



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

(11) 공개번호 10-2014-0006910  
 (43) 공개일자 2014년01월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B28B 3/20 (2006.01) B28B 3/22 (2006.01)  
 B29B 9/12 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7022297
- (22) 출원일자(국제) 2012년01월23일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년08월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/022147
- (87) 국제공개번호 WO 2012/102982  
 국제공개일자 2012년08월02일
- (30) 우선권주장  
 61/435,938 2011년01월25일 미국(US)

- (71) 출원인  
 옥세인 머티리얼스, 인크.  
 미국 77081 텍사스주 휴스턴 파인 포레스트 오피스 빌딩#21 웨스트 38th 스트리트 467
- (72) 발명자  
 차터지, 딜립, 케이.  
 미국 77081 텍사스주 휴스턴 파인 포레스트 오피스 빌딩 #21 웨스트 38th 스트리트 467 옥세인 머티리얼스, 인크. 내  
 우, 상후아  
 미국 77081 텍사스주 휴스턴 파인 포레스트 오피스 빌딩 #21 웨스트 38th 스트리트 467 옥세인 머티리얼스, 인크. 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 양영준, 양영환

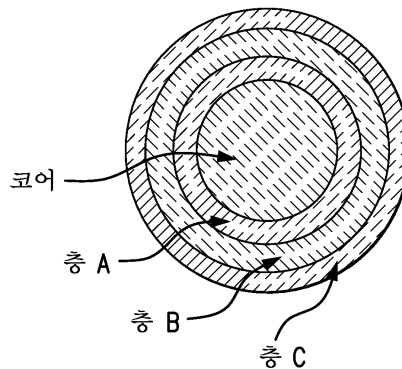
전체 청구항 수 : 총 75 항

(54) 발명의 명칭 **프로판트 제조를 위한 압출 방법**

**(57) 요약**

본원에서는, 프로판트로서 사용하기에 적합한 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체의 제조를 위한 압출 방법 및 장치가 기재된다. 상기 방법은, 하나 이상의 생소지 물질을 형성하는 단계, 생소지 물질을 압출하여 생소지 압출물을 형성하는 단계, 생소지 압출물을 개별 생소지로 분리 및 성형하는 단계, 및 생소지를 소결시켜 프로판트를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 장치는, 생소지 물질의 치밀한 혼합물을 형성하는 수단, 생소지 압출물을 생성하는 수단, 생소지 압출물을 개별 생소지로 분리 및 성형하는 수단, 및 생소지를 소결시켜 프로판트를 형성하는 수단을 포함한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**세, 유밍**

미국 77081 텍사스주 휴스턴 파인 포레스트 오피스  
빌딩 #21 웨스트 38th 스트리트 467 옥세인 머티리  
얼스, 인크. 내

**코커, 크리스토퍼, 에프.**

미국 77081 텍사스주 휴스턴 파인 포레스트 오피스  
빌딩 #21 웨스트 38th 스트리트 467 옥세인 머티리  
얼스, 인크. 내

**스칼라, 로버트, 디.**

미국 77081 텍사스주 휴스턴 파인 포레스트 오피스  
빌딩 #21 웨스트 38th 스트리트 467 옥세인 머티리  
얼스, 인크. 내

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

a. 희생 물질, 반응성 물질, 라이더(rider), 기공 형성제, 유동제 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 하나 이상의 생소지(green body) 물질을 형성하는 단계, 및

b. 상기 하나 이상의 생소지 물질을 압출하여 생소지 압출물을 형성하는 단계, 및

c. 상기 생소지 압출물을 개별 생소지로 분리하고 임의로 성형하는 단계, 및

d. 상기 생소지를 소결시키는 단계

를 포함하는, 프로판트(proppant)의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 희생 물질이 하나 이상의 중합체를 포함하는 것인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 희생 물질이 저-회분, 가연성 물질을 포함하는 것인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 희생 물질이 실온에서 고체이며 상기 소결 단계의 온도 미만의 비점을 갖는 물질을 포함하는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 반응성 물질이 알루미늄, 실리카, 유리, 점토, 장석, 금속 산화물, 탄화규소, 금속, 멀라이트, 보크사이트, 코디어라이트, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 반응성 물질이, 반응하여 섬유 또는 휘스커를 생성할 수 있는 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화철, 탄소 또는 왕겨 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 반응성 물질이, 화학적 또는 물리적으로 결합된 물 또는 기타 증발성 물질을 함유하는 펄라이트, 버미큘라이트, 화산 유리 또는 기타 유리질 물질을 포함하는 것인 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 반응성 물질이 상기 소결된 생소지 내의 유리, 유리-세라믹 및 세라믹 물질 사이에 계면을 형성할 수 있는 하석 섬장암 또는 기타 플럭싱 물질을 포함하는 것인 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 라이더가 알루미늄, 실리카, 유리, 점토, 장석, 알루미늄 이외의 금속 산화물, 탄화규소, 금속, 멀라이트, 보크사이트, 코디어라이트, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 기공 형성제가 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 탄화티타늄, 붕화티타늄, 질화알루미늄, 시알론, 산질화알루미늄 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 유동체가 발연 실리카, 실리콘, 윤활제, 젤, 오일, 물, 계면활성제 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 압출이 하나 이상의 생소지 물질의 유동 또는 물질 이동을 포함하며, 압력 또는 힘이 압출 챔버로 전달되고, 여기서 상기 하나 이상의 생소지 물질이 상기 생소지 압출물을 형성하는 것인 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동 및 압력 또는 힘이 증력, 회전 스크류, 이축 회전 스크류, 요망되는 물질 이동과 혼합 기능을 통합하는 전단-구동 방법, 피스톤, 램, 연동, 진동, 원심력 또는 이들의 임의의 조합에 의해 공급되는 것인 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 이축 스크류가 동방향회전 또는 역방향회전하는 것인 방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서, 상기 압출 챔버가, 다수의 생소지 물질이 실질적으로 동일한 방향으로 함께 유동 또는 이동하는 용적을 포함하는 것인 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 용적이 원형, 타원형, 정사각형 또는 육각형인 방법.

**청구항 17**

제12항에 있어서, 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동이 동심형, 평행형 또는 오프셋형인 방법.

**청구항 18**

제12항에 있어서, 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동이 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나 또는 주기적인 것인 방법.

**청구항 19**

제12항에 있어서, 상기 유동 또는 물질 이동이 동일 또는 상이한 둘 이상의 생소지 물질을 포함하는 것인 방법.

**청구항 20**

제12항에 있어서, 상기 압출 챔버가 각각의 생소지 물질을 위한 적어도 하나의 용적을 포함하며, 여기서 단지 상기 생소지 물질만이 저장되거나, 유동되거나 또는 이동하는 것인 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 상기 적어도 하나의 용적이 각각의 생소지 물질의 유동 또는 이동을 또 다른 생소지 물질을 향해, 다른 생소지 물질에 평행하게, 또는 이들의 임의의 조합으로 유도하도록 성형된 것인 방법.

**청구항 22**

제15항에 있어서, 상기 압출 챔버의 상기 용적들 중 임의의 하나 이상 내에서의 상기 생소지 물질의 조성이 시간에 따라 달라지는 것인 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 상기 압출물의 단면이 원형, 삼각형, 정사각형 또는 직사각형인 방법.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 상기 압출물의 단면의 크기가 시간에 따라 달라지는 것인 방법.

**청구항 25**

제24항에 있어서, 압출물 단면의 변화가 생소지의 분리에 기여하는 것인 방법.

**청구항 26**

제24항에 있어서, 압출물 단면의 변화가 생소지의 성형에 기여하는 것인 방법.

**청구항 27**

제1항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 블레이드 또는 연부(edge)에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 28**

제1항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 롤러 또는 벨트에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 29**

제1항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 공기, 물 또는 또 다른 유체의 펄스, 변화 유동 또는 연속 유동에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 30**

제1항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 압출기를 통한 상기 생소지 물질의 유동 또는 이동의 변화에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 31**

제1항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 진동에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 32**

제1항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물과 접촉되는 공동 또는 기타 구조를 갖는 고체 표면에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 33**

제32항에 있어서, 고체 표면과 압출물의 상기 접촉이 생소지의 성형에 기여하는 것인 방법.

**청구항 34**

제1항에 있어서, 상기 분리가, 적어도 부분적으로 상기 분리를 수행하는, 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 35**

제1항에 있어서, 상기 성형이 텀블링, 롤링, 그라인딩, 밀링, 캐스팅, 다이 프레스, 다이 단조, 충돌, 샌드 블라스팅, 부분 용해 또는 이들의 임의의 조합에 의해 수행되는 것인 방법.

**청구항 36**

제1항에 있어서, 상기 성형이 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠 또는 기타 표면에 의해 수행되어 상기 생소지의 형상을 변경시키는 것인 방법.

**청구항 37**

제1항에 있어서, 상기 소결이 유도 가열, 회전 킬른, 마이크로파, 터널 킬른, 서터 킬른, 전기 로, 기체 로, 대류 로, 자가-전파 고온 소결, 방사선, 플라즈마, 스파크 플라즈마, 롤러 허스, 체인 허스, 푸셔 슬레드(pushersled), 수직 샤프트 로 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 방법.

**청구항 38**

- a. 하나 이상의 생소지 물질의 치밀한 혼합물을 형성하는 수단, 및
- b. 생소지 압출물을 생성하는 수단, 및
- c. 상기 생소지 압출물을 개별 생소지로 분리 및 성형하는 수단, 및
- d. 상기 생소지를 소결시키기는 수단을 포함하는, 프로판트 제조 장치.

**청구항 39**

제38항에 있어서, 상기 생소지 압출물을 생성하는 수단이 하나 이상의 생소지 물질의 유동 또는 물질 이동, 및 상기 하나 이상의 생소지 물질이 상기 생소지 압출물을 형성하는 압출 챔버로 전달되는 압력 또는 힘을 포함하는 것인 장치.

**청구항 40**

제39항에 있어서, 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동 및 압력 또는 힘이 중력, 회전 스크류, 이축 회전 스크류, 요망되는 물질 이동과 혼합 기능을 통합하는 진단-구동 방법, 피스톤, 램, 연동, 진동, 원심력 또는 이들의 임의의 조합에 의해 공급되는 것인 장치.

**청구항 41**

제40항에 있어서, 상기 이축 회전 스크류가 동방향회전 또는 역방향회전하는 것인 장치.

**청구항 42**

제39항에 있어서, 상기 압출 챔버가, 다수의 생소지 물질이 실질적으로 동일한 방향으로 함께 유동 또는 이동하는 용적을 포함하는 것인 장치.

**청구항 43**

제42항에 있어서, 상기 용적이 원형, 타원형, 정사각형 또는 육각형인 장치.

**청구항 44**

제39항에 있어서, 둘 이상의 생소지 물질의 유동 또는 물질 이동이 동심형, 평행형 또는 오프셋형인 장치.

**청구항 45**

제39항에 있어서, 둘 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동이 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나 또는 주기적인 것인 장치.

**청구항 46**

제39항에 있어서, 둘 이상의 생소지 물질의 각각의 유동 또는 물질 이동이 동일 또는 상이한 것인 장치.

**청구항 47**

제39항에 있어서, 상기 압출 챔버가 각각의 생소지 물질을 위한 적어도 하나의 용적을 포함하며, 여기서 단지 상기 생소지 물질만이 저장되거나, 유동되거나 또는 이동하는 것인 장치.

**청구항 48**

제47항에 있어서, 상기 적어도 하나의 용적이 각각의 생소지 물질의 유동 또는 이동을 또 다른 생소지 물질을

향해, 다른 생소지 물질에 평행하게, 또는 이들의 임의의 조합으로 유도하도록 성형될 수 있는 것인 장치.

**청구항 49**

제38항에 있어서, 상기 압출물의 단면이 원형, 삼각형, 정사각형 또는 직사각형인 장치.

**청구항 50**

제38항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 블레이드 또는 연부에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 51**

제38항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 롤러 또는 벨트 또는 기타 수단에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 52**

제38항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 공기, 물 또는 또 다른 유체의 펄스, 변화 유동 또는 연속 유동에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 53**

제38항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 압출기를 통한 상기 생소지 물질의 유동 또는 이동의 변화에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 54**

제38항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 분리를 수행하는 방법 중 임의의 것에 적용되는 진동에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 55**

제38항에 있어서, 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물과 접촉되는 공동 또는 기타 구조를 갖는 고체 표면에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 56**

제55항에 있어서, 고체 표면과 압출물의 상기 접촉이 생소지의 성형에 기여하는 것인 장치.

**청구항 57**

제38항에 있어서, 상기 분리가, 적어도 부분적으로 상기 분리를 수행하는, 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠 또는 기타 표면에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 58**

제38항에 있어서, 상기 성형이 텀블링, 롤링, 그라인딩, 밀링, 캐스팅, 다이 프레스, 다이 단조, 충돌, 샌드 블라스팅, 부분 용해 등 또는 이들의 임의의 조합에 의해 수행되는 것인 장치.

**청구항 59**

제38항에 있어서, 상기 성형이 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠 또는 기타 표면에 의해 수행되어 상기 생소지의 형상을 변경시키는 것인 장치.

**청구항 60**

제38항에 있어서, 상기 소결이 유도 가열, 회전 킬른, 마이크로파, 터널 킬른, 셔터 킬른, 전기 로, 기체 로, 대류 로, 자가-전파 고온 소결, 방사선, 플라즈마, 스파크 플라즈마, 롤러 허스, 체인 허스, 푸셔 슬레드, 수직 샤프트 로 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인 장치.

**청구항 61**

제1항의 방법에 의해 제조된 프로판트.

**청구항 62**

제2항에 있어서, 상기 하나 이상의 중합체가 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리카르보네이트, 및/또는 톨루엔 및/또는 크실렌과 같은 유기 용매에서 가용성인 기타 중합체인 방법.

**청구항 63**

제3항에 있어서, 상기 희생 물질이 전분, 코크스 (석유 또는 야금), 탄소, 당, 목재, 식물 포자 및/또는 박테리아인 방법.

**청구항 64**

제4항에 있어서, 상기 희생 물질이 물, 왁스 또는 오일인 방법.

**청구항 65**

하나 이상의 슬러리 페이스트를 압력 하에 압출 다이로 강제 통과시켜 생소지 압출물을 형성하는 단계, 및 각각의 섹션화된 생소지가 밀봉된 말단을 갖도록 크립핑에 의해 생소지 압출물을 소정의 길이로 섹션화함으로써 섹션화된 생소지를 형성하는 단계를 포함하는, 프로판트의 형성 방법.

**청구항 66**

제65항에 있어서, 섹션화된 생소지를 원형화하는 것을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 67**

제65항에 있어서, 생소지 압출물이 중공 실린더형 튜브를 포함하는 것인 방법.

**청구항 68**

제66항에 있어서, 원형화가 섹션화된 생소지를 텀블링하는 것을 포함하는 것인 방법.

**청구항 69**

슬러리 페이스트를 압력 하에 강제 통과시켜 생소지 압출물을 형성하는 압출 다이, 밀봉된 원뿔형 또는 반구형 말단을 갖도록 크립핑에 의해 생소지 압출물을 소정의 길이로 섹션화함으로써 섹션화된 생소지를 형성하는 하나 이상의 크리퍼, 및 섹션화된 생소지의 말단을 원형화하는 텀블러 장치를 포함하는, 프로판트 형성 시스템.

**청구항 70**

제69항에 있어서, 텀블러 장치가 구형화기(spheronizer)인 시스템.

**청구항 71**

제65항에 있어서, 생소지 압출물이 코어 및 상기 코어를 캡슐화하거나 둘러싸는 1개 이상의 층을 포함하는 것인 방법.

**청구항 72**

제1항에 있어서, 상기 분리가, 개별 생소지의 밀봉된 말단을 형성하도록 상기 생소지 압출물을 크립핑하는 것을 포함하여, 밀봉된 말단이 개별 생소지의 나머지 외부 표면 영역과 동일한 외부 점조도를 갖도록 하는 것인



방법.

**청구항 73**

제1항에 있어서, 상기 압출이 생소지 압출물을 형성하는 둘 이상의 생소지 물질을 포함하여, 생소지 압출물이 코어 및 상기 코어를 캡슐화하거나 둘러싸는 1개 이상의 층을 포함하도록 하는 것인 방법.

**청구항 74**

제73항에 있어서, 상기 둘 이상의 생소지 물질이 압출시 점도를 갖되, 코어를 형성하는 생소지 물질이 상기 코어를 둘러싸는 층을 형성하는 생소지 물질에 비해 더 높은 점도를 갖는 것인 방법.

**청구항 75**

제73항에 있어서, 상기 둘 이상의 생소지 물질이 압출시 점도를 갖되, 코어를 형성하는 생소지 물질이 상기 코어를 둘러싸는 층을 형성하는 생소지 물질에 비해 더 높은 점도를 갖고, 임의의 2개 이상의 층이 상기 코어 주위에 존재하며, 상기 코어에 더 근접한 층이 코어로부터 더 멀리 있는 외부 층보다 더 높은 점도를 갖는 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본원은, 35 U.S.C. § 119(e) 하에, 2011년 1월 25일자로 출원된 이전 미국 가특허출원 번호 61/435,938의 이익을 청구하며, 상기 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

**배경기술**

[0002] 다양한 과립 입자가 오일층 및 가스층에서 투과성 유지를 위한 지지체로서 폭넓게 사용된다. 세가지 등급의 프로판트가 통상적으로 사용된다: 샌드, 수지-코팅된 샌드, 및 세라믹 프로판트. 통상적인 프로판트는 뛰어난 충격 강도를 나타내지만 또한 극도의 밀도를 나타낸다. 세라믹 프로판트의 전형적인 밀도는 100 파운드/입방 피트를 초과한다. 유정 및 가스정(well)에 사용시 프로판트는 수압파쇄 공정 동안 캐리어 용액 (전형적으로 염수) 중에서 극압으로 오일 또는 가스정 내로 펌핑되는 물질이다. 펌핑-유도 압력이 제거되면, 프로판트가 암석층에서 개방성 균열을 "지지(prop)"하므로, 따라서 균열이 폐쇄되지 않는다. 결과적으로, 웰보어에 노출되는 층의 표면적의 수준이 증가하고, 이는 회수율을 향상시킨다. 프로판트는 또한 그러한 층에 기계적 강도를 부가하고, 따라서 시간이 지나도 유량을 유지하도록 돕는다. 프로판트는 주로 가스정에 사용되지만, 유정에서도 또한 사용된다.

[0003] 특히 프로판트가 오일 또는 가스 산출을 향상시키는 데 사용되는 경우, 관련 품질 파라미터는 하기의 것을 포함한다: 입자 밀도 (저밀도가 바람직함), 충격 강도 및 경도, 입자 크기 (이 값은 층 유형에 따라 달라짐), 입자 크기 분포 (조밀 분포가 바람직함), 입자 형상 (구 형상이 요망됨), 기공 크기 (이 값은 층 유형 및 입자 크기에 따라 달라지고, 일반적으로 작을수록 유리함), 기공 크기 분포 (조밀 분포가 바람직함), 표면 평활도, 내부 식성, 온도 안정성, 및 친수성 (친수소수-중성(hydro-neutral) 내지 소수성이 바람직함). 보다 가벼운 비중의 프로판트가 바람직할 수 있는데, 이는 보다 큰 비중의 프로판트에 비해 이들이 파쇄 유체 내에서 수송하기가 보다 용이하고, 따라서 침강되기 전에 균열로 더 멀리 운반될 수 있으며, 이는 보다 넓게 지지되는 균열을 제공할 수 있다.

[0004] 오일 및 가스 산업에서 사용되는 프로판트는 종종 샌드 및 인공 세라믹이다. 샌드는 다른 프로판트 물질에 비해 비용이 저렴하고 중간 정도의 밀도를 갖지만, 강도가 낮다. 인공 세라믹, 주로 보크사이트-기계의 세라믹 또는 멀라이트-기계의 세라믹은 샌드보다 훨씬 더 강하지만, 샌드보다 훨씬 더 치밀하고 훨씬 더 고가이다. 세라믹 프로판트는 충격 강도 및 경도의 임계 치수에 있어 샌드 및 수지-코팅된 샌드에 비해 우월하다. 이들은 또한 최대 달성가능한 입자 크기, 부식, 및 온도 성능에 있어 일부 이점을 제공한다. 광범위한 이론적 모델링 및 실전 경험은 통상적인 세라믹 프로판트가 대부분의 층에서 샌드 또는 수지-코팅된 샌드에 비해 흥미로운 이점을 제공한다는 것을 시사한다. 통상적인 샌드 용액에 비해 20% 이상의 세라믹-유도된 유량 및 회수 개선은 특별한 것이 아니다.

[0005] 현재의 세라믹 프로판트는 전형적으로 중간 내지 깊은 깊이의 웰에 사용된다. 얇은 웰은 전형적으로 샌드를 사

용하거나 또는 프로판트를 사용하지 않는다. 세라믹 프로판트는 초기에, 샌드의 충격 강도가 적절하지 않은 깊은 웰 (예를 들어, 7,500 피트 초과)의 깊이(의 웰)에 사용하기 위해 개발되었다. 처리가능한 시장 확장을 위한 시도로, 세라믹 프로판트 제조업체는 중간 깊이의 웰에 초점을 맞춘 생성물을 도입하였다.

[0006] 수지-코팅된 샌드는 통상적인 샌드에 비해 수많은 이점을 제공한다. 첫째로, 수지 코팅된 샌드는, 수지-코팅이 보다 폭넓은 영역 상에 하중을 분산시켜 프로판트 내의 응력을 감소시킨다는 점에서 비-코팅된 샌드에 비해 더 높은 충격 강도를 나타낸다. 둘째로, 수지-코팅된 샌드는 "점착성"이고, 따라서 통상적인 샌드 프로판트에 비해 감소된 "프로판트 역류(flow-back)"를 나타낸다. 즉, 수지-코팅된 샌드 프로판트는 층 내에 남아있을 가능성이 더 크다. 셋째로, 수지 코팅은 전형적으로 프로판트의 구형도 및 원형도를 증가시키고, 이로써 프로판트 팩을 통한 유동 저항성을 감소시킨다.

[0007] 세라믹 프로판트에서의 최근의 개발은 프로판트 밀도를 감소시키면서 충격 강도를 유지하는 것을 추구하였다. 일례로, 다공성이 프로판트 본체 내에 도입되었다. 프로판트 내로의 기공의 도입은 일반적으로 감소된 강도와 부합되었다.

[0008] 오일층 또는 가스층으로의 프로판트의 각각의 적용에서, 일부 프로판트는 분쇄된다. 다공성 세라믹 프로판트는 층으로부터 이동될 수 있는 상당량의 미립자를 생성하는 경향이 있다. 미세물은 여과되어야 하고, 이는 웰 제조 동안 사용되는 장비를 마모시킬 수 있다.

[0009] 세라믹 프로판트는 전형적으로 하기 일련의 표준 공정을 이용하여 형성된다:

[0010] 1) 생소지(green body) 물질의 혼합

[0011] 2) 생소지 형상의 형성

[0012] 3) 생소지의 최종 세라믹 프로판트로의 소결.

[0013] 세라믹 입자, 예컨대 프로판트를 제조하는 통상적인 공정은 시간 소모적이고 고비용이 든다. 원료를 전형적으로 예비-분쇄하여 크기조절한다. 이어서, 크기조절된 물질을 중간 내지 강한 전단을 갖는 혼합기로 전달하여 균일한 분산액 또는 생소지 물질을 형성한다. 이어서, 생소지 물질을 분무 건조, 압착, 또는 밀링 등의 또 다른 공정에 의해 입자로 형성한다. 다층 세라믹 입자 구성이 요망되는 경우에는 형성 공정을 수회 반복할 수 있다. 단층 또는 다층 형성 공정에서 형성된 안정적인, 비-소결된 입자를 "생소지"라고 지칭한다. 마지막으로, 생소지를 소결시켜 최종 세라믹, 유리-세라믹, 또는 복합체를 생성한다. 이러한 공정에서의 다수의 단계에는 장비의 많은 부품, 큰 제조 면적, 및 물질을 장비의 하나의 부품으로부터 다음 부품으로 전달할 필요성이 요구된다. 전형적인 공정에서의 대부분의 단계는 배치식 작업이다.

[0014] 압출 공정은 세라믹 형성 방법으로서 널리 공지되어 있다. 미국 특허 번호 3,112,184에는, 재생기, 환열기, 라디에이터, 촉매 캐리어, 필터, 열 교환기 등에 사용하기 위한 얇은-벽 세라믹 벌집형 구조의 제조 방법이 기재되어 있다. 이러한 세라믹 압출물은 대형의 구조적 물품 제조에 유용하다. 미국 특허 번호 5,227,342에는, 압출 공정에 의한, 금속 산화물 세라믹, 예컨대 펠릿 또는 플러그의 제조 방법이 기재되어 있다. 미국 특허 번호 7,160,584에는 2개 초과)의 층으로 형성되고 공-압출 공정에 의해 제조된 세라믹 글로우 핀의 제조 방법이 기재되어 있다. 이러한 세라믹 압출은 보다 작은 형상, 예컨대 펠릿을 생성할 수 있다. 그러나, 이들 방법은 프로판트와 같은 물품에는 유용하지 않은데, 이는 프로판트가 일반적으로 형상이 구형이어야 하기 때문이다. 구는, 3개의 상호 수직인 평면에 의해 이등분되는 경우, 각각의 평면에서 원형 단면을 갖는다. 압출은 다이를 빠져나오며 따라 압출물 방향에 대해 수직인 단지 하나의 평면에서만 구형 단면을 생성할 수 있다. 추가로, 다층을 갖는 프로판트는 일반적으로 구형인 프로판트 내의 내층을 둘러싸거나 캡슐화하여야 한다. 공-압출에서, 다수의, 인접한 층, 또는 영역은 동시에 압출된다. 공압출로부터의 압출물이 물질의 유동에 대해 수직으로 절단되면, 압출기 다이에 대해 수직인 방향에서 볼 때 공압출물 내에 존재하는 모든 물질이 압출물에서 가시적이기 때문에 물질의 내층 또는 영역은 완전히 캡슐화되지 않을 것이다. 공압출로부터 절단된 펠릿은 펠릿이 절단된 표면에서 구조의 내층을 노출시킨다.

**발명의 내용**

[0015] **발명의 개요**

[0016] 본 발명의 특징은 연속적이고 효율적인 방식으로 프로판트로서 사용하기에 적합한 폭넓게 다양한 세라믹 입자의 제조 방법이다.

- [0017] 본 발명의 추가의 특징은 하나의 또는 다수의 물질, 층, 또는 영역을 갖는 프로판트를 제조할 수 있는 방법이다.
- [0018] 본 발명의 추가의 특징은 각각 최종 프로판트 내의 층, 또는 영역과 연합된 다수의 또는 하나의 생소지 물질의 사용이다.
- [0019] 본 발명의 추가의 특징은 다수의 생소지 물질이 접촉되어 실질적으로 동일한 방향으로 유동 또는 이동하는 공-압출 단계의 사용이다.
- [0020] 본 발명의 추가의 특징은 공-압출 단계 동안 적어도 하나의 물질의 또 다른 물질로의 부분적인 캡슐화이다.
- [0021] 본 발명의 추가의 특징은 보다 높은 밀도 및 보다 낮은 밀도 분포의 생소지의 생성이다.
- [0022] 본 발명의 추가의 특징은 생소지 내 다수 물질 사이의 계면의 개선이다.
- [0023] 본 발명의 추가의 특징은 통상적인 프로판트에 비해 유의하게 더 좁은 입자 크기 분포를 갖는 프로판트의 형성이다.
- [0024] 본 발명의 추가의 특징은 상이한 층 또는 영역이 프로판트 본체 내에 요망되는 내부 응력 프로파일을 생성하게 하는 능력이다.
- [0025] 본 발명의 추가의 특징은, 프로판트의 1개 이상의 층 또는 영역 내의 산화물의 킴플렉스 혼합물의 점성 반응 소결에 의해 생성된 자가-강인화 구조를 통해 강한, 인성 및 경량의 세라믹, 유리 또는 유리-세라믹 매트릭스 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0026] 본 발명의 추가의 특징은, 보다 우수한 충격 강도를 갖는, 다층 또는 다영역 세라믹, 유리 또는 유리-세라믹 복합체 (예컨대 프로판트 형태의)를 제공하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 추가의 특징은, 충격 강도 및/또는 부력 (비중에 의해 나타남)의 보다 우수한 균형을 갖는 프로판트를 제공하는 것이다.
- [0028] 본 발명의 추가의 특징은 하나 이상의 상기한 단점을 극복할 수 있는 프로판트를 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명의 하나 이상의 특징을 달성하기 위해, 본 발명은, 다수의 생소지 물질을 함께 생소지 형태의 안정적인 다층형 또는 다영역 배열이 되도록 함으로써, 세라믹, 유리-세라믹, 또는 복합체 등의 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 생소지는 여러 생소지 물질로부터 형성될 수 있다.
- [0030] 상기 방법은 생소지 물질로부터 생소지를 형성하는 것을 포함할 수 있다. 생소지 물질은 분말 형태, 슬러리 형태, 페이스트 형태, 액체 형태 및 다른 형태를 취할 수 있는 물질의 다중 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 혼합물 중의 물질은 하기 부류의 물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0031] a) 적어도 부분적으로 가공 동안 생소지로부터 제거되거나 소결 동안 제거될 수 있는 희생 물질;
- [0032] b) 세라믹, 유리, 또는 유리-세라믹;
- [0033] c) 유리, 유리-세라믹, 세라믹, 또는 세라믹 전구체를 형성하는 물질;
- [0034] d) 소결된 세라믹 복합체 물질 내에 기공을 생성하는 물질;
- [0035] e) 생소지 강도를 향상시키는 물질, 예컨대 결합체;
- [0036] f) 물질의 레올로지 또는 유동을 향상시키는 물질;
- [0037] g) 최종 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체에서 상 계면을 형성하는 물질;
- [0038] h) 최종 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체 내에 휘스커, 신장된 알갱이, 또는 섬유를 형성하는 물질; 및/또는
- [0039] i) 소결된 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체의 매트릭스 내에 매립된 분리된 입자를 형성하는 물질.
- [0040] 상기 방법은, 생소지 물질을 프로판트에 적합한 최종 형상으로 또는 이후에 프로판트에 적합한 형상으로 변형될 수 있는 중간 형상으로 성형 및 형성하는 압출 공정을 포함할 수 있다. 압출은 생소지 물질을 요망되는 단면 형상 및 크기를 갖는 다이 또는 다른 성형 장치를 통해 밀어내거나 끌어당김으로써 달성된다. 생소지 물질을 밀어내거나 끌어당기는 데 필요한 에너지는 실린더 내의 피스톤, 실린더 내의 회전 스크류, 공동-선형 실린더

내의 이축 회전 스크류, 실린더 연동, 진동, 원심력, 유사한 방법 또는 이들의 임의의 조합에 의해 제공될 수 있다.

[0041] 상기 방법은, 생소지 물질을 프로판트에 적합한 최종 형상으로 형성하기 위해 압출에 이어서 프로판트를 성형하는 것을 포함할 수 있다. 후속 성형은 텀블링, 롤링, 그라인딩, 밀링, 캐스팅, 다이 프레스싱, 다이 단조 (forging), 충돌, 샌드 블라스팅, 부분 용해 등 또는 이들의 임의의 조합에 의해 달성될 수 있다.

[0042] 상기 방법은, 생소지를 소결시켜 소결된 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체, 예컨대 프로판트를 생성하는 것을 포함할 수 있다. 소결은 압력에 의해, 또는 압력 없이 생소지의 온도를 증가시켜 생소지 내의 입자간 부착을 수행함으로써 달성된다. 소결에 필요한 온도 증가는 복사 가열, 적외선 가열, 플라즈마 가열, 마이크로파, 유도 가열, RF 가열, 레이저, 자가 전달 연소 등에 의해 생성될 수 있다.

[0043] 본 발명은, 상기 언급된 문제 및 다른 문제를 극복하는 새로운 개선된 프로판트의 제조 방법을 제공한다. 프로판트는 프로판트에 적합한 임의의 분야에서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 프로판트를 사용하여 개방성 지하층 균열을 지지하는 방법에 대한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0044] 도 1은 본 발명의 방법에 의해 제조된 프로판트를 나타낸다. 도는 다층, 구형 프로판트의 단면도를 나타낸다. 이 도에서, 층은 충실 코어 주위의 동심형 구로서 나타나 있다.

도 2는 본 발명의 방법에 의해 제조된 프로판트를 나타낸다. 도는 다층, 구형 프로판트의 단면도를 나타낸다. 이 도에서, 층은 중공 템플릿 주위의 동심형 구로서 나타나 있다.

도 3은 희생 물질, 물질 A, 및 물질 B를 포함하는 환상 압출 챔버의 단면도를 나타낸다. 이 도는 다수 물질을 함께 도입할 수 있는 압출 챔버의 가능한 한가지 배열인 세 물질의 동심형 유동 또는 이동을 나타낸다. 나타낸 바와 같이, 물질 A는 모든 면으로부터 희생 물질을 향하여 유동 또는 이동하고, 희생 물질과 접촉한다. 물질 B도, 유사하게, 물질 A를 향하여 이동한다 (물질 A가 희생 물질과 만난 후). 이어서, 물질의 3개 층이 실질적으로 동일한 방향으로 유동 또는 이동한다. 일반적으로, 물질의 점도는 센터푸아즈 (cps)로 나타내며, 희생 물질 (cps) > 물질 A (cps) > 물질 B (cps)이다.

도 4는, 도 3에 나타낸 바와 같이, 다수 물질의 동심형 유동을 갖는 2-물질 압출 챔버 및 압출 챔버를 특성화하는 여러 변수를 나타낸다. 다른 공-압출 디자인은 이 도에 나타낸 것들과 상이한 변수를 가질 수 있다. 이 도에서는, 제1 물질이 압출 챔버로 도입되는 영역 1 (원형 단면을 가짐), 및 제2 물질이 압출 챔버로 도입되는 영역 2 (고리 형상의 단면을 가짐)가 존재한다. 직경,  $ID_1$ , 및 벌크 유량,  $\dot{Q}_1(t)$ 는 영역 1과 관련된다. 벌크 유량은 프로판트의 제조 동안 시간에 따라 달라질 수 있다. 영역 2는 보다 복잡한 기하구조를 갖지만, 단면적,  $CS_2$ , 및 벌크 유량,  $\dot{Q}_2(t)$ 를 갖는다. 추가로, 이러한 동심형 배열에서, 영역 2 내의 유동과 영역 1 내의 유동 사이의 각도,  $\theta_{1-2}$ 는 요망되는 조합 유동 특징을 달성하도록 선택될 수 있다. 마지막으로, 두 물질이 직경,  $ID_2$ , 및 길이,  $l_{12}$ 를 갖는 영역에서 함께 유동 또는 이동한다. 도에 나타내지는 않았지만, 두 물질이 함께 유동 또는 이동하는 이러한 영역 내에 또는 이를 따라 노즐 (직경이 감소) 또는 확산기 (직경이 증가)가 통합되는 것이 유리할 수 있다.

도 5는 공급, 전이, 및 계량 섹션을 포함하는 전형적인 압출기 스크류 디자인을 나타낸다. 압출기 스크류 명칭을 또한 나타내었다.

도 6은 유입 물질의 크기 조절 및 감소 뿐만 아니라 물질의 혼합 및 계량을 가능하게 하는 전형적인 압출기 디자인을 나타낸다. 압출기는 생소지 물질이 공급되는 공급 호퍼를 임의로 포함할 수 있다. 공급 물질은 임의로 밀, 예컨대 퍼그 밀, 슈레더 블레이드(shredding blade), 그라인더, 비드 밀, 유사한 크기 감소 장비 또는 이들의 임의의 조합에 의해 크기조절될 수 있다. 압출기는 임의로 생소지 물질을 탈기시키고, 생소지 물질을 혼합하기 위한 에너지를 제공하고, 생소지 물질을 다이 플레이트로 강제 통과시켜, 요망되는 단면 형상을 형성할 수 있다.

도 7은, 압출물을 개별적 생소지로 분리하는 데 사용되는, 휠의 표면 상에 공동을 갖는 동방향회전 휠의 두가지 구성 (수직 및 수평)을 나타낸다. 공동은 요망되는 바에 따라 반원형, 타원형, 삼각형, 부정형, 또는 임의의

다른 형상일 수 있다.

도 8은 본 발명의 적어도 하나의 예에 따른 슬러리 페이스트로부터 실린더 형상의 압출물을 압출하는 데 사용될 수 있는 압출 다이의 단면도이다.

도 9A는 본 발명의 적어도 하나의 예에 따른 원뿔형 말단을 갖는 크립핑 및 절단된 압출물 튜브를 나타내는 사시도이다.

도 9B는 본 발명의 적어도 하나의 예에 따른 반구형 말단을 갖는 크립핑 및 절단된 압출물 튜브를 나타내는 사시도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

**[0045] 발명의 상세한 설명**

[0046] 본 발명은, 전구체 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체 물질을 제조하고; 전구체 물질을 조합하여 생소지 물질을 형성하고; 이들 물질을 함께, 공-압출 헤드일 수 있는 압출 헤드 내에 도입하고; 합쳐진 물질의 섹션을 분리하여 생소지를 형성하고; 임의로 생소지의 형상을 변경시키고; 생소지를 소결시키는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0047] 본원에 기재된 본 발명의 방법은 하기 단계 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

- [0048] 1) 전구체 물질을 혼합하여 생소지 물질을 형성하는 단계;
- [0049] 2) 물질을 적절한 힘 및 유량으로 압출 챔버, 예컨대 공-압출 챔버에 제공하는 단계;
- [0050] 3) 챔버로부터의 산출물의 섹션을 개별 입자로 분리하는 단계;
- [0051] 4) 개별 입자를 생소지로 성형하는 단계; 및/또는
- [0052] 5) 생소지를 프로판트로 소결시키는 단계.

[0053] 본 발명에서 생소지 물질의 형성에 사용되는 물질은 하기의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

- [0054] 1) 공정 단계 동안 적어도 부분적으로 제거되는 희생 물질;
- [0055] 2) 공정 동안 또는 공정 후에 화학 반응, 상 변화, 또는 다른 변형에 관여하는 반응성 물질;
- [0056] 3) 라이더(rider): 공정 동안 변하지 않지만, 공정 동안 표면 결합 또는 다른 박층 효과가 일어날 수 있는 물질;
- [0057] 4) 기공-형성제: 프로판트 내에 기공을 형성하는 물질;
- [0058] 5) 유동제: 전구체, 전구체 혼합물 또는 생소지 물질의 유동 특징 (레올로지, 입자간 마찰 및 다른 특징)을 향상시키는 물질; 및/또는
- [0059] 6) 상기 기능 중 하나 초과를 수행하는 물질.

[0060] 본 발명에서의 희생 물질은 하기의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

- [0061] 1) 스티렌 또는 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 등에서 가용성인 다른 중합체 물질;
- [0062] 2) 저-회분(low-ash), 가연성 물질, 예컨대 전분, 코크스 (석유 또는 야금), 탄소, 당, 목재, 식물 포자, 박테리아 등; 및/또는
- [0063] 3) 실온에서 고체이지만 소결 온도보다 낮은 비점을 갖는 물질, 예컨대 물, 왁스, 오일 등.

[0064] 본 발명에서의 반응성 물질은 하기의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

- [0065] 1) 알루미늄, 실리카, 유리, 점토, 장식, 금속 산화물, 탄화규소, 금속, 멀라이트, 보크사이트, 코디어라이트, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 등;
- [0066] 2) 반응하여 섬유 또는 휘스커를 생성할 수 있는 물질, 예컨대 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화철, 탄소, 왕겨(rice hull) 등;
- [0067] 3) 화학적 또는 물리적으로 결합된 물 또는 기타 증발성 물질을 함유하는 펄라이트, 버미큘라이트, 화산 유리



및/또는 다른 유리질 물질; 및/또는

- [0068] 4) 프로판트 내의 상들 사이에 계면을 형성할 수 있는 하석 섭장암 및/또는 기타 플럭싱 물질.
- [0069] 본 발명에서의, 공정 동안 실질적으로 동일하게 유지되는 물질, 라이더는 하기의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0070] 1) 알루미늄, 실리카, 유리, 점토, 장식, 금속 산화물, 탄화규소, 금속, 밀라이트, 보크사이트, 코디어라이트, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 및/또는 금속 규화물 등.
- [0071] 본 발명에서의 기공 및/또는 마이크로구체 형성제는 하기의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0072] 1) 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 탄화붕소, 탄화티타늄, 붕화티타늄, 질화알루미늄, 시알론, 및/또는 산질화 알루미늄 등.
- [0073] 본 발명에서의 유동제는 하기의 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0074] 1) 발연 실리카, 실리콘, 윤활제, 겔, 오일, 물, 및/또는 계면활성제 등.
- [0075] 적절한 유동 (또는 물질 이동) 및 압력 (또는 힘)이 하기 방법 중 하나 이상, 및/또는 이들의 조합을 이용하여 본원에 기재된 공-압출 챔버에 전달될 수 있다:
- [0076] 1) 중력 (이 경우, 물질의 중력 위치 에너지가 증가하거나 감소하여 요망되는 물질 이동이 제공됨);
- [0077] 2) 회전 스크류 또는 이축 스크류 및 혼합 기능과 요망되는 물질 이동을 통합할 수 있는 다른 전단-구동 방법 (이축 스크류는 동방향회전 또는 역방향회전할 수 있음);
- [0078] 3) 피스톤, 램(ram) 및 다른 정변위 방법;
- [0079] 4) 연동;
- [0080] 5) 진동; 및/또는
- [0081] 6) 원심력 및 다른 관성 방법.
- [0082] 본 발명의 방법은, 도 6에 나타낸 바와 같은 하나 이상의 압출기를 포함할 수 있다. 압출 시스템은 세라믹, 세라믹 전구체, 또는 다른 생소지 물질이 공급될 수 있는 공급 호퍼를 포함할 수 있다. 세라믹, 세라믹 전구체, 또는 다른 생소지 물질은 압출 공정의 하나의 섹션에서 임의로 크기가 감소될 수 있다. 크기조절은 압출기 스크류 또는 다른 밀링 장치, 예컨대 퍼그 밀에 의해 생성된 전단에 의해 일어날 수 있다. 크기 감소 작업에서는 추가로, 크기 감소 공정을 용이하게 하기 위해 액체, 예컨대 물이 사용될 수 있다. 입자 크기를 추가로 감소시키기 위해 슈레더 블레이드 및 플레이트가 임의로 사용될 수 있다. 크기 감소 단계 동안 존재하거나 생성된 액체 및 증기는 압출 공정에서 추가의 가공 전에 임의로 제거될 수 있다. 압출기에는, 압출 챔버 내로의, 또한 다이 플레이트를 통한 생소지 물질의 공급, 혼합, 및/또는 계량을 위해 도 5에 기재된 바와 같은 스크류(들)이 사용될 수 있다. 압출기 스크류는 각각 특정 목적을 갖는 하나 이상의 섹션을 가질 수 있다. 각각의 섹션의 성능은, 스크류 디자인 파라미터, 예컨대 끝 직경(root diameter), 채널 깊이, 플라이트 폭, 피치, 플라이트 길이, 나선각, 외경, 및/또는 다른 디자인 파라미터에 의해, 또한 속도, 온도, 압력, 및 다른 셋팅 등의 작업 조건에 의해 결정된다. 압출기에는 생소지 물질의 가공을 위해 단일 스크류 또는 다중 스크류 디자인이 사용될 수 있다. 압출 공정에서는, 각각 압출 챔버 내로 공급되는 상이하거나 동일한 생소지 물질을 가공하는 다중 압출기가 사용될 수 있다.
- [0083] 본 발명에서의 압출 챔버 (예를 들어, 도 3 및 도 4)는 용적을 가지며, 여기서 다수의 물질이 실질적으로 동일한 방향으로 함께 유동 또는 이동한다. 이 용적의 단면은 원형, 타원형, 정사각형, 육각형, 또는 임의의 다른 형상일 수 있다. 다수의 물질의 유동 또는 이동은 동심형, 평행형, 오프셋형이 되도록 배열될 수 있거나, 또는 또 다른 배열을 취할 수 있다. 각각의 생소지 물질의 유량 또는 질량 유량은 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나, 주기적이거나, 또는 다른 방식으로 시간에 따라 달라질 수 있다. 합쳐진 유량 (또는 질량 유량)은 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나, 주기적이거나, 또는 다른 방식으로 시간에 따라 달라질 수 있다. 추가로, 각각의 전구체의 질량 유량은 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나, 주기적이거나, 또는 다른 방식으로 시간에 따라 달라질 수 있다.
- [0084] 본 발명에서의 공-압출 챔버는, 단지 그 전구체 물질만이 저장되거나, 유동되거나 또는 이동하는, 각각의 단일 전구체 물질에 대해 적어도 하나의 용적 (예를 들어, 공간, 유동로, 유동 면적)를 포함한다. 이들 용적은 일부

조합된 각각의 전구체의 유동 또는 이동을 다른 전구체 물질을 향해, 또한 그에 평행하게 유도하도록 성형될 수 있다. 일례로, 도 4에서 영역 2 내의 물질의 유동 또는 이동은 영역 1 내의 물질을 방사상으로 향한다.

- [0085] 선택사항으로서, 도 4에 나타낸 바와 같이, 공-압출 방법이 이용되는 경우, 영역 2로부터 유동 또는 이동하는 물질은 보다 낮은 점도를 갖는다 (즉, 보다 유체인). 이러한 보다 유체인 물질은, 영역 1 내의 물질보다 더 낮은 점도를 갖는 것으로 인해, 영역 1로부터의 물질을 캡슐화하거나 둘러싸고, 따라서 영역 2로부터의 물질의 외층이 형성된다. 선택사항으로서, 영역 2로부터의 물질은 영역 1로부터의 물질과 영역 2로부터의 물질 사이에 구배 구역을 생성할 수 있다. 또 다른 방식으로, 영역 2의 물질은 영역 1로부터의 물질의 외부 주변 또는 영역으로 다양한 수준으로 확산된다. 확산량은 각각의 물질의 유량 및 점도에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 이러한 확산은 코어 및 1개 이상의 층을 갖는 프로판트를 제공할 수 있는데, 여기서는 층이 코어의 외부 표면으로 부분적으로 확산되어 두 물질의 구배 (코어 및 층)를 생성한다. 2개 이상의 층이 존재하는 경우, 이는 층 사이에서도 일어날 수 있다. 둘 이상의 물질의 상이한 점도를 가짐으로써, 1개 이상의 층이 생성될 수 있고, 임의로 복잡한 공-압출 다이에 대한 필요성을 피할 수 있다. 물질 사이의 점도 차이는, 압출 챔버 내로 합쳐지는 물질의 점도 (cps)에 대해 1%, 5%, 10%, 25%, 50%, 75%, 75%, 100%, 150%, 200% (또는 그 이상)일 수 있다. 내부 물질의 점도가 일반적으로 이를 둘러싸거나 캡슐화하여 층을 형성한 물질에 비해 더 높다. 예를 들어, 압출기 내의 물질의 점도 (cps)는 (도 1 및/또는 2 참조) 하기와 같다: 코어 > 층 A > 층 B (존재하는 경우) > 층 C (존재하는 경우) > 등. 상기에 제공된 바와 같은 점도의 차이 (수치 양)는, 각각의 물질에 대해 적용가능하고, 그 차이는 코어 및 각각의 층을 형성하는 전구체 물질마다 상이하거나 동일할 수 있다.
- [0086] 압출 챔버의 임의의 적어도 하나의 용적 내의 생소지 물질의 조성은 시간에 따라 달라질 수 있다.
- [0087] 각각의 생소지 물질에 대한 용적의 형상, 각각의 생소지 물질의 유량, 및/또는 합쳐진 생소지 물질의 유량이 공-압출 공정에 기여하며, 여기서 압출물 (공-압출 챔버의 산출물)의 단면이 시간에 따라 달라질 수 있다. 공-압출 공정에서, 각각의 생소지 물질은 압출물의 단면 내의 특정 영역을 차지하도록 구성된다. 일례로, 압출물의 폭 또는 단면적 및/또는 압출물 내에서의 물질 영역의 폭 또는 단면적은 시간에 따라 달라질 수 있다.
- [0088] 본 발명에서, 생소지는, 공-압출 챔버 내에서 생성된 유동 또는 물질 이동을 개별적 단절된 유닛으로 분할함으로써 형성될 수 있다. 물질 이동 또는 유동의 분할 수단은 하기의 것을 별도로 또는 임의의 조합으로 포함할 수 있다:
- [0089] 1) 물질의 유동 또는 이동과 접촉되는 블레이드, 연부(edge) 또는 다른 기계적 장치;
- [0090] 2) 유동과 접촉되고 단절된 유닛의 이동을 공-압출 챔버로부터 멀리 지지하는 롤러, 벨트, 또는 다른 수단;
- [0091] 3) 공기, 물 또는 또 다른 유체의 펄스, 변화 유동 또는 연속 유동;
- [0092] 4) 생소지 물질의 유동 또는 이동의 변화;
- [0093] 5) 상기 언급된 방법 중 임의의 것에 적용되는 진동;
- [0094] 6) 압출물과 접촉되어 압출물 유동의 적어도 부분적인 분리 또는 성형을 수행하는 공동 또는 기타 구조를 갖는 고체 표면; 및/또는
- [0095] 7) 도 7에 나타낸 바와 같이 압출 챔버로부터의 압출물을 적어도 부분적으로 분리하거나 성형할 수 있는 공동 또는 기타 구조를 갖는 고체 표면을 포함하는 동방향회전 휠;
- [0096] 8) 크립핑 작용을 생성시키고, 그에 따라 동일 물질의 균일한 또는 실질적으로 균일한 외부 표면을 유지하고, 추가로 생소지 또는 프로판트의 표면적 전반에 걸쳐 균일한 적층 구조를 유지할 수 있도록 연부가 무디거나 원형화된 것을 제외하고는 이동 블레이드(들)과 동일한 방식으로 작동될 수 있는 크립핑 장치;
- [0097] 9) 압출 헤드로부터 빠져나오는 생소지의 유동을 꼬거나 전환시켜, 특정 시간 또는 공간 간격으로 생소지 물질이 꼬여져서 형상 또는 크기가 동일하거나 유사한 다수의 생소지를 형성하여 (예를 들어, 조직적이고 일관된 방식으로) 크립핑의 형성을 일으킴.
- [0098] 압출물 단면의 변화 및 분리 방법의 조합은, 압출물의 외부 영역이 내부 영역을 부분적으로 캡슐화하거나 완전히 캡슐화하는 것을 가능하게 한다. 즉, 본 발명에 의해 형성된 생소지는, 분리 및/또는 성형 작업 후에도 생소지의 표면에 대한 노출이 제한되거나 없는 내부 압출물 층을 가질 수 있다.
- [0099] 또한 유량 변화를 이용하여, 분리 작업 직후에 평가되는 생소지의 구형도를 증가시킬 수 있다. 합쳐진 유량의

변화 없이, 생소지는 개략적으로 실린더 형상을 나타낸다.

- [0100] 본 발명에서의 생소지의 형성은, 상기한 분할 또는 분리 활동에 추가로, 성형, 코팅, 경화, 가열, 및/또는 공정을 개선시키거나 소결 공정 단계를 개선시키거나 또는 프로판트의 특징을 개선시키는 다른 공정을 포함할 수 있다.
- [0101] 본 발명은 또한, 감소된 결함을 갖는 강화된 구형 구조를 갖는 프로판트의 다른 제조 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 슬러리 페이스트 (예를 들어, 세라믹 슬러리 페이스트)를 압력 하에 압출 다이로 강제 통과시켜 생소지 압출물, 예컨대 실린더형 튜브 (예를 들어, 중공 실린더형 튜브)를 형성할 수 있고, 이는, 예를 들어 크립핑에 의해, 소정의 길이로 섹션화되어 밀봉된 말단, 예컨대 원뿔형 또는 반구형 말단을 가질 수 있는 섹션화된 생소지 (예를 들어, 튜브 섹션)를 형성한다. 말단은, 예컨대 텀블링 또는 다른 방법에 의해 원형화될 수 있다. 섹션화된 생소지 또는 생성된 프로판트는 하나 이상의 다른 층을 가질 수 있다.
- [0102] 본 발명의 또 다른 강화된 구형 입자 제조 방법은, 슬러리 페이스트를 압력 하에, 실질적으로 실린더-형상 (또는 다른 형상)의 단면 프로파일을 갖는 연속 실린더 형상을 포함하는 압출물을 형성하도록 구성된 압출 다이로 강제 통과시키고, 이어서 튜브를 간헐적으로 크립핑하고 분할/절단하여 대향하는 크립핑된 튜브 말단을 갖는 개별 튜브 형상의 입자를 형성하고, 이어서 크립핑된 말단을 갖는 절단 튜브-형상의 입자를 구형화기 (spheronizer)에서 텀블링하여 실린더 말단을 원형화하여 보다 구형인 중공 입자를 형성하는 압출 공정을 포함할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 압출 성형 공정에서, 슬러리 페이스트는 압력 하에 압출 다이로 강제 통과되어 소정의 내부 및 외부 치수를 갖는 중공 실린더 형상의 튜브를 형성할 수 있다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 개재된 실린더 또는 타원 형상의 슬롯 (103) (이를 통해 슬러리 페이스트가 펌핑되거나 다른 방식으로 양압 하에 강제 통과되어 연속 실린더 형상의 압출물을 형성할 수 있음)을 한정하거나 둘러싸는 내부 및 외부 경질 실린더 형상의 벽 구조 (101) 및 (102)를 갖는 압출 다이 (100)이 사용될 수 있다. 이 예에서, 성형된 슬롯 (103)은 실린더형 또는 타원 형상을 갖고, 이는 다른 형상을 가질 수 있다. 압출물의 내부 및 외부 치수는 적어도 실질적으로 내벽 (102)의 외부 치수  $D_1$  및 외벽 (101)의 내부 치수  $D_2$ 에 상응할 수 있으며, 이는 슬러리 페이스트가 압력 하에 펌핑되는 다이 슬롯 (103)을 한정한다. 내벽 (102)의 외부 치수  $D_1$ 은 예를 들어 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 300  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 외벽 (101)의 내부 치수  $D_2$ 는 예를 들어 약 125  $\mu\text{m}$  내지 약 1,000  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이는 350  $\mu\text{m}$  내지 1,000  $\mu\text{m}$ 를 갖는다.  $D_2$ 는  $D_1$ 보다 크다는 것이 이해되어야 한다. 연속 중공 압출물은 소정의 길이로 섹션화될 수 있고, 그 길이는 형성된 튜브의 외경과 동일하거나 또는 다른 치수일 수 있다.
- [0104] 후속 가공 전에 튜브 (또는 압출기로부터 빠져나오는 임의의 생소지 물질) 상의 말단을 밀봉하기 위해, 생소지를 크립핑 방법에 의해, 예컨대 이중 작동 크립핑 도구를 사용하여 분리하거나 절단할 수 있다. 크립핑 도구의 작동면은 약 90도의 끼임각을 가질 수 있고, 각각의 섹션의 말단에 원뿔형 섹션 (또는 다른 형상의 말단)을 형성할 수 있다. 도 9A는 대향하는 원뿔형 말단 (104) 및 (105) 및 중공 실린더형 중간 섹션 (106)을 갖는 크립핑 및 절단된 압출물 (100A)를 나타낸다. 원뿔형 말단을 갖는 튜브 (100A)는 중공 중간 섹션 (106)에서의 최대 외경의 약 1 내지 2배 범위, 또는 다른 값의 전체 말단간 길이를 가질 수 있다. 원뿔형 말단 (104) 및 (105)는 각각 중간 섹션 (106)의 길이의 약 25% 내지 약 100%인 길이를 가질 수 있다. 대안적으로, 크립핑 도구는 반구형 프로파일을 가져서 튜브 섹션의 분리된 말단 상에 구형 프로파일을 생성할 수 있다. 도 11B는 대향하는 반구형 말단 (107) 및 (108) 및 중공 실린더형 중간 섹션 (109)를 갖는 크립핑 및 절단된 압출물 (100B)를 나타낸다. 반구형 말단을 갖는 튜브 (100B)는 중공 중간 섹션 (109)에서의 최대 외경의 약 1 내지 2배 범위, 또는 다른 값의 전체 말단간 길이를 가질 수 있다. 반구형 말단 (107) 및 (108)은 각각 중간 섹션 (109)의 길이의 약 50% 내지 약 250%인 길이를 가질 수 있다. 이중 작동 크립핑 도구의 사용은 튜브 섹션 (또는 임의의 생소지)의 절단 말단면이 튜브의 종방향 중심 축 주위에서 대칭이 되는 것을 보장할 수 있다. 튜브를 절단하기 위한 크립핑 작용의 이용은 또한, 구형 중공 입자를 형성하는 데 사용될 수 있는, 절단 튜브의 구형화 전에 튜브 말단의 밀봉을 보장할 수 있다. 튜브 섹션을 구형화기의 팬 내에 배치할 수 있고, 여기서 팬이 회전하여 튜브 섹션의 랜덤화된 텀블링 작용을 수행함으로써 실린더 말단이 원형화되고 구가 형성되도록 한다. 구형화 공정 동안, 추가의 소량 부피의 물을 챔버 내에 분무하여 구형화 공정을 보조하고 공정 동안 튜브가 균열되거나 결함이 형성되는 임의의 경향을 감소시킬 수 있다. 추가로, 구형화 공정 동안, 추가의 성분, 예컨대 금속 산화물 세라믹 (알루미나, 마그네시아, 안정화된 지르코니아, 펄라이트, 전이 알루미나, 예컨대 보에마이트 및 깁사이트, 코디어라이트, 스피넬, 티타니아 등), 금속 질화물 및 탄화물 (즉, 금속, 예컨대 붕소, 티타늄, 규소, 알루미늄, 지르코늄 등의 질화물 및 탄화물), 실리케이트 기체의 유리 (알루미늄실리케이트, 지르콘, 펄라이트, 부석, 티타



늄 실리케이트 등), 유기금속 (테트라에틸 오르토티타네이트, 테트라에틸 오르토실리케이트, 알루미늄 이소프로폭시드, 또는 유기금속의 혼합물), 미세 금속 또는 금속간 분말, 지하 천연 발생 물질 (예를 들어 화강암, 현무암, 편마암 등)을 임의로 첨가하여 형성된 구 상에 표면 코팅을 형성하여 화학적 내구성, 내마모성, 윤활성, 강도 및/또는 경도를 향상시킬 수 있거나, 또는 이는 개별 구의 응집을 방지하도록 소결 동안 분리체로서 작용할 수 있다.

[0105] 사용되는 구형화기는 기재된 세라믹, 유리, 또는 금속 산화물 유형 압출물의 말단을 원형화하기 위해 적합화된 장치에 대해 통상적인 원리로 작동할 수 있다. 예를 들어, 기본적 구형화기 기계는, 생성물과의 마찰을 증가시키도록 디자인된 회전 마찰 디스크를 가질 수 있고, 이는 실린더형 팬 또는 보울의 저부에서 고속으로 스핀회전한다. 스핀회전 마찰 디스크는 가공 표면 상에 홈(groove) 패턴을 가질 수 있다. 이는 가장 흔히는 크로스해치형이지만, 여러 크기 및 다른 유형이 이용가능하다. 실린더형 압출물 세그먼트가 분리되어 세그먼트로 절단된 후, 압출물 세그먼트가 구형화기에 충전되고 스핀회전 디스크 상에 놓일 수 있다. 이들 실린더형 세그먼트는 보울 벽, 플레이트 및 서로와의 충돌에 의해 점차 원형화된다. 벽과 충돌하여 플레이트의 내부로 되돌아오는 입자의 진행 중 작용은 보울 벽을 따라 생성물의 "로프-유사" 이동을 생성시킨다. 입자와 벽과의, 또한 마찰 플레이트와의 연속 충돌은 실린더형 세그먼트를 점차 구로 전환시키는데, 단 과립이 파괴되지 않고 변형될 수 있도록 충분히 플라스틱인 것을 조건으로 한다. 입자가 요망되는 구 형상을 얻으면, 챔버의 배출 밸브가 개방되고 과립이 원심력에 의해 배출된다.

[0106] 다이 압출 공정에 사용될 수 있는 슬러리 페이스트는, 예를 들어, 캐리어 유체와 혼합된, 약 0.5 μm 내지 약 3 μm, 또한 구체적으로 약 1 μm 내지 약 2 μm의 범위일 수 있는 크기, 또는 다른 크기를 갖는 세라믹 분말 입자를 포함할 수 있다. 캐리어 유체는 물일 수 있지만, 또한 유기 용매, 예컨대 아세톤, 메탄올, 에탄올 등을 포함할 수 있다. 압출 후에 페이스트가 그의 형상을 유지할 수 있게 하는 결합제가 슬러리에 첨가되어, 크리핑 및 구형화 공정 동안 압출물에 충분한 강도를 제공할 수 있다. 이들 결합제는 파라핀 왁스, 폴리 비닐 알콜, 폴리 메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜, 메틸 셀룰로스, 히드록실 프로필 메틸 셀룰로스, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 결합제 및 캐리어 유체에 추가로, 압출기의 배럴에서 및 압출 다이에서의 페이스트 유동을 보조하기 위해 임의의 윤활제가 첨가될 수 있다. 이들 윤활제는 스테아르산, 프탈산, 올레산, 석유 오일, 폴리아크릴아미드, 멘헤이든 어유, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 생성된 페이스트는 압출기의 배럴에 도입되어 압력 하에 압출 다이 어셈블리로 강제 이동될 수 있다. 형성 공정 후, 생소지 세라믹 프로판트 입자를 열 처리 사이클에 적용하여 탈지(de-binding), 및 소결 등의 공정을 수행할 수 있다.

[0107] 압출 공정의 추가의 확장에서는, 조성이 상이한 다층 층을 동축 압출 다이 세트를 통해 동시에 압출하여 적층 또는 다층형 구조를 갖는 압출물을 형성한 후, 크리핑 및 구형화 공정을 수행할 수 있다. 이로부터, 프로판트 입자에 추가의 강도, 인성 및 내구성 특성을 제공할 수 있는 적층 또는 라미네이트 구조를 갖는 구형 프로판트 입자를 얻을 수 있다. 이들 기재된 사출 및 압출 성형 공정을 이용하여, 구형, 경량, 고강도 프로판트 입자를 형성하기 위해 본원에 기재된 템플릿 코팅 공정에 사용될 수 있는 템플릿 입자를 제조할 수 있다.

[0108] 압출 공정과 관련하여, 과거에는, 압출물을 단순히 절단하여 말단의 단면적을 노출시켰다. 예를 들어, 보르톤(Bortone) 등 (미국 특허 출원 공개 번호 2005/034581)은, 소정의 위치에서 주변에 맞추어진 평면형 블레이드를 갖는 역방향회전 롤러를 사용하여 압출된 물질에 대하여 절단 어셈블리를 이용하는 것을 설명하였다. 롤러의 회전은 전단에 의해 절단 작용이 일어나도록 하여, 이로부터 압출물의 축 방향에 대해 다소 수직인 압출물의 절단면을 얻는다. 위팅햄(Whittingham) 등 (미국 특허 번호 4,442,741)은, 절단 와이어의 하향 및 상향 타격 둘다에서 완성될 수 있는 절단 작용 하에, 세단된 미트 압출의 절단에 대하여 초기장력부여된(pretensioned) 뮤직 와이어 어셈블리를 사용하는 것을 설명하였다. 또한, 압출물의 절단면은 압출물의 축 방향에 대해 본질적으로 수직이다. 피셔(Fisher) 등 (미국 특허 번호 5,251,523)은 1 단계 추가로 절단 작용을 이용하였고, 이들은 얇은 플레이너 블레이드가 장착된 한 쌍의 절단 다이 부싱을 사용하여 압출된 플라스틱을 절단하는 것을 보여주었다. 회전 절단 장치의 사용이 윌리엄즈(Williams) (미국 특허 출원 공개 번호 2002/0104419 및 미국 특허 출원 공개 번호 2004/0035270)에 의해 기재되었고, 여기서는 다수의 플레이너 절단 블레이드를 회전 실린더의 표면에 맞추어, 전단 메카니즘에 의해 절단 작용이 일어난다. 본 발명에서, 이들 절단 기술은 작용하지 않을 것이며, 대신에 코어 및 층을 포함하는 프로판트 또는 다층을 갖는 프로판트의 제조시 크리핑 작업이 필요할 것이다. 상기 참고사항은 하기와 같이 변형될 수 있다.

[0109] 압출물을 소정의 길이로 분할하기 위한 본 발명의 메카니즘은 전단에 의해 일어나지 않으며, 예를 들어 프로파일 블레이드 사이의 압출물의 편재화된 압착에 의해 일어난다. 블레이드 (또는 분할기)의 프로파일은, 분할 작용에 의해 원뿔형, 경사형, 반구형, 또는 췌기 형상의 말단이 생성되도록 성형될 수 있다. 즉, 본 발명의 분할

방법은, 1 단계 작업으로 다수의 압출물 말단의 분리 및 형성을 제공하며, 이는 특히 물질 점조도에 있어 균일한 또는 실질적으로 균일한 외부 표면을 달성하기 위해 유용하며, 분리/분할 작업 동안 관형 또는 중공 압출물의 밀봉에 유용할 수 있다.

- [0110] 본원에서 사용되는 바와 같이, "반응성 소결"이라는 표현은, 조성물에 열을 적용하여 조성물에서 적어도 부분적으로 화학 반응이 일어나 새로운 조성물이 형성되는 공정을 포함할 수 있다. 조성물은 그의 용점 미만 또는 그 정도로 가열된다.
- [0111] 용어 "생소지" 또는 "생소지 펠릿"은, 개시된 조성물로부터 성형된, 그러나 소결되지 않은 본 발명의 소결전 물질을 지칭한다. 혼합 단계는 전형적으로 수성 분산액 또는 페이스트를 제공하며, 이것은 이후에 건조된다.
- [0112] 임의의 온도에서 생소지의 소결이 일어나, 세라믹 물질 또는 그의 산화물을 포함할 수 있는, 생소지를 형성하는 물질의 치밀화를 달성할 수 있다. 소결 온도는 예를 들어 700°C 내지 약 1,700°C, 또는 약 800°C 내지 약 1,700°C일 수 있다. 소결은 요망되는 온도까지 상승시킴으로써 일어날 수 있다. 소결 온도는 오븐 또는 소결 장치에서의 온도이다. 생소지 또는 그의 일부는 하나 이상의 소결 보조제, 알갱이 성장 억제제, 세라믹 강화제, 유리질 상 형성제, 결정화 조절제, 및/또는 상 형성 조절제를 포함할 수 있다. 생소지 또는 프로판트를 형성하는 데 사용되는 다양한 공정 및/또는 물질, 또는 미국 특허 번호 8,075,997; 8,047,288; 8,012,533; 8,003,212; 7,914,892; 7,887,918; 7,883,773; 7,867,613; 7,569,199; 7,491,444; 및 7,459,209에 기재된 바와 같은 후-가공 단계가 이용될 수 있고, 이들 특허는 그 전문이 본원에 참고로 포함되며 본원의 일부를 형성한다.
- [0113] 추가로, 본원의 목적상, 프로판트의 형상은 임의의 형상일 수 있고, 압출 챔버 및/또는 다이는, 구형, 비-구형, 실린더형, 부정형, 또는 사용자의 특이사항에 따라 바람직한 기하학적 형상일 수 있는 요망되는 프로판트 형상을 달성하기 위해 본질적으로 임의의 요망되는 형상으로 구성될 수 있음이 이해된다.
- [0114] 압출 속도는 0.5 mm/min 내지 500 mm/min 이상의 범위, 또는 이들 한계 내의 임의의 범위일 수 있다. 압출 페이스트의 수분 함량은 5 wt% 내지 20 wt% 이상, 예컨대 5 wt% 내지 10 wt%의 범위일 수 있다. 중합체 성분 (결합제, 윤활제, 분산제, 습윤제, 점도 개질제, 소포제 등) (존재하는 경우)은 압출 페이스트(들) 중에 0.5 wt% 내지 15 wt% 이상, 예컨대 2 wt% 내지 8 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 페이스트는 100,000 cP 내지 10,000,000 cP 이상, 예컨대 120,000 cP 내지 1,000,000 cP의 범위일 수 있는 점도를 갖는 텍스토로피 또는 레오백시 플라스틱 비-뉴턴 페이스트일 수 있다. 본원에서 제공되는 모든 중량 퍼센트는 압출 물질 또는 페이스트의 총 중량 퍼센트를 기준으로 한 것이다. 일반적으로, 다양한 성분 중 하나 이상의 양은 임의로, 본원에 참고로 포함되는 확인된 특허에서 상기에 기재된 양(들) 내에 있을 수 있다.
- [0115] 본 발명의 목적상, 본 발명의 물질을, 그의 바람직한 형태 또는 형상에 대하여, 다수의 층 또는 영역을 갖는 본체에 대하여, 또한 다시 말해서 다양한 최종 용도 분야 (예컨대 탄화수소 회수에서의 프로판트 사용)에서 사용될 수 있는 입자에 대하여 기재할 것이다. 본 발명의 바람직한 형상 및 바람직한 물질이 본원에서 상세하게 기재되지만, 이는 단순히 예시적인 목적의 것이며 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 형상, 물질, 및/또는 최종 용도에 대하여 제한하지 않음을 이해하여야 한다. 용어 "프로판트"가 본원에서 때때로 사용되는데, 이 용어는 그의 최종 용도 분야로 제한되도록 의도되지 않으며, 본 발명의 목적상, 프로판트 또는 프로판트로서 사용되는 입자는 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체가 유용한 임의의 최종 용도 분야에서 사용될 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0116] 본 발명의 방법에 의해 제조된 프로판트는 도 1에 나타난 바와 같은 층상 프로판트를 생성할 수 있다. 프로판트는 1개 이상의 층을 포함할 수 있다. 프로판트는 코어 주위에 층을 갖지 않으면서 코어만을 포함할 수 있다. 도 1은 코어 및 3개의 층을 갖는 프로판트를 나타내지만, 3개 미만 또는 초과층이 존재할 수 있다. 코어 및 각각의 층은 동일 또는 상이한 크기, 형상, 및/또는 생소지 물질을 가질 수 있다. 코어 및 각각의 층 내의 물질은 균일하게 분산되어 있거나, 부분적으로 분산되어 있거나, 또는 개별적일 수 있다. 코어 및/또는 1개 이상의 층(들)은 동일 또는 상이한 크기, 크기 분포, 및/또는 형상일 수 있는 기공을 포함할 수 있다. 코어 및/또는 1개 이상의 층(들)은 매립된 개체, 예컨대 마이크로구체 및/또는 다른 개체를 포함할 수 있다. 프로판트 본체 내의 층 또는 영역은 압축 강도, 밀도, 물질 조성, 기공률, 기공 크기, 기공 크기 분포, 기공 형상, 소결 거동, 내부 응력 (로딩 또는 비-로딩 조건), 열 전도도, 열 팽창 계수, 및/또는 다른 특성에 기초하여 구별될 수 있다. 코어와 층 사이의, 또한 개별 층 사이의 계면은, 층 사이에 전이 영역이 존재하도록 층을 분리하는 명확한 경계 없이 확산될 수 있거나, 또는 계면이 명확한 섹션 경계가 될 수 있다.

- [0117] 본 발명의 방법에 의해 제조된 프로판트는, 선택사항으로서, 도 2에 나타난 바와 같은 중공 코어를 갖는 충실 프로판트를 생성할 수 있다. 프로판트는 1개 이상의 층을 포함할 수 있다. 도 2는 중공 코어 및 3개의 층을 갖는 프로판트를 나타내지만, 3개 초과 또는 미만의 층이 존재할 수 있다. 중공 코어는 동일계에서 형성될 수 있거나 (예를 들어, 희생 물질 또는 기공 전구체의 사용에 의해, 또는 중공 코어를 압출하는 다이 헤드의 사용에 의해), 또는 이는 템플릿, 예컨대 세노스피어에 의해 형성될 수 있다. 각각의 층은 동일 또는 상이한 크기, 형상, 및/또는 생소지 물질을 가질 수 있다. 각각의 층은 1개 초과의 유형의 생소지 물질을 포함할 수 있다. 각각의 층 내의 물질은 균일하게 분산되어 있거나, 부분적으로 분산되어 있거나, 또는 개별적일 수 있다. 각각의 층은 상이한 크기, 크기 분포, 및/또는 형상을 갖는 기공 및/또는 마이크로구체를 포함할 수 있다. 각각의 층은 매립된 개체, 예컨대 마이크로구체 또는 다른 개체를 포함할 수 있다. 프로판트 본체 내의 층 또는 영역은 압축 강도, 밀도, 물질 조성, 기공률, 기공 크기, 기공 크기 분포, 기공 형상, 소결 거동, 내부 응력 (로딩 또는 비-로딩 조건), 열 전도도, 열 팽창 계수, 및/또는 다른 특성에 기초하여 구별될 수 있다. 코어와 층 사이의, 또한 개별 층 사이의 계면은, 개별적일 수 있거나, 또는 층 사이에 전이 영역이 존재하도록 층을 분리하는 명확한 경계 없이 확산될 수 있다.
- [0118] 본 발명의 방법에 따라, 본원에 기재된 바와 같이 제조된 세라믹 프로판트는 수압 파쇄, 및/또는 프랙 패킹 (frac packing)에서 프로판트, 자갈, 또는 유체 손실체로서 사용될 수 있다. 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명은 또한 하나 이상의 본 발명의 프로판트와 캐리어를 포함하는 프로판트 배합물에 관한 것이다. 캐리어는 액체 또는 기체 또는 이들 둘 다일 수 있다. 캐리어는, 예를 들어, 물, 염수, 탄화수소, 오일, 원유, 젤, 발포체 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 캐리어 대 프로판트의 중량비는 10,000:1 내지 1:10,000, 또는 이들 사이의 임의의 비율일 수 있고, 바람직하게는 유체 1 리터 당 약 0.1 g의 프로판트 내지 유체 1 리터 당 1 kg의 프로판트일 수 있다.
- [0119] 본 발명의 목적상, 이제, 방법을 바람직한 물질, 바람직한 공정 단계, 및 바람직한 공정 산출물, 즉 프로판트에 대하여 기재할 것이다. 바람직한 단계, 이들의 바람직한 배열, 셋업, 작업 조건, 기하구조, 조절 방법, 및 다른 조건, 변수 및 선택사항이 본원에 기재되지만, 이러한 기재는 예시적인 목적으로 제공되는 것이며 어떠한 방식이든 본 발명의 범위를 특정 공정 단계, 이들의 배열, 셋업, 작업 조건, 기하구조, 조절 방법, 및 다른 조건, 변수, 또는 선택사항에 대하여 제한하지 않음을 이해하여야 한다.
- [0120] 본 발명의 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체는 구 형태일 수 있고, 여기서 구는 중실형 또는 중공형이거나, 구 내에 존재하는 하나 이상의 공극을 갖는다. 세라믹, 유리, 유리-세라믹 또는 복합체는 구 또는 유사한 형상일 수 있고, 구의 내부가 중공형일 수 있다.
- [0121] 선택사항으로서, 본 발명의 물질은, 구 또는 다른 형상의 형태일 수 있고 충실 물질 또는 중공 물질일 수 있는, 하나 이상의 다른 물질, 예컨대 템플릿 또는 템플릿 물질 주위에 셀을 형성할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 물질은 중공 구, 예컨대 세노스피어 또는 다른 유사한 물질 주위에 셀을 형성할 수 있다. 본 발명의 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체가 셀로서 존재하고 하나 이상의 다른 물질, 예컨대 구 (중공 구 등)를 캡슐화하는 경우, 셀 및 템플릿 물질 사이의 열 팽창 계수는 동일하거나 서로의 20% 내에, 예컨대 서로의 10% 내에, 5% 내에, 1% 내에, 또는 0.5% 내에 있을 수 있다.
- [0122] 프로판트 (또는 소결체)는 중공 코어 또는 충실 코어를 가질 수 있고, 약 500 psi 내지 약 20,000 psi 범위의 충격 강도, 및/또는 약 1 MPa 내지 약 200 MPa 이상 범위의 굽힘 강도를 유지하면서 저비중, 예를 들어 약 1.0 g/cc 내지 약 2.5 g/cc 범위의 비중을 가질 수 있다.
- [0123] 본 발명의 다층 또는 다영역 프로판트는 오일 및 가스 생산자들에게 하기 이점 중 하나 이상을 제공한다: 유량 향상, 탄화수소 회수 향상, 웰의 산출 수명 향상, 수압 파쇄의 설계 능력 개선 및/또는 환경적 영향 감소. 본 발명의 프로판트는 유량을 향상시켜, 투과성 파괴 중합체 겔의 사용을 제거하거나 실질적으로 감소시키고/거나, 프로판트 팩을 통한 압력 강하를 감소시키고/거나, 프로판트 사이에 포획된 물의 양을 감소시킴으로써 탄화수소 "유동 면적"을 증가시키도록 디자인된다. 보다 낮은 밀도는 층으로의 프로판트 수송을 향상시키고, 이는 프로판트가 웰보어로부터 층을 침투할 수 있는 깊이를 증가시킨다. 이러한 효과는 지지된 파쇄-면적의 양을 증가시킴으로써 저장기의 기계적 강도를 증가시킨다. 본 발명의 프로판트의 저밀도는 수송 비용을 감소시킬 수 있다. 프로판트가 보다 경량이기 때문에, 보다 적은 펌핑 힘이 필요하고, 이는 잠재적으로 제조 비용을 감소시키고 층의 손상을 감소시킨다.
- [0124] 본 발명의 다층 구조는 보다 낮은 제조 비용, 개선된 "역류" 및 층 내에서의 분쇄시 보다 낮은 미립자 생성을

포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는 다양한 유익한 특성 개선을 갖는 프로판트의 제조를 가능하게 한다.

- [0125] 본 발명의 프로판트는 바람직하게는 보다 간단한 완결 유체의 사용을 가능하게 하며, 이는 보다 낮은 비용을 가질 수 있고, 보다 느린 또는 다른 방식으로 보다 덜 파괴적인 펌핑을 요할 수 있다. 보다 낮은 밀도의 본 발명의 프로판트로 패키징된 층은 향상된 기계적 강도/투과성 및 그에 따른 증가된 경제적 수명을 나타낼 수 있다. 보다 낮은 밀도의 프로판트에 의해 가능한 향상된 프로판트 수송은 본 발명의 프로판트가 이전에는 불가능하였던, 또는 지지가 적어도 매우 어려웠던 영역 내에 배치될 수 있게 한다. 결과적으로, 지하층의 기계적 강도가 감소된 시간에 따른 감퇴율과 함께 향상될 수 있다.
- [0126] 보다 낮은 밀도의 프로판트가 사용되는 경우, 물 및/또는 염수 용액이 보다 색다른 완결 유체를 대신하여 사용될 수 있다. 보다 간단한 완결 유체의 사용은 탈가교제를 사용할 필요성을 감소시키거나 제거할 수 있다. 추가로, 환경 친화적인 프로판트의 사용 증가는 다른 환경 손상 완결 기술, 예컨대 염산에 의한 플래싱 형성을 이용할 필요성을 감소시킬 수 있다. 본 발명의 프로판트에 의해 나타날 수 있는 저밀도 특성은, 프로판트가 현탁액 중에 남아있을 가능성이 크기 때문에 투과성 파괴 중합체 겔을 사용할 필요성을 제거하거나 크게 감소시킨다.
- [0127] 본 발명은, 예를 들어, 물 및/또는 염수 캐리어 용액과 함께 사용될 수 있는 저밀도 프로판트에 관한 것이다.
- [0128] 프로판트는 프로판트 전반에 걸쳐 중실형이거나 프로판트 내에서 중공형일 수 있다. 본 발명에서, 중실 프로판트는, 다공성 물질이 적합하고 임의적이기는 하나, 중심에 공극 공간을 함유하지 않는 개체로서 정의되며; 완전히 조밀한 물질은 중실 프로판트의 요건은 아니다. 중공 물질은 소정의 크기 및 형상을 갖는 하나 이상의 공극 공간을 내부에 갖는 (예를 들어, 일반적으로 프로판트 내에서 중심에 위치함) 개체로서 정의된다.
- [0129] 본 발명의 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체는 등방성 특성 및/또는 비등방성 특성을 가질 수 있다. 즉, 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체는 모든 방향으로 동일한 측정가능한 특성을 가질 수 있거나 (등방성), 또는 측정 방향에 따라 상이한 특성을 가질 수 있다 (비등방성).
- [0130] 템플릿 또는 압출 챔버 개구는 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 3000  $\mu\text{m}$ , 또는 약 25  $\mu\text{m}$  내지 약 2000  $\mu\text{m}$ , 또는 약 80  $\mu\text{m}$  내지 약 1500  $\mu\text{m}$ , 또는 약 120  $\mu\text{m}$  내지 약 300  $\mu\text{m}$ , 또는 약 250  $\mu\text{m}$  내지 600  $\mu\text{m}$ 의 크기 범위의 직경을 가질 수 있다.
- [0131] 본원의 프로판트는, 예를 들어, 약 0.6 g/cc 내지 약 3.5 g/cc의 비중을 가질 수 있다. 비중은, 예를 들어, 약 2.0 g/cc 내지 약 2.5 g/cc, 약 1.0 g/cc 내지 약 2.5 g/cc, 약 1.0 g/cc 내지 약 2.2 g/cc, 약 1.0 g/cc 내지 약 2.0 g/cc, 약 1.0 g/cc 내지 약 1.8 g/cc, 약 1.0 내지 약 1.6 g/cc, 또는 약 0.8 g/cc 내지 약 1.6 g/cc일 수 있다. 이들 범위 초과 및 미만의 다른 비중이 얻어질 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이 용어 "비중"은 용적 1 입방 센티미터 당 그램 중량 (g/cc)이며, 여기서 개방 기공률은 용적 측정에서 제외된다. 비중 값은 당업계에 공지된 임의의 적합한 방법에 의해, 예컨대 액체 (예를 들어, 물 또는 알콜) 치환에 의해 또는 공기 비중계를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0132] 프로판트의 강도 특성은 용도에 따라 달라질 수 있다. 1,000 psi 이상의 충격 강도가 바람직한 것으로 의도된다. 충격 강도는 약 2,000 psi 내지 약 25,000 psi 이상일 수 있다. 충격 강도는 9,000 psi 초과, 12,000 psi 초과, 또는 15,000 psi 초과일 수 있다. 이들 범위 미만 또는 초과의 다른 충격 강도도 가능하다. 3000 psi 미만, 또는 500 psi 내지 3000 psi, 또는 1000 psi 내지 2,000 psi의 충격 강도가 선택사항이다. 충격 강도는, 예를 들어, 미국 석유 협회 권장 실무(American Petroleum Institute Recommended Practice) 60 (RP 60) 또는 국제 표준 기구(International Standard Organization)의 ISO 13503 - 2에 따라 측정될 수 있다.
- [0133] 프로판트는 임의의 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 프로판트는 약 1 nm 내지 1 cm, 약 1  $\mu\text{m}$  내지 약 1 mm, 약 10  $\mu\text{m}$  내지 약 10 mm, 약 100  $\mu\text{m}$  내지 약 5 mm, 약 50  $\mu\text{m}$  내지 약 2 mm, 또는 약 80  $\mu\text{m}$  내지 약 1,500  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경을 가질 수 있다. 프로판트의 최적의 크기는 특정 용도에 따라 달라질 수 있다.
- [0134] 프로판트는 또한, 약 0.4 내지 약 1.0과 같은 일정 범위의 입자 크기 분포를 가질 수 있으며, 여기서  $dps=(dp90-dp10)/dp50$ 이고, dp10은 입자의 10%가 그보다 작은 입자 크기를 갖는 입자 크기이고, dp50은 입자의 50%가 그보다 작은 입자 크기를 갖는 중간 입자 크기이며, dp90은 입자의 90%가 그보다 작은 입자 크기를 갖는 입자 크기이다. 프로판트는 또한 약 0.4 내지 약 0.6의 dps, 0.1 내지 0.6 또는 0.1 내지 0.4의 dps를 나타낼 수 있다. 입자 크기에서 퍼센트는 개수 또는 양을 기준으로 한 것이다.
- [0135] 본 발명은 또한, 조절된 부력 및/또는 충격 강도 및/또는 표면 특성 및/또는 입자 분쇄와 함께 미세물 생성을



갖는 입자(들)을 포함하는 개방성 지하층 균열을 지지하는 데 사용되는 프로판트에 관한 것이다. 조절된 부력은 프로판트를 지하층 내의 그의 요망되는 위치로 펌핑하기 위해 선택된 매질 중에서의 음성 부력, 중성 부력, 또는 양성 부력일 수 있다. 프로판트의 펌핑을 위해 선택된 매질은 프로판트를 그의 요망되는 위치로 수송할 수 있는, 기체 및/또는 액체, 에너지이징된 유체, 발포체, 및 수용액, 예컨대 물, 염수 용액, 및/또는 합성 용액을 포함하지만 이에 제한되지 않는 임의의 요망되는 매질일 수 있다. 본 발명의 임의의 프로판트는 개방성 지하층 균열을 지지하기 위한 프로판트로서 기능하기에 충분한 충격 강도를 가질 수 있다.

- [0136] 본 발명의 프로판트는 단일 입자 또는 다수 입자를 포함할 수 있고, 이는 입자의 내부에서 중실형, 부분적으로 중공형, 또는 완전히 중공형일 수 있다. 입자는 구형, 거의 구형, 장방형 (또는 이들의 임의의 조합)일 수 있거나, 또는 프로판트가 되는 목적에 적합한 다른 형상을 가질 수 있다. 프로판트의 표면은 평활하거나, 거칠거나, 또는 돌출 구조 (휘스커 포함)를 가질 수 있거나, 또는 이들 특징을 임의의 조합으로 가질 수 있다. 프로판트는 휘스커에 추가로 충전제를 함유할 수 있다. 충전제는 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체로 반응성 소결되지 않는 화합물이다. 충전제의 예는, 흑연, 금속 (예를 들어, 귀금속), 금속 산화물 (예를 들어, 산화세륨), 및 금속 황화물 (예를 들어, 몰리브덴 디설피드)을 포함한다.
- [0137] 프로판트는 구형, 장방형, 거의 구형, 또는 임의의 다른 형상일 수 있다. 예를 들어, 프로판트는 구형이고, 약 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 또는 0.9 이상의 크롬바인(Krumbein) 구형도, 및/또는 약 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 또는 0.9 이상의 원형도를 가질 수 있다. 용어 "구형"은, 10 내지 20개의 랜덤 선택된 입자를 육안으로 등급화하는 것에 의한 크롬바인 및 슬로스 차트(Krumbein and Sloss Chart)에서의 구형도 및 원형도를 지칭한다.
- [0138] 기재된 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 세라믹, 유리, 유리-세라믹, 또는 복합체는 프로판트로 간주되거나 프로판트로서 사용될 수 있다.
- [0139] 프로판트는 하기 특징 중 하나 이상을 가질 수 있다:
- [0140] a. 약 90 마이크로미터 내지 약 2,000 마이크로미터의 전체 직경;
- [0141] b. 약 0.5 이상의 크롬바인 구형도 및 약 0.5 이상의 원형도;
- [0142] c. 약 1,000 psi 이상의 충격 강도;
- [0143] d. 약 1.0 내지 약 3.5의 비중;
- [0144] e. 약 0% 내지 약 60%의 기공률.
- [0145] a. 내지 e. 모두 존재할 수 있거나, 또는 임의의 2개, 3개, 4개, 또는 5개의 특성/특징이 존재할 수 있다.
- [0146] 프로판트는 개방성 지하층 균열을 지지하는 방법에서 사용될 수 있고, 이는 본 발명의 하나 이상의 프로판트를 포함하는 프로판트 배합물을 지하층에 도입하는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법은 웰보어에 의해 침투된 지하 산출 구역을 처리하기 위한 것일 수 있고, 이는 본 발명의 프로판트가 현탁되어 있는 유체, 에너지이징된 유체, 발포체, 또는 기체 캐리어를 포함하는 처리 유체를 제조하거나 제공하는 단계, 및 처리 유체를 지하 산출 구역 내에 펌핑함으로써 입자를 그 안에 침착시키는 단계를 포함할 수 있다. 처리 유체는 파쇄 유체일 수 있고, 프로판트 입자가 지하 산출 구역 내에 형성된 균열 내에 침착될 수 있다. 처리 유체는 자갈 패킹 유체일 수 있고, 입자는 지하 산출 구역에 인접한 웰보어 내에 침착될 수 있다.
- [0147] 본 발명은 추가로, 다수의 본 발명의 프로판트 및 프로판트가 분포되어 있는 하나 이상의 고체 매트릭스 물질을 포함하는 매트릭스에 관한 것이다.
- [0148] 형성되는 유리-세라믹 물품의 구성은, 구형, 타원형, 도넛 형상, 직사각형, 또는 유용한 용도를 달성하기 위해 필요한 임의의 형상을 포함한 많은 형상을 가질 수 있다. 구의 경우, 구는 템플릿을 캡슐화할 수 있다. 템플릿은 중공형 또는 중실형일 수 있고, 유리질 또는 유리-세라믹 구, 또는 유기 구일 수 있다. 중공 구는 전형적으로, 저비중을 갖는 입자를 제조하는 것이 바람직한 용도에서 템플릿으로서 사용된다. 전체 직경이 약 90  $\mu\text{m}$  내지 약 2000  $\mu\text{m}$ 인 구가 프로판트에 전형적이다 (예를 들어, 100  $\mu\text{m}$  내지 약 2000  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  내지 약 2000  $\mu\text{m}$ ).
- [0149] 중공 템플릿을 포함하는 구형 유리-세라믹 복합체 입자의 경우, 외부 셸의 조성물은 바람직하게는 템플릿의 열 팽창 계수에 일치되는 열 팽창 계수를 갖는다. 내부 및 외부 셸의 팽창이 유의하게 상이한 경우, 내부 셸과 외부 셸 사이의 계면에서 균열이 형성될 수 있고, 생성된 입자의 강도가 불리하게 영향받는다.

- [0150] 본 발명은 하기 측면/실시양태/특징을 임의의 순서로 및/또는 임의의 조합으로 포함한다:
- [0151] 1. 본 발명은,
- [0152] a. 희생 물질, 반응성 물질, 라이더, 기공 형성제, 유동제 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 하나 이상의 생소지 물질을 형성하는 단계, 및
- [0153] b. 상기 하나 이상의 생소지 물질을 압출하여 생소지 압출물을 형성하는 단계, 및
- [0154] c. 상기 생소지 압출물을 개별 생소지로 분리 및 임의로 성형하는 단계, 및
- [0155] d. 상기 생소지를 소결시키는 단계
- [0156] 를 포함하는, 프로판트의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0157] 2. 상기 희생 물질이 하나 이상의 중합체를 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0158] 3. 상기 희생 물질이 저-회분, 가연성 물질을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0159] 4. 상기 희생 물질이 실온에서 고체이고 상기 소결 단계의 온도 미만의 비점을 갖는 물질을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0160] 5. 상기 반응성 물질이 알루미늄, 실리카, 유리, 점토, 장식, 금속 산화물, 탄화규소, 금속, 멀라이트, 보크사이트, 코디어라이트, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0161] 6. 상기 반응성 물질이, 반응하여 섬유 또는 휘스커를 생성할 수 있는 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화철, 탄소 또는 왕겨 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0162] 7. 상기 반응성 물질이, 화학적 또는 물리적으로 결합된 물 또는 기타 증발성 물질을 함유하는 펄라이트, 버미큘라이트, 화산 유리 또는 기타 유리질 물질을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0163] 8. 상기 반응성 물질이 상기 소결된 생소지 내의 유리, 유리-세라믹 및 세라믹 물질 사이에 계면을 형성할 수 있는 하석 섬장암 또는 기타 플럭싱 물질을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0164] 9. 상기 라이더가 알루미늄, 실리카, 유리, 점토, 장식, 알루미늄 이외의 금속 산화물, 탄화규소, 금속, 멀라이트, 보크사이트, 코디어라이트, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 금속 규화물 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0165] 10. 상기 기공 형성제가 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 탄화티타늄, 붕화티타늄, 질화알루미늄, 시알론, 산질화알루미늄 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0166] 11. 상기 유동제가 발연 실리카, 실리콘, 윤활제, 젤, 오일, 물, 계면활성제 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0167] 12. 상기 압출이 하나 이상의 생소지 물질의 유동 또는 물질 이동을 포함하며, 압력 또는 힘이 압출 챔버로 전달되고, 여기서 상기 하나 이상의 생소지 물질이 상기 생소지 압출물을 형성하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0168] 13. 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동 및 압력 또는 힘이, 중력, 회전 스크류, 이축 회전 스크류, 요망되는 물질 이동과 혼합 기능을 통합하는 전단-구동 방법, 피스톤, 램, 연동, 진동, 원심력 또는 이들의 임의의 조합에 의해 공급되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0169] 14. 상기 이축 스크류가 동방향회전 또는 역방향회전하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0170] 15. 상기 압출 챔버가, 다수의 생소지 물질이 실질적으로 동일한 방향으로 함께 유동 또는 이동하는 용적을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0171] 16. 상기 용적이 원형, 타원형, 정사각형, 육각형 또는 또 다른 형상일 수 있는, 임의의 상기 또는 하기 실시양

태/특징/측면의 방법.

- [0172] 17. 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동이 동심형, 평행형, 오프셋형, 또는 또 다른 배열일 수 있는, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0173] 18. 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동이 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나, 주기적이거나, 또는 다른 방식으로 시간에 따라 달라질 수 있는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0174] 19. 상기 유동 또는 물질 이동이 동일 또는 상이한 둘 이상의 생소지 물질을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0175] 20. 상기 압출 챔버가 각각의 생소지 물질을 위한 적어도 하나의 용적을 포함하며, 여기서 단지 상기 생소지 물질만이 저장되거나, 유동되거나 또는 이동하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0176] 21. 상기 적어도 하나의 용적이 각각의 생소지 물질의 유동 또는 이동을 또 다른 생소지 물질을 향해, 다른 생소지 물질에 평행하게, 또는 이들의 임의의 조합으로 유도하도록 성형된 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0177] 22. 상기 압출 챔버의 상기 용적들 중 임의의 하나 이상 내에서의 상기 생소지 물질의 조성이 시간에 따라 달라지는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0178] 23. 상기 압출물의 단면이 원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 또는 임의의 다른 기하학적 형상인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0179] 24. 상기 압출물의 단면의 크기가 시간에 따라 달라지는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0180] 25. 압출물 단면의 변화가 생소지의 분리에 기여하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0181] 26. 압출물 단면의 변화가 생소지의 성형에 기여하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0182] 27. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 블레이드, 연부 또는 다른 기계적 장치에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0183] 28. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 롤러, 벨트 또는 기타 수단에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0184] 29. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 공기, 물 또는 또 다른 유체의 펄스, 변화 유동 또는 연속 유동에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0185] 30. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 압출기를 통한 상기 생소지 물질의 유동 또는 이동의 변화에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0186] 31. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 진동에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0187] 32. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물과 접촉되는 공동 또는 기타 구조를 갖는 고체 표면에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0188] 33. 고체 표면과 압출물의 상기 접촉이 생소지의 성형에 기여하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0189] 34. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 분리를 수행하는 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0190] 35. 상기 성형이 텀블링, 롤링, 그라인딩, 밀링, 캐스팅, 다이 프레스링, 다이 단조, 충돌, 샌드 블라스팅, 부분 용해 또는 이들의 임의의 조합에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0191] 36. 상기 성형이 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠 또는 기타 표면에 의해 수행되어 상기 생소지의 형상을 변경시키는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0192] 37. 상기 소결이 유도 가열, 회전 킬른, 마이크로파, 터널 킬른, 셔터 킬른, 전기 로, 기체 로, 대류 로, 자가-

전과 고온 소결, 방사선, 플라즈마, 스파크 플라즈마, 롤러 허스, 체인 허스, 푸셔 슬레드(pusher sled), 수직 샤프트 로 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.

- [0193] 38. a. 하나 이상의 생소지 물질의 치밀한 혼합물을 형성하는 수단, 및
- [0194] b. 생소지 압출물을 생성하는 수단, 및
- [0195] c. 상기 생소지 압출물을 개별 생소지로 분리 및 성형하는 수단, 및
- [0196] d. 상기 생소지를 소결시키기는 수단을 포함하는, 프로판트 제조 장치.
- [0197]
- [0198] 39. 상기 생소지 압출물을 생성하는 수단이 하나 이상의 생소지 물질의 유동 또는 물질 이동, 및 상기 하나 이상의 생소지 물질이 상기 생소지 압출물을 형성하는 압출 챔버로 전달되는 압력 또는 힘을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0199] 40. 하나 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동 및 압력 또는 힘이 중력, 회전 스크류, 이축 회전 스크류, 요망되는 물질 이동과 혼합 기능을 통합하는 전단-구동 방법, 피스톤, 램, 연동, 진동, 원심력 또는 이들의 임의의 조합에 의해 공급되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0200] 41. 상기 이축 회전 스크류가 동방향회전 또는 역방향회전하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0201] 42. 상기 압출 챔버가, 다수의 생소지 물질이 실질적으로 동일한 방향으로 함께 유동 또는 이동하는 용적을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0202] 43. 상기 용적이 원형, 타원형, 정사각형, 육각형 또는 또 다른 형상일 수 있는, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0203] 44. 둘 이상의 생소지 물질의 유동 또는 물질 이동이 동심형, 평행형, 오프셋형, 또는 또 다른 배열일 수 있는, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0204] 45. 둘 이상의 생소지 물질의 상기 유동 또는 물질 이동이 일정하거나, 불연속적이거나, 반전되거나, 주기적이거나, 또는 다른 방식으로 시간에 따라 달라질 수 있는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0205] 46. 둘 이상의 생소지 물질의 각각의 유동 또는 물질 이동이 동일 또는 상이할 수 있는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0206] 47. 상기 압출 챔버가 각각의 생소지 물질을 위한 적어도 하나의 용적을 포함하며, 여기서 단지 상기 생소지 물질만이 저장되거나, 유동되거나 또는 이동하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0207] 48. 상기 적어도 하나의 용적이 각각의 생소지 물질의 유동 또는 이동을 또 다른 생소지 물질을 향해, 다른 생소지 물질에 평행하게, 또는 이들의 임의의 조합으로 유도하도록 성형될 수 있는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0208] 49. 상기 압출물의 단면이 원형, 삼각형, 정사각형, 직사각형, 또는 임의의 다른 기하학적 형상일 수 있는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0209] 50. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 블레이드, 연부 또는 다른 기계적 장치에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0210] 51. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물의 유동 또는 이동과 접촉되는 롤러, 벨트 또는 기타 수단에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0211] 52. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 공기, 물 또는 또 다른 유체의 펄스, 변화 유동 또는 연속 유동에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0212] 53. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 압출기를 통한 상기 생소지 물질의 유동 또는 이동의 변화에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0213] 54. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 분리를 수행하는 방법 중 임의의 것에 적용되는 진동에 의해 수행되



는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.

- [0214] 55. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 압출물과 접촉되는 공동 또는 기타 구조를 갖는 고체 표면에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0215] 56. 고체 표면과 압출물의 상기 접촉이 생소지의 성형에 기여하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0216] 57. 상기 분리가 적어도 부분적으로는 상기 분리를 수행하는 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠 또는 기타 표면에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0217] 58. 상기 성형이 텀블링, 롤링, 그라인딩, 밀링, 캐스팅, 다이 프레스, 다이 단조, 충돌, 샌드 블라스팅, 부분 용해 등 또는 이들의 임의의 조합에 의해 수행되는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0218] 59. 상기 성형이 고체 표면 및 공동 또는 기타 구조를 포함하는 동방향회전 휠 또는 기타 표면에 의해 수행되어 상기 생소지의 형상을 변경시키는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0219] 60. 상기 소결이 유도 가열, 회전 킬른, 마이크로파, 터널 킬른, 서터 킬른, 전기 로, 기체 로, 대류 로, 자가-전파 고온 소결, 방사선, 플라즈마, 스파크 플라즈마, 롤러 허스, 체인 허스, 푸셔 슬레드, 수직 샤프트 로 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 장치.
- [0220] 61. 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법에 의해 제조된 프로판트.
- [0221] 62. 상기 하나 이상의 중합체가 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리카르보네이트, 및/또는 유기 용매, 예컨대 톨루엔 및/또는 크실렌에서 가용성인 다른 중합체인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0222] 63. 상기 회생 물질이 전분, 코크스 (석유 또는 야금), 탄소, 당, 목재, 식물 포자 및/또는 박테리아인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0223] 64. 상기 회생 물질이 물, 왁스 또는 오일인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0224] 65. 하나 이상의 슬러리 페이스트를 압력 하에 압출 다이로 강제 통과시켜 생소지 압출물을 형성하는 단계, 및
- [0225] 각각의 섹션화된 생소지가 밀봉된 말단을 갖도록 크리핑에 의해 생소지 압출물을 소정의 길이로 섹션화함으로써 섹션화된 생소지를 형성하는 단계
- [0226] 를 포함하는, 프로판트의 형성 방법.
- [0227] 66. 섹션화된 생소지를 원형화하는 것을 추가로 포함하는, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0228] 67. 생소지 압출물이 증공 실린더형 튜브를 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0229] 68. 원형화가 섹션화된 생소지를 텀블링하는 것을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0230] 69. 슬러리 페이스트를 압력 하에 강제 통과시켜 생소지 압출물을 형성하는 압출 다이,
- [0231] 생소지 압출물을 밀봉된 원뿔형 또는 반구형 말단을 갖도록 크리핑에 의해 소정의 길이로 섹션화함으로써 섹션화된 생소지를 형성하는 하나 이상의 크리퍼, 및
- [0232] 섹션화된 생소지의 말단을 원형화하는 텀블러 장치
- [0233] 를 포함하는, 프로판트 형성 시스템.
- [0234] 70. 텀블러 장치가 구형화기인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 시스템.
- [0235] 71. 생소지 압출물이 코어 및 상기 코어를 캡슐화하거나 둘러싸는 1개 이상의 층을 포함하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0236] 72. 상기 분리가, 개별 생소지의 밀봉된 말단을 형성하도록 상기 생소지 압출물을 크리핑하는 것을 포함하여, 밀봉된 말단이 개별 생소지의 나머지 외부 표면 영역과 동일한 외부 점조도를 갖도록 하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0237] 73. 상기 압출이 생소지 압출물을 형성하는 둘 이상의 생소지 물질을 포함하여, 생소지 압출물이 코어 및 상기 코어를 캡슐화하거나 둘러싸는 1개 이상의 층을 포함하도록 하는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/

측면의 방법.

- [0238] 74. 상기 둘 이상의 생소지 물질이 압출시 점도를 갖되, 코어를 형성하는 생소지 물질이 상기 코어를 둘러싸는 층을 형성하는 생소지 물질에 비해 더 높은 점도를 갖는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0239] 75. 상기 둘 이상의 생소지 물질이 압출시 점도를 갖되, 코어를 형성하는 생소지 물질이 상기 코어를 둘러싸는 층을 형성하는 생소지 물질에 비해 더 높은 점도를 갖고, 임의의 2개 이상의 층이 상기 코어 주위에 존재하며, 상기 코어에 더 근접한 층이 코어로부터 더 멀리 있는 외부 층보다 더 높은 점도를 갖는 것인, 임의의 상기 또는 하기 실시양태/특징/측면의 방법.
- [0240] 본 발명은, 문장 및/또는 단락에 기재된 바와 같은 상기 및/또는 하기의 이들 다양한 특징 또는 실시양태의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 본원에 개시된 특징의 임의의 조합은 본 발명의 일부로서 고려되며, 조합가능한 특징에 대해 어떠한 제한도 의도되지 않는다.
- [0241] 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 명백히 설명할 것이며, 이들은 본 발명을 예시하는 것으로 의도된다.

[0242] **실시예**

[0243] 실시예 1 (이론 실시예)

[0244] 대략  $1.50 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는 알루미늄실리케이트 유리 및 알루미늄의 세라믹 분말 혼합물을 압출기의 혼쇄기(muller)에 충전시켰다. 분말에 압출 윤활제로서  $50.0 \pm 0.5 \text{ g}$ 의 올레산을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 대략 5분 동안 혼쇄하고, 그 후 결합제로서 작용하도록  $250 \pm 0.5 \text{ g}$ 의 메틸 셀룰로스를 첨가하였다. 분말/윤활제/결합제의 혼쇄를 10분 동안 계속하고, 그 후 일정량의 물을 첨가하여 분말을 습윤화하여 압출에 적합한 페이스트를 형성하였다. 첨가되는 물의 양은 전형적으로  $500 \pm 1 \text{ g}$ 이었다. 페이스트를 추가의 20분 동안 진공 하에 혼쇄하여 페이스트를 탈기시킨 후 압출하였다. 페이스트를 이축 스크류 공급기에 의해 저장기로부터 압출 다이로 이동시켰다. 압출 다이는 대략  $915 \mu\text{m}$ 의 다중 원형 개구를 가졌다. 페이스트는 다이 세트로부터 압출되어 대략  $915 \mu\text{m}$ 의 평균 직경을 갖는 원형 단면의 연속 압출물을 형성하였다. 압출물을 수직 절단 블레이드에 의해  $915 \mu\text{m}$ 의 길이로 절단하였다. 생성된 절단 압출물을 에이리히(Eirich) 혼합기의 생성물 챔버 내에 충전시켜 실린더형 압출물의 구형화를 수행하였다. 팬을 대략 25 rpm으로 시계 방향으로 회전시키면서 기계의 회전자를 대략 100 rpm으로 반시계방향으로 진행시켰다. 압출물이 구형이 될 때까지 공정을 계속하였다. 이제 구형 압출물을 혼합기 상에서 팬으로부터 제거하고, 표준 조건 하에 (예를 들어,  $800^\circ\text{C}$  내지  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 10 내지 60분) 공기 중에서 소결시켜, 대략  $750 \mu\text{m}$  (US 메쉬(Mesh) #20) 직경의 프로판트를 얻었다.

[0245] 실시예 2 (이론 실시예)

[0246] 실시예 1에서와 동일한 조성 (및 첨가제)의 페이스트를 제조하고, 변형된 다이를 통해 압출시켰다. 변형된 다이는 다이의 각각의 개구에 중심을 둔  $250 \mu\text{m}$  직경의 원형 심축(mandrel)을 갖는 원형 개구를 가졌다. 이에 따라 형성된 압출물은 대략  $250 \mu\text{m}$ 의 내경 및 대략  $915 \mu\text{m}$ 의 외경을 갖는 관형 성질의 것이었다. 생성된 관형 압출물을 원뿔형 프로파일을 갖는 도구를 사용하여 크럼핑 작용에 의해  $915 \mu\text{m}$ 의 길이로 절단하였다. 생성된 크럼핑된 압출물 섹션을 실시예 1에서와 같이 에이리히 혼합기에서 가공하고 소결시켜, 대략  $750 \mu\text{m}$  (US 메쉬 #20) 직경의 중공 프로판트 구를 얻었다.

[0247] 실시예 3 (이론 실시예)

[0248] 실시예 1의 조성을 갖는 80 vol%의 세라믹 분말 혼합물 및 20 vol%의 저밀도 폴리에틸렌의 조성을 갖는 세라믹 중합체 혼합물을 혼쇄기에서 10분 동안 혼합하였다. 생성된 세라믹 - 중합체 혼합물을 대략  $115^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 대략 15분 동안 혼쇄를 계속하여 두 성분을 함께 균질 혼합물로 용융 및 혼합하였다. 생성된 세라믹 - 중합체 블렌드를 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 다이를 통해 압출하고, 압출물을 대략  $75^\circ\text{C}$ 의 온도에서 유지하고, 플레이너 절단 블레이드를 사용하여  $915 \mu\text{m}$ 의 길이로 절단하였다. 절단된 압출물을 반구형 공동을 갖는 2 부분의 가열된 단조 다이 내에 배치하였다. 단조 다이를 대략  $100^\circ\text{C}$ 에서 유지하였다. 압출물을 실린더형 압출물의 축 방향이 단조 다이의 면에 수직이 되도록 배향시켰다. 실린더형 압출물을  $915 \mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 구로 단조하였다. 생성된 구의 열 처리 및 소결 (실시예 1에서와 같음)로부터 대략  $750 \mu\text{m}$  (US 메쉬 #20) 직경의 중실 세라믹 프로판트를 얻었다.

[0249] 실시예 4 (이론 실시예)

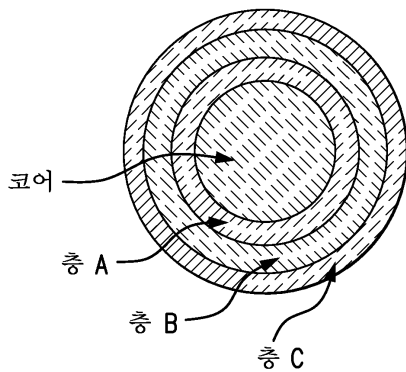
[0250] 실시예 3의 세라믹 - 중합체 블렌드를 실시예 2에서 사용된 다이 세트에 따라 심축을 갖는 압출 다이를 통해 압출하였다. 관형 압출물을 실시예 2의 방식과 유사한 방식으로 크림핑하였다. 크림핑된 말단을 갖는 짧은 길이의 관형 압출물을, 실시예 3의 단조 다이를 사용하여, 대략 915  $\mu\text{m}$ 의 외경 및 대략 250  $\mu\text{m}$ 의 내경을 갖는 중공 구로 단조하였다. 중공 세라믹 - 중합체 구의 열 처리 및 소결 (실시예 1에서와 같음)로부터 대략 750  $\mu\text{m}$  (US 메쉬 #20) 직경의 중공 세라믹 프로판트를 얻었다.

[0251] 본 출원인은 구체적으로 모든 인용된 참고 문헌의 전체 내용을 본 개시내용에 도입한다. 추가로, 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위, 또는 일련의 바람직한 상한 값 및 바람직한 하한 값으로서 주어진 경우, 이는, 범위가 별도로 개시되었는지의 여부와 관계없이, 임의의 범위 상한 또는 바람직한 값과 임의의 범위 하한 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로서 이해되어야 한다. 본원에서 수치 범위가 언급된 경우, 달리 언급하지 않는다면, 범위는 그의 종점, 및 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하도록 의도된다. 본 발명의 범주는 범위 한정시 언급된 특정 값으로 제한되도록 의도되지 않는다.

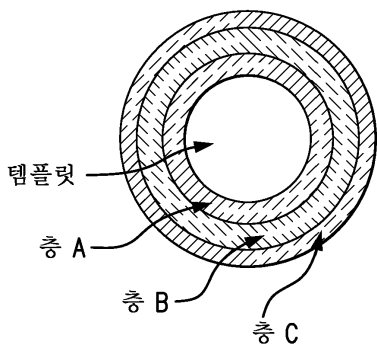
[0252] 본 명세서 및 본원에 개시된 본 발명의 실행을 고려하여 본 발명의 다른 실시양태가 당업자에게 명백할 것이다. 본 명세서 및 실시예는 단지 예시적인 것으로 고려되며, 본 발명의 진정한 범주 및 취지는 하기 특허청구범위 및 그의 등가물에 의해 지정되도록 의도된다.

**도면**

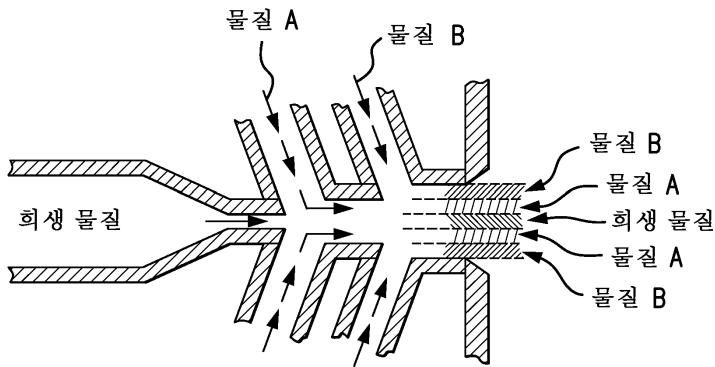
**도면1**



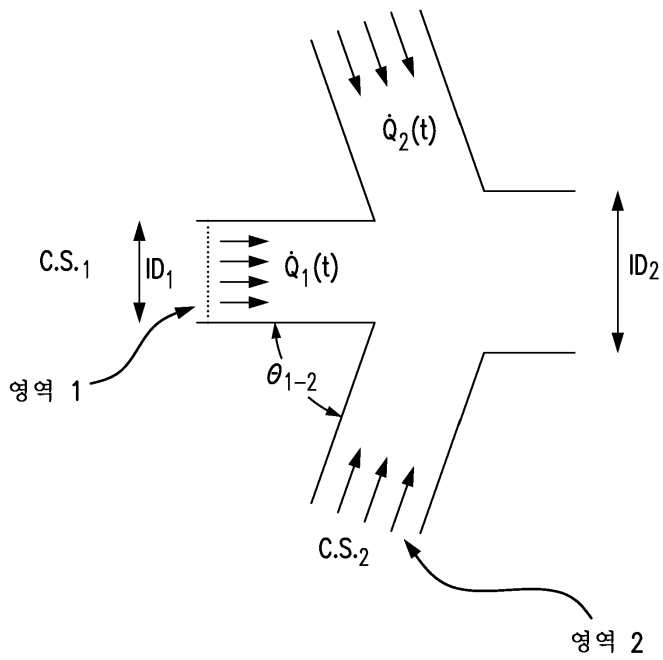
**도면2**



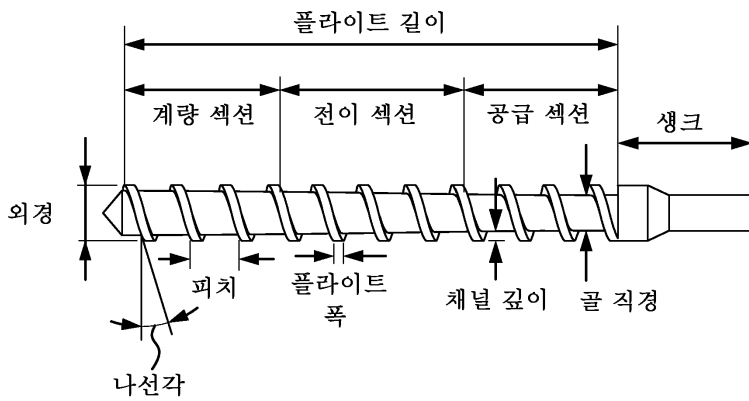
도면3



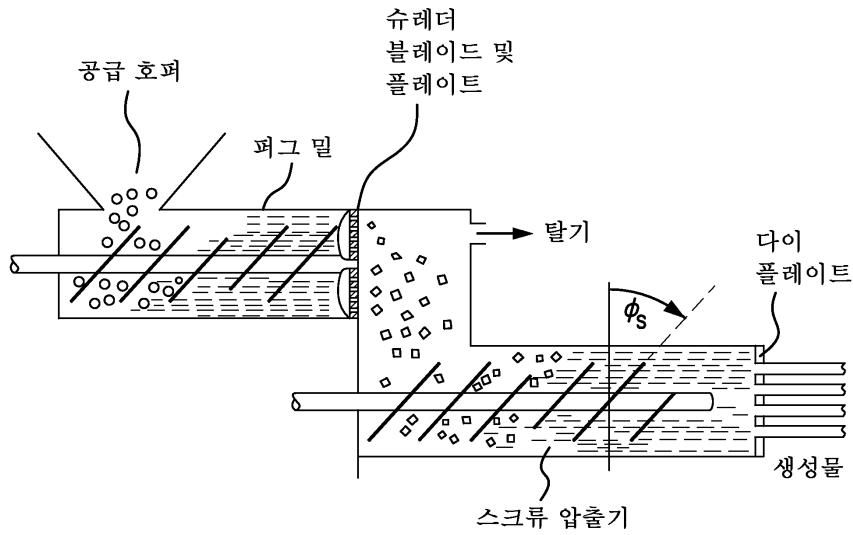
도면4



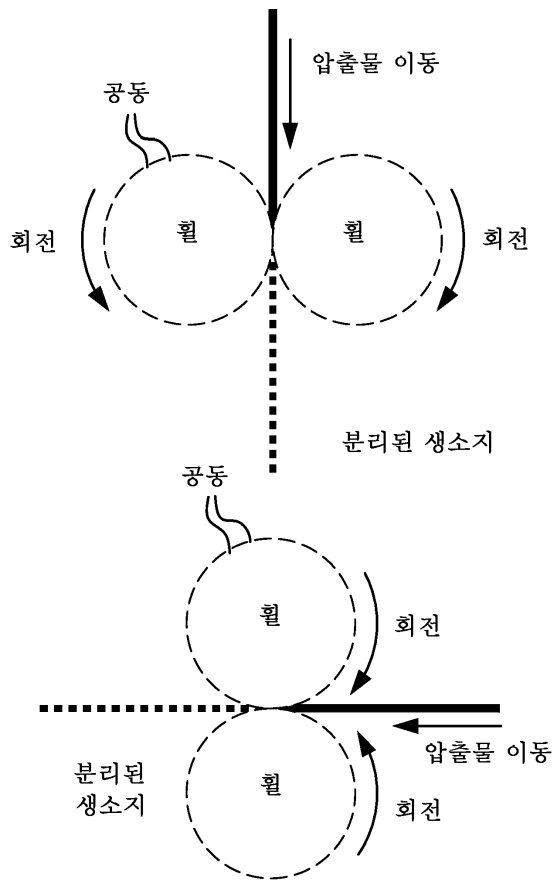
도면5



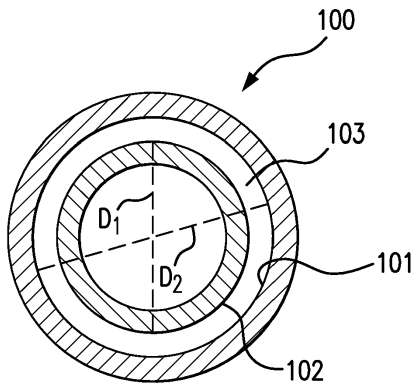
도면6



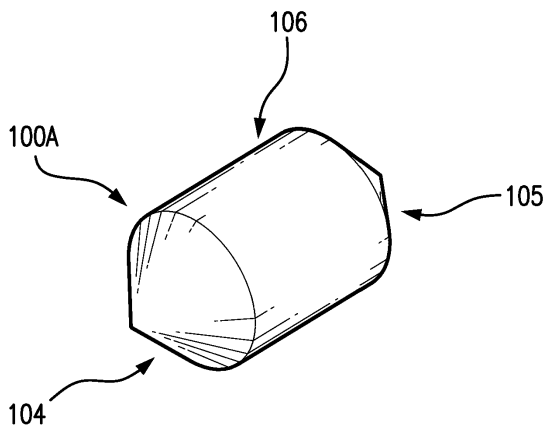
도면7



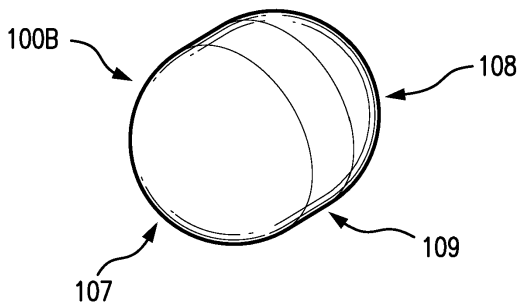
도면8



도면9



도 9A



도 9B