



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103118996 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 03

(21) 申请号 201180043377. X

代理人 丁业平 金小芳

(22) 申请日 2011. 09. 07

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C03B 19/10(2006. 01)

61/380, 770 2010. 09. 08 US

C08K 7/28(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 03. 08

CN 101068753 A, 2007. 11. 07,

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2008/090235 A2, 2008. 07. 31,

PCT/US2011/050648 2011. 09. 07

US 6531222 B1, 2003. 03. 11,

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 姜旭峰

W02012/033810 EN 2012. 03. 15

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 斯蒂芬·E·阿莫斯

罗伯特·W·亨特

罗纳德·J·伊斯雷尔森

武石登和子 马克·J·威廉姆斯

山边拓治郎

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

玻璃泡、来自玻璃泡的复合材料及制备玻璃泡的方法

(57) 摘要

本发明提供了平均真密度为最高至约 0.55 克每立方厘米、并且尺寸分布包括在约 15 微米至 40 微米范围内的中值尺寸的第一多个玻璃泡。使百分之十体积的所述多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少约 100 兆帕斯卡。在一些实施例中,所述多个玻璃泡为能通过对第二多个玻璃泡分级而制得的分级级分,其中所述第二多个玻璃泡具有比所述第一多个玻璃泡更高百分比的尺寸为最多至十微米的玻璃泡。还公开了包含所述多个玻璃泡的复合材料。

1. 第一多个玻璃泡, 所述第一多个玻璃泡的平均真密度为最高至0.55克每立方厘米、并且尺寸分布包括在15微米至40微米范围内的体积中值尺寸, 其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少100兆帕斯卡。

2. 根据权利要求1所述的第一多个玻璃泡, 其中所述中值尺寸在15微米至25微米范围内, 并且其中所述尺寸分布还包括最多至百分之二十数量的所述玻璃泡的尺寸为最多至十微米。

3. 根据权利要求1所述的第一多个玻璃泡, 其中所述平均真密度为最高至0.45克每立方厘米, 并且其中所述中值尺寸在15微米至25微米范围内。

4. 根据权利要求1或3所述的第一多个玻璃泡, 其中所述尺寸分布还包括最多至百分之四十数量的所述玻璃泡的尺寸为最多至十微米。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡, 其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含重量比在1.2:1至3:1范围内的碱土金属氧化物和碱金属氧化物。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡, 其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含以所述玻璃泡的总重量计在2-6重量%范围内的 B_2O_3 。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡, 其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含以所述玻璃泡的总重量计最多至5重量%的 Al_2O_3 。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡, 其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含在70-80重量%范围内的 SiO_2 、在8-15重量%范围内的碱土金属氧化物和在3-8重量%范围内的碱金属氧化物, 每个重量%均以所述玻璃泡的总重量计。

9. 根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡, 其中所述第一多个玻璃泡为能通过对第二多个玻璃泡分级而制得的分级级分, 其中所述第二多个玻璃泡具有比所述第一多个玻璃泡更高百分比的尺寸为最多至十微米的玻璃泡。

10. 根据权利要求9所述的第一多个玻璃泡, 其中所述第二多个玻璃泡具有比所述第一多个玻璃泡高的中值尺寸。

11. 根据权利要求9所述的第一多个玻璃泡, 其中所述分级级分能通过收集分布于1微米至32微米的玻璃泡来获得。

12. 根据权利要求1所述的第一多个玻璃泡, 其中所述第一多个玻璃泡的平均真密度为最高至0.54克每立方厘米。

13. 一种复合材料, 所述复合材料包含聚合物和根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡。

14. 根据权利要求13所述的复合材料, 其中以所述复合材料的总重量计, 所述第一多个玻璃泡以最多至40重量%的含量存在于所述复合材料中。

15. 一种制备根据权利要求1-3中任一项所述的第一多个玻璃泡的方法, 所述方法包括:

提供第二多个玻璃泡, 所述第二多个玻璃泡具有包括一定的体积中值尺寸、一定数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡和一定数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡的第二尺寸分布; 和

移除至少一部分所述尺寸为最多至十微米的玻璃泡,

其中在移除至少一部分所述尺寸为最多至十微米的玻璃泡后, 留下第一多个玻璃泡,

其中所述第一多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量低于所述第二多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量。

16. 根据权利要求15所述的方法, 所述方法还包括移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中满足以下条件之一:

所述第一多个玻璃泡和所述第二多个玻璃泡具有等同的密度, 但所述第一多个玻璃泡的强度高于所述第二多个玻璃泡;

所述第一多个玻璃泡和所述第二多个玻璃泡具有等同的强度, 但所述第一多个玻璃泡的密度低于所述第二多个玻璃泡; 或

所述第一多个玻璃泡的密度低于所述第二多个玻璃泡并且强度高于所述第二多个玻璃泡。

玻璃泡、来自玻璃泡的复合材料及制备玻璃泡的方法

背景技术

[0001] 平均直径小于约500微米的玻璃泡,也被称为“玻璃微泡”、“中空玻璃微球”或“中空玻璃珠粒”,被广泛用于工业中,例如作为聚合化合物的添加剂。在许多工业中,玻璃泡可用于例如降低聚合化合物的重量以及改善聚合化合物的加工、尺寸稳定性和流动性。一般来讲,期望玻璃泡强度高以避免在聚合化合物例如通过高压喷射、捏合、挤出、拉挤成型、烧结或模塑(例如压缩模塑、注塑、吹塑、滚塑、热成形和注射压缩模塑)进行加工的过程中被压碎或破碎。

[0002] 已见述及一些获得高强度玻璃泡的方法。但至少由于其大的实用性,继续需要新的高强度玻璃泡。

发明内容

[0003] 本发明提供了对于其密度和尺寸而言具有出人意料地高的强度的玻璃泡。例如,根据本发明的多个玻璃泡具有比对于其密度而言通常将预期的更高的强度。相似地,给定其强度,根据本发明的多个玻璃泡具有比通常将预期的更低的密度。因为在特定的应用中通常选择使用在该应用中可抗毁的最低密度的玻璃泡,故本文所公开的玻璃泡可例如用于提供成本有效、较低密度的玻璃泡填充聚合物复合材料而同时保持聚合物的物理性质。根据本发明的多个颗粒可例如使用反直觉分级法制备,反直觉分级法从玻璃泡的分布中移除最小、通常强度最大的泡。

[0004] 在一个方面,本发明提供了平均真密度为最高至约0.55克每立方厘米、并且尺寸分布包括在约15微米至约40微米范围内的体积中值尺寸的第一多个玻璃泡,其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少约100兆帕斯卡。在一些实施例中,所述第一多个玻璃泡为能通过对第二多个玻璃泡分级而制得的分级级分,其中所述第二多个玻璃泡具有比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡。在一些实施例中,尺寸分布还包括最多至百分之四十数量的玻璃泡的尺寸为最多至十微米。在一些实施例中,尺寸分布还包括最多至百分之二十数量的玻璃泡的尺寸为最多至十微米。

[0005] 在另一方面,本发明提供了一种制备玻璃泡的分级级分的方法,所述方法包括:

[0006] 提供第二多个玻璃泡,所述第二多个玻璃泡具有包括一定的中值尺寸、一定数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡和一定数量的尺寸为至少40微米的更大玻璃泡的第二尺寸分布;

[0007] 移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡;

[0008] 移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡,

[0009] 其中在移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡和移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡后,留下第一多个玻璃泡作为玻璃泡的分级级分,其中第一多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量低于第二多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量,并且其中满足如下条件之一:

[0010] 第一多个玻璃泡和第二多个玻璃泡具有等同的密度,但第一多个玻璃泡的强度高

于第二多个玻璃泡；

[0011] 第一多个玻璃泡和第二多个玻璃泡具有等同的强度，但第一多个玻璃泡的密度低于第二多个玻璃泡；或

[0012] 第一多个玻璃泡的密度低于第二多个玻璃泡并且强度高于第二多个玻璃泡。

[0013] 在另一方面，本发明提供了一种包含聚合物以及根据前述方面的和/或根据前述方面制备的第一多个玻璃泡的复合材料。

[0014] 在本专利申请中，诸如“一个”、“一种”和“所述”之类的术语并非仅指单一实体，而是包括一般类别，其具体实例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”和“所述”可以与术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“至少一种(一个)”和“包括至少一种(一个)”指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。除非另外指明，否则所有数值范围均包括它们的端点以及端点之间的非整数。

[0015] 术语“第一”和“第二”在本发明中仅为方便起见用在一个或多个实施例的描述中。应当理解，除非另有说明，否则这些术语仅使用其相对含义。

[0016] 术语“多个”是指不止一个。在一些实施例中，本文公开的第一多个玻璃泡包含至少2、10、100或1000个这样的泡。

[0017] 术语“平均真密度”为用玻璃泡样品的质量除以该质量的玻璃泡通过气体比重瓶测得的真体积所得到的商。“真体积”为玻璃泡的聚集体总体积而不是松散体积。

[0018] 本发明的上述发明内容并非旨在描述本发明所公开的每个实施例或每种实施方式。以下描述更具体地举例说明了示例性实施例。因此，应当理解，以下描述不应被理解是对本发明范围的不当限制。

具体实施方式

[0019] 本发明提供了平均真密度为最高至约0.55克每立方厘米、并且尺寸分布包括在约15微米至约40微米范围内的体积中值尺寸的第一多个玻璃泡，其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少约100兆帕斯卡。所述第一多个玻璃泡通常不被认为是整体性质在这些范围之外的玻璃泡的一部分。在一些实施例中，第一多个玻璃泡基本由平均真密度为最高至约0.55克每立方厘米、并且尺寸分布包括在约15微米至约40微米范围内的体积中值尺寸的多个玻璃泡组成，其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少约100兆帕斯卡。“基本由组成”可指例如第一多个玻璃泡不含使其平均真密度、中值尺寸或坍塌强度分别相对于指定的值改变超过约百分之一、百分之一、百分之五的其他泡。

[0020] 根据本发明的第一多个玻璃泡的平均真密度为最高至约0.55克每立方厘米(g/cc)。“约0.55g/cc”指0.55g/cc±百分之一。在这些实施例中的一些当中，平均真密度为最高至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或0.40g/cc。本文公开的第一多个玻璃泡的平均真密度通常为至少0.30、0.35或0.38g/cc。例如，本文公开的第一多个玻璃泡的平均真密度可在0.30g/cc至0.55g/cc、0.35g/cc至0.55g/cc、0.38g/cc至0.55g/cc、0.30g/cc至0.50g/cc、0.35g/cc至0.50g/cc、0.38g/cc至0.50g/cc、0.30g/cc至0.45g/cc、0.35g/cc至0.45g/cc或0.38g/cc至0.45g/cc范围内。就本发明的目的而言，平均真密度用比重瓶根据ASTM D2840-69，“Average True Particle

Density of Hollow Microspheres(中空微球的平均真颗粒密度)”测量。比重瓶可例如以商品名“Accupyc1330Pycnometer(Accupyc1330比重瓶)”得自乔治亚州诺克斯的麦克仪器公司(Micromeritics,Norcross,Georgia)。平均真密度的测量精度通常可为0.001g/cc。因此,上面给出的每个密度值可为±百分之一。

[0021] 根据本发明的第一多个玻璃泡的尺寸分布包括在约15微米至约40微米范围内的体积中值尺寸。在尺寸的量度中,“约”给定尺寸可包括值±百分之一。玻璃泡的体积中值尺寸可例如在15-35微米范围内(在一些实施例中,16-40微米、16-30微米、16-25微米、15-30微米、15-25微米或甚至20-35微米)。中值尺寸也称D50尺寸,分布中50体积%的玻璃泡小于该指定尺寸。在一些实施例中,最多至45、40、35、30、25、20、15、10或5数量%的第一多个玻璃泡的尺寸为最多至十(在一些实施例中,最多至11、12、13、14或15)微米。在一些实施例中,本文公开的第一多个玻璃泡具有分布为20-45微米、20-38微米或20-32微米的尺寸。如本文所用,术语尺寸视为等价于玻璃泡的直径和高度。就本发明的目的而言,体积中值尺寸通过将玻璃泡分散在经脱气的去离子水中经由激光衍射测定。激光衍射颗粒尺寸分析仪可例如以商品名“SATURN DIGISIZER”得自麦克仪器公司(Micromeritics)。就本发明的目的而言,玻璃泡的数量百分数用扫描电子显微镜按下面实例中描述的试验方法通过图像分析测定。

[0022] 第一多个玻璃泡和/或第二多个玻璃泡的尺寸分布可为高斯分布、正态分布或非正态分布。非正态分布可以是单峰或多峰的(例如双峰的)。

[0023] 对于根据本发明的第一多个玻璃泡,使百分之十体积的第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少约100(在一些实施例中,至少约110、120、130或140)兆帕斯卡(MPa)。“约100MPa”指100MPa±百分之五。在一些实施例中,使百分之二十体积的第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少100、110或120MPa。在一些实施例中,使百分之十或百分之二十体积的第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为最高至210(在一些实施例中,最高至190、170或160)MPa。使百分之十体积的第一多个玻璃泡坍塌的流体静压可在100-210MPa、100-190MPa、110-210MPa或110-190MPa范围内。使百分之二十体积的第一多个玻璃泡坍塌的流体静压可在100-210MPa、110-210MPa、110-170MPa或110-190MPa范围内。就本发明的目的而言,玻璃泡的坍塌强度是对玻璃泡在甘油中的分散体用ASTM D3102-72“Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres(中空玻璃微球的流体静力坍塌强度)”测量;不同的是样品量(单位克)等于玻璃泡密度的10倍。其他细节将在下面的实例中提供。坍塌强度的测量精度通常可为±约百分之五。因此,上面给出的每个坍塌强度值可为±百分之五。

[0024] 根据本发明的第一多个玻璃泡通常通过对第二多个玻璃泡分级制备,其中所述第二多个玻璃泡具有比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡。换句话说,第二多个玻璃泡的分级通常包括移除至少一些小泡以减小尺寸小于选定阈值(例如15、14、13、12、11或10微米)的泡的数量。在这些实施例中的一些当中,第二多个玻璃泡还具有比第一多个玻璃泡更大数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡,所述分级还包括从第二多个玻璃泡移除尺寸为至少40微米的玻璃泡。

[0025] 出乎意料的是,平均真密度为最高至0.55g/cc、体积中值尺寸在15-40微米范围内的多个玻璃泡具有其中使百分之十体积的所述多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少100兆帕斯卡的压碎强度。此外出乎意料的是,在一些实施例中,根据本发明的第一多个玻璃泡可通过对第二多个玻璃泡分级来获得,其中所述第二多个玻璃泡具有比第一多个玻璃泡更高百

分比的尺寸为最多至十微米的玻璃泡。

[0026] 理论上, 一个一个单独的玻璃泡(或玻璃泡的单分散样品)的坍塌强度应由 M.A.Krenzke 和 R.M.Charles(“Elastic Buckling Strength of Spherical Glass Shells (球形玻璃壳的弹性压曲强度)”, David Taylor Model Basin Report No.1759(大卫泰勒船模试验池报告号1759), 1963年9月)设计的公式给出,

[0027]
$$\text{理论坍塌强度} = \frac{0.8E(h/r)^2}{\sqrt{1-\nu^2}}$$

[0028] 其中, “E” 为泡的玻璃的杨氏模量, “h” 为泡的壁厚, “r” 为泡的半径, “ν” 为玻璃的泊松比。该公式表明尤其影响球形玻璃泡的近似理论强度的因素中的两个为壁厚(与密度有关)和平均半径。通常, 在其他因素相等的情况下, 认为玻璃泡的理论坍塌强度随密度的增大和尺寸的减小而增大。但尺寸和密度单独地不可预测玻璃泡坍塌强度。

[0029] 某些现有技术提出需要例如更小的泡以获得高强度。参见例如美国专利号6,531,222(Tanaka等人)和美国专利申请公开号2007/0104943(D'Souza等人)。与此提议相反, 根据本发明的多个颗粒具有较低百分数(例如最多至45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%或10%)及较小尺寸(最多至10、11、12、13、14或15微米)。在其中第一多个玻璃泡通过对第二多个玻璃泡分级来制备的实施例中, 其中所述第二多个玻璃泡具有比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡, 并且在一些实施例中具有比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡, 通常可获得以下效果中的任何一者。第一, 密度可保持相同而坍塌强度增大。第二, 坍塌强度可保持相同而密度降低, 或者第三, 坍塌强度可增大而密度减小。如下面的实例中所示, 当从玻璃泡的分布中既移除大泡又移除小泡时, 玻璃泡实例1因颗粒尺寸分布移向具有较低密度但强度等同于初始颗粒尺寸分布的区域而具有改进的强度密度比。另一方面, 玻璃泡实例2因颗粒尺寸分布移向具有较高强度但密度与初始分布相同的区域而也具有改进的强度密度比。从第二多个玻璃泡移除一部分小泡而保持或甚至改进强度被认为是反直觉的, 因为认为小泡是分布中强度最大的。

[0030] 此外, 由于例如泡壁中的缺陷, 已知市售的热成形玻璃泡获得的经验最大值在理论强度计算值的20%至37%之间。出于本讨论的目的, 取37%作为最佳情况经验最大值。令人惊奇的是, 根据本发明的多个颗粒通常超过该最佳情况经验最大值而不改变玻璃泡的组成或热成形方法。例如, 对于密度为0.42g/cc的玻璃泡, 理论最大强度的37%为约84MPa。对于根据本发明的第一多个玻璃泡, 从密度为0.42g/cc、测得的坍塌强度为79MPa的第二多个玻璃泡移除小玻璃泡和大玻璃泡提供了密度为0.42g/cc、坍塌强度高于100MPa的第一多个玻璃泡, 超过了最佳情况理论最大值(参见下面的玻璃泡实例2)。由于第一多个玻璃泡为第二多个玻璃泡的级分, 故用于形成玻璃泡的组成和方法必定相同。

[0031] 根据本发明和/或可用于实施本发明的玻璃泡可通过本领域已知的技术制得(参见例如美国专利号2,978,340(Veatch等人); 3,030,215(Veatch等人); 3,129,086(Veatch等人); 和3,230,064(Veatch等人); 3,365,315(Beck等人); 4,391,646(Howell); 和4,767,726(Marshall); 以及美国专利申请公开号2006/0122049(Marshall等人))。制备玻璃泡的技术通常包括加热磨碎的玻璃料(常常称为“进料”), 其含有发泡剂(例如硫或氧和硫的化合物)。自加热步骤获得的所得产物(即“粗产物”)通常含玻璃泡、破碎的玻璃泡和固体玻璃

珠粒的混合物,所述固体玻璃珠粒通常得自因任何原因而未能形成玻璃泡的磨碎的玻璃料颗粒。磨碎的玻璃料的颗粒尺寸范围通常影响粗产物的尺寸分布。在加热过程中,较大的颗粒往往形成比平均更脆的玻璃泡,而较小的颗粒往往增大玻璃泡分布的密度。在通过磨碎玻璃料并加热所得颗粒来制备玻璃泡时,通常可调节玻璃颗粒(即进料)中硫的量以及使颗粒暴露于的加热的量和时间(即进给颗粒通过火焰的速率)以调节玻璃泡的密度。如美国专利号4,391,646(Howell)和4,767,726(Marshall)中所述,进料中较低的硫量和较快的加热速率导致较高密度的泡。此外,磨碎玻璃料至较小尺寸可导致较小的较高密度玻璃泡。

[0032] 虽然玻璃料和/或进料可具有能形成玻璃的任何组成,但典型地基于总重量计,该玻璃料包含50-90%的 SiO_2 、2-20%的碱金属氧化物、1-30%的 B_2O_3 、0.005-0.5%的硫(例如以元素硫、硫酸盐或亚硫酸盐)、0-25%的二价金属氧化物(例如, CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 或 PbO)、0-10%的除 SiO_2 外的四价金属氧化物(例如, TiO_2 、 MnO_2 或 ZrO_2)、0-20%的三价金属氧化物(例如, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、或 Sb_2O_3)、0-10%的五价原子氧化物(例如, P_2O_5 或 V_2O_5)和0-5%的氟(以氟化物),所述氟可充当助熔剂以促进玻璃组合物的熔化。附加成分在玻璃料组合物中可用并可引入玻璃料中以例如向所得玻璃泡贡献特定的性质或特性(例如,硬度或颜色)。

[0033] 在一些实施例中,根据本发明的第一多个玻璃泡具有的玻璃组成包含比碱金属氧化物更多的碱土金属氧化物。在这些实施例中的一些当中,碱土金属氧化物对碱金属氧化物的重量比在1.2:1至3:1范围内。在一些实施例中,根据本发明的第一多个玻璃泡具有的玻璃组成包含基于玻璃泡的总重量计在2%至6%范围内的 B_2O_3 。在一些实施例中,玻璃泡具有的玻璃组成包含基于玻璃泡的总重量计最多至5重量%的 Al_2O_3 。在一些实施例中,玻璃组成基本上不含 Al_2O_3 。“基本上不含 Al_2O_3 ”可指最多至5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.75重量%、0.5重量%、0.25重量%或0.1重量%的 Al_2O_3 。“基本上不含 Al_2O_3 ”的玻璃组成还包括不具有 Al_2O_3 的玻璃组成。在一些实施例中,根据本发明的玻璃泡可具有这样的化学组成,其中至少90%、94%或甚至至少97%的玻璃包含至少67%的 SiO_2 (例如,70%至80%范围的 SiO_2)、8%至15%范围的碱土金属氧化物(例如, CaO)、3%至8%范围的碱金属氧化物(例如, Na_2O)、2%至6%范围的 B_2O_3 和0.125%至1.5%范围的 SO_3 。

[0034] 可用于实施本发明的玻璃泡(在一些实施例中,第二多个玻璃泡)可市售获得,包括通过喷雾干燥制备并由宾夕法尼亚州福吉谷的波特工业公司(Potters Industries, Valley Forge, PA)(PQ公司的分支机构)以商品名“SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES”(例如牌号110P8和60P18)销售的那些以及由明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)以商品名“3M GLASS BUBBLES”(例如牌号S60、S60HS、iM30K、S38HS、S38XHS、K42HS、K46和H50/10000)销售的玻璃泡。在一些实施例中,为获得90%抗毁,可用于实施本发明的玻璃泡(例如第二多个玻璃泡)可选择为具有至少约28MPa、34MPa、41MPa、48MPa或55MPa的压碎强度。

[0035] 根据本发明的第一多个玻璃泡可例如通过对第二多个玻璃泡分级来制备,所述第二多个玻璃泡的尺寸分布例如包含比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡,以及在一些实施例中比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡。用于对玻璃泡分级的示例性合适装置包括振动筛(例如筛)、空气分级器、湿式分级器(例如湿法洗涤分级器)、织物过滤分级器、沉降分级器、离心分级器、静电分级器以及它们的组合。示例性的合适的筛包括根据标题为“Standard Specification for Wire Cloth and

Sieves for Testing Purposes(试验用金属丝布和筛的标准规范)”的ASTM E11-04,标号为200目(74微米)到至少635目(20微米)的筛。这样的筛可自商业供应商如新泽西州纽瓦克的纽瓦克金属丝布公司(Newark Wire Cloth Company, Newark, New Jersey)获得。示例性的合适的空气分级器包括重力分级器、惯性分级器和离心分级器。空气分级器可易于自商业源得到,例如可自细川微米粉末集团(Hosokawa Micron Powder Systems)以商品名“MICRON SEPARATOR”、“ALPINE MODEL100MZR”、“ALPINE TURBOPLEX ATP”、“ALPINE STRATOPLEX ASP”或“ALPINE VENTOPLEX”得到;或自加利福尼亚州威尔明顿的世博公司(Sepor, Inc., Wilmington, California)以商品名“GAYCO CENTRIFUGAL SEPARATOR”得到。

[0036] 可选择分级方法和装置使第一多个玻璃泡分布为1-45微米、1-38微米或1-32微米。在本文公开的方法的一些实施例中,移除至少一部分尺寸为至少40微米的第二多个玻璃泡包括收集通过32微米筛的玻璃泡。在一些实施例中,移除至少一部分尺寸为最多至10微米的第二多个玻璃泡包括收集保留在20微米筛上的玻璃泡。

[0037] 第二多个玻璃泡通常包含比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为10(在一些实施例中,11、12、13、14或15)微米和以下的泡。例如,第二多个玻璃泡可包含至少5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或60%的尺寸为最多至10、11、12、13、14或15微米的泡。在一些实施例中,第二多个玻璃泡还具有有着比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡的尺寸分布。第二多个玻璃泡具有有着比第一多个玻璃泡高或低的体积中值尺寸的尺寸分布。例如,第二多个玻璃泡的体积中值尺寸可在14-45微米范围内(在一些实施例中,15-40微米、20-45微米或20-40微米)。

[0038] 在一些实施例中,第一多个玻璃泡为第二多个玻璃泡的分级级分,其为第二多个玻璃泡的最多至75重量%、70重量%、65重量%、60重量%、55重量%、50重量%、45重量%、40重量%、35重量%、30重量%或25重量%。在一些实施例中,第一多个玻璃泡为第二多个玻璃泡的分级级分,其为第二多个玻璃泡的至少15重量%、20重量%、25重量%、30重量%或35重量%。可能理想的是例如选择具有高百分数的中值尺寸在15-40微米范围内的泡的第二多个玻璃泡。

[0039] 本发明提供了包含聚合物以及根据本发明的和/或根据本发明制备的第一多个玻璃泡的复合材料。所述聚合物可为热塑性或热固性聚合物,并且所述复合材料可含聚合物的混合物。本领域技术人员可选择用于复合材料的合适聚合物,这至少部分取决于所需的应用。

[0040] 在一些实施例中,本文公开的复合材料中的聚合物为热塑性聚合物。示例性的热塑性聚合物包括聚烯烃(例如聚丙烯、聚乙烯和聚烯烃共聚物如乙烯-丁烯、乙烯-辛烯和乙烯-乙醇);氟化聚烯烃(例如聚四氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(FEP)、全氟烷氧基聚合物树脂(PFA)、聚三氟氯乙烯(pCTFE)、乙烯与三氟氯乙烯的共聚物(pECTFE)以及乙烯与四氟乙烯的共聚物(PETFE));聚酰胺;聚酰胺-酰亚胺;聚醚-酰亚胺;聚醚酮树脂;聚苯乙烯;聚苯乙烯共聚物(例如,高抗冲聚苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物(ABS));聚丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸酯;聚酯;聚氯乙烯(PVC);液晶聚合物(LCP);聚苯硫醚(PPS);聚砜;聚缩醛;聚碳酸酯;聚苯醚;以及两种或更多种此类树脂的共混物。在一些实施例中,复合材料中的聚合物为包含聚丙烯或聚乙烯(例如,高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线形低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP))和聚烯烃共聚物(例如,丙烯与乙烯的共聚物)中的

至少一者的热塑性聚合物。在这些实施例当中的一些当中,所述热塑性聚合物为聚丙烯(例如,高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和线形低密度聚乙烯(LLDPE))。在一些实施例中,所述热塑性聚合物是弹性体的。

[0041] 在一些实施例中,本文公开的复合材料中的聚合物为热固性聚合物。示例性的热固性聚合物包括环氧树脂、聚酯、聚氨酯、聚脲、有机硅、多硫化物和酚醛树脂。在一些实施例中,复合材料中的聚合物为选自环氧树脂、聚氨酯、有机硅和聚酯的热固性聚合物。在一些实施例中,所述热固性聚合物是弹性体的。

[0042] 在一些实施例中,本文公开的复合材料中的聚合物是弹性体的。示例性的可用弹性体聚合物包括聚丁二烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、磺化的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、聚氯丁烯、聚(2,3-二甲基丁二烯)、丁二烯-戊二烯共聚物、氯磺化聚乙烯、多硫化物弹性体、有机硅弹性体、丁二烯-腈共聚物、氢化腈-丁二烯共聚物、丙烯酸类弹性体、乙烯-丙烯酸酯共聚物、氟化弹性体、氟氯化弹性体、氟溴化弹性体以及它们的组合。所述弹性体聚合物可为热塑性弹性体。示例性的可用热塑性弹性体聚合物树脂包括由例如聚苯乙烯、聚(乙烯基甲苯)、聚(叔丁基苯乙烯)和聚酯的玻璃态或结晶嵌段与例如聚丁二烯、聚异戊二烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、聚醚酯以及它们的组合的弹性体嵌段组成的嵌段共聚物。一些热塑性弹性体可以商购获得,例如德克萨斯州休斯顿的壳牌化学公司(Shell Chemical Company, Houston, Texas)以商品名“KRATON”销售的聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物。

[0043] 根据应用,可以向根据本发明的复合材料中引入其他添加剂(例如,防腐剂、固化剂、混合剂、着色剂、分散剂、浮选或抗沉降剂、流动活性剂或加工助剂、润湿剂、空气分离促进剂、官能化纳米粒子和除酸/除碱或除水剂)。

[0044] 在一些实施例中,根据本发明的复合材料包含抗冲改性剂(例如,弹性体树脂或弹性体填料)。示例性的抗冲改性剂包括聚丁二烯、丁二烯共聚物、聚丁烯、废胶末、嵌段共聚物、乙烯三元共聚物、核-壳颗粒和可例如以商品名“AMPLIFY GR-216”得自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, MI)的官能化弹性体。

[0045] 在一些实施例中,本文所公开的复合材料可还包含其他改变密度的添加剂如塑料泡(例如可以商品名“EXPANCEL”得自荷兰阿姆斯特丹的阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel, Amsterdam, The Netherlands)的那些)、发泡剂或重填料。在一些实施例中,本文所公开的复合材料可还包含玻璃纤维、硅灰石、滑石、碳酸钙、二氧化钛(包括纳米二氧化钛)、炭黑、木粉、其他天然填料和纤维(例如胡桃壳、大麻和玉米穗丝)、二氧化硅(包括纳米二氧化硅)和粘土(包括纳米粘土)中的至少一者。

[0046] 在根据本发明的复合材料的一些实施例中,可用偶联剂处理玻璃泡以增强玻璃泡与聚合物之间的相互作用。希望选择与选定的聚合物制剂的相应官能团匹配或提供与选定的聚合物制剂的相应官能团的合适反应性的偶联剂。偶联剂的示意性实例包括锆酸盐、硅烷或钛酸盐。典型的钛酸盐和锆酸盐偶联剂是本领域技术人员已知的,关于这些材料的使用和选择标准的详细综述可见于Monte, S.J., 肯瑞奇石化公司(Kenrich Petrochemicals, Inc.), “Ken-React[®] Reference Manual-Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents (Ken-React[®] 参考手册-钛酸盐、锆酸盐和铝酸盐偶联剂)”, Third Revised Edition, March, 1995(第三次修订版, 1995年3月)中。如果使用,偶联剂常常以基于泡的总

重量计约1-3重量%的量引入。

[0047] 合适的硅烷通过缩合反应偶联到玻璃表面以与含硅填料形成硅氧烷键。该处理使填料更可润湿或促进材料向玻璃泡表面的粘附。这提供了在无机填料和有机基体之间形成共价、离子或偶极键合的机制。硅烷偶联剂基于所需的特定官能来选择。例如,为与含酸酐、环氧、酰胺或异氰酸酯基团的聚合物配混,可能需要氨基硅烷玻璃处理。或者,具有酸性官能的硅烷处理可能需要选择的聚合物具有能发生酸-碱相互作用、离子键合或氢键结合的嵌段。获得密切的玻璃泡-聚合物相互作用的另一方法是用含可聚合部分的合适偶联剂官能化微球的表面,从而向聚合物主链中直接引入材料。可聚合部分的实例有含烯属官能的材料如苯乙烯类、丙烯酸类和甲基丙烯酸类部分。合适的硅烷偶联策略在Silane Coupling Agents:Connecting Across Boundaries(硅烷偶联剂:跨边界连接),Barry Arkles,第165-189页,Gelest Catalog3000-A Silanes and Silicones:Gelest Inc.Morrisville, PA(Gelest产品目录之3000-A硅烷和有机硅:宾夕法尼亚州莫里斯维尔Gelest公司)中有概述。偶联剂的其他示意性实例包括马来酸酐改性聚丙烯和聚乙烯。

[0048] 在一些实施例中,基于复合材料的总体积计,第一多个玻璃泡以最多至60无空隙体积%或最多至90有空隙体积%的含量存在于复合材料中。在一些实施例中,基于复合材料的总体积计,第一多个玻璃泡以最多至55体积%、50体积%、45体积%、40体积%、35体积%或30体积%的含量存在于复合材料中。在一些实施例中,基于复合材料的总重量计,第一多个玻璃泡以最多至40重量%、35重量%、30重量%、25重量%、20重量%或15重量%的含量存在于复合材料中。例如,基于复合材料的总重量计,第一多个玻璃泡可以5-40重量%、5-35重量%、5-30重量%、5-25重量%、7.5-25重量%或8-25重量%的范围存在于复合材料中。本发明可提供成本有效的低密度复合材料而不削弱其物理性质。例如,在一些实施例中,根据本发明的第一多个玻璃泡比市售的玻璃泡具有较低的密度和相似的强度性质。因此,可在使用较低重量百分数的本发明玻璃泡时实现所需的复合材料密度而同时保持其物理性质。因此,复合材料的总成本降低。虽然玻璃泡通常可成功地用于降低最终复合材料的密度,但是上述所得复合材料通常呈现不期望的某些物理特性损耗,如冲击强度和拉伸强度。由于其较低的密度,故可例如向复合材料中引入较低重量百分数的根据本发明的玻璃泡,从而对聚合物物理性质的影响程度较小。

[0049] 一般来讲,期望玻璃泡强度高以避免在聚合物复合材料例如通过高压喷射、捏合、挤出、拉挤成型、烧结或模塑(例如压缩模塑、注塑、吹塑、滚塑、热成型和注射压缩模塑)进行加工的过程中被压碎或破碎。通常,与市售的微球(例如,第一多个玻璃泡所制备自的第二多个玻璃泡)相比,根据本发明的第一多个玻璃泡表现出改进的加工后抗毁性。因此,虽然根据本发明的第一多个玻璃泡可能具有比市售的玻璃泡更低的密度,但它们令人惊奇地强而能经受高剪切过程。

[0050] 根据本发明的第一多个玻璃泡的抗毁性例如在下面实例中的表6和7中可见。在挤出、注塑和压缩模塑自根据本发明的第一多个玻璃泡和对比的市售多个玻璃泡制得的复合材料后测量灰分密度。如表6可见,与所述第一多个玻璃泡所制备自的市售对比实例相比,自根据本发明的第一多个玻璃泡制得的复合材料的灰分密度结果在挤出后的增加较小;(参见复合材料实例1-对比复合材料实例A及复合材料实例2-对比复合材料实例B)。注塑后看到甚至更明显的差异,其中,在一些情况下,根据本发明的第一多个玻璃泡的破损率为当

前的市售材料的一半。相应地,在使用根据本发明的第一多个玻璃泡的情况下经过这两种加工技术后,复合材料的密度保持在较低的特定密度下。

[0051] 根据本发明的复合材料可用于制备多种制品。示意性实例包括来自运输业的那些,例如仪表板芯、发动机罩、侧抗冲面板、内部装饰、保险杠、仪表板、O-形环、垫片、刹车垫和软管;模制的家用零部件;复合材料片材;热成形结构部件;聚合物-木材复合材料以及电线和电缆包覆层。其他示意性实例包括封装化合物、面板结构、结构复合树脂、塑料容器和货盘。

[0052] 本发明所选实施例

[0053] 在第一个实施例中,本发明提供了平均真密度为最高至0.55克每立方厘米、并且尺寸分布包括在15微米至40微米范围内的体积中值尺寸的第一多个玻璃泡,其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少100兆帕斯卡。

[0054] 在第二个实施例中,本发明提供了根据第一个实施例所述的第一多个玻璃泡,其中所述体积中值尺寸在15微米至25微米范围内,并且其中所述尺寸分布还包括最多至百分之二十数量的玻璃泡的尺寸为最多至十微米。

[0055] 在第三个实施例中,本发明提供了根据第一个实施例所述的第一多个玻璃泡,其中所述平均真密度为最高至0.45克每立方厘米,并且其中所述体积中值尺寸在15至25微米范围内。

[0056] 在第四个实施例中,本发明提供了根据第一或第三个实施例所述的第一多个玻璃泡,其中所述尺寸分布还包括最多至百分之四十数量的玻璃泡的尺寸为最多至十微米。

[0057] 在第五个实施例中,本发明提供了根据第一至第四个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含重量比在1.2:1至3:1范围内的碱土金属氧化物和碱金属氧化物。

[0058] 在第六个实施例中,本发明提供了根据第一至第五个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含基于玻璃泡的总重量计在2-6重量%范围内的 B_2O_3 。

[0059] 在第七个实施例中,本发明提供了根据第一至第六个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含基于玻璃泡的总重量计最多至5重量%的 Al_2O_3 。

[0060] 在第八个实施例中,本发明提供了根据第一至第七个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中所述玻璃泡具有的玻璃组成包含在70-80重量%范围内的 SiO_2 、在8-15重量%范围内的碱土金属氧化物和在3-8重量%范围内的碱金属氧化物,每个重量%均基于玻璃泡的总重量计。

[0061] 在第九个实施例中,本发明提供了根据第一至第八个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中所述第一多个玻璃泡为能通过对第二多个玻璃泡分级而制得的分级级分,其中所述第二多个玻璃泡具有比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡。

[0062] 在第十个实施例中,本发明提供了根据第九个实施例所述的第一多个玻璃泡,其中所述第二多个玻璃泡具有比第一多个玻璃泡更高数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡。

[0063] 在第十一个实施例中,本发明提供了根据第九或第十个实施例所述的第一多个玻

璃泡,其中所述分级级分能通过收集分布于1微米至32微米的玻璃泡来获得。

[0064] 在第十二个实施例中,本发明提供了根据第九至第十一个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中分级包括筛分、空气分级、织物过滤分级、沉降分级、离心分级、静电分级和湿法洗涤分级中的至少一者。

[0065] 在第十三个实施例中,本发明提供了根据第一至第十二个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡,其中所述玻璃泡用偶联剂处理。

[0066] 在第十四个实施例中,本发明提供了包含聚合物和根据第一至第十三个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡的复合材料。

[0067] 在第十五个实施例中,本发明提供了根据第十四个实施例所述的复合材料,其中所述聚合物包含热塑性聚合物、热固性聚合物或弹性体中的至少一者。

[0068] 在第十六个实施例中,本发明提供了根据第十四个实施例所述的复合材料,其中所述聚合物为热塑性聚合物。

[0069] 在第十七个实施例中,本发明提供了根据第十四个实施例所述的复合材料,其中所述聚合物为弹性体。

[0070] 在第十八个实施例中,本发明提供了根据第十四个实施例所述的复合材料,其中所述聚合物为热固性聚合物。

[0071] 在第十九个实施例中,本发明提供了根据第十四至第十八个实施例中的任一个所述的复合材料,其中所述第一多个玻璃泡以基于复合材料的总重量计最多至40重量%的含量存在于复合材料中。

[0072] 在第二十个实施例中,本发明提供了一种制备根据第一至第十八个实施例中的任一个所述的第一多个玻璃泡的方法,所述方法包括:

[0073] 提供第二多个玻璃泡,所述第二多个玻璃泡具有包括一定的体积中值尺寸、一定数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡和一定数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡的第二尺寸分布;和

[0074] 移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡,

[0075] 其中在移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡后,留下第一多个玻璃泡,其中所述第一多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量低于所述第二多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量。

[0076] 在第二十一个实施例中,本发明提供了根据第二十个实施例所述的方法,所述方法还包括移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡;其中在移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡和移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡后,获得所述第一多个玻璃泡,其中所述第一多个玻璃泡具有的尺寸为至少40微米的玻璃泡的数量低于所述第二多个玻璃泡。

[0077] 在第二十二个实施例中,本发明提供了根据第二十或第二十一个实施例所述的方法,其中所述分级级分能通过收集分布于1微米至32微米的玻璃泡来获得。

[0078] 在第二十二个实施例中,本发明提供了根据第二十至第二十二个实施例中的任一个所述的方法,其中分级包括筛分、空气分级、织物过滤分级、沉降分级、离心分级、静电分级和湿法洗涤分级中的至少一者。

[0079] 在第二十二个实施例中,本发明提供了一种制备玻璃泡的分级级分的方法,所述

方法包括：

[0080] 提供第二多个玻璃泡，所述第二多个玻璃泡具有包括一定的体积中值尺寸、一定数量的尺寸为最多至十微米的玻璃泡和一定数量的尺寸为至少40微米的玻璃泡的第二尺寸分布；

[0081] 移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡；

[0082] 移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡，

[0083] 其中在移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡和移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡后，留下第一多个玻璃泡，其中所述第一多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量低于所述第二多个玻璃泡中尺寸为最多至十微米的玻璃泡的数量，并且其中满足如下条件之一：

[0084] 第一多个玻璃泡和第二多个玻璃泡具有等同的密度，但第一多个玻璃泡的强度高于第二多个玻璃泡；

[0085] 第一多个玻璃泡和第二多个玻璃泡具有等同的强度，但第一多个玻璃泡的密度低于第二多个玻璃泡；或

[0086] 第一多个玻璃泡的密度低于第二多个玻璃泡并且强度高于第二多个玻璃泡。

[0087] 在第二十五个实施例中，本发明提供了根据第二十四个实施例所述的方法，其中所述第一多个颗粒的平均真密度为最高至0.55克每立方厘米，并且其中所述第一多个颗粒的体积中值尺寸在15微米至40微米范围内。

[0088] 在第二十六个实施例中，本发明提供了根据第二十五个实施例所述的方法，其中所述第一多个颗粒的平均真密度为最高至0.45克每立方厘米，并且其中所述第一多个颗粒的体积中值尺寸在15微米至25微米范围内。

[0089] 在第二十七个实施例中，本发明提供了根据第二十四至第二十六个实施例中的任一个所述的方法，其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少100兆帕斯卡。

[0090] 在第二十八个实施例中，本发明提供了根据第二十四至第二十七个实施例中的任一个所述的方法，其中移除至少一部分尺寸为至少40微米的玻璃泡包括收集通过32微米筛的玻璃泡。

[0091] 在第二十九个实施例中，本发明提供了根据第二十四至第二十八个实施例中的任一个所述的方法，其中移除至少一部分尺寸为最多至十微米的玻璃泡包括收集保留在20微米筛上的玻璃泡。

[0092] 在第三十个实施例中，本发明提供了根据第二十四至第二十九个实施例中的任一个所述的方法，其中所述第一多个颗粒的平均真密度为最高至0.35克每立方厘米，并且其中使百分之十体积的所述第一多个玻璃泡坍塌的流体静压为至少75兆帕斯卡。

[0093] 为了可以更充分地理解本发明，给出如下实例。应理解，这些实例仅为示意的目的给出，而不应理解为以任何方式限制本发明。

[0094] 实例

[0095] 材料：

[0096] 玻璃泡以商品名“3M GLASS BUBBLES iM30K”和“3M GLASSBUBBLES K42HS”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)。这些玻璃泡具有的玻璃组成包含在

70-80重量%范围内的SiO₂、在8-15重量%范围内的碱土金属氧化物和在3-8重量%范围内的碱金属氧化物以及在2-6重量%范围内的B₂O₃,每个重量%均基于玻璃泡的总重量计。

[0097] 密度为0.9g/cm³的聚丙烯(PP)以商品名“PRO-FAX6523”得自北美的利安德巴塞尔聚合物公司(LyondellBasell Polymers, North America)。

[0098] 包含马来酸酐接枝(MAH)聚合物的抗冲改性剂以商品名“AMPLIFY GR216”得自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, MI)。该抗冲改性剂的密度为0.87g/cm³,熔体流动指数(190°C/2.16kg)为1.3g/10min。

[0099] 密度为1.14g/cm³的聚酰胺6,6(尼龙)以商品名“ZYTEL101”得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE)。

[0100] 测试方法:

[0101] 平均颗粒密度测定:使用以商品名“ACCUPYC1330PYCNOMETER”得自Micromeritics (Norcross, Georgia)的完全自动化的气体置换比重瓶,根据ASTM D2840-69,“中空微球的平均真颗粒密度”(Average True Particle Density of Hollow Microspheres),测定微球体的密度。

[0102] 通过激光衍射测定颗粒尺寸:使用以商品名“SATURN DIGISIZER”得自麦克仪器公司(Micromeritics)的颗粒尺寸分析仪通过激光衍射测定颗粒尺寸的体积百分数分布。在进行颗粒尺寸测定之前将玻璃泡分散在经脱气的去离子水中。

[0103] 通过SEM分析测定颗粒尺寸:一些实例中还使用扫描电子显微镜(SEM)图像分析来测量颗粒尺寸分布,其中每个中空微球的直径用与显微镜(得自俄勒冈州希尔斯伯勒的FEI公司(FEI Company, Hillsboro, OR)的“PhenomTM Scanning Electron Microscope(扫描电子显微镜)”)一起提供的软件(Olympus “measurIT” 软件)测量。然后储存并分析玻璃泡尺寸数据以计算颗粒百分数分布(即,某种直径的颗粒的实际数量,以占有所有经测颗粒的百分数给出)。

[0104] 强度测试:玻璃泡的强度用ASTM D3102-72“Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres(中空玻璃微球的流体静力坍塌强度)”测量;做如下修改。样品量(单位克)等于玻璃泡密度的10倍。将微球分散在甘油(20.6g)中,并使用计算机软件自动进行数据简化。报告的值为使10体积%和20体积%的玻璃泡坍塌的流体静压(分别为在90%的抗毁率和80%的抗毁率下的强度)。

[0105] 悬臂梁缺口冲击强度:根据ASTM D256“Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics(测定塑料的悬臂梁摆锤冲击强度的标准试验方法)”中给出的程序测量复合材料的悬臂梁冲击强度。

[0106] 压缩模塑:在4种不同的保压压力下压缩模塑复合材料的粒料以模拟用不同的压缩压力进行注射压缩模塑的目标过程。使用包含1/8英寸(in.)(0.32cm)厚乘11英寸乘11英寸(27.94cm乘27.94cm)图框模具的压缩板。用结实的铝箔缠绕框并还包括设置在铝缠绕框的顶部和底部部分上的两个1/16英寸(0.16cm)厚的钢板。在压缩板的中心放置经称量的一堆粒料,并放置在12英寸乘12英寸(30.48cm)经加热的压板压缩模塑机(型号25-12H,来自印第安纳州沃巴什的卡弗公司(Carver Inc., Wabash IN))中。温度设定在210°C。缓慢压缩压板至所需的压力以让熔融聚合物均匀地流出到压缩板中。模拟压力为10,000PSI(69MPa)、15,000PSI(103MPa)、20,000PSI(138MPa)和25,000PSI(172MPa)。在所需的温度下

压缩5分钟后,释放压板并将该夹心结构放在空气中的实验室工作台上以冷却。从压缩板的任一侧剥去钢和铝箔层并用刻刀将所形成的压缩片挖去图框。

[0107] 灰分密度:将含玻璃泡的复合材料样品置于干燥炉(型号300/14,得自德国利林塔尔的纳博热公司(Nabertherm,Lilienthal,Germany))中。按如下程序升温:200℃下1小时、250℃下1小时、300℃下1小时、350℃下1小时、450℃下2小时和600℃下12小时。然后从干燥炉取出样品并让其冷却至室温。通过上述比重瓶密度法测量所得灰分。

[0108] 弯曲强度和模量:将复合材料样品安装在拉伸强度测试设备(Sintech 1G5401029型,得自明尼苏达州伊甸园市的MTS公司(MTS,Eden Prairie,MN))上。按ASTM D790-10“Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials(未增强和增强塑料与电气绝缘材料的弯曲性能的标准试验方法)”中给出的程序使用0.2in/min(0.51cm/min)的应变速率测量弯曲性能。

[0109] 拉伸强度及断裂和屈服伸长率:将复合材料样品安装在拉伸强度测试设备上。按ASTM D638“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics(塑料产品拉伸性能的标准试验方法)”中给出的程序使用3in/min(7.62cm/min)的分离速度测量拉伸和伸长率。

[0110] 熔体流动速率(MFR):将复合材料粒料置于熔体指数测定仪(型号MP600,得自宾夕法尼亚州霍舍姆的天氏欧森公司(Tinius Olsen,Horsham,PA))中并让其于230℃下平衡7分钟。然后按ASTM D1238-10“Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer(使用挤压式塑性计测定热塑性聚合物的熔体流动速率的标准试验方法)”中对聚丙烯(230℃,2.16kg)和尼龙(236℃,5kg)给出的程序试验粒料。

[0111] 玻璃泡实例1:

[0112] 将称量量(261克)的“3M GLASS BUBBLES iM30K”玻璃泡置于一擦筛的上面,所述筛包含USA标准试验筛,筛孔尺寸从顶部到底部递减。使用以下筛:200目(74μm)、230目(63μm)、270目(53μm)、325目(44μm)和400目(37μm)。然后将该擦筛置于Tyler振动摇筛机中约15分钟。在筛分过程后,收集并称量保留在每个筛上面的材料(即“筛上物”)。对通过擦中使用的筛的玻璃泡(38微米筛“筛下物”)再次过筛,但这次使用采用真空的空气喷射筛(型号“Alpine Augsburg Jet Sieve”,得自德国奥格斯堡的霍索卡瓦阿尔卑那公司(Hosokawa Alpine,Augsburg,Germany))。对于喷射筛,一次仅使用一个筛。首先使玻璃泡经32微米(450目)喷射筛过筛。收集“筛上物”并称量。然后使通过450目筛的泡经喷射筛上20微米(635目)的筛过筛。使得少量材料通过喷射筛上的每个筛以防止“堵塞”,当尺寸过大的颗粒堵住筛网从而阻止较小的颗粒尺寸通过时将发生“堵塞”。在筛周期之间用空气吹净喷射筛。收集20微米筛的“筛上物”、称量并命名为玻璃泡实例1。使用如上所述激光衍射对玻璃泡实例1测量颗粒尺寸分布并报告在下表1中。玻璃泡实例1的平均真密度为0.5259g/cm³,使百分之十体积的玻璃泡实例1坍塌的流体静压高于30,000PSI(206.8MPa)。

[0113] 对比玻璃泡实例A:

[0114] 收集玻璃泡实例1中所述38微米筛的“筛上物”并命名为对比玻璃泡实例A,其平均真密度为0.5779g/cm³,90%抗毁时的强度为约10,213PSI(70.4MPa)。

[0115] 玻璃泡实例2:

[0116] 按玻璃泡实例1的方法制备玻璃泡实例2,不同的是用“3M GLASS BUBBLES K42HS”玻璃泡开始。使用如上所述激光衍射对玻璃泡实例2测量颗粒尺寸分布并报告在下表1中。玻璃泡实例2的平均真密度为 $0.42\text{g}/\text{cm}^3$,使百分之十体积的玻璃泡实例2坍塌的流体静压为16,000PSI(110MPa)。

[0117] 玻璃泡实例3:

[0118] 收集玻璃泡实例2中所述32微米筛的“筛上物”并命名为玻璃泡实例3,其平均真密度为 $0.3370\text{g}/\text{cm}^3$,90%抗毁时的强度为约11,453PSI(78.9MPa)。

[0119] 使用如上所述激光衍射对玻璃泡实例1-3和对比玻璃泡实例A测量颗粒尺寸分布并报告在下表1中。

[0120] 表1.颗粒尺寸分布

[0121]

实例	D90	D50	D10
玻璃泡实例1:	27.2	17	0.37
玻璃泡实例2:	31.7	20.9	8.8
对比玻璃泡实例A	46.3	17	6.7
玻璃泡实例3:	39.1	30.1	0.21

[0122] 还使用如上所述SEM图像分析方法对玻璃泡实例1和2以及起始材料“3M GLASS BUBBLES iM30K”和“3M GLASS BUBBLES K42HS”测量颗粒尺寸分布。低于1和45之间的每一个整数直径的颗粒的总数(以颗粒%表示)在下表2中示出。

[0123] 表2.使用SEM图像分析方法得到的颗粒尺寸分布

[0124]

颗粒直径 (μm)	颗粒%			
	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	玻璃泡实例 1:	玻璃泡实例 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
颗粒直径	颗粒%			

[0125]

(μm)	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	玻璃泡实例 1:	玻璃泡实例 2:
32	85.90	98.01	100.00	98.51
33	87.18	98.01	-	98.51
34	89.74	98.01	-	99.01
35	91.03	98.01	-	99.50
36	92.31	98.01	-	99.50
37	92.31	99.20	-	100.00
38	93.59	99.20	-	-
39	96.15	99.20	-	-
40	96.15	99.20	-	-
41	97.44	99.20	-	-
42	98.72	99.20	-	-
43	100.00	99.60	-	-
44	-	99.60	-	-
45	-	100.00	-	-

[0126] 测量“3M GLASS BUBBLES iM30K”和“3M GLASS BUBBLES K42HS”、玻璃泡实例1-3以及对比玻璃泡实例A的平均密度和90%抗毁时的强度并示于下表3中。

[0127] 表3. 平均密度和90%抗毁时的强度

[0128]	实例	平均密度 (g/cm^3)	90%抗毁时的强度 PSI (MPa)
	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	0.601	30,000 (207)
	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	0.420	11,500 (79)
	玻璃泡实例 1	0.526	28,950 (200)
	玻璃泡实例 2	0.420	16,800 (116)
	对比玻璃泡实例 A	0.578	10,200 (70)
	玻璃泡实例 3	0.337	11,460 (79)

[0129] 对照例1:

[0130] 向装配了侧填料器并加热至200℃的24-mm双螺杆挤出机(型号“Prism”,得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA))中进给PP的粒料。挤出机速度设定为200rpm。使用注塑机(型号Boy 22D,得自英国北安普敦郡的Boy Limited公司(Boy Limited, Northants, UK))和ASTM试样模具制备挤出的PP的试验体。将注塑机料筒加热至220℃并使模具保持在50℃。在最大化成型压力的条件下向模具中注射PP。在最高压力下,注射压力为3,200PSI(22MPa)。该注塑机的增强比为6.6,故复合材料感知的最终压力为大约21,200PSI(146MPa)。

[0131] 对比复合材料实例A:

[0132] 制备具有所需的目标密度 $0.813\text{g}/\text{cm}^3$ 的“3M GLASS BUBBLES iM30K”玻璃泡与PP的复合材料。以78.5重量%/21.5重量%的比率向加热至200℃的双螺杆挤出机中进给PP的粒料和玻璃泡。如上面对照例1中所述制备对比复合材料实例A的试验体。

[0133] 对比复合材料实例B:

[0134] 如对比复合材料实例A中所述,制备具有所需的目标密度 $0.816\text{g}/\text{cm}^3$ 的“3M GLASS BUBBLES K42HS”玻璃泡与PP的复合材料,PP/玻璃泡重量比为约91/9。如上面对照例1中所述制备对比复合材料实例B的试验体。

[0135] 复合材料实例1:

[0136] 如对比复合材料实例A中所述,制备具有所需的目标密度 $0.813\text{g}/\text{cm}^3$ 的玻璃泡实例1与PP的复合材料。PP/玻璃泡重量比为约85/15。使用ASTM试样模具在 50°C 的温度和3,200PSI(22MPa)的注射压力下在Boy22D注塑机中注塑复合材料的粒料。如对照例1中所述制备复合材料实例1的试验体。

[0137] 复合材料实例2:

[0138] 如对比复合材料实例B中所述,制备具有所需的目标密度 $0.816\text{g}/\text{cm}^3$ 的玻璃泡实例2与PP的复合材料。PP/玻璃泡重量比为约91/9。如对照例1中所述制备复合材料实例2的试验体。

[0139] 对照例2:

[0140] 以90重量%/10重量%的比率向双螺杆挤出机中进给PP的粒料和抗冲改性剂(IM)“AMPLIFY GR216”以产生目标密度为 $0.897\text{g}/\text{cm}^3$ 的抗冲改性聚丙烯(对照例2)。如对照例1中所述制备对照例2的试验体。

[0141] 对比复合材料实例C:

[0142] 如对照例2中所述制备对比复合材料实例C,不同的是还向双螺杆挤出机中进给“3M GLASS BUBBLES iM30K”玻璃泡以产生目标密度为 $0.812\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合材料。PP/IM/玻璃泡的比率为68.5重量%/10重量%/21.5重量%。如对照例1中所述制备对比复合材料实例C的试验体。

[0143] 对比复合材料实例D:

[0144] 如对照例2中所述制备对比复合材料实例D,不同的是还向双螺杆挤出机中进给“3M GLASS BUBBLES K42HS”玻璃泡以产生目标密度为 $0.814\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合材料。PP/IM/玻璃泡的比率为81重量%/10重量%/9重量%。如对照例1中所述制备对比复合材料实例D的试验体。

[0145] 复合材料实例3:

[0146] 如对照例2中所述制备抗冲改性复合材料,不同的是还向双螺杆挤出机中进给玻璃泡实例1以产生目标密度为 $0.811\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合材料。PP/IM/玻璃泡的比率为75重量%/10重量%/15重量%。如对照例1中所述制备复合材料实例3的试验体。

[0147] 复合材料实例4:

[0148] 如对照例2中所述制备抗冲改性复合材料,不同的是还向双螺杆挤出机中进给玻璃泡实例2以产生目标密度为 $0.814\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合材料。PP/IM/玻璃泡的比率为81重量%/10重量%/9重量%。如对照例1中所述制备复合材料实例4的试验体。

[0149] 对照例3:

[0150] 如对照例1中所述向双螺杆挤出机中进给尼龙的粒料以产生密度为 $1.14\text{g}/\text{cm}^3$ 的聚酰胺复合材料(对照例3)。如对照例1中所述制备对照例3的试验体,不同的是将注塑机料筒加热至 270°C 。

[0151] 对比复合材料实例E:

[0152] 如对照例3中所述制备对比复合材料实例E,不同的是还向双螺杆挤出机中进给“3M GLASS BUBBLES iM30K”玻璃泡以产生目标密度为 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合材料。尼龙/玻璃泡的比率为80.54重量%/19.46重量%。如对照例1中所述制备对比复合材料实例E的试验体。

[0153] 对比复合材料实例F:

[0154] 如对照例3中所述制备对比复合材料实例F,不同的是还向双螺杆挤出机中进给“3M GLASS BUBBLES K42HS”玻璃泡以产生目标密度为 $0.985\text{g}/\text{cm}^3$ 的复合材料。尼龙/玻璃泡的比率为90.85重量%/9.15重量%。如对照例1中所述制备对比复合材料实例F的试验体。

[0155] 复合材料实例5:

[0156] 如对比复合材料实例A中所述,制备具有所需的目标密度 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的玻璃泡实例1与尼龙的复合材料,不同的是使用尼龙。尼龙/玻璃泡重量比为约85/15。如对照例1中所述制备复合材料实例5的试验体。

[0157] 复合材料实例6:

[0158] 如对比复合材料实例A中所述,制备具有所需的目标密度 $0.986\text{g}/\text{cm}^3$ 的玻璃泡实例2与尼龙的复合材料,不同的是使用尼龙。尼龙/玻璃泡重量比为约90/10。如对照例1中所述制备复合材料实例6的试验体。

[0159] 如对比复合材料实例A-F及复合材料实例1-6中所述制得的对照例1、2和3及复合材料汇总示于下表4中。

[0160] 如上所述测量如对照例1和2、对比复合材料实例A-F以及复合材料实例1-6中所述制得的试验体的冲击强度(冲击)、弯曲模量、拉伸强度(拉伸)和熔体流动速率(MFR)并报告在下表5中。对于每一个实例,所有结果均报告为5次试验的平均值。

[0161] 表4. 复合材料

[0162]

实例	玻璃泡	抗冲改性剂 (IM)	PP/微球 /IM 重量 比	复合材料 目标 密度(g/cm^3)
对照例 1:	无	无	100	0.9
对比复合材料实例 A	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	无	78.5/21.5	0.813
对比复合材料实例 B	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	无	91/9	0.816
复合材料实例 1:	玻璃泡实例 1	无	85/15	0.813
复合材料实例 2:	玻璃泡实例 2	无	91/9	0.816
对照例 2:	无	Amplify GR 216	90/0/10	0.897
对比复合材料实例 C	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	Amplify GR 216	68.5/21.5/10	0.811

[0163]

对比复合材料实例 D	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	Amplify GR 216	81/9/10	0.814
复合材料实例 3:	玻璃泡实例 1	Amplify GR 216	75/15/10	0.811
复合材料实例 4:	玻璃泡实例 2	Amplify GR 216	81/10/9	0.814
对照例 3:	无	无	100	1.14
对比复合材料实例 E	“3M GLASS BUBBLES iM30K”	无	80.54/19.46	0.970
对比复合材料实例 F	“3M GLASS BUBBLES K42HS”	无	90.85/9.15	0.985
复合材料实例 5:	玻璃泡实例 1	无	85/15	0.970
复合材料实例 6:	玻璃泡实例 2	无	90/10	0.986

[0164] 表5.冲击强度、弯曲模量、拉伸强度和熔体流动速率。

[0165]

实例	冲击强度 (J/m ²)	弯曲模量(MPa) [kpsi]	拉伸 强度(MPa) [kpsi]	MFR (g/10min)
对照例 1:	2952	597.91 [86.72]	30.34 [4.4]	4.774
对比复合材料实例 A	1405	982.50 [142.5]	17.24 [2.5]	2.141
对比复合材料实例 B	1603	700.78 [101.64]	22.75 [3.3]	2.968
复合材料实例 1:	1491	775.93 [112.54]	19.99 [2.9]	2.522
复合材料实例 2:	1681	787.24 [114.18]	22.06 [3.2]	2.943
对照例 2:	7686	564.96 [81.94]	26.20 [3.8]	4.559
对比复合材料实例 C	2810	648.93 [94.12]	20.68 [3.0]	1.505
对比复合材料实例 D	2998	602.33[87.36]	22.75 [3.3]	2.688
复合材料实例 3:	2898	591.43 [85.78]	21.37 [3.1]	2.234
复合材料实例 4:	3168	671.55 [97.4]	22.75 [3.3]	2.563
对照例 3:	4288	3939.66 [271.4]	67.71 [9.82]	47.0
对比复合材料实例 E	1793	2602.77 [377.5]	55.16 [8.0]	19.2
对比复合材料实例 F	1976	2129.10 [308.8]	65.50 [9.5]	27.3
复合材料实例 5:	1924	2441.43 [354.1]	59.29 [8.6]	21.1
复合材料实例 6:	1937	2155.99 [312.7]	64.81 [9.4]	26.7

[0166] 测量如对比复合材料实例A-F和复合材料实例1-6中所述制得的微球(纯)、粒料(挤出后)和注塑片的灰分密度。计算初始密度(对微球测得)和最终密度(对粒料和/或片测得)之间的差异并表示为密度增加%。初始密度(g/cm³)、灰分密度(g/cm³)和密度增加(%)报告在下表6中。

[0167] 表6.注塑片的密度、灰分密度和密度增加

[0168]

实例	玻璃泡	挤出粒料		注塑片	
	密度 (g/cm ³)	灰分密度 (g/cm ³)	密度增加 (%)	灰分密度 (g/cm ³)	密度增加 (%)
对比复合材料实例 A	0.601	0.674	12.07	0.685	13.97
对比复合材料实例 B	0.422	0.551	30.53	0.651	54.28
复合材料实例 1:	0.526	0.596	9.16	0.605	10.77
复合材料实例 2:	0.420	0.515	22.67	0.527	25.50
对比复合材料实例 C	0.601	0.658	9.39	0.662	10.11
对比复合材料实例 D	0.422	0.519	23.11	0.641	51.96
复合材料实例 3:	0.526	0.584	6.94	0.600	9.86
复合材料实例 4:	0.420	0.493	17.36	0.527	25.40
对比复合材料实例 E	0.601	0.666	6.48	0.678	7.67
对比复合材料实例 F	0.422	0.524	10.18	0.603	18.06
复合材料实例 5:	0.526	0.589	6.34	0.592	6.58
复合材料实例 6:	0.42	0.495	7.5	0.544	12.35

[0169] 使复合材料的粒料经受如上所述4种不同的压缩压力。对压缩模塑片测量灰分密度并报告在下表7中。

[0170] 表7. 压缩模塑后测得的灰分密度

[0171]

实例	压缩模塑片的灰分密度 (g/cm ³)			
	10,000PSI (69MPa)	15,000PSI (103MPa)	20,000PSI (138MPa)	25,000PSI (172MPa)
对比复合材料实例 A	0.682	0.699	0.714	0.735
对比复合材料实例 B	0.601	0.679	0.787	0.854
复合材料实例 1:	0.596	0.597	0.601	0.623
复合材料实例 2:	0.517	0.518	0.533	0.601

[0172] 在不脱离本发明的精神和范围的前提下, 可对本发明进行各种修改和更改。因此, 本发明不限于上述实施例, 但应受以下权利要求书及其任何等同物中提及的限制的控制。本发明可在不存在本文中未具体公开的任何元件的情况下以适当方式实施。以上引用的所有专利和专利申请的全文均以引用的方式并入本文。