do que 110 MPa (16,000 PSI).

Bolhas Vítreas - Exemplo 3:

[092]Os “sobretamanhos” da peneira de 32 mícrons descritos em Bolhas Vítreas - Exemplo 2 foram coletados e designados Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo 3, os quais tinham uma densidade real média de 0,3370 g/cm^3 e resistência a 90% de cerca de 78,9 MPa (11,453 PSI).

[093]A distribuição do tamanho da partícula foi medida em Bolhas Vítreas - Exemplos 1 a 3 e Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo A usando difração da luz a laser conforme descrito acima, e é registrada na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Distribuição de tamanho de partícula

Exemplo	D90	D50	D10
Bolhas Vítreas – Exemplo 1	27,2	17	0,37
Bolhas Vítreas – Exemplo 2	31,7	20,9	8,8
Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo A	46,3	17	6,7
Bolhas Vítreas – Exemplo 3	39,1	30,1	0,21

[094]A distribuição do tamanho da partícula foi também medida em Bolhas Vítreas - Exemplos 1 e 2 e materiais de início “3M GLASS BUBBLES iM30K” e “3M GLASS BUBBLES K42HS” usando o método para análise de imagens EPM, descrito acima. O número total de partículas (expressadas em número de porcentagem (%) de partículas) abaixo de cada número inteiro do diâmetro entre 1 e 45 é mostrado na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2. Distribuição do tamanho da partícula usando o método para análise de imagens EPM.

Diâmetro da partícula (µm)	em porcentagem (%) de partículas			
	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Bolhas Vítreas - Exemplo 1	Bolhas Vítreas - Exemplo 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
Diâmetro da partícula (µm)	em porcentagem (%) de partículas			
	“3M GLASS BUBBLES	“3M GLASS BUBBLES	Bolhas Vítreas - Exemplo 1	Bolhas Vítreas - Exemplo 2

	iM30K”	K42HS”		
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	-	-

[095]A densidade média e a resistência a 90% de sobrevivência das bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES iM30K” e “3M GLASS BUBBLES K42HS”, Bolhas Vítreas - Exemplos 1 a 3, e Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo A foram medidas e são mostradas na Tabela 3, abaixo.

Tabela 3. Densidade média e resistência a 90%.

Exemplos	Densidade média (g/cm^3)	Resistência a 90% MPa (PSI (MPa)
“3M GLASS BUBBLES Im30K”	0,601	207 (30,000)
“3M GLASS BUBBLES K42HS”	0,420	79 (11,500)
Bolhas Vítreas – Exemplo 1	0,526	200 (28,950)
Bolhas Vítreas – Exemplo 2	0,420	116 (16,800)
Bolhas Vítreas Comparativas - Exemplo A	0,578	70 (10,200)
Bolhas Vítreas – Exemplo 3	0,337	79 (11,460)

Controle - Exemplo 1:

[096]Péletes de PP foram introduzidos em uma extrusora de rosca dupla de 24 mm (modelo “Prism” obtidas junto a Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EUA) equipada com um preenchedor lateral e aquecida a 200°C. A velocidade da extrusora foi ajustada a 200 rpm. Os corpos de prova do PP extrudado foram preparados usando-se uma máquina de modelagem por injeção (modelo Boy 22D obtida junto a Boy Limited, Northants, Reino Unido) e um molde de amostra de teste ASTM. O tambor moldador por injeção foi aquecido a 220°C e o molde foi mantido a 50°C. O PP foi injetado no molde em condições que maximizaram a pressão de moldagem. Em pressões mais altas, a pressão de injeção era de 22 MPa (3,200 PSI). A máquina de modelagem por injeção tinha uma razão de intensificação de 6,6, de modo que a pressão final sentida pelos compósitos era de aproximadamente 146 MPa (21,200 PSI).

Compósito Comparativo - Exemplo A:

[097]Foi preparado um compósito de bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES iM30K” e PP com uma densidade alvo desejável de 0,813 g/cm^3. Os péletes de PP e as bolhas vítreas foram introduzidos na extrusora de rosca dupla aquecida a 200°C em uma razão de 78,5/21,5%, em peso. Os corpos de prova do Compósito Comparativo - Exemplo A foram preparados conforme descrito acima, em Controle - Exemplo 1.

Compósito Comparativo - Exemplo B:

[098]Um compósito de bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES K42HS” e PP com uma densidade alvo desejável de 0,816 g/cm^3 foi preparado conforme descrito no Compósito Comparativo - Exemplo A. A razão em peso PP/bolhas vítreas foi de cerca de 91/9. Os corpos de prova do Compósito Comparativo - Exemplo B foram preparados conforme descrito acima, em Controle - Exemplo 1.

Compósito - Exemplo 1:

[099]Um compósito de bolhas vítreas do exemplo 1 e PP com uma densidade

alvo desejável de 0,813 g/cm^3 foi preparado conforme descrito no Compósito Comparativo - Exemplo A. A razão de peso PP/bolhas vítreas foi de cerca de 85/15. Péletes do compósito foram moldados por injeção em uma moldadora por injeção Boy 22D usando-se um molde de amostra de teste ASTM a uma temperatura de 50°C e uma pressão de injeção de 22 MPa (3,200 PSI). Corpos de prova do Compósito - Exemplo 1 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito - Exemplo 2:

[100]Um compósito de bolhas vítreas do exemplo 2 e PP com uma densidade alvo desejável de 0,816 g/cm^3 foi preparado conforme descrito no Compósito Comparativo - Exemplo B. A razão em peso PP/bolhas vítreas foi de cerca de 91/9. Corpos de prova do Compósito - Exemplo 2 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Controle - Exemplo 2:

[101]Péletes de PP e o modificador de impacto (MI) “AMPLIFY GR 216” foram introduzidos na extrusora de rosca dupla em uma razão de 90/10%, em peso, para produzir um polipropileno modificado de impacto (Controle - Exemplo 2) tendo uma densidade alvo de 0,897 g/cm^3. Os corpos de prova em Controle - Exemplo 2 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito Comparativo - Exemplo C:

[102]O Compósito Comparativo - Exemplo C foi preparado conforme descrito em Controle - Exemplo 2, com a diferença que as bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES iM30K” foram também introduzidas na extrusora de rosca dupla para produzir um compósito que tem uma densidade alvo de 0,812 g/cm^3. A razão entre PP/IM/bolhas vítreas foi de 68,5/10/21,5%, em peso. Os corpos de prova do Compósito Comparativo - Exemplo C foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito Comparativo - Exemplo D:

[103]O Compósito Comparativo - Exemplo D foi preparado conforme descrito em Controle - Exemplo 2, com a diferença que as bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES K42HS foram também introduzidas na extrusora de rosca dupla para produzir um compósito que tem uma densidade alvo de 0,814 g/cm^3. A razão entre PP/IM/bolhas vítreas foi de 81/10/9%, em peso. Os corpos de prova do Compósito Comparativo - Exemplo D foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito - Exemplo 3:

[104]Um compósito modificado por impacto foi preparado conforme descrito em Controle - Exemplo 2, com a diferença que as Bolhas Vítreas - Exemplo 1 foram também introduzidas na extrusora de rosca dupla para produzir um compósito que tem uma densidade alvo de 0,811 g/cm^3. A razão PP/IM/bolhas vítreas foi de 75/10/15%, em peso. Corpos de prova em Compósito - Exemplo 3 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito - Exemplo 4:

[105]Um compósito modificado por impacto foi preparado conforme descrito em Controle - Exemplo 2, com a diferença que as Bolhas Vítreas - Exemplo 2 foram também introduzidas na extrusora de rosca dupla para produzir um compósito que tem uma densidade alvo de 0,814 g/cm^3. A razão PP/IM/bolhas vítreas foi de 81/10/9%, em peso. Os corpos de prova do Compósito - Exemplo 4 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Controle - Exemplo 3:

[106]Péletes de náilon foram introduzidos na extrusora de rosca dupla conforme descrito em Controle - Exemplo 1 para produzir um compósito de poliamida (Controle - Exemplo 3) tendo uma densidade de 1,14 g/cm^3. Os corpos de prova de Controle - Exemplo 3 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1, com a diferença que o tambor moldador por injeção foi aquecido a 270°C.

Compósito Comparativo - Exemplo E:

[107]O Compósito Comparativo - Exemplo E foi preparado conforme descrito no Controle - Exemplo 3, com a diferença que as bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES iM30K” foram também introduzidas na extrusora de rosca dupla para produzir um compósito que tem uma densidade alvo de 0,970 g/cm^3. A razão entre náilon/bolhas vítreas foi de 80,54/19,46%, em peso. Os corpos de prova do Compósito Comparativo - Exemplo E foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito Comparativo - Exemplo F:

[108]O Compósito Comparativo - Exemplo F foi preparado conforme descrito no Controle - Exemplo 3, com a diferença que as bolhas vítreas “3M GLASS BUBBLES K42HS” foram também introduzidas na extrusora de rosca dupla para produzir um compósito que tem uma densidade alvo de 0,985 g/cm^3. A razão entre náilon/ bolhas vítreas foi de 90,85/9,15%, em peso. Os corpos de prova do Compósito Comparativo - Exemplo F foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito - Exemplo 5:

[109]Um compósito de Bolhas Vítreas - Exemplo 1 e náilon com uma densidade alvo desejável de 0,940 g/cm^3 foi preparado conforme descrito em Compósito Comparativo - Exemplo A, com a diferença que o náilon foi usado. A razão de peso náilon/bolhas vítreas foi de cerca de 85/15. Os corpos de prova do Compósito - Exemplo 5 foram preparados conforme descrito em Controle - Exemplo 1.

Compósito - Exemplo 6:

[110]Um compósito de Bolhas Vítreas - Exemplo 2 e náilon com uma densidade alvo desejável de 0,986 g/cm^3 foi preparado conforme descrito em Compósito Comparativo - Exemplo A, com a diferença que o náilon foi usado. A

razão de peso náilon/bolhas vítreas foi de cerca de 90/10. Os corpos de prova do Compósito - Exemplo 6 foram preparados conforme descrito no Controle - Exemplo 1.

[111]Um resumo de Controle - Exemplos 1, 2 e 3, e os compósitos preparados conforme descrito em Compósito Comparativo - Exemplos A a F e os Compósito - Exemplos 1 a 6 são mostrados na Tabela 4, abaixo.

[112]A resistência ao impacto (impacto), o módulo de flexão (módulo flexível), a resistência à tração (tração) e o índice de fluidez (MFR) para os corpos de prova preparados conforme descrito em Controle - Exemplos 1 e 2, Compósito Comparativo - Exemplos A a F, e Compósito - Exemplos 1 a 6 foram medidos conforme descrito acima e são relatados na Tabela 5, abaixo. Todos os resultados são relatados como uma média de 5 testes para cada Exemplo.

Tabela 4. Compósitos

Exemplos	Bolhas Vítreas	Modificador de impacto (MI)	Razão de peso PP/ microesferas/ MI	Compósito Alvo Densidade (g/cm^3)
Controle - Exemplo 1	Nenhum	Nenhum	100	0,9
Compósito Comparativo - Exemplo A	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	Nenhum	78,5/21,5	0,813
Compósito Comparativo - Exemplo B	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Nenhum	91/9	0,816
Compósito - Exemplo 1	Bolhas Vítreas - Exemplo 1	Nenhum	85/15	0,813
Compósito - Exemplo 2	Bolhas Vítreas - Exemplo 2	Nenhum	91/9	0,816
Controle - Exemplo 2	Nenhum	Amplify GR 216	90/0/10	0,897

Compósito Comparativo - Exemplo C	"3M GLASS BUBBLES iM30K"	Amplify GR 216	68,5/21,5/10	0,811
Compósito Comparativo - Exemplo D	"3M GLASS BUBBLES K42HS"	Amplify GR 216	81/9/10	0,814
Compósito - Exemplo 3	Bolhas Vítreas - Exemplo 1	Amplify GR 216	75/15/10	0,811
Compósito - Exemplo 4	Bolhas Vítreas - Exemplo 2	Amplify GR 216	81/10/9	0,814
Controle - Exemplo 3	Nenhum	Nenhum	100	1,14
Compósito Comparativo - Exemplo E	"3M GLASS BUBBLES iM30K"	Nenhum	80,54/19,46	0,970
Compósito Comparativo - Exemplo F	"3M GLASS BUBBLES K42HS"	Nenhum	90,85/9,15	0,985
Compósito - Exemplo 5	Bolhas Vítreas - Exemplo 1	Nenhum	85/15	0,970
Compósito - Exemplo 6	Bolhas Vítreas - Exemplo 2	Nenhum	90/10	0,986

Tabela 5. Resistência ao impacto, módulo de flexão, resistência à tração e índice de fluidez.

Exemplos	Resistência ao Impacto (J/m^2)	Módulo Flexível (MPa) [kpsi]	Tração Resistência (MPa) [kpsi]	MFR (g/10 min)
Controle - Exemplo 1	2952	597,91 [86,72]	30,34 [4,4]	4,774
Compósito Comparativo - Exemplo A	1405	982,50 [142,5]	17,24 [2,5]	2,141

Compósito Comparativo - Exemplo B	1603	700,78 [101,64]	22,75 [3,3]	2,968
Compósito - Exemplo 1	1491	775,93 [112,54]	19,99 [2,9]	2,522
Compósito - Exemplo 2	1681	787,24 [114,18]	22,06 [3,2]	2,943
Controle - Exemplo 2	7686	564,96 [81,94]	26,20 [3,8]	4,559
Compósito Comparativo - Exemplo C	2810	648,93 [94,12]	20,68 [3,0]	1,505
Compósito Comparativo - Exemplo D	2998	602,33[87,36]	22,75 [3,3]	2,688
Compósito - Exemplo 3	2898	591,43 [85,78]	21,37 [3,1]	2,234
Compósito - Exemplo 4	3168	671,55 [97,4]	22,75 [3,3]	2,563
Controle - Exemplo 3	4288	3939,66 [271,4]	67,71 [9,82]	47,0
Compósito Comparativo - Exemplo E	1793	2602,77 [377,5]	55,16 [8,0]	19,2
Compósito Comparativo - Exemplo F	1976	2129,10 [308,8]	65,50 [9,5]	27,3
Compósito - Exemplo 5	1924	2441,43 [354,1]	59,29 [8,6]	21,1
Compósito - Exemplo 6	1937	2155,99 [312,7]	64,81 [9,4]	26,7

[113]Foi medida a densidade das cinzas para as microesferas (puras), os péletes (após a extrusão), e as placas moldadas por injeção preparadas conforme descrito em Compósito Comparativo - Exemplos A a F e Compósito - Exemplos 1 a

6. A diferença entre a densidade inicial (medida para as microesferas) e a densidade final (medida para os péletes e/ou placas) foi calculada e está expressada como aumento da densidade em porcentagem (%). A densidade inicial (g/cm^3), a densidade das cinzas (g/cm^3) e o aumento da densidade, em porcentagem (%), são relatados na Tabela 6, abaixo.

Tabela 6. Densidade, densidade das cinzas e aumento da densidade com placas moldadas por injeção.

Exemplos	Bolhas vítreas	Péletes extrudadas		Placas injetadas	
	Densidade (g/cm^3)	Densidade das cinzas (g/cm^3)	Aumento da densidade (%)	Densidade das cinzas (g/cm^3)	Aumento da densidade (%)
Compósito Comparativo - Exemplo A	0,601	0,674	12,07	0,685	13,97
Compósito Comparativo - Exemplo B	0,422	0,551	30,53	0,651	54,28
Compósito - Exemplo 1	0,526	0,596	9,16	0,605	10,77
Compósito - Exemplo 2	0,420	0,515	22,67	0,527	25,50
Compósito Comparativo - Exemplo C	0,601	0,658	9,39	0,662	10,11
Compósito Comparativo - Exemplo D	0,422	0,519	23,11	0,641	51,96
Compósito - Exemplo 3	0,526	0,584	6,94	0,600	9,86
Compósito - Exemplo 4	0,420	0,493	17,36	0,527	25,40
Compósito Comparativo - Exemplo E	0,601	0,666	6,48	0,678	7,67
Compósito Comparativo - Exemplo F	0,422	0,524	10,18	0,603	18,06
Compósito - Exemplo 5	0,526	0,589	6,34	0,592	6,58

Compósito - Exemplo 6	0,42	0,495	7,5	0,544	12,35

[114]Péletes dos compósitos foram submetidos a 4 diferentes pressões de compactação, conforme descrito acima. A densidade das cinzas foi medida para as placas de compactação e é mostrada na Tabela 7, abaixo.

Tabela 7. Densidade das cinzas medida após a modelagem por compactação.

Exemplos	Densidade das cinzas de Placas de Compactação (g/cm^3)			
	69 MPa (10,000 PSI)	103 MPa (15,000 PSI)	138 MPa (20,000 PSI)	172 MPa (25,000 PSI)
Compósito Comparativo - Exemplo A	0,682	0,699	0,714	0,735
Compósito Comparativo - Exemplo B	0,601	0,679	0,787	0,854
Compósito - Exemplo 1	0,596	0,597	0,601	0,623
Compósito - Exemplo 2	0,517	0,518	0,533	0,601

[115]Esta descrição pode empregar diversas modificações e alterações sem se desviar do espírito e escopo da invenção. Consequentemente, esta descrição não se limita às modalidades acima descritas, mas se destina a ser controlada pelas limitações estabelecidas nas reivindicações a seguir, bem como quaisquer equivalentes das mesmas. Esta descrição pode ser adequadamente praticada na ausência de qualquer elemento não especificamente apresentado neste documento. Todas as patentes e pedidos de patente citados anteriormente estão aqui incorporados, por referência, em sua totalidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Classificação de microesferas ocas de vidro **CARACTERIZADA** pelo fato de que tem uma densidade real média de até 0,55 gramas por centímetro cúbico e uma distribuição de tamanho compreendendo um tamanho médio por volume em uma faixa de 15 micrômetros a 40 micrômetros, em que uma pressão hidrostática na qual dez por cento por volume da classificação de microesferas ocas de vidro se rompe é de pelo menos 100 megapascal, e em que a distribuição de tamanho compreende ainda até quarenta por cento por número de microesferas ocas de vidro tendo um tamanho de até dez micrômetros.

2. Classificação de microesferas ocas de vidro, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o tamanho médio está em uma faixa de 15 micrômetros a 25 micrômetros, e em que a distribuição de tamanho compreende ainda até vinte por cento por número de microesferas ocas de vidro tendo um tamanho de até dez micrômetros.

3. Classificação de microesferas ocas de vidro, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a densidade real média é de até 0,45 gramas por centímetro cúbico, e em que o tamanho médio está em uma faixa de 15 micrômetros a 25 micrômetros.

4. Classificação de microesferas ocas de vidro, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as microesferas ocas de vidro têm uma composição vítrea compreendendo um óxido de metal alcalino terroso e um óxido de metal alcalino em uma razão de peso em uma faixa de 1,2:1 a 3:1.

5. Classificação de microesferas ocas de vidro, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as microesferas ocas de vidro têm uma composição vítrea compreendendo B_2O_3 em uma faixa de 2% a 6% em peso, com base no peso total das microesferas ocas de vidro.

6. Classificação de microesferas ocas de vidro, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as microesferas ocas de vidro têm uma composição vítrea compreendendo até 5% em peso de Al_2O_3, com base no peso total das microesferas ocas de vidro.

7. Classificação de microesferas ocas de vidro, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as microesferas ocas de vidro têm uma composição vítrea compreendendo SiO_2 em uma faixa de 70% a 80% em peso, óxido de metal alcalino terroso em uma faixa de 8% a 15% em peso, e óxido de metal alcalino em uma faixa de 3% a 8% em peso, cada porcentagem em peso com base no peso total das microesferas ocas de vidro.

8. Compósito **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende um polímero e uma classificação de microesferas ocas de vidro, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Compósito, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a classificação de microesferas ocas de vidro está presente no compósito em um nível de até 40% em peso, com base no peso total do compósito.

10. Método para produzir uma classificação de microesferas ocas de vidro, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método compreende:

fornecer uma segunda classificação de microesferas ocas de vidro tendo uma segunda distribuição de tamanho compreendendo um tamanho médio por volume, um número de microesferas ocas de vidro de até dez micrômetros em tamanho, e um número de microesferas ocas de vidro de pelo menos 40 micrômetros em tamanho; e

remover pelo menos uma porção das microesferas ocas de vidro de até dez micrômetros em tamanho,

em que, após a remoção de pelo menos uma porção das microesferas ocas

de vidro de até dez micrômetros em tamanho, a classificação de microesferas ocas de vidro permanece, e em que a classificação de microesferas ocas de vidro tem um número de microesferas ocas de vidro de até dez micrômetros em tamanho que é menor do que o número de microesferas ocas de vidro de até dez micrômetros em tamanho na segunda classificação de microesferas ocas de vidro.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda remover pelo menos uma porção de microesferas ocas de vidro de pelo menos 40 micrômetros em tamanho da pluralidade de microesferas ocas de vidro.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a pluralidade de microesferas ocas de vidro tem um tamanho médio maior do que a classificação de microesferas ocas de vidro.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que remover pelo menos um porção das microesferas ocas de vidro compreende coletar microesferas ocas de vidro que são distribuídas a partir de 1 micrômetro a 32 micrômetros.