



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

(51) Int. Cl.

C03B 19/10 (2006.01)

C03C 12/00 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0085613

(43) 공개일자

2007년08월27일

(21) 출원번호 10-2007-7012385

(22) 출원일자 2007년06월01일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년06월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/032887

(87) 국제공개번호

WO 2006/062566

국제출원일자 2005년09월15일

국제공개일자

2006년06월15일

(30) 우선권주장 11/004,385 2004년12월03일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터(72) 발명자 마샬, 해리, 제이.  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰  
리엠 센터 내  
신바크, 메이드라인, 피.  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰  
리엠 센터 내(74) 대리인 김영  
양영준

전체 청구항 수 : 총 23 항

**(54) 유리 미세기포의 제조 방법 및 원생성물****(57) 요약**

본 발명의 유리 미세기포를 포함하는 원생성물은 스펜이 0.9 미만인 크기 분포를 갖는 공급물을 가열함으로써 제조된다. 원생성물은 스펜이 0.80 미만인 크기 분포를 가질 수 있다.

**특허청구의 범위****청구항 1.**

공급물을 그의 적어도 일부가 유리 미세기포를 포함하는 원생성물로 전환되기에 충분한 조건 하에 가열하는 것을 포함하며, 여기서 공급물은 스펜(span)이 0.9 미만인 크기 분포를 갖는, 유리 미세기포의 제조 방법.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 공급물을,

프릿을 밀링하여 밀링된 프릿을 제공하는 단계; 및

밀링된 프릿을 분급하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제공하는 것인 방법.

## 청구항 3.

제2항에 있어서, 분급이 공기 분급을 포함하는 것인 방법.

## 청구항 4.

제1항에 있어서, 스팬이 0.85 미만인 방법.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 스팬이 0.80 미만인 방법.

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 스팬이 0.75 미만인 방법.

## 청구항 7.

제1항에 있어서, 스팬이 0.7 이상 0.9 미만의 범위인 방법.

## 청구항 8.

제1항에 있어서, 공급물이 65 내지 75 중량% 범위의 실리카 함량을 갖는 것인 방법.

## 청구항 9.

제1항에 있어서, 공급물이 0.01 내지 0.65 중량% 범위의 황 함량을 갖는 것인 방법.

## 청구항 10.

제1항에 있어서, 원생성물이 5 내지 250  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입도를 갖는 것인 방법.

## 청구항 11.

제1항에 있어서, 원생성물이 30 내지 110  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입도를 갖는 것인 방법.

### 청구항 12.

제1항에 있어서, 원생성물로부터 유리 미세기포를 분리하는 것을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13.

제1항에 있어서, 원생성물이 70  $\mu\text{m}$  이상의 평균 입도를 갖는 것인 방법.

### 청구항 14.

중량 기준으로 대부분이 유리 미세기포를 포함하고, 다수가 스펜이 0.80 미만인 크기 분포를 갖는 원생성물.

### 청구항 15.

제14항에 있어서, 스펜이 0.75 미만인 원생성물.

### 청구항 16.

제14항에 있어서, 스펜이 0.70 미만인 원생성물.

### 청구항 17.

제14항에 있어서, 스펜이 0.65 미만인 원생성물.

### 청구항 18.

제14항에 있어서, 스펜이 0.60 미만인 원생성물.

### 청구항 19.

제14항에 있어서, 유리 미세기포가 1.2:1 내지 3.0:1 범위의 알칼리 토금속 산화물 대 알칼리 금속 산화물 중량비를 갖고, 여기서 알칼리 토금속 산화물과 알칼리 금속 산화물의 총합 중량의 97 중량% 이상은 중량 기준으로 70 내지 80%의  $\text{SiO}_2$ , 8 내지 15%의  $\text{CaO}$ , 3 내지 8%의  $\text{Na}_2\text{O}$  및 2 내지 6%의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 원생성물.

### 청구항 20.

제14항에 있어서, 5 내지 250  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입도를 갖는 분포를 갖는 원생성물.

## 청구항 21.

제14항에 있어서,  $70 \mu\text{m}$  이상의 평균 입도를 갖는 분포를 갖는 원생성물.

## 청구항 22.

제14항에 있어서, 중합체 물질내에 분산되어 있는 원생성물.

## 청구항 23.

제22항에 있어서, 중합체 물질이 열가소성 중합체 물질을 포함하는 원생성물.

**명세서**

### 배경기술

약  $500 \mu\text{m}$  미만의 평균 직경을 갖는 중공 유리 비드 (또한, "중공 유리 미소구" 또는 "유리 미세기포"로서 공지됨)는, 예를 들어 중합체 화합물에 대한 첨가제로서 산업상 폭넓게 사용되고 있으며, 여기서 이들은 개질제, 촉진제, 경질화제 및/또는 충전제로서 작용할 수 있다. 일반적으로, 유리 미세기포는, 예컨대 고압 분무, 혼련, 압출 또는 사출 성형에 의한 중합체 화합물의 추가의 공정 동안 분쇄 또는 파쇄되지 않도록 강한 것이 바람직하다.

유리 미세기포는 전형적으로, 예를 들어 황 또는 산소와 황의 화합물과 같은 발포제를 함유하는, 통상적으로 "공급물(feed)"로서 언급되는 밀링된 프릿을 가열함으로써 제조된다. 가열 단계로부터 얻어진 생성물 (즉, "원생성물(raw product)")은 전형적으로 유리 미세기포 (파쇄된 유리 미세기포 포함) 및 고체 유리 비드의 혼합물을 함유하며, 상기 고체 유리 비드는 일반적으로 어떠한 이유로든 유리 미세기포를 형성하지 못한 밀링된 프릿 입자로부터 형성된다.

밀링된 프릿은 전형적으로 비교적 넓은 입도 분포로 얻어진다. 가열 동안, 보다 큰 입자는 평균보다 연약한 유리 미세기포를 형성하는 경향이 있고, 보다 작은 입자는 중공 유리 비드 분포의 밀도를 증가시키는 경향이 있다. 보다 큰 유리 미세기포가 파쇄되는 경우에는, 파쇄된 비드 부분을 함유하는 유리 비드 분포의 평균 밀도 또한 일반적으로 증가한다.

### <발명의 요약>

일면에서, 본 발명은, 공급물을 그의 적어도 일부가 유리 미세기포를 포함하는 원생성물로 전환되기에 충분한 조건 하에 가열하는 것을 포함하며, 여기서 공급물은 스펜(span)이 0.9 미만인 크기 분포를 갖는, 유리 미세기포의 제조 방법을 제공한다.

일 실시양태에서, 공급물은

프릿을 밀링하여 밀링된 프릿을 제공하는 단계; 및

밀링된 프릿을 분급하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제공된다.

또 다른 면에서, 본 발명은 중량 기준으로 대부분이 유리 미세기포를 포함하고, 다수가 스펜이 0.80 미만인 크기 분포를 갖는 원생성물을 제공한다.

임의의 주어진 가열 공정에서, 생성된 중공 유리 비드 분포의 밀도는 공급물이 유리 미세기포로 전환되는 처리량 속도와 상관되는 것이 일반적인 경우이다. 따라서, 저밀도 유리 미세기포를 생성하기 위해서는 주어진 공정 및 장치를 이용하여 비교적 낮은 처리량 속도를 이용하는 것이 일반적으로 필수적이다. 본 발명에서는 유리 미세기포 산업에 의해 현재 사용되는 것보다 좁은 입도 분포를 갖는 공급물을 사용함으로써, 일반적으로 하기의 것 중 하나 이상을 달성한다: (1) 고밀도 분

포를 갖는 유리 미세기포에 필적하는 평균 분쇄 강도를 갖는 저밀도 분포를 갖는 유리 미세기포; 또는 (2) 동일한 가열 장치 및 조건을 이용하여 전형적으로 보다 낮은 처리량 속도로 형성되는 유리 미세기포와 연관되는 평균 밀도 및/또는 분쇄 강도를 갖는 유리 미세기포를 얻으면서 증가된 처리량 속도를 가짐.

### 발명의 상세한 설명

프럿은, 예를 들어, 유리 물질, 전형적으로 적합한 양의 발포제를 함유하는 비교적 저융점의 실리케이트 유리를 분쇄 및/또는 밀링함으로써 제조할 수 있다. 프럿 형성에 적합한 실리케이트 유리 조성물은, 예를 들어 미국 특허 제2,978,340호 (Veatch et al.); 동 제3,030,215호 (Veatch et al.); 동 제3,129,086호 (Veatch et al.); 동 제3,230,064호 (Veatch et al.); 동 제3,365,315호 (Beck et al.); 및 동 제4,391,646호 (Howell)에 기재되어 있다.

프럿 및/또는 공급물은 유리를 형성할 수 있는 임의의 조성물을 가질 수 있으며, 전형적으로 프럿은 총 중량을 기준으로  $\text{SiO}_2$  50 내지 90%, 알칼리 금속 산화물 2 내지 20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  1 내지 30%, 황 (예를 들어, 원소 황, 술페이트 또는 술파이트) 0.005 내지 0.5%, 2가 금속 산화물 (예를 들어,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZnO}$  또는  $\text{PbO}$ ) 0 내지 25%,  $\text{SiO}_2$  이외의 4가 금속 산화물 (예를 들어,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  또는  $\text{ZrO}_2$ ) 0 내지 10%, 3가 금속 산화물 (예를 들어,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 0 내지 20%, 5가 원소의 산화물 (예를 들어,  $\text{P}_2\text{O}_5$  또는  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 0 내지 10% 및 유리 조성물의 용융을 촉진하는 용제로서 작용 할 수 있는 불소 (불화물) 0 내지 5%를 포함한다. 예를 들어, 생성된 유리 미세기포에 대한 특정 특성 또는 특징 (예를 들어 경도 또는 색)에 기여하는 추가의 성분이 프럿 조성물에 유용하며 프럿내에 포함될 수 있다.

상기한 프럿 조성물에서, (아마도 산소와 조합된) 황은 가열시 용융된 프럿 입자를 발포시켜 유리 미세기포를 형성하는 발포제로서 작용한다. 공급물 중의 황의 양, 공급물이 노출되는 가열의 양 및 기간, 평균 입도 및 입자가 화염을 통해 공급되는 속도를 조절함으로써, 전형적으로 공급물 입자의 발포량을 조절하여 소정의 밀도를 갖는 유리 미세기포를 제공할 수 있다. 프럿은 일반적으로 0.005 내지 0.7 중량% 범위내의 황을 포함하지만, 보다 전형적으로는 프럿의 황 함량은 0.01 내지 0.64 중량%의 범위, 보다 더 전형적으로는 0.05 내지 0.5 중량%의 범위이다.

프럿을 전형적으로 밀링하고, 임의로는 분급하여 원하는 크기의 유리 미세기포를 형성하기에 적합한 입도를 갖는 공급물을 형성한다. 프럿을 밀링하기에 적합한 방법은, 예를 들어 비드 또는 볼 밀, 아트리터(attritor) 밀, 롤 밀, 디스크 밀, 제트 밀 또는 이들의 조합을 이용한 밀링을 포함한다. 예를 들어, 유리 미세기포를 형성하기에 적합한 입도를 갖는 공급물을 제조하기 위해, 프럿을 디스크 밀을 이용하여 조대하게 밀링 (예를 들어, 분쇄)하고, 이어서 제트 밀을 이용하여 미세하게 밀링할 수 있다.

제트 밀은 일반적으로 나선형 제트 밀, 유동층 제트 밀 및 대향 제트 밀(opposed jet mill)의 세가지 유형을 포함하나, 다른 유형을 사용할 수도 있다.

나선형 제트 밀로는, 예를 들어 스투르테반트 인코포레이티드(Sturtevant, Inc., 미국 매사추세츠주 하노버 소재)로부터 상표명 "마이크로나이저 제트 밀(MICRONIZER JET MILL)"로; 더 제트 풀버라이저 컴파니(The Jet Pulverizer Co., 미국 뉴저지주 무어스타운 소재)로부터 상표명 "마이크론-마스터 제트 풀버라이저(MICRON-MASTER JET PULVERIZER)"로; 또한 플루이드 에너지 프로세싱 앤드 이큅먼트 컴파니(Fluid Energy Processing and Equipment Co., 미국 펜실바니아주 플립스테드빌 소재)로부터 상표명 "마이크로-제트(MICRO-JET)"로 입수 가능한 것들이 포함된다. 나선형 제트 밀에서, 편평한 실린더형 분쇄 챔버는 노즐 고리에 의해 둘러싸인다. 분쇄되는 물질을 주입기에 의해 노즐 고리내에 입자로서 도입한다. 압축된 유체의 제트는 노즐을 통해 발포되고, 입자를 가속화하여 상호 충격에 의해 크기를 감소시킨다.

유동층 제트 밀은, 예를 들어 네츠쉬 인코포레이티드(Netzsch Inc., 미국 펜실바니아주 엑스톤 소재)로부터 상표명 "CGS 플루이디아이즈드 베드 제트 밀(CGS FLUIDIZED BED JET MILL)"로; 또한 플루이드 에너지 프로세싱 앤드 이큅먼트 컴파니로부터 상표명 "로토-제트(ROTO-JET)"로 입수 가능하다. 이러한 유형의 기계의 하부는 분쇄 대역이다. 분쇄 대역내의 분쇄 노즐의 고리는 중심점을 향해 집중되어 있고, 유체의 분쇄는 밀링되는 물질의 입자를 가속화한다. 크기 감소가 물질의 유동층내에서 일어나고, 이러한 기술은 에너지 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

대향 제트 밀은, 2개 이상의 대향 노즐이 입자를 가속화하여 입자를 중심점에서 충돌시키는 것을 제외하고는 유동층 제트 밀과 유사하다. 대향 제트 밀은, 예를 들어 CCE 테크놀로지스 (CCE Technologies, 미국 미네소타주 코티지 그로브 소재)로부터 상업적으로 입수할 수 있다.

입도 분포의 폭을 기술하기 위한 많은 방법이 존재한다. 한가지 방법에서는, 입도 분포의 폭을 하기 수학식으로 나타낼 수 있다.

$$(9OP - 10P) / 50P = GQ = \text{스팬}$$

식 중, 9OP는 분포내 입자의 90%가 그보다 작은 것인 크기 (90 분위수 크기로서 언급됨)이고; 10P는 분포내 입자의 단지 10%가 그보다 작은 것인 크기 (10 분위수 크기로서 언급됨)이며; 50P는 분포내 입자의 50%가 그보다 작은 것인 크기 (50 분위수 크기로서 언급됨)이고; GQ는 그라데이션 지수(gradation quotient)를 나타낸다. 그라데이션 지수는 또한 당업계에서 통상적으로 용어 "스팬"으로서 공지되어 있다.

가우시안(Gaussian) 입도 분포에 특히 유용한 또 다른 통상의 방법에서는 입도의 평균 및 표준 편차를 이용하여 분포를 기술한다.

본 발명에 따르면, 밀링된 프릿을 분급하여 스판이 0.9 미만인 분포를 얻고, 이어서 이것을 유리 미세기포 형성을 위한 공급물로서 이용한다. 예를 들어, 공급물은 0.85, 0.80 또는 심지어 0.75 미만의 스판을 가질 수 있고; 스판은 0.7 이상일 수도 있다. 가열시 유리 미세기포를 형성하기 위해, 공급물은 전형적으로 3 이상 내지 100  $\mu\text{m}$ , 보다 전형적으로는 3 이상 내지 50  $\mu\text{m}$ , 보다 더 전형적으로는 5 이상 내지 25  $\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는다.

좁은 공급물 분포를 이용함으로써, 본 발명은 당업계에 공지된 현재의 유리 미세기포 형성 방법과 비교할 때, 유리 미세기포 제조에 사용될 수 있는 추가의 조절 정도를 제공한다. 전형적으로, 유리 미세기포의 형성에서 주요 공정 변수는 장치, 황 함량 및 공급 속도, 및 중앙값 공급물 크기이다. 본 발명에 따라 공급물 크기 분포를 조절하는 것은 원하는 결과를 달성하도록 변화시킬 수 있는 추가의 공정 변수를 유리하게 제공한다.

분급은 공급물 중 적어도 하나의 분획, 전형적으로는 가장 조대한 분급 부분이 0.9 미만의 스판을 갖도록 수행한다. 따라서, 이 분획을 분리하여 유리 미세기포 제조를 위한 공급물로서 사용한다. 남아있는 보다 미세하고/거나 조대한 분획(들)은, 예를 들어 기존의 유리 미세기포에 필적하는 물성을 갖는 유리 미세기포 제조에 사용하거나 또는 프릿으로 재가공할 수 있다.

전형적으로, 상기한 밀로부터 얻어지는 바와 같이, 각각의 기술은 일정 분포의 입도를 갖는 공급물을 형성한다. 전형적으로, 밀링으로부터 얻은 공급물은 0.9 미만의 스판을 갖지 않고, 이러한 경우에는 본 발명에 따른 추가의 분급이 바람직하다.

공급물을 분급하기에 적합한 장치로는, 예를 들어 진동 스크린 (체 포함), 공기 분급기 및 습식 분급기가 포함된다. 다른 공급물 분급 방법을 이용할 수도 있다.

적합한 스크린으로는, 예를 들어 ASTM 명명법: E11-04 (제목: "Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes")에 따른 35 메쉬 내지 400 메쉬 이상의 명칭을 갖는 체가 포함된다. 이러한 체는, 예를 들어 뉴어크 와이어 클로쓰 컴파니(Newark Wire Cloth Company, 미국 뉴저지주 뉴어크 소재)와 같은 상업적 공급업체로부터 구입할 수 있다.

적합한 공기 분급기로는, 예를 들어 중력 분급기, 관성 분급기 및 원심 분급기가 포함된다. 공기 분급기는, 예를 들어 호소까와 마이크론 파우더 시스템즈(Hosokawa Micron Powder Systems)로부터 상표명 "마이크론 세퍼레이터(MICRON SEPARATOR)", "알파인 모델 100 MZR(ALPINE MODEL 100 MZR)", "알파인 터보플렉스 ATP(ALPINE TURBOPLEX ATP)", "알파인 스트라토플렉스 ASP(ALPINE STRATOPLEX ASP)" 또는 "알파인 벤토플렉스(ALPINE VENTOPLEX)"로 입수가능하거나; 또는 세포르 인코포레이티드(Sepor, Inc., 미국 캘리포니아주 월밍تون 소재)로부터 상표명 "게이코 센트리퓨얼 세퍼레이터(GAYCO CENTRIFUGAL SEPARATOR)"로 입수가능한 바와 같이 상업적인 공급원으로부터 용이하게 입수가능하다.

공급물이 원하는 스판을 가지면, 이것을 가열원내로 공급 (예를 들어 기체/공기 화염으로 공급, 대략 화학양론적 양)한 후 냉각시킨다. 가열원에 노출시 공급물은 전형적으로 연화되고, 발포제는 연화된 공급물의 적어도 일부를 발포시키고, 냉각 후에, 임의로는 파쇄된 미세기포 유리 단편 및/또는 가열 동안 발포되지 않은 고체 유리 비드와 조합된 유리 미세기포를 포함하는 원생성물을 형성한다. 일반적으로, 원생성물의 적어도 대부분의 중량이 유리 미세기포를 포함하도록 공정 조건을

조정할 수 있다. 보다 전형적으로는, 원생성물의 60, 70, 80 또는 심지어 90 중량% 이상이 유리 미세기포를 포함한다. 원하는 경우, 예를 들어 미국 특허 제4,391,646호 (Howell)에 기재된 바와 같은 부유선별 기술을 이용하여, 유리 미세기포의 적어도 일부를 원생성물로부터 분리한다.

유리 미세기포는, 예를 들어 미국 특허 제3,230,064호 (Veatch et al.) 또는 동 제3,129,086호 (Veatch et al.)에 기재된 것들과 같은 장치 상에서 제조할 수 있다. 가열 조건에 대한 보다 상세한 사항은, 예를 들어 미국 특허 제3,365,315호 (Beck et al.) 및 동 제4,767,726호 (Marshall)에서 찾아볼 수 있다.

본 발명에 따르면, 원생성물은 전형적으로 5 내지 250  $\mu\text{m}$ , 보다 전형적으로는 30 내지 150  $\mu\text{m}$ , 보다 더 전형적으로는 30 내지 110  $\mu\text{m}$  범위의 평균 입도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 원생성물은 70  $\mu\text{m}$  이상의 평균 입도를 가질 수 있다. 원생성물은 0.80 미만, 또는 일부 실시양태에서는 0.75, 0.70, 0.65 또는 심지어 0.60 미만의 스판을 갖는다.

일 실시양태에서, 유리 미세기포는 1.2:1 내지 3.0:1 범위의 알칼리 토금속 산화물 대 알칼리 금속 산화물 중량비를 가질 수 있고, 여기서 알칼리 토금속 산화물과 알칼리 금속 산화물의 총합 중량의 97 중량% 이상은 중량 기준으로 70 내지 80%의  $\text{SiO}_2$ , 8 내지 15%의  $\text{CaO}$ , 3 내지 8%의  $\text{Na}_2\text{O}$  및 2 내지 6%의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함한다.

본 발명에 따라 제조된 유리 미세기포는 중합체 물질내에 포함될 수 있고, 임의로는 고체 유리 비드와 혼합될 수 있다. 적합한 중합체 물질의 예로는, 열경화성, 열가소성 및 탄성 중합체 물질이 포함된다.

본 발명의 목적 및 이점을 하기 비제한적 실시예에 의해 추가로 예시하지만, 이들 실시예에서 언급된 특정 물질 및 그의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 상세사항이 본 발명을 부당하게 제한하도록 의도되어선 안된다.

### 실시예

달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 명세서의 다른 부분에서의 모든 부, %, 비율 등은 중량 기준이며, 실시예에서 사용된 모든 시약은, 예를 들어 시그마-알드리치 컴파니(Sigma-Aldrich Company, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)와 같은 일반적 화학약품 공급업체로부터 구입하였거나, 이로부터 입수 가능하거나, 또는 통상의 방법으로 합성할 수 있다.

하기 실시예에서,

"보랙스(borax)"는 US 보랙스(US Borax, 미국 캘리포니아주 보론 소재)로부터 구입한, 90%가 590  $\mu\text{m}$  미만인 무수 보랙스;  $\text{Na}_2\text{O}:2\text{B}_2\text{O}_3$ 을 지칭하고;

" $\text{CaCO}_3$ "는 이메리즈(Imerys, 미국 알라바마주 실라카우가 소재)로부터 구입한, 97%가 44  $\mu\text{m}$  미만인 탄산칼슘을 지칭하며;

" $\text{Li}_2\text{CO}_3$ "는 리튬 코포레이션 오브 아메리카(Lithium Corp. of America, 미국 노쓰 캐롤라이나주 개스토니아 소재)으로부터 구입한, 420  $\mu\text{m}$ 보다 미세한 탄산리튬을 지칭하고;

" $\text{SiO}_2$ "는 US 실리카(US Silica, 미국 웨스트 버지니아주 버클리 스프링즈 소재)로부터 구입한 실리카 분말을 지칭하며;

" $\text{Na}_2\text{CO}_3$ "는 FMC 코포레이션(FMC Corp., 미국 와이오밍주 그린빈 소재)으로부터 구입한 소다회를 지칭하고;

" $\text{Na}_2\text{SO}_4$ "는 시얼레스 밸리 미네랄(Searles Valley Mineral, 미국 캘리포니아주 트로나 소재)로부터 구입한, 60%가 74  $\mu\text{m}$  미만인 황산나트륨을 지칭하며;

" $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ "은 아스타리스(Astaris, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 구입한, 90%가 840  $\mu\text{m}$  미만인 피로인산사나트륨을 지칭한다.

### 테스트 방법

### 평균 입자 밀도 측정

マイクロメリティ스(Micromeritics, 미국 조지아주 노크로스 소재)로부터 상표명 "아큐피 1330 피크노미터(ACCUPYC 1330 PYCNOMETER)"로 구입한 완전 자동화 기체 치환 비중계를 이용하여 ASTM D-2840-69 ("Average True Particle Density of Hollow Microspheres)에 따라 복합 물질 및 유리 잔류물의 밀도를 측정하였다.

### 입도 측정

입도 분포는 베크만 코울터(Beckman Coulter, 미국 캘리포니아주 풀레톤 소재)로부터 상표명 "코울터 카운터 LS-130 (COULTER COUNTER LS-130)"으로 입수가능한 입도 분석기를 이용하여 측정하였다.

### 강도 테스트

유리 미세기포의 강도는, ASTM D3102-72 ("Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres")를 이용하여 측정하되, 유리 미세기포의 샘플 크기를 10 mL로 하였고, 유리 미세기포를 글리세롤 (20.6 g) 중에 분산시키고, 컴퓨터 소프트웨어를 이용하여 데이터 처리를 자동화하였다. 기록된 값은 원생성물 10 부피%가 붕괴하는 정수압이었다.

### 프릿의 제조

#### 프릿 GFC-1

성분  $\text{SiO}_2$  (600.0 g),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (130.8 g),  $\text{CaCO}_3$  (180.0 g),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (18.7 g),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (20.0 g),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (6.5 g) 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (10.7 g)을 조합하여 프릿을 제조하였다. 6000 그램의 알루미나 분쇄 실린더가 장착된 8.7 리터 용기 밀(둘 다 VWR 사이언티픽(VWR Scientific, 미국 웬실바니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 입수가능함)에서 3분 동안 텁블링시킴으로써 혼합을 수행하였다. 배치를 급속 회수 전기 가열로(하퍼 일렉트릭(Harper Electric, 미국 코넥티컷주 테리빌 소재)로부터 입수가능함)내 약 1290°C (2350°F)에서 융합된 실리카 내화성 도가니 (N 크기; DFC 세라믹스(DFC Ceramics, 미국 콜로라도주 캐논 시티 소재)로부터 입수가능함)내에서 3시간 동안 용융시켰다. 생성된 용융 유리를 물에서 켄칭하고 건조시켜 프릿 GFC-1을 형성하였다.

#### 프릿 GFC-2 내지 GFC-10 및 GF-1 내지 GF-4

프릿 GFC-1에 대해 기재된 절차를 따르되, 유리 조성을 표 1 (하기 참조)에 기록된 바와 같이 변화시켜 프릿 GFC-2 내지 GFC-10 및 GF-1 내지 GF-4를 제조하였다.

[표 1]

프릿	성분의 양, g						
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
GFC-2	600.0	130.8	18.7	180.0	20.0	6.5	10.7
GFC-3	600.0	130.8	18.7	180.0	20.0	6.5	10.7
GFC-4	600.0	123.9	58.5	172.9	5.0	0	0
GFC-5	600.0	123.9	58.5	172.9	5.0	0	0
GFC-6	600.0	123.9	58.5	172.9	5.0	0	0
GFC-7	600.0	130.8	18.7	180.0	20.0	6.5	10.7
GFC-8	600.0	130.8	18.7	180.0	20.0	6.5	10.7
GFC-9	600.0	123.9	58.5	172.9	5.0	0	0
GFC-10	600.0	123.9	58.5	172.9	5.0	0	0
GF-1	600.0	130.8	18.7	180.0	20.0	6.5	10.7
GF-2	600.0	123.9	58.5	172.9	5.0	0	0
GF-3	600.0	130.8	18.7	180.0	20.0	6.5	10.7
GF-4	600.0	123.9	59.6	172.9	3.5	0	0

### 공급물의 제조

#### 공급물 FSC-1

상기에서 제조한 프릿 GFC-1을 세라믹 디스크가 장착되고 0.030 인치 (0.762 mm)의 외부 깁을 갖는 디스크 밀 (비코, 인코포레이티드(Bico, Inc., 미국 캘리포니아주 부르뱅크 소재)로부터 상표명 "풀버라이징 디스크 밀(PULVERIZING DISC MILL)"로 입수가능함)을 이용하여 부분 분쇄하였다. 이어서, 생성된 밀링된 프릿 (대략 700 g 중분)을 유체충 제트 밀 (미국 뉴저지주 서밋 소재의 호소까와 마이크론 파우더 시스템즈로부터 상표명 "알파인 모델 100 APG"로 입수가능함)에서 추가로 밀링하여, 중앙값 크기 = 22.58  $\mu\text{m}$ , 스판 = 1.13의 공급물 FSC-1을 수득하였다.

#### 공급물 FSC-3, FSC-4, FSC-6, FSC-7 및 FSC-9

공급원료 FSC-1 제조를 위한 절차를 따르되, GFC-1 대신에 프릿 GFC-3, GFC-4, GFC-6, GFC-7 및 GFC-9를 사용하여 공급원료 FSC-3, FSC-4, FSC-6, FSC-7 및 FSC-9를 각각 얻었고, 중앙값 크기 및 스판 값은 표 2에 기록된 바와 같았다.

#### 공급물 FSC-2, FSC-5, FSC-8 및 FS-1 내지 FS-4

공급물 FSC-1의 절차를 따르고, 프릿 GFC-2, GFC-5, GFC-8 및 GF-1 내지 GF-4를 사용하여 공급물 FSC-2, FSC-5, FSC-8 및 FS-1 내지 FS-4를 각각 제조하되, 밀링 후에 원심 공기 분급기 (호소까와 마이크론 파우더 시스템즈로부터 상표명 "알파인 클래시파이어 모델 100 MZR(ALPINE CLASSIFIER MODEL 100 MZR)"로 입수가능함)를 이용하여 각각의 밀링된 프릿을 두 부분으로 분급하였다. 전형적으로, 조대 분획 및 미세 분획을 분리하였다. 공급물 FS-1 내지 FS-6은 조대 분획에 상응하였고, 공급원료 FSC-2, FSC-5 및 FSC-8은 미세 분획에 상응하였다. 분급 후, FS-4를 230 메쉬 (U.S. 메쉬 크기) 체를 통해 스크리닝하였다.

### 유리 미세기포의 제조

#### 유리 미세기포 RPC-1

상기에서 제조한 공급물 FSC-1을 표준 온도 및 압력에서 약 25.7 리터/분으로 계산된 연소 공기 유동 하에 또한 대략 2.75 파운드/시간 (1.25 kg/시간)의 산출 속도로 대략 화학양론적 비율의 천연 가스/공기 화염으로 통과시켰다. 최저 전체 생성물 밀도가 얻어지도록 공기:기체 비율을 조정하였다. 화염 형성된 생성물을 주변 온도 공기와 혼합함으로써 냉각시킨 후, 사이클론 장치로 생성된 기체 스트림으로부터 분리하였다. 생성된 유리 미세기포 (유리 미세기포 RPC-1)는 74.8의 중앙값 크기 및 1.72의 스판을 가졌다.

#### 유리 미세기포 RPC-2 내지 RPC-9 및 RP-1 내지 RP-4

유리 미세기포 RPC-1의 제조에 이용된 절차 (상기 참조)를 따르되, 공급물 FSC-1 대신에 공급원료 FSC-2 내지 FSC-9 및 FS-1 내지 FS-4를 각각 사용하고, 표 2 (하기 참조)에 기록된 기체 유동 및 산출 속도의 값을 사용하여, 유리 미세기포 RPC-2 내지 RPC-9 및 RP-1 내지 RP-4를 제조하였다. 또한, RP-4 제조에서는, 산소로 풍부하게 함으로써 화염 온도를 증가시켰다.

[표 2a]

공급물	공급물 온도 분포	원생성물 유동, 리터/분	기체 생산물 산출 속도 lbs/시간; (kg/시간)	원생성물 밀도 (g/mL)	원생성물 표준 편차	원생성물 온도 온도 분포	원생성물 중앙값 크기, μm	원생성물 스펙 스펙	장도 psi (MPa)
FSC-1	22.58	1.72	RPC-1 25.7 (1.25)	2.75 0.125	26.10 74.79	0.93 (1.31)	190 (1.61)		
FSC-2	12.35	1.96	RPC-2 25.7 (1.21)	2.68 0.157	17.54 51.61	0.91 (0.86)	233 (124)		
FSC-3	35.43	1.81	RPC-3 25.7 (1.18)	2.60 0.161	35.2 95.30	1.01 (79.3)	11,500 16,638 (114.7)		
FSC-4	25.51	1.66	RPC-4 27.6 (1.27)	2.80 0.501	16.85 42.86	1.09 (1.12)			
FSC-5	14.92	1.85	RPC-5 27.6 (1.27)	2.80 0.557	12.21 28.17	1.12 (1.12)			
FSC-6	38.18	1.75	RPC-6 (1.23)	2.72 0.594	23.77 57.05	1.15 (1.15)			
									9,653 (66.6)

[표 2b]

FSC-7	10.06	1.45	RPC-7	25.7	2.70 (1.22)	0.205	14.70	33.85	1.07 (2.07)	300
FSC-8	7.19	1.52	RPC-8	25.7	2.70 (1.22)	0.245	15.93	24.20	1.56 (2.34)	339
FSC-9	10.64	1.43	RPC-9	27.6	2.70 (1.22)	0.620	10.90	17.84	1.20 (154.28)	22,377
FS-1	36.75	0.87	RP-1	25.7	2.77 (1.26)	0.099	21.20	88.18	0.62 (1.17)	170
FS-2	38.46	0.86	RP-2	27.6	2.80 (1.27)	0.412	12.21	54.30	0.58 (64.12)	9300
FS-3	14.85	0.77	RP-3	25.7	2.75 (1.25)	0.158	9.00	34.93	0.60 (2.07)	300
FS-4	74.61	0.72	RP-4	27.6	1.0 (0.45)	0.399	23.09	109.2	0.56 (30.59)	4436

본 발명의 범위 및 사상에서 벗어나지 않는 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 본 발명이 본원에 기재된 예시적 실시양태로 부당하게 제한되어선 안됨을 이해하여야 한다.