

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5977239号
(P5977239)

(45) 発行日 平成28年8月24日 (2016. 8. 24)

(24) 登録日 平成28年7月29日 (2016. 7. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 B 19/10 (2006. 01)
C O 3 C 12/00 (2006. 01)
C O 8 L 101/00 (2006. 01)
C O 8 K 7/28 (2006. 01)

C O 3 B 19/10 Z
 C O 3 C 12/00
 C O 8 L 101/00
 C O 8 K 7/28

請求項の数 1 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-528263 (P2013-528263)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月7日 (2011. 9. 7)
 (65) 公表番号 特表2013-538176 (P2013-538176A)
 (43) 公表日 平成25年10月10日 (2013. 10. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/050648
 (87) 国際公開番号 W02012/033810
 (87) 国際公開日 平成24年3月15日 (2012. 3. 15)
 審査請求日 平成26年9月8日 (2014. 9. 8)
 (31) 優先権主張番号 61/380, 770
 (32) 優先日 平成22年9月8日 (2010. 9. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラスバブルズ、それによる複合材料、及びグラスバブルズの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

最大 0 . 5 5 グラム / 立方センチメートルの平均真密度、及び 1 5 マイクロメートル ~
 2 5 マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む粒径分布を有し、第 1 の複数のグラ
 スバブルズの 1 0 体積パーセントが破壊される静水圧が少なくとも 1 0 0 メガパスカルで
 あり、前記粒径分布が更に、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズを
 最大 2 0 個数パーセント含む、第 1 の複数のグラスバブルズ。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

約 5 0 0 マイクロメートル未満の平均直径を有するグラスバブルズは、「グラスマイク
 ロバブルズ」、「中空ガラス微小球」、又は「中空ガラスビーズ」としても知られており
 、例えば高分子化合物に対する添加剤として、産業界で広く用いられている。多くの業界
 において、例えば、高分子化合物の重量低下、並びに加工性、粒径安定性、及び流動性の
 改善にグラスバブルズは有用である。一般には、グラスバブルズは強固であり、高分子化
 合物の加工中、例えば高圧噴霧、混練、押出成形、引抜成形、焼結、又は成形（例えば、
 圧縮成形、射出成形、吹込み成形、回転成形、熱成形、及び射出圧縮成形）によって、破
 砕又は破損されるのを防ぐことが望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

【 0 0 0 2 】

高強度のグラスバブルズを得るためのいくつかのプロセスが述べられている。しかしながら、少なくともその有用性の高さから、新たな高強度グラスバブルズが引き続き望まれる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 3 】

本開示は、密度及び粒径の割に予想外に高強度であるグラスバブルズを提供する。例えば、本開示による複数のグラスバブルズは、その密度から典型的に予想されるものよりも高い強度を有する。同様に、本開示による複数のグラスバブルズは、その強度から典型的に予想されるものよりも低い密度を有する。特定の用途での使用においては、その用途に耐えることができる最も低い密度のグラスバブルズが典型的に選択されるため、本明細書に開示されるグラスバブルズは、例えば、ポリマーの物理的特性を維持しつつ、費用効率がよく、比較的低密度のグラスバブルズ充填ポリマー複合材料を提供するのに有用である。本開示による複数の粒子は、例えば、グラスバブルズの分布から、最も小さく、典型的には最も強固なバブルズを除去するという、直観的ではない部類の方法を用いて調製することができる。

【 0 0 0 4 】

一態様では、本開示は、最大約 0 . 5 5 グラム / 立方センチメートルの平均真密度、及び約 1 5 マイクロメートル ~ 約 4 0 マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む粒径分布を有する第 1 の複数のグラスバブルズを提供し、このとき、第 1 の複数のグラスバブルズの 1 0 体積パーセントが破壊される静水圧は少なくとも約 1 0 0 メガパスカルである。一部の実施形態では、第 1 の複数のグラスバブルズは、第 2 の複数のグラスバブルズを分級することによって調製可能な選別した画分であり、このとき、第 2 の複数のグラスバブルズは、第 1 の複数のグラスバブルズよりも、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの数が多い。一部の実施形態では、粒径分布は更に、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズを最大 4 0 個数パーセント含む。一部の実施形態では、粒径分布は更に、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズを最大 2 0 個数パーセント含む。

【 0 0 0 5 】

別の態様では、本開示は、グラスバブルズの選別した画分の製造方法を提供し、該方法は、

メメジアン径、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのグラスバブルズ、及び少なくとも 4 0 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのグラスバブルズ、を含む第 2 の粒径分布を有する第 2 の複数のグラスバブルズを提供する工程と、

少なくとも 4 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、

最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、を含み、

少なくとも 4 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの少なくとも一部を除去し、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの少なくとも一部を除去した後、第 1 の複数のグラスバブルズがグラスバブルズの選別した画分として残り、第 1 の複数のグラスバブルズ中の最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの数、第 2 の複数のグラスバブルズ中の最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するグラスバブルズの数より少なく、次の条件、すなわち、

第 1 の複数のグラスバブルズ及び第 2 の複数のグラスバブルズが同等の密度を有するが、第 1 の複数のグラスバブルズの強度が第 2 の複数のグラスバブルズの強度よりも高いか、

第 1 の複数のグラスバブルズ及び第 2 の複数のグラスバブルズが同等の強度を有するが、第 1 の複数のグラスバブルズの密度が第 2 の複数のグラスバブルズの密度よりも低いか、又は

10

20

30

40

50

第2の複数のガラスバブルズより、第1の複数のガラスバブルズの密度が低くかつ強度が高い、のうち1つを満足する。

【0006】

別の態様では、本開示は、ポリマー、及び前記態様による及び/又は前記態様により調製される第1の複数のガラスバブルズ、を含む複合材料を提供する。

【0007】

本明細書では、「a」、「an」、及び「the」などの用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つ」と同じ意味で使用される。品目リストがその後に続くフレーズ「~のうちの少なくとも1つ」及び「~のうちの少なくとも1つを含む」は、リスト内の品目のいずれか1つ及びリスト内の2つ以上の品目の任意の組み合わせを指す。全ての数値範囲は、特に明記しない限り、その端点と、端点間の非整数値を含む。

10

【0008】

本開示において、用語「第1の」及び「第2の」は、1つ以上の実施形態の説明で単に便宜上使用される。他に明記されない限り、それらの用語はそれらの相対的な意味のみで使用されることが理解されるであろう。

【0009】

用語「複数の」は、1つより多くを指す。一部の実施形態では、本明細書に開示される第1の複数のガラスバブルズは、かかるバブルズを少なくとも2、10、100、又は1000個含む。

20

【0010】

用語「平均真密度」は、ガス比重瓶で測定するとき、ガラスバブルズサンプルの質量をその質量のガラスバブルズの真の体積で除すことにより得られる割合である。「真の体積」は、かさ体積ではなく、ガラスバブルズを凝集させた総体積である。

【0011】

本開示の上記の「課題を解決するための手段」は本開示の開示される各実施形態又は全ての実施を説明しようとするものではない。以下の説明は、実例となる実施形態をより詳細に例示するものである。したがって、以下の説明は、本開示の範囲を不当に制限するように解釈されるべきではないことを理解するべきである。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は、最大約0.55グラム/立方センチメートルの平均真密度、及び約15マイクロメートル~約40マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む粒径分布を有する第1の複数のガラスバブルズを提供し、このとき、第1の複数のガラスバブルズの10体積パーセントが破壊される静水圧は、少なくとも約100メガパスカルである。第1の複数のガラスバブルズは、これらの範囲外のバルク特性を持つガラスバブルズの一部であると一般には見なされない。一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズは、最大約0.55グラム/立方センチメートルの平均真密度、及び約15マイクロメートル~約40マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む粒径分布を有する複数のガラスバブルズから本質的になり、このとき、第1の複数のガラスバブルズの10体積パーセントが破壊される静水圧は、少なくとも約100メガパスカルである。「本質的になる」は、例えば、第1の複数のガラスバブルズが、その平均真密度、メジアン径、又は破壊強度を、表示値よりそれぞれ約1パーセント、1パーセント、及び5パーセントを超えて変化させる他のバブルズを含有していないことを意味してよい。

40

【0013】

本開示による第1の複数のガラスバブルズは、最大約0.55グラム/立方センチメートル(g/cc)の平均真密度を有する。「約0.55g/cc」とは、 $0.55\text{ g/cc} \pm 1\text{ パーセント}$ を意味する。これら実施形態の一部では、平均真密度は、最大0.54、0.53、0.52、0.51、0.50、0.49、0.48、0.47、0.46

50

、0.45、0.44、0.43、0.42、0.40、又は0.40 g / ccである。本明細書に開示される第1の複数のガラスバブルズの平均真密度は、通常は少なくとも0.30、0.35、又は0.38 g / ccである。例えば、本明細書に開示される第1の複数のガラスバブルズの平均真密度は、0.30 g / cc ~ 0.55 g / cc、0.35 g / cc ~ 0.55 g / cc、0.38 g / cc ~ 0.55 g / cc、0.30 g / cc ~ 0.50 g / cc、0.35 g / cc ~ 0.50 g / cc、0.38 g / cc ~ 0.50 g / cc、0.30 g / cc ~ 0.45 g / cc、0.35 g / cc ~ 0.45 g / cc、又は0.38 g / cc ~ 0.45 g / ccの範囲内であってよい。本開示の目的において、平均真密度は、ASTM D2840-69「Average True Particle Density of Hollow Microspheres」に従って比重瓶を用いて測定する。比重瓶は、例えば、Micromeritics (Norcross, Georgia) から商品名「Accupyc 1330 Pycnometer」として入手できる。平均真密度は、典型的に精度0.001 g / ccで測定できる。したがって、上記で得られる各密度値は、±1パーセントであり得る。

【0014】

本開示による第1の複数のガラスバブルズは、約15マイクロメートル~約40マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む粒径分布を有する。粒径の測定において「約」ある粒径とは、値±1パーセントを含んでよい。ガラスバブルズの体積メジアン径は、例えば15~35マイクロメートル（一部の実施形態では、16~40マイクロメートル、16~30マイクロメートル、16~25マイクロメートル、15~30マイクロメートル、15~25マイクロメートル、又は更に20~35マイクロメートル）の範囲であってよい。メジアン径は、D50粒径とも呼ばれ、分布内のガラスバブルズの50体積パーセントが表示粒径より小さい。一部の実施形態では、最大45、40、35、30、25、20、15、10、又は5個数パーセントの第1の複数のガラスバブルズが、最大10（一部の実施形態では、最大11、12、13、14、又は15）マイクロメートルの粒径を有する。一部の実施形態では、本明細書に開示される第1の複数のガラスバブルズは、20~45、20~38、又は20~32マイクロメートルに分布される粒径を有する。本明細書で用いるとき、用語、粒径は、ガラスバブルズの直径及び高さと同じであると見なされる。本開示の目的において、体積メジアン径は、脱気脱イオン水中にガラスバブルズを分散することによるレーザー光回折で測定する。レーザー光回折粒径分析器は、例えば、Micromeriticsより商品名「SATURN DIGISIZER」として入手できる。本開示の目的において、ガラスバブルズの個数パーセントは、以下の実施例に記載する方法に従って、走査型電子顕微鏡を用いる画像解析により測定する。

【0015】

第1の複数のガラスバブルズ及び/又は第2の複数のガラスバブルズの粒径分布は、ガウス分布、正規分布、又は非正規分布であってよい。非正規分布は、単峰性又は多峰性（例えば、二峰性）であってよい。

【0016】

本開示による第1の複数のガラスバブルズにおいて、第1の複数のガラスバブルズの10体積パーセントが破壊される静水圧は、少なくとも約100（一部の実施形態では、少なくとも約110、120、130、又は140）メガパスカル（MPa）である。「約100 MPa」は、100 MPa ± 5パーセントを意味する。一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズの20体積パーセントが破壊される静水圧は、少なくとも100、110、又は120 MPaである。一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズの10体積パーセント、又は20体積パーセントが破壊される静水圧は、最大210（一部の実施形態では、最大190、170、又は160）MPaである。第1の複数のガラスバブルズの10体積パーセントが破壊される静水圧は、100~210 MPa、100~190 MPa、110~210 MPa、又は110~190 MPaの範囲であってよい。第1の複数のガラスバブルズの20体積パーセントが破壊される静水圧は、100~210 MPa、110~210 MPa、110~170 MPa、又は110~190 MPa

の範囲であってよい。本開示の目的において、ガラスバブルズの破壊強度は、サンプルサイズ（グラム）をガラスバブルズの密度の10倍と同じにする以外は、ASTM D3102-72「Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres」を用いて、ガラスバブルズのグリセロール中分散体において測定する。詳細は以下の実施例に示す。破壊強度は、典型的に精度±約5パーセントで測定できる。したがって、上記で得られる各破壊強度値は、±5パーセントであり得る。

【0017】

本開示による第1の複数のガラスバブルズは、第2の複数のガラスバブルズを分級することによって典型的に調製され、このとき、第2の複数のガラスバブルズは、第1の複数のガラスバブルズよりも、最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数が多い。換言すれば、第2の複数のガラスバブルズの方級工程は典型的に、少なくとも一部の小さいバブルズを除去し、選択した閾値（例えば、15、14、13、12、11、又は10マイクロメートル）未満の粒径のバブルズ数を減少させることを含む。これら実施形態の一部では、第2の複数のガラスバブルズは更に、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを、第1の複数のガラスバブルズの数より多く有し、分級工程は更に、第2の複数のガラスバブルズから、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを除去することを含む。

【0018】

意外なことには、最大0.55g/ccの平均真密度、及び15～40マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を有する複数のガラスバブルズは、複数のガラスバブルズの10体積パーセントが破壊される静水圧が少なくとも100メガパスカルである、粉碎強度を有するであろう。更に意外なことには、本開示による第1の複数のガラスバブルズは、一部の実施形態では、第2の複数のガラスバブルズを分級することによって得ることができ、第2の複数のガラスバブルズが、第1の複数のガラスバブルズより高い比率で、最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを有する。

【0019】

理論上は、個々のガラスバブルズ（つまりガラスバブルズの単分散サンプル）の破壊強度は、M. A. Krenzke及びR. M. Charles（「Elastic Buckling Strength of Spherical Glass Shells」, David Taylor Model Basin Report No. 1759, September, 1963）が考案した式により与えられるはずである。

【0020】

【数1】

$$\text{理論破壊強度} = \frac{0.8E (h/r)^2}{\sqrt{1-V^2}}$$

【0021】

式中、「E」はバブルズのガラスのヤング率であり、「h」はバブルズの壁の厚さであり、「r」はバブルズの半径であり、「V」はガラスのポアソン比である。この等式から、球状ガラスバブルズのおおよその理論強度に特に影響する2つの因子が、密度に関与する壁厚さと、平均半径であることが示唆される。典型的には、他の因子が等しいと、ガラスバブルズの理論破壊強度は、密度の増加及び粒径の減少を伴って増加すると考えられる。しかしながら、粒径及び密度のみがガラスバブルズ破壊強度の予測因子ではない。

【0022】

ある技術では、例えば高強度において、より小さいバブルズが望ましいことを提言している。例えば、米国特許第6,531,222号（Tanakaら）及び米国特許出願公開第2007/0104943号（D'Souzaら）を参照されたい。この提言に反し

10

20

30

40

50

て、本開示による複数の粒子は、比較的小さい粒径（最大10、11、12、13、14、又は15マイクロメートル）の割合が比較的低い（例えば、最大45、40、35、30、25、20、15、又は10パーセント）。第1の複数のガラスバブルズが、第2の複数のガラスバブルズを分級することにより調製可能な実施形態では、第2の複数のガラスバブルズが、最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを第1の複数のガラスバブルズより数多く有し、一部の実施形態では、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズが第1の複数のガラスバブルズよりも数多く、一般に以下の効果のうち任意の1つを得ることができる。第1に、破壊強度が増加する一方で、密度は同じままであり得る。第2に、密度が減少する一方で、破壊強度は同じままであり得、又は第3に、密度が減少する一方で、破壊強度が増加できる。以下の実施例に示すように、大きいバブルズ及び小さいバブルズの両方をガラスバブルズの分布から除くとき、低密度だが元の粒径分布と同等強度の領域に粒径分布を移動することにより、ガラスバブルズ実施例1は改善された強度対密度比を有する。一方、ガラスバブルズ実施例2も、高強度だが元の分布と同じ密度の領域に粒径分布を移動することにより、改善された強度対密度比を有する。直観的ではないと思われるが、小さいバブルズが分布中で最も強度が高いと考えられるとき、そのような小さいバブルズの一部を第2の複数のガラスバブルズから除去することで、強度が維持、又は更には改善されるであろう。

10

【0023】

更に、市販の熱的に形成されたガラスバブルズは、例えばバブルズの壁中の不良部により、得られる実験的的最大強度は算出された理論強度の20～37パーセントであると知られている。本説明の目的において、37パーセントは最適条件での実験的的最大強度であると見なされる。驚くべきことに、本開示による複数の粒子は典型的に、ガラスバブルズの組成又は熱的形成プロセスを変えことなく、最適条件での実験的的最大強度を超える。例えば、0.42 g/ccの密度のガラスバブルズにおいて、最大理論強度の37%は約84 MPaである。本開示による第1の複数のガラスバブルズは、密度0.42 g/cc、及び測定破壊強度79 MPaを有する第2の複数のガラスバブルズから、小さいガラスバブルズ及び大きいガラスバブルズを除去することで、密度0.42 g/ccかつ、最適条件での理論最大値を超える破壊強度100 MPa超を有する第1の複数のガラスバブルズをもたらした（以下のガラスバブルズ実施例2を参照）。第1の複数のガラスバブルズが第2の複数のガラスバブルズの一画分であったため、ガラスバブルズの組成及び形成プロセスは必然的に同じであった。

20

30

【0024】

本開示による及び/又は本開示の実施に有用なガラスバブルズは、当該技術分野（例えば、米国特許第2,978,340号（Veatchら）、同第3,030,215号（Veatchら）、同第3,129,086号（Veatchら）、及び同第3,230,064号（Veatchら）、同第3,365,315号（Beckら）、同第4,391,646号（Howell）、及び同第4,767,726号（Marshall）並びに米国特許出願公開第2006/0122049号（Marshallら）参照）において既知の技術により製造できる。ガラスバブルズの調製技術は典型的に、発泡剤（例えば、イオウ又は酸素及びイオウの化合物）を含有する、一般には「供給原料」と称される破碎フリットを加熱する工程を含む。加熱工程により得られる生成物（すなわち「原産物」）は、ガラスバブルズ、破損したガラスバブルズ、及び固体ガラスビーズの混合物を典型的に含み、この固体ガラスビーズは一般的に、何らかの理由でガラスバブルズを形成できなかった破碎フリット粒子に起因する。破碎フリットは典型的に、原産物の粒径分布に影響する粒径範囲を有する。加熱中、大きい粒子は、平均より脆いガラスバブルズを形成する傾向があり、一方小さい粒子は、ガラスバブルズ分布の密度を増加させる傾向がある。フリットを粉碎し、得られる粒子を加熱することによりガラスバブルズを調製すると、ガラス粒子（すなわち供給原料）中のイオウ量、及び粒子が曝露される加熱の量及び長さ（例えば、炎中に粒子が供給される速度）を典型的に調節し、ガラスバブルズの密度を調節できる。米国特許第4,391,646号（Howell）及び同第4,767,

40

50

726号(Marshall)に記載されるように、供給原料中のイオウ量が少なく、加熱速度が速いと、高密度のバブルズをもたらす。更に、フリットを更に小さい粒径に粉碎すると、より小さく、より高密度のガラスバブルズをもたらすことができる。

【0025】

フリット及び/又は供給原料は、ガラスが形成可能な任意の組成を有してよいが、典型的には、総重量に基づいて、フリットは、ガラス組成物の熔融を促進するための融剤として働き得る、50～90パーセントの SiO_2 、2～20パーセントのアルカリ金属酸化物、1～30パーセントの B_2O_3 、0.005～0.5パーセントのイオウ(例えば、イオウ元素、硫酸塩又は亜硫酸塩として)、0～25パーセントの二価金属酸化物(例えば、 CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、又は PbO)、0～10パーセントの SiO_2 以外の四価金属酸化物(例えば、 TiO_2 、 MnO_2 、又は ZrO_2)、0～20パーセントの三価金属酸化物(例えば、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、又は Sb_2O_3)、0～10パーセントの五価原子酸化物(例えば、 P_2O_5 又は V_2O_5)、及び0～5パーセントのフッ素(フッ化物として)を含む。追加の成分がフリット組成物において有用であり、例えば、特定の性質又は特徴(例えば、硬度又は色)を、得られるガラスバブルズに寄与するためにフリット中に含まれ得る。

【0026】

一部の実施形態では、本開示による第1の複数のガラスバブルズは、アルカリ金属酸化物よりもアルカリ土類金属酸化物をより含むガラス組成を有する。これら実施形態の一部では、アルカリ土類金属酸化物とアルカリ金属酸化物の重量比は1.2:1～3:1の範囲である。一部の実施形態では、本開示による第1の複数のガラスバブルズは、ガラスバブルズの総重量に基づき2パーセント～6パーセントの範囲の B_2O_3 を含むガラス組成を有する。一部の実施形態では、ガラスバブルズは、ガラスバブルズの総重量に基づき最大5重量パーセントの Al_2O_3 を含むガラス組成を有する。一部の実施形態では、ガラス組成は Al_2O_3 を本質的に含まない。「 Al_2O_3 を本質的に含まない」とは、最大5、4、3、2、1、0.75、0.5、0.25、又は0.1重量パーセントの Al_2O_3 を意味してよい。「 Al_2O_3 を本質的に含まない」ガラス組成には、 Al_2O_3 を含まないガラス組成も含む。一部の実施形態では、本開示によるガラスバブルズは、少なくとも90%、94%、又は更に少なくとも97%のガラスが、少なくとも67%の SiO_2 (例えば、70%～80%の範囲の SiO_2)、8%～15%の範囲のアルカリ土類金属酸化物(例えば、 CaO)、3%～8%の範囲のアルカリ金属酸化物(例えば、 Na_2O)、2%～6%の範囲の B_2O_3 、及び0.125%～1.5%の SO_3 を含む化学組成を有してよい。

【0027】

本開示の実施に有用なガラスバブルズ(一部の実施形態では、第2の複数のガラスバブルズ)は、市販品を入手でき、噴霧乾燥により調製され、Potter's Industries(Valley Forge, PA)(PQ Corporationの関連会社)が商品名「SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES」で販売するもの(例えば、等級110P8及び60P18)、及び3M Company(St. Paul, MN)が商品名「3M GLASS BUBBLES」で販売するもの(例えば、等級S60、S60HS、iM30K、S38HS、S38XHS、K42HS、K46、及びH50/10000)を挙げることができる。一部の実施形態では、本開示の実施に有用なガラスバブルズ(例えば、第2の複数のガラスバブルズ)を、90%が残存する粉碎強度が少なくとも約28、34、41、48、又は55MPaであるように選択してよい。

【0028】

本開示による第1の複数のガラスバブルズは、例えば、最大10マイクロメートルの粒径を有する多くの数のガラスバブルズを、一部の実施形態では、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを第1の複数のガラスバブルズより数多く含む、粒径分布を有する第2の複数のガラスバブルズを、例えば分級することにより、調製でき

る。ガラスバブルズの分級に好適な例示の装置として、振動スクリーン（例えばふるい）、空気分級機、湿式分級機（例えば、湿式洗浄分級機）、濾布分級機、沈降分級機、遠心分級機、静電分級機、及びこれらの組み合わせが挙げられる。例示の好適なスクリーンとして、ASTM記号：E 11 - 04表題「Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes」に従って、200メッシュ（74マイクロメートル）から少なくとも635メッシュ（20マイクロメートル）の指定を有するふるいが挙げられる。かかるふるいは、例えば、Newark Wire Cloth Company（Newark, New Jersey）などの商業的供給元から入手できる。例示の好適な空気分級機として、重力分級機、慣性分級機、及び遠心分級機が挙げられる。空気分級機は、例えば、Hosokawa Micron Powder Systemsから「MICRON SEPARATOR」、「ALPINE MODEL 100 MZR」、「ALPINE TURBOPLEX ATP」、「ALPINE STRATOPLEX ASP」、若しくは「ALPINE VENTOPLEX」の商品名で、又はSepor, Inc.（Wilmington, California）から「GAYCO CENTRIFUGAL SEPARATOR」の商品名で入手可能なように、商業的供給源から容易に入手できる。

【0029】

第1の複数のガラスバブルズが1～45、1～38、又は1～32マイクロメートルに分布されるように分級法及び装置を選択してよい。本明細書に開示される方法の一部の実施形態では、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有する第2の複数のガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程は、32マイクロメートルのスクリーンを通過したガラスバブルズを収集することを含む。一部の実施形態では、最大10マイクロメートルの粒径を有する第2の複数のガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程は、20マイクロメートルのスクリーンに残ったガラスバブルズを収集することを含む。

【0030】

第2の複数のガラスバブルズは典型的に、第1の複数のガラスバブルズよりも、10（一部の実施形態では、11、12、13、14、又は15）マイクロメートルの粒径を有するバブルズの数を多く含む。例えば、第2の複数のガラスバブルズは、最大10、11、12、13、14、又は15マイクロメートルの粒径を有する、少なくとも5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、又は60パーセントのバブルズを含んでよい。一部の実施形態では、第2の複数のガラスバブルズはまた、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを第1の複数のガラスバブルズよりも数多く含む粒径分布も有する。第2の複数のガラスバブルズは、第1の複数のガラスバブルズよりも、体積メジアン径がより大きい又は小さい粒径分布を有する。例えば、第2の複数のガラスバブルズは、14～45マイクロメートル（一部の実施形態では、15～40マイクロメートル、20～45マイクロメートル、又は20～40マイクロメートル）の範囲の体積メジアン径を有してよい。

【0031】

一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズは、第2の複数のガラスバブルズの最大75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、又は25重量パーセントである、第2の複数のガラスバブルズの選別した画分である。一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズは、第2の複数のガラスバブルズの少なくとも15、20、25、30、又は35重量パーセントである、第2の複数のガラスバブルズの選別した画分である。例えば、15～40マイクロメートルの範囲のメジアン径を有するバブルズを高い割合で含む第2の複数のガラスバブルズを選択することが望ましい場合がある。

【0032】

本開示は、ポリマー、及び本開示による及び/又は本開示により調製される第1の複数のガラスバブルズ、を含む複合材料を提供する。ポリマーは、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーであってよく、複合材料は、ポリマーの混合物を含有してよい。複合材料に好適なポ

10

20

30

40

50

リマーは、少なくとも一部は所望の用途に応じ、当業者によって選択できる。

【0033】

一部の実施形態では、本明細書に開示される複合材料中のポリマーは熱可塑性樹脂である。例示の熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びエチレン - ブテン、エチレン - オクテン、及びエチレンビニルアルコールなどのポリオレフィンコポリマー）；フッ素化ポリオレフィン（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（FEP）、ペルフルオロアルコキシポリマー樹脂（PFA）、ポリクロロトリフルオロエチレン（pCTFE）、エチレンとクロロトリフルオロエチレンのコポリマー（pECTFE）、及びエチレンとテトラフルオロエチレンのコポリマー（PETFE））；ポリアミド；ポリアミド - イミド；ポリエーテル - イミド；ポリエーテルケトン樹脂；ポリスチレン；ポリスチレンコポリマー（例えば、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー（ABS））；ポリアクリレート；ポリメタクリレート；ポリエステル；ポリ塩化ビニル（PVC）；液晶ポリマー（LCP）；硫化ポリフェニレン（PPS）；ポリスルホン；ポリアセタール；ポリカーボネート；ポリフェニレン酸化物；並びに2つ以上のかかる樹脂のブレンドが挙げられる。一部の実施形態では、複合材料中のポリマーは、少なくとも1つのポリプロピレン又はポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、ポリプロピレン（PP））、及びポリオレフィンコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのコポリマー）を含む熱可塑性樹脂である。これら実施形態の一部では、熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、及び線状低密度ポリエチレン（LLDPE））である。一部の実施形態では、熱可塑性樹脂はエラストマー性である。

【0034】

一部の実施形態では、本明細書中に開示される複合材料中のポリマーは熱硬化性樹脂である。例示の熱硬化性樹脂として、エポキシ、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、シリコン、ポリ硫化物、及びフェノール樹脂が挙げられる。一部の実施形態では、複合材料中のポリマーは、エポキシ、ポリウレタン、シリコン、及びポリエステルからなる群から選択される熱硬化性樹脂である。一部の実施形態では、熱硬化性樹脂はエラストマー性である。

【0035】

一部の実施形態では、本明細書中に開示される複合材料中のポリマーはエラストマー性である。例示の有用なエラストマー性ポリマーとして、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー、スルホン化エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー、ポリクロロブレン、ポリ（2, 3 - ジメチルブタジエン）、ポリ（ブタジエン - コ - ペンタジエン）、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリ硫化物エラストマー、シリコンエラストマー、ポリ（ブタジエン - コ - ニトリル）、水素添加ニトリル - ブタジエンコポリマー、アクリルエラストマー、エチレン - アクリレートコポリマー、フッ素化エラストマー、フルオロ塩素化エラストマー、フルオロ臭素化エラストマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。エラストマー性ポリマーは熱可塑性エラストマーであってよい。例示の有用な熱可塑性エラストマー性ポリマー樹脂として、例えば、ポリスチレン、ポリ（ビニルトルエン）、ポリ（t - ブチルスチレン）、及びポリエステルのガラス性又は結晶性ブロック、並びに、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - ブチレンコポリマー、ポリエーテルエステルのエラストマー性ブロック、並びにこれらの組み合わせであるブロック、で構成されるブロックコポリマーが挙げられる。一部の熱可塑性エラストマーは、例えば、Shell Chemical Company（Houston, Texas）より商品名「KRATON」で販売されるポリ（スチレン - ブタジエン - スチレン）ブロックコポリマーが市販されている。

【0036】

用途に応じて、他の添加剤を本開示による複合材料に組み込んでよい（例えば、防腐剤、硬化剤、混合剤、着色剤、分散剤、浮遊剤すなわち抗硬化剤、流動剤すなわち処理剤、湿潤剤、空気分離促進剤、機能性ナノ粒子、及び酸/塩基又は水捕捉剤）。

【0037】

一部の実施形態では、本開示による複合材料は、耐衝撃性改良剤（例えば、エラストマー性樹脂又はエラストマー性充填剤）を含む。例示の耐衝撃性改良剤として、ポリブタジエン、ブタジエンコポリマー、ポリブテン、粉碎ゴム、ブロックコポリマー、エチレンターポリマー、コア-シェル粒子、及び、例えばDow Chemical Company (Midland, MI) から商品名「AMPLIFY GR-216」で入手できる官能化エラストマーが挙げられる。

10

【0038】

一部の実施形態では、本明細書に開示される複合材料は、プラスチックバブルズ（例えば、Akzo Nobel (Amsterdam, The Netherlands) から商品名「EXPANCEL」で入手可能なもの）の様なその他密度改良剤、発泡剤、又は重い充填剤を更に含んでよい。一部の実施形態では、本明細書に開示される複合材料は、ガラス繊維、ウォラストナイト、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン（ナノ二酸化チタンを含む）、カーボンブラック、木粉、その他天然充填剤及び繊維（例えば、クルミ外殻、麻布、及びトウモロコシの毛）、シリカ（ナノシリカを含む）、及び粘土（ナノ粘土を含む）のうち少なくとも1つを更に含んでよい。

【0039】

20

本開示による複合材料の一部の実施形態では、ガラスバブルズを結合剤で処理し、ガラスバブルズとポリマーとの間の相互作用を強化してよい。選択したポリマー処方に対応する官能基に適合する、又は官能基との好適な反応性をもたらす結合剤を選択することが望ましい。結合剤の代表例として、ジルコン酸塩、シラン、又はチタン酸塩が挙げられる。典型的なチタン酸塩及びジルコン酸塩の結合剤は当業者に周知であり、これら材料の使用及び選択基準に関する詳細な概要は、Monte, S. J., Kenrich Petrochemicals, Inc. 「Ken-React (登録商標) Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents」改訂第三版（1995年3月）に記されている。使用する場合、通常結合剤は、バブルズの総重量に基づき約1～3重量%の量で含まれる。

30

【0040】

好適なシランは、縮合反応によりガラス表面に結合し、ケイ質充填剤とシロキサン結合を形成する。この処理によって充填剤がより湿潤可能な状態になる、つまりガラスバブルズ表面への材料の接着を促進する。これにより、無機充填剤と有機マトリックスとの間に共有結合、イオン結合、又は双極子結合を引き起こす機構がもたらされる。所望される特定の官能性に基づき、シラン結合剤が選択される。例えば、無水物、エポキシ、アミド、又はイソシアネート基を含有するポリマーと配合するには、アミノシランによるガラス処理が望ましい場合がある。あるいは、酸性官能基によるシラン処理は、酸塩基相互作用、イオン結合又は水素結合が可能なブロックを有するポリマー選択が必要な場合がある。密接なガラスバブルズ-ポリマー相互作用を達成する別の方法は、重合可能な部分を含む好適な結合剤で微小球の表面を官能化することで、物質をポリマー主鎖に直接組み込むことである。重合可能な部分の例は、スチレン、アクリル、及びメタクリル部分などのオレフィン性官能基を含有する物質である。好適なシランカップリングの手順は、Barry ArklesによるSilane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, pg 165~189, Gelest Catalog 3000 - A Silanes and Silicones: Gelest Inc. Morrisville, PAに概説されている。他の結合剤の代表例として、無水マレイン酸修飾したポリプロピレン及びポリエチレンが挙げられる。

40

【0041】

一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズは、複合材料の総体積に基づき、空

50

隙がない状態で最大60体積パーセント、又は空隙がある状態で最大90体積パーセントの量で複合材料中に存在する。一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズは、複合材料の総体積に基づき最大55、50、45、40、35、又は30体積パーセントの量で複合材料中に存在する。一部の実施形態では、第1の複数のガラスバブルズは、複合材料の総重量に基づき最大40、35、30、25、20、又は15重量パーセントの量で複合材料中に存在する。例えば、第1の複数のガラスバブルズは、複合材料の総重量に基づき5~40、5~35、5~30、5~25、7.5~25、又は8~25重量パーセントの範囲で複合材料中に存在してよい。本開示は、費用効率が高くて低密度の複合材料を、その物理的特性を低下させることなく提供できる。例えば一部の実施形態では、本開示による第1の複数のガラスバブルズは、市販のガラスバブルズと比較して低密度かつ同等強度の特性を有する。したがって、より低い重量パーセントの本開示のガラスバブルズを使用すると、その物理的特性を維持しつつ所望の複合材料密度を達成できる。その結果、複合材料の総経費が削減される。多くの場合、ガラスバブルズを用いて最終複合材料密度の低下に成功しているが、このように得られた複合材料は、衝撃強度及び引張り強度などの特定の物理的特性を望ましくなく失うことが多い。例えば、これらの密度が比較的低く、ポリマーの物理的特性に与える影響がより小さいことから、比較的軽重量パーセントの本開示によるガラスバブルズを複合材料内に組み込むことができる。

10

【0042】

一般には、ガラスバブルズは強固であり、ポリマー複合材料の加工中、例えば高圧噴霧、混練、押出成形、引抜成形、焼結、又は成形（例えば、圧縮成形、射出成形、吹込み成形、回転成形、熱成形、及び射出圧縮成形）によって、破砕又は破損されるのを防ぐことが望ましい。典型的には、本開示による第1の複数のガラスバブルズは、市販の微小球（例えば、第1の複数のガラスバブルズを調製する第2の複数のガラスバブルズ）と比較して加工後における改善された耐久性を示す。したがって、本開示による第1の複数のガラスバブルズは、市販のガラスバブルズより低い密度を有し得るが、意外にも強固で、高剪断プロセスに耐えることができる。

20

【0043】

本開示による第1の複数のガラスバブルズの耐久性は、例えば、以下の実施例における表6及び7において確認できる。本開示による第1の複数のガラスバブルズ及び比較対照の市販の複数のガラスバブルズから調製した複合材料を押出成形、射出成形、及び圧縮成形した後に灰密度を測定した。表6に示されるように、本開示による第1の複数のガラスバブルズから作製された複合材料の灰密度の結果は、第1の複数のガラスバブルズが作製される市販の比較例の製造された状態のものと比較して、押出成形後の増加率が低かった（複合材料実施例1対複合材料比較例A、及び複合材料実施例2対複合材料比較例B参照）。射出成形後、場合によっては、本開示による第1の複数のガラスバブルズの破損が現在の市販材料の半分という更に顕著な違いがみられる。それに対応して、本開示による第1の複数のガラスバブルズに対する2つの加工技術により、より低密度で複合材料の密度が維持される。

30

【0044】

本開示による複合材料は、様々な物品の製造に有用であり得る。代表例として、インストルメントパネルのコア、エンジンカバー、側面衝突パネル、内装トリム、バンパー、ダッシュボード、オリング、ガasket、ブレーキパッド、及びホースなどの運輸業のもの、成形家庭用部品、複合材料シート、熱成形構造用部品、ポリマー木質複合材料、並びにワイヤ及びケーブルクラディングが挙げられる。その他代表例として、ポッティング化合物、パネル構造体、構造用複合材料樹脂、プラスチック容器、及びパレットが挙げられる。

40

【0045】

本開示の選択された実施形態

第1の実施形態では、本開示は、最大約0.55グラム/立方センチメートルの平均真密度、及び15マイクロメートル~40マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む

50

粒径分布を有する第 1 の複数のガラスバブルズを提供し、このとき、第 1 の複数のガラスバブルズの 10 体積パーセントが破壊される静水圧は、少なくとも約 100 メガパスカルである。

【0046】

第 2 の実施形態では、本開示は、体積メジアン径が 15 マイクロメートル～25 マイクロメートルの範囲であり、粒径分布が更に、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを最大 20 個数パーセント含む、第 1 の実施形態に記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

【0047】

第 3 の実施形態では、本開示は、平均真密度が最大 0.45 グラム/立方センチメートルであり、体積メジアン径が 15～25 マイクロメートルの範囲である、第 1 の実施形態に記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

10

【0048】

第 4 の実施形態では、本開示は、粒径分布が更に、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを最大 40 個数パーセント含む、第 1 又は第 3 の実施形態に記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

【0049】

第 5 の実施形態では、本開示は、ガラスバブルズが、アルカリ土類金属酸化物及びアルカリ金属酸化物を 1.2 : 1～3 : 1 の範囲の重量比で含むガラス組成を有する、第 1～第 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

20

【0050】

第 6 の実施形態では、本開示は、ガラスバブルズが、ガラスバブルズの総重量に基づき 2～6 重量パーセントの範囲の B_2O_3 を含むガラス組成を有する、第 1～第 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

【0051】

第 7 の実施形態では、本開示は、ガラスバブルズが、ガラスバブルズの総重量に基づき最大 5 重量パーセントの Al_2O_3 を含むガラス組成を有する、第 1～第 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

【0052】

第 8 の実施形態では、本開示は、ガラスバブルズが、70～80 重量パーセントの範囲の SiO_2 、8～15 重量パーセントの範囲のアルカリ土類金属酸化物、及び 3～8 重量パーセントの範囲のアルカリ金属酸化物を含むガラス組成を有し、各重量パーセントがガラスバブルズの総重量に基づく、第 1～第 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

30

【0053】

第 9 の実施形態では、本開示は、第 1 の複数のガラスバブルズが、第 2 の複数のガラスバブルズを分級することにより調製可能な選別した画分であり、第 2 の複数のガラスバブルズが、第 1 の複数のガラスバブルズより最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを数多く有する、第 1～第 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

40

【0054】

第 10 の実施形態では、本開示は、第 2 の複数のガラスバブルズが、少なくとも 40 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを第 1 の複数のガラスバブルズより数多く有する、第 9 の実施形態に記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

【0055】

第 11 の実施形態では、本開示は、選別した画分が、1 マイクロメートル～32 マイクロメートルに分布するガラスバブルズを収集することにより得られる、第 9 又は第 10 の実施形態に記載の第 1 の複数のガラスバブルズを提供する。

【0056】

第 12 の実施形態では、本開示は、分級工程が、ふるい分け、空気分級、濾布分級、沈

50

降分級、遠心分級、静電分級、及び湿式洗浄分級のうち少なくとも1つを含む、第9～第11の実施形態のいずれか1つに記載の第1の複数のガラスバブルズを提供する。

【0057】

第13の実施形態では、本開示は、ガラスバブルズが結合剤で処理される、第1～第12の実施形態のいずれか1つに記載の第1の複数のガラスバブルズを提供する。

【0058】

第14の実施形態では、本開示は、ポリマー、及び第1～第13の実施形態のいずれか1つに記載の第1の複数のガラスバブルズ、を含む複合材料を提供する。

【0059】

第15の実施形態では、本開示は、ポリマーが、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー、又はエラストマーのうち少なくとも1つを含む、第14の実施形態に記載の複合材料を提供する。

10

【0060】

第16の実施形態では、本開示は、ポリマーが熱可塑性ポリマーである、第14の実施形態に記載の複合材料を提供する。

【0061】

第17の実施形態では、本開示は、ポリマーがエラストマーである、第14の実施形態に記載の複合材料を提供する。

【0062】

第18の実施形態では、本開示は、ポリマーが熱硬化性ポリマーである、第14の実施形態に記載の複合材料を提供する。

20

【0063】

第19の実施形態では、本開示は、第1の複数のガラスバブルズが、複合材料の総重量に基づき最大40重量パーセントの濃度で複合材料中に存在する、第14～第18の実施形態のいずれか1つに記載の複合材料を提供する。

【0064】

第20の実施形態では、本開示は、第1～第8の実施形態のいずれか1つに記載の第1の複数のガラスバブルズを製造する方法を提供し、該方法は、

体積メジアン径、最大10マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、及び少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、を含む第2の粒径分布を有する第2の複数のガラスバブルズを提供する工程と、

30

最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、を含み、

最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去した後、第1の複数のガラスバブルズが残り、第1の複数のガラスバブルズ中の最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数、第2の複数のガラスバブルズ中の最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数より少ない。

【0065】

第21の実施形態では、本開示は、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程を更に含み、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去し、最大10マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去した後、第1の複数のガラスバブルズが得られ、第1の複数のガラスバブルズが、少なくとも40マイクロメートルの粒径を有する、第2の複数のガラスバブルズよりも少ないガラスバブルズを有する、第20の実施形態に記載の方法を提供する。

40

【0066】

第22の実施形態では、本開示は、選別した画分が、1マイクロメートル～32マイクロメートルに分布するガラスバブルズを収集することにより得られる、第20又は第21の実施形態に記載の方法を提供する。

【0067】

50

第 2 3 の実施形態では、本開示は、分級工程が、ふるい分け、空気分級、濾布分級、沈降分級、遠心分級、静電分級、及び湿式洗浄分級のうち少なくとも 1 つを含む、第 2 0 ~ 第 2 2 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 6 8 】

第 2 4 の実施形態では、本開示は、ガラスバブルズの選別した画分の製造方法を提供し、顔方法は、

体積メジアン径、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、及び少なくとも 4 0 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、を含む第 2 の粒径分布を有する第 2 の複数のガラスバブルズを提供する工程と、

少なくとも 4 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、

最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、を含み、

少なくとも 4 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去し、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去した後、第 1 の複数のガラスバブルズが残り、第 1 の複数のガラスバブルズ中の最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数、第 2 の複数のガラスバブルズ中の最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数より少なく、次の条件、すなわち、

第 1 の複数のガラスバブルズ及び第 2 の複数のガラスバブルズが同等の密度を有するが、第 1 の複数のガラスバブルズの強度が第 2 の複数のガラスバブルズの強度よりも高いか、

第 1 の複数のガラスバブルズ及び第 2 の複数のガラスバブルズが同等の強度を有するが、第 1 の複数のガラスバブルズの密度が第 2 の複数のガラスバブルズの密度よりも低い、又は第 2 の複数のガラスバブルズより、

第 1 の複数のガラスバブルズの密度が低くかつ強度が高い、のうち 1 つを満足する。

【 0 0 6 9 】

第 2 5 の実施形態では、本開示は、第 1 の複数の粒子が最大 0 . 5 5 グラム / 立方センチメートルの平均真密度を有し、第 1 の複数の粒子が 1 5 マイクロメートル ~ 4 0 マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を有する、第 2 4 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 0 7 0 】

第 2 6 の実施形態では、本開示は、第 1 の複数の粒子が最大 0 . 4 5 グラム / 立方センチメートルの平均真密度を有し、第 1 の複数の粒子が 1 5 マイクロメートル ~ 2 5 マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を有する、第 2 5 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 0 7 1 】

第 2 7 の実施形態では、本開示は、第 1 の複数のガラスバブルズの 1 0 体積パーセントが破壊される静水圧が少なくとも 1 0 0 メガパスカルである、第 2 4 ~ 第 2 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 7 2 】

第 2 8 の実施形態では、本開示は、粒径が少なくとも 4 0 マイクロメートルのガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程が、3 2 マイクロメートルのスクリーンを通過するガラスバブルズ収集することを含む、第 2 4 ~ 第 2 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 7 3 】

第 2 9 の実施形態では、本開示は、最大 1 0 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程が、2 0 マイクロメートルのスクリーンに残ったガラスバブルズを収集することを含む、第 2 4 ~ 第 2 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

第 30 の実施形態では、本開示は、第 1 の複数の粒子が最大 0 . 3 5 グラム / 立方センチメートルの平均真密度を有し、第 1 の複数のガラスバブルズの 1 0 体積パーセントが破壊される静水圧が少なくとも 7 5 メガパスカルである、第 2 4 ~ 第 2 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 7 5 】

本開示をより十分に理解できるように、以下の実施例を記載する。これらの実施例は、単に例示目的であり、いかなる方法でも本開示を制限するものとして構成されているものではないということを理解されたい。

【実施例】

10

【 0 0 7 6 】

材料：

ガラスバブルズは、3 M Company (St . Paul , MN) より「 3 M GLASS BUBBLES iM30K 」及び「 3 M GLASS BUBBLES K42HS 」の商品名のものを入手した。これらのガラスバブルズは、7 0 ~ 8 0 重量パーセントの範囲の SiO_2 、8 ~ 1 5 重量パーセントの範囲のアルカリ土類金属酸化物、及び 3 ~ 8 重量パーセントの範囲のアルカリ金属酸化物、及び 2 ~ 6 重量パーセントの範囲の B_2O_3 を含むガラス組成を有し、各重量パーセントはガラスバブルズの総重量に基づく。

【 0 0 7 7 】

20

0 . 9 g / cm³ の密度を有するポリプロピレン (PP) は、Lyondell Basell Polymers (North America) から「 PRO - FAX 6 5 2 3 」の商品名で入手した。

【 0 0 7 8 】

無水マレイン酸グラフト化 (MAH) ポリマーを含む耐衝撃性改良剤は、Dow Chemical Company (Midland , MI) から「 AMPLIFY GR 2 1 6 」の商品名で入手した。耐衝撃性改良剤の密度は 0 . 8 7 g / cm³ であり、メルト・インデックス (1 9 0 / 2 . 1 6 kg) は 1 . 3 g / 1 0 分であった。

【 0 0 7 9 】

1 . 1 4 g / cm³ の密度を有するポリアミド 6 , 6 (ナイロン) は、DuPont (Wilmington , DE) から「 ZYTEL 1 0 1 」の商品名で入手した。

30

【 0 0 8 0 】

試験方法：

平均粒子密度の決定：Micromeritics (Norcross , Georgia) から商品名「 ACCUPYC 1 3 3 0 PYCNOMETER 」で入手した完全に自動化されたガス置換比重瓶を用いて、ASTM D 2 8 4 0 - 6 9 「 Average True Particle Density of Hollow Microspheres 」に従って微小球の密度を決定した。

【 0 0 8 1 】

レーザー光回折による粒径の決定：Micromeritics から商品名「 SATURN DIGISIZER 」で入手可能な粒径分析器を用いて、レーザー光回折により体積パーセント分布における粒径を決定した。粒径測定に先立ち、ガラスバブルズを脱気脱イオン水中に分散した。

40

【 0 0 8 2 】

SEM 解析による粒径の決定：一部の実施形態では、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像解析も用いて粒径分布を測定したが、このとき、顕微鏡 (型式「 Phenom (商標) Scanning Electron Microscope 」、FEI Company (Hillsboro , OR) から入手) 付属のソフトウェア (Olympus 「 measurIT 」ソフトウェア) を用いて、各中空微小球の直径を測定した。続いて、ガラスバブルズの粒径データを並び替え、解析して粒子パーセント分布 (すなわち、ある直径の

50

粒子の実際の数、測定した全ての粒子におけるパーセントとして)算出した。

【0083】

強度試験: ASTM D3102-72「Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres」を用い、次の点を修正してガラスバブルズの強度を測定した。サンプルサイズ(グラム)をガラスバブルズの密度の10倍と同じにした。微小球はグリセロール(20.6g)に分散し、コンピュータソフトウェアを用いてデータ整理を自動化した。報告される値は、ガラスバブルズの10及び20体積パーセントが破壊される静水圧(それぞれ、90%及び80%耐久強度)である。

【0084】

ノッチ付きアイゾット衝撃耐性: ASTM D256「Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics」に概説される手順に従って複合材料のアイゾット衝撃耐性を測定した。

【0085】

圧縮成形: 複合材料のペレットを4種類の保持圧力で圧縮成形し、様々な圧縮圧による射出圧縮成形の標的プロセスをシミュレーションした。厚さ1/8インチ(in.)(0.32cm)、11in. x 11in. (27.94cm x 27.94cm)の額縁用成形型を含む圧縮プレートを用いた。この額縁を頑丈なアルミホイルで包み、アルミニウムで包んだ額縁の上部及び底部に配置した、鋼製の厚さ1/16in. (0.16cm)のプレート2枚を更に含めた。秤量した一山のペレットを圧縮プレートの中央部に置き、12in. x 12in. (30.48cm)の加熱したプラテン圧縮成形機(Carver Inc. (Wabash IN)からの型式25-12H、)に置いた。温度は210に設定した。プラテンを所望の圧力までゆっくりと圧縮し、熔融ポリマーを圧縮プレート内で均一に流動させた。模擬圧力は、10,000PSI(69MPa)、15,000PSI(103MPa)、20,000PSI(138MPa)、及び25,000PSI(172MPa)とした。所望の温度で5分間圧縮後、プラテンを外し、サンドイッチ状のものを実験台に置いて空気中で冷却した。圧縮プレートの両側から鋼及びアルミホイル層を剥がし、成形された圧縮額からエグザクトナイフで額縁を切り取った。

【0086】

灰密度: グラスバブルズを含む複合材料サンプルを窯(型式300/14、Nabertherm(Lilienthal, Germany)から入手)に入れた。以下の手順に従って温度を上昇させた: 200で1時間、250で1時間、300で1時間、350で1時間、450で2時間、600で12時間。次にサンプルを窯から取り出し、室温まで冷却させた。上述の比重瓶密度法により得られた灰を測定した。

【0087】

曲げ強度及び弾性率: 複合材料サンプルを引張り強度試験装置(Sintech 1G、型式5401029、MTS(Eden Prairie, MN)から入手)に取り付けた。0.2in/分(0.51cm/分)のひずみ速度を使用し、ASTM D790-10「Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials」に概説される手順に従って、曲げ特性を測定した。

【0088】

引張り強度及び破断点伸び及び降伏: 複合材料サンプルを引張り強度試験装置に取り付けた。3in/分(7.62cm/分)の分離速度を使用し、ASTM D638「Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics」に概説される手順に従って、引張及び伸びを測定した。

【0089】

メルトフローレート(MFR): 複合材料ペレットをメルト・インデックス測定装置(

10

20

30

40

50

型式MP600、Tinius Olsen (Horsham, PA) から入手) 内に置き、230 で7分間平衡化させた。次に、ASTM D1238-10「Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer」に概説される手順に従って、ポリプロピレン(230、2.16kg)及びナイロン(236、5kg)についてペレットを試験した。

【0090】

グラスバブルズ実施例1:

USA Standard Testing Sievesを含むふるいのセットを、上から下にメッシュ開口部サイズが小さくなるように並べ、その上部に秤量量(261グラム)の「3M GLASS BUBBLES iM30K」グラスバブルズを置いた。次のふるいを用いた: 200メッシュ($74\mu\text{m}$)、230メッシュ($63\mu\text{m}$)、270メッシュ($53\mu\text{m}$)、325メッシュ($44\mu\text{m}$)、及び400メッシュ($37\mu\text{m}$)。次にふるいセットを、Tyler振動ふるい振とう器に約15分間かけた。ふるい分けプロセス後、各ふるいの上部に残った物質(すなわち「オーバー」)を集め、秤量した。セットで用いたふるいの全てを通過したグラスバブルズ(38マイクロメートルふるい「アンダー」)を再度ふるいにかけたが、今回は真空を伴うエアジェット式ふるい(型式「Alpine Augsburg Jet Sieve」、Hosokawa Alpine (Augsburg, Germany) から入手)を用いた。ジェット式ふるいの際には、1種類のふるいのみ使用した。初めに、グラスバブルズを32マイクロメートル(450メッシュ)のジェット式ふるいにかけた。「オーバー」を集めて秤量した。次に450メッシュのふるいを通過したバブルズを、ジェット式ふるい上の20マイクロメートル(635メッシュ)のふるいに通した。大きすぎる粒子がふるいのスクリーンに詰まったときに起こり、より小さい粒子を通過させない「目詰まり」を防ぐため、少量の物質をジェット式ふるい上の各ふるいを通過させた。ふるいサイクル間に、ジェット式ふるいに空気を吹き込んできれいにした。20マイクロメートルのふるいの「オーバー」を集めて秤量したものをグラスバブルズ実施例1と呼ぶ。グラスバブルズ実施例1について、上記のようにレーザー光回折を用いて粒径分布を測定したものを以下の表1に示す。グラスバブルズ実施例1は 0.5259 g/cm^3 の平均真密度を有し、グラスバブルズ実施例1の10体積パーセントが破壊される静水圧は、30,000PSI(206.8MPa)より高かった。

【0091】

グラスバブルズ比較例A:

グラスバブルズ実施例1で記載した38マイクロメートルのふるいの「オーバー」を集めて秤量したもののグラスバブルズ比較例Aと呼ぶが、これは 0.5779 g/cm^3 の平均真密度、約10,213PSI(70.4MPa)の90%強度を有した。

【0092】

グラスバブルズ実施例2:

グラスバブルズ実施例2は、「3M GLASS BUBBLES K42HS」グラスバブルズから出発した以外は、グラスバブルズ実施例1の方法に従って調製した。グラスバブルズ実施例2について、上述のようにレーザー光回折を用いて粒径分布を測定したものを以下の表1に示す。グラスバブルズ実施例2は 0.42 g/cm^3 の平均真密度を有し、グラスバブルズ実施例2の10体積パーセントが破壊される静水圧は、16,000PSI(110MPa)であった。

【0093】

グラスバブルズ実施例3:

グラスバブルズ実施例2で記載した32マイクロメートルのふるいの「オーバー」を集めてグラスバブルズ実施例3と呼ぶが、これは 0.3370 g/cm^3 の平均真密度、約11,453PSI(78.9MPa)の90%強度を有した。

【0094】

10

20

30

40

50

ガラスバブルズ実施例 1 ~ 3 及びガラスバブルズ比較例 A について、上述のようにレーザー光回折を用いて粒径分布を測定したものを以下の表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

表 1. 粒径分布

実施例	D 9 0	D 5 0	D 1 0
ガラスバブルズ実施例 1	2 7 . 2	1 7	0 . 3 7
ガラスバブルズ実施例 2	3 1 . 7	2 0 . 9	8 . 8
ガラスバブルズ比較例 A	4 6 . 3	1 7	6 . 7
ガラスバブルズ実施例 3	3 9 . 1	3 0 . 1	0 . 2 1

10

【 0 0 9 6 】

ガラスバブルズ実施例 1 及び 2、並びに出発物質「3M GLASS BUBBLES iM30K」及び「3M GLASS BUBBLES K42HS」について、上述の SEM 画像解析法を用いて、粒径分布も測定した。1 ~ 4 5 の各整数の直径未満の粒子の総数（% 粒子の数で表す）を以下の表 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

【表 2 - 1】

20

表 2. SEM 画像解析法を用いた粒径分布

粒子直径 (μm)	%粒子			
	「3M GLASS BUBBLES iM30K」	「3M GLASS BUBBLES K42HS」	ガラスバブルズ実施例 1	ガラスバブルズ実施例 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

30

40

【 0 0 9 8 】

【表 2 - 2】

(表2の続き)

粒子直径 (μm)	%粒子			
	「3M GLASS BUBBLES iM30K」	「3M GLASS BUBBLES K42HS」	ガラスバブルズ 実施例1	ガラスバブルズ 実施例2
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
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	—	—

【0099】

「3M GLASS BUBBLES iM30K」及び「3M GLASS BUBBLES K42HS」ガラスバブルズ、ガラスバブルズ実施例1～3、及びガラスバブルズ比較例A、の平均密度及び90%耐久強度を測定したものを、以下の表3に示す。

【0100】

【表3】

表3. 平均密度及び90%強度

実施例	平均密度 (g/cm ³)	90%強度 PSI (MPa)
「3M GLASS BUBBLES iM30K」	0.601	30,000 (207)
「3M GLASS BUBBLES K42HS」	0.420	11,500 (79)
ガラスバブルズ実施例1	0.526	28,950 (200)
ガラスバブルズ実施例2	0.420	16,800 (116)
ガラスバブルズ比較例A	0.578	10,200 (70)
ガラスバブルズ実施例3	0.337	11,460 (79)

【0101】

対照例1:

側方充填機を備え、200 に加熱した24mmの2軸押し出し機(型式「Prism」、Thermo Fisher Scientific(Waltham, MA)より入手)内に、PPのペレットを供給した。押し出し機の手速度は200rpmに設定した。射出成形機(型式Boy 22D、Boy Limited(Northants, UK)より入手)及びASTM試験片成形型を用いて、押し出されたPPで試験体を調製した。射出成形機バレルを220 に加熱し、成形型を50 に維持した。成形圧を最大限に

する条件で、PPを成形型内に射出した。最高圧力では、射出圧は3,200PSI(22MPa)であった。射出成形機の増圧比は6.6であり、そのため複合材料にかかる最大圧力は約21,200PSI(146MPa)であった。

【0102】

複合材料比較例A:

0.813g/cm³の所望の標的密度を有する、「3M GLASS BUBBLES iM30K」グラスバブルズとPPとの複合材料を調製した。PPのペレットとグラスバブルズを、78.5/21.5重量パーセント比で200に加熱した2軸押し出し機内に供給した。複合材料比較例Aの試験体を上述の対照例1のように調製した。

【0103】

複合材料比較例B:

0.816g/cm³の所望の標的密度を有する、「3M GLASS BUBBLES K42HS」グラスバブルズとPPとの複合材料を、複合材料比較例Aに記載したように調製した。PP/グラスバブルズの重量比は約91/9とした。複合材料比較例Bの試験体を上述の対照例1のように調製した。

【0104】

複合材料実施例1:

0.813g/cm³の所望の標的密度を有する、グラスバブルズ実施例1とPPとの複合材料を、複合材料比較例Aに記載したように調製した。PP/グラスバブルズの重量比は約85/15とした。温度50、射出圧3,200PSI(22MPa)において、ASTM試験片成形型を用いてBoy 22D射出成形機中で複合材料のペレットを射出成形した。複合材料実施例1の試験体は、対照例1に記載したように調製した。

【0105】

複合材料実施例2:

0.816g/cm³の所望の標的密度を有する、グラスバブルズ実施例2とPPとの複合材料を、複合材料比較例Bに記載したように調製した。PP/グラスバブルズの重量比は約91/9とした。複合材料実施例2の試験体は、対照例1に記載したように調製した。

【0106】

対照例2:

PPのペレット及び耐衝撃性改良剤(IM)「AMPLIFY GR 216」を、90/10重量パーセント比で2軸押し出し機に供給し、0.897g/cm³の標的密度を有する耐衝撃性を改良したポリプロピレン(対照例2)を作製した。対照例2の試験体は、対照例1に記載したように調製した。

【0107】

複合材料比較例C:

「3M GLASS BUBBLES iM30K」グラスバブルズも同様に2軸押し出し機内に供給し、0.812g/cm³の標的密度を有する複合材料を作製した以外は、対照例2に記載したように複合材料比較例Cを調製した。PP/IM/グラスバブルズの比は68.5/10/21.5重量パーセントとした。複合材料比較例Cの試験体を対照例1に記載したように調製した。

【0108】

複合材料比較例D:

「3M GLASS BUBBLES K42HS」グラスバブルズも同様に2軸押し出し機内に供給し、0.814g/cm³の標的密度を有する複合材料を作製した以外は、対照例2に記載したように複合材料比較例Dを調製した。PP/IM/グラスバブルズの比は81/10/9重量パーセントとした。複合材料比較例Dの試験体を対照例1に記載したように調製した。

【0109】

複合材料実施例3:

ガラスバブルズ実施例 1 も同様に 2 軸押し出し機内に供給し、 0.811 g/cm^3 の標的密度を有する複合材料を作製した以外は、対照例 2 に記載したように耐衝撃性を改良した複合材料を調製した。PP/IM/ガラスバブルズの比は 75/10/15 重量パーセントとした。複合材料実施例 3 の試験体は、対照例 1 に記載したように調製した。

【0110】

複合材料実施例 4 :

ガラスバブルズ実施例 2 も同様に 2 軸押し出し機内に供給し、 0.814 g/cm^3 の標的密度を有する複合材料を作製した以外は、対照例 2 に記載したように耐衝撃性を改良した複合材料を調製した。PP/IM/ガラスバブルズの比は 81/10/9 重量パーセントとした。複合材料実施例 4 の試験体は、対照例 1 に記載したように調製した。

10

【0111】

対照例 3 :

ナイロンのペレットを対照例 1 に記載したように 2 軸押し出し機内に供給し、 1.14 g/cm^3 の密度を有するポリアミド複合材料（対照例 3）を作製した。射出成形機バレルを 270 に加熱した以外は、対照例 1 に記載したように対照例 3 の試験体を調製した。

【0112】

複合材料比較例 E :

「3M GLASS BUBBLES iM30K」ガラスバブルズも同様に 2 軸押し出し機内に供給し、 0.970 g/cm^3 の標的密度を有する複合材料を作製した以外は、対照例 3 に記載したように複合材料比較例 E を調製した。ナイロン/ガラスバブルズの比は 80.54/19.46 重量パーセントとした。複合材料比較例 E の試験体を対照例 1 に記載したように調製した。

20

【0113】

複合材料比較例 F :

「3M GLASS BUBBLES K42HS」ガラスバブルズも同様に 2 軸押し出し機内に供給し、 0.985 g/cm^3 の標的密度を有する複合材料を作製した以外は、対照例 3 に記載したように複合材料比較例 F を調製した。ナイロン/ガラスバブルズの比は 90.85/9.15 重量パーセントとした。複合材料比較例 F の試験体を対照例 1 に記載したように調製した。

30

【0114】

複合材料実施例 5 :

0.940 g/cm^3 の所望の標的密度を有する、ガラスバブルズ実施例 1 とナイロンとの複合材料を、ナイロンを用いた以外は複合材料比較例 A に記載したように調製した。ナイロン/ガラスバブルズの重量比は約 85/15 とした。複合材料実施例 5 の試験体は、対照例 1 に記載したように調製した。

【0115】

複合材料実施例 6 :

0.986 g/cm^3 の所望の標的密度を有する、ガラスバブルズ実施例 2 とナイロンとの複合材料を、ナイロンを用いた以外は複合材料比較例 A に記載したように調製した。ナイロン/ガラスバブルズの重量比は約 90/10 とした。複合材料実施例 6 の試験体は、対照例 1 に記載したように調製した。

40

【0116】

対照例 1、2 及び 3、並びに複合材料比較例 A ~ F に記載したように調製した複合材料、並びに複合材料実施例 1 ~ 6 の概要を以下の表 4 に示す。

【0117】

対照例 1 及び 2、複合材料比較例 A ~ F、並びに複合材料実施例 1 ~ 6 に記載したように調製した試験体の耐衝撃性（衝撃）、曲げ弾性率（屈曲弾性率）、引張り強度（引張）、及びメルトフローレート（MFR）を上記のように測定したものを、以下の表 5 に示す。全ての結果は、各実施例につき 5 回試験した平均値を示す。

50

表 4. 複合材料
実施例

実施例	ガラス泡	耐衝撃性改良剤 (IM)	PP/微小球/ IM重量比	合成目的 密度 (g/cm ³)
対照例 1	なし	なし	100	0.9
複合材料比較例 A	「3M GLASS BUBBLES iM30K」	なし	78.5/21.5	0.813
複合材料比較例 B	「3M GLASS BUBBLES K42HS」	なし	91/9	0.816
複合材料実施例 1	ガラスバブルズ実施例 1	なし	85/15	0.813
複合材料実施例 2	ガラスバブルズ実施例 2	なし	91/9	0.816
対照例 2	なし	Amplify GR 216	90/0/10	0.897
複合材料比較例 C	「3M GLASS BUBBLES iM30K」	Amplify GR 216	68.5/21.5/10	0.811
複合材料比較例 D	「3M GLASS BUBBLES K42HS」	Amplify GR 216	81/9/10	0.814
複合材料実施例 3	ガラスバブルズ実施例 1	Amplify GR 216	75/15/10	0.811
複合材料実施例 4	ガラスバブルズ実施例 2	Amplify GR 216	81/10/9	0.814
対照例 3	なし	なし	100	1.14
複合材料比較例 E	「3M GLASS BUBBLES iM30K」	なし	80.54/19.46	0.970
複合材料比較例 F	「3M GLASS BUBBLES K42HS」	なし	90.85/9.15	0.985
複合材料実施例 5	ガラスバブルズ実施例 1	なし	85/15	0.970
複合材料実施例 6	ガラスバブルズ実施例 2	なし	90/10	0.986

【表 5】

表 5. 耐衝撃性、曲げ弾性率、引張り強度、及びメルトフローレート

実施例	耐衝撃性 (J/m ²)	屈曲弾性率 (MPa) [kpsi]	引張強度 (MPa) [kpsi]	MFR (g/10分)
対照例 1	2952	597.91 [86.72]	30.34 [4.4]	4.774
複合材料比較例 A	1405	982.50 [142.5]	17.24 [2.5]	2.141
複合材料比較例 B	1603	700.78 [101.64]	22.75 [3.3]	2.968
複合材料実施例 1	1491	775.93 [112.54]	19.99 [2.9]	2.522
複合材料実施例 2	1681	787.24 [114.18]	22.06 [3.2]	2.943
対照例 2	7686	564.96 [81.94]	26.20 [3.8]	4.559
複合材料比較例 C	2810	648.93 [94.12]	20.68 [3.0]	1.505
複合材料比較例 D	2998	602.33 [87.36]	22.75 [3.3]	2.688
複合材料実施例 3	2898	591.43 [85.78]	21.37 [3.1]	2.234
複合材料実施例 4	3168	671.55 [97.4]	22.75 [3.3]	2.563
対照例 3	4288	3939.66 [271.4]	67.71 [9.82]	47.0
複合材料比較例 E	1793	2602.77 [377.5]	55.16 [8.0]	19.2
複合材料比較例 F	1976	2129.10 [308.8]	65.50 [9.5]	27.3
複合材料実施例 5	1924	2441.43 [354.1]	59.29 [8.6]	21.1
複合材料実施例 6	1937	2155.99 [312.7]	64.81 [9.4]	26.7

【0120】

複合材料比較例 A ~ F 及び複合材料実施例 1 ~ 6 に記載したように調製した微小球（未加工）、ペレット（押出成形後）、及び射出成形額の灰密度を測定した。初期密度（微小球について測定）と最終密度（ペレット及び／又は額について測定）との間の差を算出したものを、%密度増加として表す。初期密度（g/cm³）、灰密度（g/cm³）、及び密度増加（%）を以下の表 6 に示す。

【0121】

【表 6】

表 6. 射出成形額に伴う密度、灰密度、及び密度増加

実施例	ガラス泡	押し出されたペレット		射出された額	
	密度 (g/cm ³)	灰密度 (g/cm ³)	密度増加 (%)	灰密度 (g/cm ³)	密度増加 (%)
複合材料比較例 A	0.601	0.674	12.07	0.685	13.97
複合材料比較例 B	0.422	0.551	30.53	0.651	54.28
複合材料実施例 1	0.526	0.596	9.16	0.605	10.77
複合材料実施例 2	0.420	0.515	22.67	0.527	25.50
複合材料比較例 C	0.601	0.658	9.39	0.662	10.11
複合材料比較例 D	0.422	0.519	23.11	0.641	51.96
複合材料実施例 3	0.526	0.584	6.94	0.600	9.86
複合材料実施例 4	0.420	0.493	17.36	0.527	25.40
複合材料比較例 E	0.601	0.666	6.48	0.678	7.67
複合材料比較例 F	0.422	0.524	10.18	0.603	18.06
複合材料実施例 5	0.526	0.589	6.34	0.592	6.58
複合材料実施例 6	0.42	0.495	7.5	0.544	12.35

【0122】

上記のように、複合材料のペレットを 4 種類の圧縮圧にかけた。圧縮額について灰密度を測定したものを以下の表 7 に示す。

【0123】

【表 7】

表 7. 圧縮成形後に測定した灰密度

実施例	圧縮額の灰密度 (g/cm ³)			
	10,000PSI (69MPa)	15,000PSI (103MPa)	20,000PSI (138MPa)	25,000PSI (172MPa)
複合材料比較例A	0.682	0.699	0.714	0.735
複合材料比較例B	0.601	0.679	0.787	0.854
複合材料実施例1	0.596	0.597	0.601	0.623
複合材料実施例2	0.517	0.518	0.533	0.601

10

【0124】

この開示は、趣旨及び範囲から逸脱することなく様々な修正及び変更が可能である。したがって、本開示は、上記の実施形態に限定されないが、以下の請求項及び全てのその等価物に詳述する制限によって規制される。本開示は、本明細書に具体的に開示されていない要素を欠いても適宜実施され得る。上記に引用した全ての特許及び特許出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [16] に記載する。

[1]

最大約 0.55 グラム / 立方センチメートルの平均真密度、及び約 15 マイクロメートル ~ 約 40 マイクロメートルの範囲の体積メジアン径を含む粒径分布を有し、第 1 の複数のガラスバブルズの 10 体積パーセントが破壊される静水圧が少なくとも約 100 メガパスカルである、第 1 の複数のガラスバブルズ。

20

[2]

前記メジアン径が約 15 マイクロメートル ~ 約 25 マイクロメートルの範囲であり、前記粒径分布が更に、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを最大 20 個数パーセント含む、項目 1 に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[3]

前記平均真密度が最大 0.45 グラム / 立方センチメートルであり、前記メジアン径が約 15 ~ 約 25 マイクロメートルの範囲である、項目 1 に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

30

[4]

前記粒径分布が更に、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを最大 40 個数パーセント含む、項目 1 又は 3 に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[5]

前記ガラスバブルズが、アルカリ土類金属酸化物及びアルカリ金属酸化物を 1.2 : 1 ~ 3 : 1 の範囲の重量比で含むガラス組成を有する、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[6]

前記ガラスバブルズが、前記ガラスバブルズの総重量に基づき 2 ~ 6 重量パーセントの範囲の B₂O₃ を含むガラス組成を有する、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

40

[7]

前記ガラスバブルズが、前記ガラスバブルズの総重量に基づき最大 5 重量パーセントの Al₂O₃ を含むガラス組成を有する、項目 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[8]

前記ガラスバブルズが、70 ~ 80 重量パーセントの範囲の SiO₂、8 ~ 15 重量パーセントの範囲のアルカリ土類金属酸化物、及び 3 ~ 8 重量パーセントの範囲のアルカリ金属酸化物を含むガラス組成を有し、各重量パーセントが前記ガラスバブルズの総重量に

50

基づく、項目 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[9]

前記第 1 の複数のガラスバブルズが、第 2 の複数のガラスバブルズを分級することにより調製可能な選別した画分であり、前記第 2 の複数のガラスバブルズが、前記第 1 の複数のガラスバブルズより高い比率で、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズを有する、項目 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[10]

前記第 2 の複数のガラスバブルズが、前記第 1 の複数のガラスバブルズより大きいメジアン径を有する、項目 9 に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[11]

前記選別した画分が、1 マイクロメートル ~ 32 マイクロメートルに分布するガラスバブルズを収集することにより得られる、項目 9 又は 10 に記載の第 1 の複数のガラスバブルズ。

[12]

ポリマーと、項目 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズと、を含む複合材料。

[13]

前記第 1 の複数のガラスバブルズが、前記複合材料の総重量に基づき最大 40 重量パーセントの量で前記複合材料中に存在する、項目 12 に記載の複合材料。

[14]

項目 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の第 1 の複数のガラスバブルズを製造する方法であって、

体積メジアン径、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、及び少なくとも 40 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、を含む第 2 の粒径分布を有する第 2 の複数のガラスバブルズを提供する工程と、

前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、

を含み、

前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去した後、第 1 の複数のガラスバブルズが残り、前記第 1 の複数のガラスバブルズ中の前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数、前記第 2 の複数のガラスバブルズ中の前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数より少ない、

方法。

[15]

前記少なくとも 40 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程を更に含む、項目 14 に記載の方法。

[16]

ガラスバブルズの選別した画分の製造方法であって、

メジアン径、最大 10 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、及び少なくとも 40 マイクロメートルの粒径を有するいくつかのガラスバブルズ、を含む第 2 の粒径分布を有する第 2 の複数のガラスバブルズを提供する工程と、

前記少なくとも 40 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、

最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去する工程と、を含み、

前記少なくとも 40 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去し、前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの少なくとも一部を除去した後、第 1 の複数のガラスバブルズが残り、前記第 1 の複数のガラスバブルズ中の前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数、第 2 の複数の

10

20

30

40

50

ガラスバブルズ中の前記最大 10 マイクロメートルの粒径を有するガラスバブルズの数より少なく、次の条件、すなわち、

前記第 1 の複数のガラスバブルズ及び前記第 2 の複数のガラスバブルズが同等の密度を有するが、前記第 1 の複数のガラスバブルズの強度が第 2 の複数のガラスバブルズの強度よりも高いか、

前記第 1 の複数のガラスバブルズ及び前記第 2 の複数のガラスバブルズが同等の強度を有するが、前記第 1 の複数のガラスバブルズの密度が前記第 2 の複数のガラスバブルズの密度よりも低いか、又は

前記第 2 の複数のガラスバブルズより、前記第 1 の複数のガラスバブルズの密度が低くかつ強度が高い、のうち 1 つを満足する、方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 スティーブン イー・エイモス

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ロバート ダブリュ・ハンター

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ロナルド ジェイ・イスラエルソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 武石 登和子

東京都世田谷区玉川台2丁目33-1

(72)発明者 マーク ジェイ・ウィリアムズ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 山邊 拓治郎

東京都世田谷区玉川台2丁目33-1

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開2001-123011(JP, A)

特開2002-037645(JP, A)

特開2006-193373(JP, A)

特表2008-521750(JP, A)

国際公開第01/002314(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 19/10

C03C 1/00 - 14/00