(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0011352
(43) 공개일자 2014년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 11/00 (2006.01) *C03B 19/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7025698
(22) 출원일자(국제) 2012년02월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/026434
(87) 국제공개번호 WO 2012/134679
국제공개일자 2012년10월04일
(30) 우선권주장
61/449,808 2011년03월07일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
키 강
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
버드 켄톤 디
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

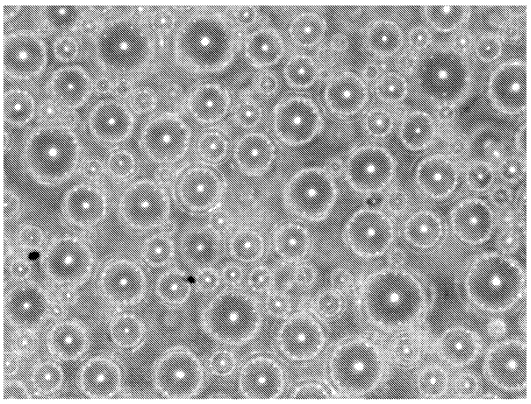
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **중공형 미소구체**

(57) 요 약

중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하는 중공형 미소구체가 제공되며, 여기서 중공형 미소구체는 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 20% 부피 감소에서의 강도가 20 MPa을 초과하며, 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는다. 재활용 유리와 유리 원료의 블렌드를 포함하는 중공형 미소구체 또한 제공되며, 여기서 중공형 미소구체는 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료 조성물로부터 제조된다. 중공형 미소구체의 제조 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

스테이거 마이클 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

탱저맨 진 에이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

비써 레리 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하며, 여기서 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 20% 부피 감소에서의 강도가 20 ㎫을 초과하며, 실질적으로 단일 셀 구조(single cell structure)를 갖는 중공형 미소구체.

청구항 2

제1항에 있어서, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료 조성물로부터 생성되는 중공형 미소구체.

청구항 3

제2항에 있어서, "첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는"이, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만의 첨가된 유효 발포제를 포함하는 중공형 미소구체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 밀도가 약 1.0 g/㎤ 미만인 중공형 미소구체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 원료 조성물이 산화 붕소 및 붕산 중 하나 이상을 추가로 포함하는 중공형 미소구체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 30 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 50 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 80 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 90 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 100 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 11

재활용 유리와 유리 원료의 블렌드를 포함하며, 여기서 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료로부터 제조되는 중공형 미소구체.

청구항 12

제11항에 있어서, 밀도가 약 1.0 g/ml 미만인 중공형 미소구체.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, "첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는"이, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 0.12 중량% 미만의 첨가된 유효 발포제를 포함하는 중공형 미소구체.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 재활용 유리의 중량 퍼센트가, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상인 중공형 미소구체.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는 중공형 미소구체.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 20 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 17

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 30 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 18

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 50 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 19

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 80 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 20

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 90 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 21

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 강도가 약 100 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

청구항 22

재활용 유리 입자를 포함하는 원료 조성물을 제공하는 단계,

재활용 유리 입자, 및 붕산 및 산화 붕소 중 하나 이상의 수성 분산물을 형성시키는 단계,

수성 분산물을 분무 건조시켜 구형 유리 응집체를 형성시키는 단계, 및

응집체를 가열하여 중공형 미소구체를 형성시키는 단계를 포함하며,

여기서 중공형 미소구체는 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는, 중공형 미소구체의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 1.25 g/㎤ 미만의 밀도, 및 20% 부피 감소에서 20 ㎫을 초과하는 강도를 갖는 중공형 미소구체의 제조 방법.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 원료 조성물에 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는, 중공형 미소구체의 제조 방법.

청구항 25

제22항 또는 제23항에 있어서, 원료 조성물이 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하는, 중공형 미소구체의 제조 방법.

명 세 서

발명의 내용

[0001] 본 개시는 중공형 미소구체에 관한 것이다. 본 개시는 또한, 중공형 미소구체의 제조에 유용한 분무 건조 공정에 관한 것이다.

[0002] 일 태양에서 본 개시는, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하는 중공형 미소구체를 제공하며, 여기서 중공형 미소구체는 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 20% 부피 감소에서의 강도가 20 ㎫을 초과하며, 실질적으로 단일 셀 구조(single cell structure)를 갖는다.

[0003] 다른 태양에는, 재활용 유리와 다른 유리 원료의 블렌드를 포함하는 중공형 미소구체 또한 제공되며, 여기서 중공형 미소구체는 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료로부터 제조된다.

[0004] 또 다른 태양에는, 재활용 유리 입자를 포함하는 원료 조성물을 제공하는 단계, 재활용 유리 입자, 및 붕산 및 산화 붕소 중 하나 이상의 수성 분산물을 형성시키는 단계, 수성 분산물을 분무-건조시켜 구형 유리 응집체를 형성시키는 단계, 및 응집체를 가열하여 중공형 미소구체를 형성시키는 단계를 포함하며, 여기서 중공형 미소구체는 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는, 중공형 미소구체의 제조 방법이 제공된다.

[0005] 본 발명의 상기 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 구체적인 내용에서 설명된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명과 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0006] <도 1>

도 1은 실시예 6에 따른 단일 셀 구조 중공형 미소구체의 광학 현미경 영상이다.

[발명의 상세한 설명]

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "유리"는 모든 무정형 고체, 또는 무정형 고체를 형성하기 위해 사용될 수 있는 용융물을 포함하며, 여기서 이러한 유리를 형성하기 위해 사용되는 원재료는 다양한 산화물 및 광물질을 포함한다. 이들 산화물은 금속 산화물을 포함한다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "재활용 유리"는 통상적으로 입수가능한 임의의 폐유리를 의미한다. 본 개시에 유용한 재활용 유리는 이전에 제조되고 사용된, 예를 들어 소다 석회 규산염 유리와 같은 규산염 유리를 포함한다. 유리 병, 유리 창 등의 제조에는 전형적으로 소다 석회 규산염 유리가 사용된다.

본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "유리 프릿"은 적합한 유리질 재료를 의미하는 것으로서, 전형적으로 예에는 미국 특허 제2,978,340호(Veatch et al.); 제3,030,215호(Veatch et al.); 제3,129,086호(Veatch et al.); 및 제3,230,064호(Veatch et al.); 제3,365,315호(Beck et al.); 및 제4,391,646호(Howell)에 기재된 것들이 포함되며, 이들의 개시는 그 전체 내용이 본 명세서에 참고로 포함된다.

용어 "유리 원료"는, 중공형 미소구체를 생성시키기 위해 사용되는, 재활용 유리, 밀링하고 임의로 분류한 유리 프릿, 및/또는 그의 조합을 의미한다.

용어 "원료 조성물"은, 다른 모든 배치(batch) 구성성분, 예를 들어 금속 산화물 분말, 및 소량의 첨가제, 예를 들어 바인더와 조합된 유리 원료를 의미한다.

소정 유형의 중공형 미소구체, 및 그들의 제조 방법은 다양한 참고문헌에 개시되어 있다. 예를 들어, 이들 참고문헌 중 일부는 동시에 일어나는 유리-형성 구성성분의 융합 및 융합된 매스(mass)의 팽창을 사용하여 중공형 미소구체를 제조하는 공정을 개시한다. 다른 참고문헌은 무기 가스 형성제, 또는 발포제를 함유하는 유리 조성물을 가열하는 단계, 및 발포제를 유리시키기에 충분한 온도로 유리를 가열하는 단계를 개시한다. 또 다른 참고문헌은 습식 분쇄에 의해 재료를 분쇄하여 분쇄된 분말 재료의 슬러리를 얻는 단계, 슬러리를 분무하여 액체 방울을 형성시키는 단계, 및 액체 방울을 가열하여 분말 재료를 융합시키거나 소결시켜 무기 미소구체를 얻는 단계를 포함하는 공정을 개시한다. 또 다른 참고문헌은, 신중하게 제어되는 시간-온도 이력을 동반하여 부분적인 산화 조건 하에 분류층 반응기(entrained flow reactor) 내에서 정밀하게 제형화된 원료 혼합물을 가공함으로써 저밀도 미소구체를 제조하는 공정을 개시한다.

예를 들어 펄라이트, 분무 건조시킨 규산 나트륨, 및 화염 형성 유리 입자(flame formed glass particle)를 포함하는 다양한 공정 및 재료로부터 중공형 미소구체를 제조할 수 있다. 흔히, 이들 공정 및 재료로부터 제조되는 산물은 다중 셀이거나(multicellular), 약하거나, 화학적으로 내구성이 아니거나, 다른 제한적 특징을 갖는

다. 일부 응용에 있어서는, 일관적으로 고품질인 단일 셀 미소구체가 필요하다. 높은 강도 대 밀도 비율을 얻는 것이 특히 바람직하다. 높은 강도 대 밀도 비율을 얻기 위해서는, 신중하게 맞춘 유리 조성물, 원료 구성성분, 및/또는 발포제 및 특정 공정 단계, 예를 들어 배치 조성물을 예비-용융시키는 단계가 사용되어 왔다. 이들 공정 중 어떤 것도, 다량의 재활용 유리를 포함하는 유리 원료를 사용하여, 예를 들어 저밀도 및 고강도와 같은 고품질의 중공형 미소구체를 일관적으로 제공하지 못한다.

본 개시는 재활용 유리를 포함하는 원료 조성물로부터 제조되는 고품질 중공형 미소구체를 제공한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "고품질"은 실질적으로 단일 셀 구조, 1.25g/㎤ 미만의 밀도, 및 20% 부피 감소에서 20 ㎫을 초과하는 강도를 갖는 중공형 미소구체를 의미한다. 일부 실시 형태에서, 고품질 중공형 미소구체는 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료로부터 제조된다. 상기와 같이, 중공형 미소구체는 전형적으로 신중하게 맞춘 유리 원료 조성물로부터 제조된다. 그러므로, 원래 중공형 미소구체 이외의 응용을 위해 설계된 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하는 원료 조성물을 사용할 경우에 고품질 중공형 미소구체를 얻을 수 있다는 것은 의외이다.

평균 직경이 약 100 마이크로미터 미만인 중공형 미소구체(팽창된 미소구체)는 다수의 목적을 위한 넓은 유용성을 가지며, 이들 중 몇몇은 소정의 크기, 형상, 밀도, 및 강도 특징을 필요로 한다. 예를 들어, 중공형 미소구체는 중합체성 화합물에 대한 첨가제로서 산업계에서 널리 사용되며, 여기서 그들은 개질제, 증진제, 강성화제(rigidifier), 및/또는 충전제로서 작용할 수 있다. 일반적으로, 중합체성 화합물의 추가의 가공 중에, 예를 들어 고압 분무, 연합(kneading), 압출 성형, 또는 사출 성형에 의해 파쇄되거나 파손되는 것을 방지하기 위하여 중공형 미소구체는 강한 것이 바람직하다. 생성되는 중공형 미소구체의 크기, 형상, 밀도, 및 강도에 대한 제어가 가능한, 중공형 미소구체의 제조 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

전형적으로 중공형 미소구체는 발포제를 함유하는 "원료"라고 통상적으로 지칭하는 밀링한 프릿을 가열함으로써 제조된다. 발포제는 전형적으로 유리 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.12 중량%를 초과하는 양으로 유리 조성물 내에 존재한다. 중공형 미소구체를 제조하기 위한 공지 방법은, 유리 용융, 유리 프릿 밀링, 및 중공형 미소구체의 화염 형성의 단계를 포함한다. 이 공정의 요점은, 화염을 사용하는 중공형 미소구체의 형성 전에 중공형 미소구체를 형성하기 위해 사용되는 유리 조성물이 소정량의 발포제를 포함해야 한다는 것이다. 전형적으로 발포제는, 가열할 경우에 연소, 증발, 승화, 열 분해, 기화, 또는 확산 중 하나 이상에 의해 발포 가스(blowing gas)를 유리시키는 화합물 또는 조성물이다. 발포제는 기포제 또는 팽창제라고도 지칭된다. 구조적으로 결합되거나 화학적으로 결합된 물은 발포제로서 기재되어 왔으나; 이론에 구애되고자 하는 것은 아니지만, 용융점이 상대적으로 더 높은 유리 조성물을 사용하는 경우에 구조적/화학적으로 결합된 물은 유효 발포제이기에는 공정 중에 너무 일찍 제거되는 것으로 생각된다. 유효 발포제가 아닌 발포제의 사용은 기형인 버블 및/또는 고체 비드를 생성시킬 수 있다. 결과적으로, 고품질 중공형 유리 미소구체를 형성시키는 목적에 있어서, 가스를 유리시키는 모든 화합물 또는 구성성분이 유효 발포제는 아니다. 유효 발포제는 특이적 속도 및 온도에서 가스를 방출하여 용융된 유리와 상호작용하며 그 안에 중공형 캐비티를 생성시킴으로써, 중공형 미소구체를 형성시킨다. 예비-용해된 황 또는 황산염은 유효 발포제로서 공지되어 있으나, 일반적으로 사용자 지정 용융 유리(custom melted glass)의 신중한 가공을 필요로 했다. 미세하게 밀링된 유리 구성성분 혼합물에 황산염을 첨가하는 것 또한 기재되었으며, 성공적인 버블 형성을 위해서는 일반적으로 매우 특이적이고 고도로 맞춤형인 유리 조성물을 필요로 한다. 구조적 / 화학적으로 결합된 물을 가진 화합물, 가연성 유기물질, 및 탄소 함유 재료와 같은 더 낮은 온도의 가스 발생제(Lower temperature gas former)는 잠재적으로 유용할 수 있을 것이나, 상대적으로 무효하거나 심지어 화염 중의 유리 용융 및 균질화를 방해하여 더 저품질의 버블을 생성시킬 수도 있을 것이다.

이들 방법 중 일부에서는, 유리 조성물을 2회 용융시키는 것이 필요하며, 한번은 배치 용융 과정에서 발포제를 유리에 용해시키기 위한 것이고, 다른 한번은 중공형 미소구체의 형성 과정에서이다. 유리 조성물 중의 발포제의 휘발성으로 인하여, 배치 용융 단계는 상대적으로 저온으로 제한되며, 그 동안 배치 조성물은 배치 용융 단계에 사용되는 용융 탱크의 내화재(refractory)에 대해 매우 부식성이 된다. 배치 용융 단계는 또한 상대적으로 긴 시간을 필요로 하며, 배치 용융 단계에 사용되는 원재료 입자의 크기는 작게 유지되어야 한다. 이들 문제는, 생성되는 중공형 미소구체에 대한 증가된 비용 및 그 안의 잠재적 불순물을 유발한다. 본질적으로 발포제가 없는 중공형 미소구체의 제조 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 그러므로 본 개시는, 원료 유리 용융 및 유리 프릿 밀링 단계 중에 예비-용해된 황 또는 황산염, 가연성 유기물질, 및 탄소 함유 재료와 같은 유효 발포제가 첨가되지 않는, 중공형 미소구체의 제조 방법을 제공한다.

본 개시에 유용한 원료는, 예를 들어 소다 석회 규산염 재활용 유리의 파쇄 및/또는 밀링에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서 원료는, 예를 들어 다른 유형의 적합한 유리 및/또는 개별적인 산화물 구성성분과 같은

다른 유형의 적합한 구성성분과 블렌딩된 재활용 유리를 함유한다. 현재 개시된 원료를 위해 재활용 유리와 블렌딩하기에 유용한 예시적인 다른 유형의 적합한 유리는 50 내지 90 퍼센트의 SiO_2, 2 내지 20 퍼센트의 알칼리 금속 산화물, 1 내지 30 퍼센트의 B_2O_3, 0 내지 0.12 퍼센트의 황(예를 들어, 원소 황으로서), 0 내지 25 퍼센트의 2가 금속 산화물(예를 들어, CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO, 또는 PbO), 0 내지 10 퍼센트의 SiO_2 이외의 4가 금속 산화물(예를 들어, TiO_2, MnO_2, 또는 ZrO_2), 0 내지 20 퍼센트의 3가 금속 산화물(예를 들어, Al_2O_3, Fe_2O_3, 또는 Sb_2O_3), 0 내지 10 퍼센트의 5가 원자의 산화물(예를 들어, P_2O_5 또는 V_2O_5), 및 0 내지 5 퍼센트의 불소(불화물로서)(이는 융제(fluxing agent)로서 작용하여 유리 조성물의 용융을 촉진할 수 있음)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 현재 개시된 원료를 위해 재활용 유리와 블렌딩하기에 유용한 다른 적합한 유리 조성물은 485 g의 SiO_2(90%가 68 ㎛ 미만임)(미국 웨스트 버지니아주 소재의 유에스 실리카(US Silica)로부터 입수함), 114 g의 $Na_2O.2B_2O_3$(90%가 590 ㎛ 미만임), 161 g의 $CaCO_3$(90%가 44 ㎛ 미만임), 29 g의 Na_2CO_3, 3.49 g의 Na_2SO_4(60%가 74 ㎛ 미만임), 및 10 g의 $Na_4P_2O_7$(90%가 840 ㎛ 미만임)으로부터 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 현재 개시된 원료를 위해 재활용 유리와 블렌딩하기에 유용한 다른 적합한 유리 조성물은 68.02%의 SiO_2, 7.44%의 Na_2O, 11.09%의 B_2O_3, 12.7%의 $CaCO_3$, 및 0.76%의 P_2O_5로부터 제조될 수 있다.

산화 붕소는 용융점이 450℃인 유리의 네트워크-형성 구성성분이며, 또한 주지의 융제이다. 따라서, 산화 붕소는 중공형 유리 미소구체가 형성되는 온도에서 용융됨으로써, 중공형 미소구체가 형성되는 분무 건조된 응집체의 외측 표면 상에 스킨(또는 코팅)을 생성시키는 것을 가능하게 한다. 이론에 구애됨이 없이, 산화 붕소는 재활용 유리에 첨가될 경우에 응집체의 용융점을 감소시키고 이러한 스킨을 형성하므로, 포획된 가스 및 물이 중공형 미소구체의 형성 중에 분무 건조된 응집체를 탈출하는 것을 방지하는 것으로 생각된다. 생성되는 중공형 미소구체는, 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료로부터 제조되면서도, 실질적으로 단일 셀 구조 및 1.25 g/㎤ 미만의 밀도를 갖는다.

부가적인 성분이 원료 조성물에 유용하며, 예를 들어 생성된 중공형 미소구체에 특정 특성 또는 특징(예를 들어, 경도 또는 색)을 부여하기 위하여 원료 내에 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 상기 언급한 원료 조성물에는 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 구문 "첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는"은, 유리의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만(원료 조성물의 총 중량을 기준으로) 또는 0.12 중량% 미만, 일부 실시 형태에서는 0.14 중량% 미만 또는 심지어 0.16 중량% 미만의, 원료 조성물에 첨가된 유효 발포제를 의미한다.

전형적으로는 원료를 밀링하고 임의로 분류하여, 목적하는 크기의 중공형 미소구체를 형성하기에 적합한 입자 크기의 원료를 생성시킨다. 원료를 밀링하기에 적합한 방법은, 예를 들어 비드 또는 볼 밀, 어트리터 밀(attritor mill), 롤 밀, 디스크 밀, 제트 밀, 또는 그의 조합을 사용하는 밀링을 포함한다. 예를 들어, 중공형 미소구체를 형성하기에 적합한 입자 크기의 원료를 제조하기 위하여, 디스크 밀을 사용하여 원료를 성기게 밀링하고(예를 들어, 파쇄함), 이어서 제트 밀을 사용하여 미세하게 밀링할 수 있다. 제트 밀은 일반적으로 나선형 제트 밀(spiral jet mill), 유동층 제트 밀, 및 대향 제트 밀(opposed jet mill)의 3개 유형이지만, 다른 유형 또한 사용될 수 있다.

일부 실시 형태에서, 중공형 미소구체를 제조하기 위한 원료는 1차 구성성분, 및 임의로 수성 분산물 또는 슬러리 중의 결합제(바인더)를 조합함으로써 생성시킬 수 있다. 본 개시에 유용한 결합제는 원료 내의 개별적인 입자를 응집체로 밀접하게 결합시키기에 유용하다. 본 개시에 유용한 예시적인 결합제는 델라웨어주 윌밍턴 소재의 애쉬랜드 아쿠알론(Ashland Aqualon)으로부터 상표명 "셀검(CELLGUM) "으로 구매가능한 것들을 포함한다. 이어서, 이러한 수성 분산물을 건조시켜 응집된 원료를 생성시킨다. 상기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시 형태는 혼합 및 건조의 단계를 포함하는 원료 형성 방법을 제공한다. 생성된 원료는 일반적으로 그의 구성요소 재료의 실질적으로 고체인 응집체 혼합물이다.

전형적으로, 혼합 단계는 수성 분산물 또는 슬러리를 제공하며, 이는 이후에 건조된다. 세라믹 분말을 블렌딩하기 위해 사용되는 임의의 관용적인 수단에 의해 혼합을 수행할 수 있다. 바람직한 혼합 기술의 예는, 교반되는 탱크, 볼 밀, 단일 및 이중 스크류 혼합기, 및 어트리션 밀(attrition mill)을 포함하나, 이로 제한되지 않는다. 적절한 경우에, 계면활성제와 같은 소정의 혼합 보조제를 혼합 단계 중에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제를 사용하여 입자의 혼합, 현탁, 및 분산을 지원할 수 있다.

건조는 전형적으로 약 30℃ 내지 300℃ 범위의 온도에서 수행된다. 슬러리 및 페이스트를 건조시키기 위해 산업

계에서 관용적으로 사용하는 임의의 유형의 건조기를 사용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 건조는 분무 건조기, 유동층 건조기, 회전식 건조기, 회전 트레이 건조기, 팬 건조기, 또는 플래시 건조기 내에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 분무 건조기를 사용하여 건조를 수행한다. 분무 건조기는 다수의 표준 교과서(예를 들어, 문헌[Industrial Drying Equipment, C. M. van't Land]; 문헌[Handbook of Industrial Drying 2nd Edition, Arun S. Mujumbar])에 기재되어 있으며, 당업자에게 주지되어 있을 것이다.

전기의 이점에 부가하여, 소정의 평균 입자 크기 및 소정의(바람직하게는 좁은) 입자 크기 분포를 갖는 팽창된 미소구체를 합성하는 것이 일반적으로 바람직하다. 본 발명의 소정의 바람직한 실시 형태에서 분무 건조기의 사용은, 원료(또는 궁극적으로 중공형 미소구체)의 임의의 크기 설정/분류에 대한 필요성을 감소시키는 것으로 확인되었다. 분무 건조는, 재료의 고처리량 및 빠른 건조 시간을 가능하게 하는 부가적인 이점을 갖는다. 그러므로, 본 발명의 특히 바람직한 실시 형태에서는 분무 건조기를 사용하여 건조 단계를 수행한다.

입자 크기 및 입자 크기 분포는 분무 건조 공정 중의 하기 파라미터 중 하나 이상에 의해 영향을 받을 수 있다: 입구 슬러리 압력 및 속도(압력이 증가함에 따라 입자 크기는 감소하는 경향이 있음); 분무기의 설계(회전식 분무기, 압력 노즐, 2 유체 노즐 등) 가스 입구 노즐의 설계; 가스의 유동 패턴 및 부피 유속; 및 슬러리 점도 및 유효 슬러리 표면장력.

바람직하게는, 분무 건조기에 공급되는 수성 슬러리는 약 25 내지 70 중량%의 고체, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 50 중량%의 고체를 포함한다.

바람직하게는, 건조된 원료 입자의 평균 입자 크기는 약 5 내지 100 미크론, 더욱 바람직하게는 약 8 내지 50 미크론, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 30 미크론의 범위이다. 원료의 입자 크기는 생성된 중공형 미소구체의 입자 크기에 관련될 것이나, 관련성의 정도는 물론 단지 근사치일 것이다. 필요한 경우에는, 표준 세분(comminuting)/크기 설정/분류 기술을 채택하여 바람직한 평균 입자 크기를 달성할 수 있다.

상기 성분에 부가하여, 수성 분산물은 혼합, 유동성, 또는 분무 건조기 내에서의 방울 형성을 개선하기 위한 추가의 가공 보조제 또는 첨가제를 함유할 수 있다. 적합한 첨가제는 분무 건조 기술 분야에 주지되어 있다.

분무 건조 공정 중에, 수성 슬러리는 전형적으로 소정의 압력 및 온도에서 분무기에 펌핑되어 슬러리 방울을 형성한다. 분무기는 하기의 것들 중 하나 또는 그의 조합일 수 있다: 회전식 분무기(원심 분무법(centrifugal atomization))를 기반으로 하는 분무기, 압력 노즐(수력 분무법(hydraulic atomization)), 또는 슬러리가 다른 하나의 유체와 혼합되는 2-유체 압력 노즐(공기 분무법(pneumatic atomization)).

형성된 방울이 적절한 크기의 것임을 보장하기 위하여, 분무기에 또한 주기성 기계적 펄스 또는 음파 펄스(sonic pulse)를 적용할 수 있다. 건조기 챔버의 상부 또는 하부로부터 분무법을 수행할 수 있다. 분무의 방향에 대해 동류(co-current) 또는 역류(counter-current)로 고온 건조 가스를 건조기에 주입할 수 있다.

분무 건조 조건을 제어함으로써, 원료의 평균 입자 크기 및 원료 입자 크기 분포를 제어할 수 있다. 예를 들어, 회전식 분무기를 사용하여 압력 노즐보다 더 균일한 응집체 입자 크기 분포를 생성시킬 수 있다. 추가로 회전 분무기는, 폐색 또는 막힘이 무시할 만하고 거친 재료에 적합한, 더 높은 공급 속도를 가능하게 한다. 일부 실시 형태에서는, 목적하는 특징을 갖는 응집체 원료를 달성하기 위하여 공지의 분무 기술의 하이브리드를 사용할 수 있다.

분무된 슬러리의 방울을 소정의 체류 시간 동안 분무 건조기 내에서 건조시킨다. 체류 시간은 생성된 원료의 평균 입자 크기, 입자 크기 분포, 및 수분 함량에 영향을 미칠 수 있다. 바람직하게는, 상기와 같이 원료의 바람직한 특징을 제공하도록 체류 시간을 제어한다. 체류 시간은 슬러리의 물 함량, 슬러리 방울 크기(총 표면적), 건조 가스 입구 온도 및 분무 건조기 내부에서의 가스 유동 패턴, 및 분무 건조기 내부에서의 입자 유동 경로에 의해 제어될 수 있다. 바람직하게는,분무 건조기 내의 입구 온도는 약 120℃ 내지 300℃의 범위이고 출구 온도는 약 90℃ 내지 150℃의 범위이다.

바람직하게는, 재활용 유리의 양은 약 45 중량% 이상, 일부 실시 형태에서는 약 50 중량% 이상, 일부 실시 형태에서는 약 60 중량% 이상, 일부 실시 형태에서는 약 70 중량% 이상, 그리고 일부 실시 형태에서는 90 중량% 이하, 일부 실시 형태에서는 95 중량% 이하 또는 심지어 100 중량%를 차지하며, 여기서 중량 퍼센트는 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

현재 개시된 방법을 사용하여 제조한 중공형 미소구체의 밀도는 상대적으로 낮다. 일부 실시 형태에서, 현재 개시된 중공형 미소구체의 밀도는 약 1.25 g/ml 미만이다. 다른 실시 형태에서, 현재 개시된 중공형 미소구체

의 밀도는 약 1.0 g/ml 미만, 약 0.9 g/ml 미만, 약 0.8 g/ml 미만, 또는 약 0.7 g/ml 미만이다.

현재 개시된 방법을 사용하여 제조한 중공형 미소구체의 강도는 상대적으로 높다. 일부 실시 형태에서, 현재 개시된 중공형 미소구체의 강도는 중공형 미소구체의 20 퍼센트 부피 감소에서 약 20 ㎫ 초과이다. 일부 실시 형태에서, 현재 개시된 중공형 미소구체의 강도는 중공형 미소구체의 20 퍼센트 부피 감소에서 약 30 ㎫ 초과이다. 또 다른 실시 형태에서, 현재 개시된 중공형 미소구체의 강도는 중공형 미소구체의 20 퍼센트 부피 감소에서 약 50 ㎫ 초과, 중공형 미소구체의 20 퍼센트 부피 감소에서 약 80 ㎫ 초과, 중공형 미소구체의 20 퍼센트 부피 감소에서 약 90 ㎫ 초과, 또는 중공형 미소구체의 20 퍼센트 부피 감소에서 약 100 ㎫ 초과이다.

현재 개시된 방법을 사용하여 제조한 중공형 미소구체는 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "실질적으로"는 현재 개시된 방법을 사용하여 제조한 중공형 미소구체의 대부분이 단일 셀 구조를 갖는다는 것을 의미한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "단일 셀 구조"는 각각의 중공형 미소구체가 단 하나의 외측 벽에 의해 정의되며, 각각의 개별적인 중공형 미소구체 내에 존재하는 부가적인 외벽, 부분적 구체, 동심 구체 등을 갖지 않는다는 것을 의미한다. 예시적인 단일 셀 구조를 도 1의 광학 영상에 나타낸다.

상기 방법에 의해 제조된 원료를 열원(*예를 들어,* 천연 가스/공기 또는 천연 가스/공기/산소 화염) 내로 공급하여 중공형 미소구체(팽창된 미소구체)를 생성시킨다. 화염은 중성, 환원성, 또는 산화성일 수 있다. 천연 가스/공기 및/또는 천연 가스/공기/산소 비율을 조정하여 다양한 밀도 및 강도의 중공형 미소구체를 수득할 수 있다. 원료를 용융물로 융합시키고, 용융물의 점도를 감소시키고, 원료의 표면을 밀봉하고, 용융물 내부의 가스의 팽창성 형성을 촉진하는 가열 온도로 원료를 가열하여 미소구체를 형성시킨다. 가열 온도는 또한, 바람직하게는 내부 버블이 병합되어 미소구체 내부에서 단일 1차 내부 공극을 형성하는 것을 가능하게 하기에 충분한 온도 및 시간에서 용융물을 유지해야 한다. 이어서, 미소구체를 냉각시킴으로써 중공형 유리질 미소구체를 형성시킨다.

본 개시에 따른 중공형 미소구체는 매우 다양한 응용에, 예를 들어, 충전제 응용, 개질제 응용, 격납(containment) 응용, 또는 기재 응용에 사용될 수 있다. 바람직한 실시 형태에 따른 중공형 미소구체는 복합재 재료에 충전제로서 사용될 수 있으며, 여기서 그들은 비용 감소, 중량 감소, 개선된 가공, 성능 증진, 개선된 절삭성(machinability) 및/또는 개선된 작업성(workability)의 특성을 부여한다. 더욱 구체적으로, 중공형 미소구체는 중합체(열경화성, 열가소성, 및 무기 지중합체(geopolymer)를 포함함), 무기 시멘트질 재료(포틀랜드(Portland) 시멘트, 석회 시멘트, 알루미나계 시멘트, 석고, 포스페이트계 시멘트, 마그네시아계 시멘트, 및 다른 수력 경화성(hydraulically settable) 바인더를 포함하는 재료를 포함함), 콘크리트 시스템(정밀 콘크리트(precise concrete) 구조물, 틸트 업(tilt up) 콘크리트 패널, 컬럼, 현가식 콘크리트(suspended concrete) 구조물 등을 포함함), 퍼티(putty)(예를 들어, 공극 충전 및 패칭(patching) 응용을 위한), 목재 복합재(파티클보드(particleboard), 섬유보드(fibreboard), 목재/중합체 복합재, 및 다른 복합재 목재 구조물을 포함함), 점토, 및 세라믹에 충전제로서 사용될 수 있다. 특히 바람직한 일 용도는 섬유 시멘트 건축 자재이다.

중공형 미소구체는 또한 다른 재료와 조합하여 개질제로서 사용될 수 있다. 크기 및 기하형태의 적절한 선택에 의해, 미소구체를 소정의 재료와 조합하여 독특한 특징, 예를 들어 증가된 필름 두께, 개선된 분포, 개선된 유동성 등을 제공할 수 있다. 전형적인 개질제 응용은 광 반사 응용(예를 들어, 고속도로 마커 및 표지), 산업용 폭약, 폭발 에너지 흡수 구조물(예를 들어, 폭탄 및 폭약의 에너지를 흡수하기 위한), 페인트 및 분말 코팅 응용, 연삭 및 블라스팅 응용, 지중 굴착(earth drilling) 응용(예를 들어, 유정 굴착용 시멘트), 접착제 제형, 및 음향 또는 열 절연 응용을 포함한다.

중공형 미소구체는 또한, 다른 재료를 격납 및/또는 저장하기 위해 사용될 수 있다. 전형적인 격납 응용은 의료용 및 의약용 응용(예를 들어, 약물용 미소용기(microcontainer)), 방사성 또는 독성 재료용 미소-격납, 및 가스 및 액체의 미소-격납을 포함한다.

중공형 미소구체는 또한, 기재 응용과 같이 표면 반응이 사용되는 다양한 응용에 특이적 표면 활성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 미소구체에 금속 또는 세라믹 코팅, 산 침출법 등과 같은 2차 처리를 적용함으로써 표면 활성을 추가로 개선할 수 있다. 전형적인 기재 응용은 유체로부터 오염물질을 제거하기 위한 이온 교환 응용, 합성, 전환, 또는 분해 반응에서 촉매로서 작용하도록 미소구체의 표면을 처리하는 촉매 응용, 가스 또는 액체 스트림으로부터 오염물질을 제거하는 여과, 중합체 복합재용 전도성 충전제 또는 RF 차폐 충전제, 및 의료용 영상화를 포함한다.

예시적인 실시 형태는 하기의 것들을 포함한다:

실시 형태 1. 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하며, 여기서 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 20% 부피 감소에서의 강도가 20 ㎫을 초과하며, 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는 중공형 미소구체.

실시 형태 2. 실시 형태 1에 있어서, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료 조성물로부터 생성되는 중공형 미소구체.

실시 형태 3. 실시 형태 2에 있어서, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는이, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05 중량% 미만의 첨가된 유효 발포제를 포함하는 중공형 미소구체.

실시 형태 4. 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 밀도가 약 1.0 g/㎤ 미만인 중공형 미소구체.

실시 형태 5. 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 원료 조성물이 산화 붕소 및 붕산 중 하나 이상을 추가로 포함하는 중공형 미소구체.

실시 형태 6. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 30 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 7. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 50 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 8. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 80 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 9. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 90 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 10. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 100 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 11. 재활용 유리와 유리 원료의 블렌드를 포함하며, 여기서 밀도가 1.25 g/㎤ 미만이고, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는 원료로부터 제조되는 중공형 미소구체.

실시 형태 12. 실시 형태 11에 있어서, 밀도가 약 1.0 g/ml 미만인 중공형 미소구체.

실시 형태 13. 실시 형태 11 또는 실시 형태 12에 있어서, 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는이, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 0.12 중량% 미만의 첨가된 유효 발포제를 포함하는 중공형 미소구체.

실시 형태 14. 실시 형태 11 내지 실시 형태 13 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 재활용 유리의 중량 퍼센트가, 중공형 미소구체가 유도되는 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상인 중공형 미소구체.

실시 형태 15. 실시 형태 11 내지 실시 형태 14 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는 중공형 미소구체.

실시 형태 16. 실시 형태 11 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 20 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 17. 실시 형태 11 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 30 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 18. 실시 형태 11 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 50 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 19. 실시 형태 11 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 80 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 20. 실시 형태 11 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 90 ㎫을 초과하는 중공형 미소구체.

실시 형태 21. 실시 형태 11 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 강도가 약 100 ㎫을 초과하는

중공형 미소구체.

실시 형태 22.

재활용 유리 입자를 포함하는 원료 조성물을 제공하는 단계,

재활용 유리 입자, 및 붕산 및 산화 붕소 중 하나 이상의 수성 분산물을 형성시키는 단계,

수성 분산물을 분무 건조시켜 구형 유리 응집체를 형성시키는 단계, 및

응집체를 가열하여 중공형 미소구체를 형성시키는 단계를 포함하며,

여기서 중공형 미소구체는 실질적으로 단일 셀 구조를 갖는, 중공형 미소구체의 제조 방법.

실시 형태 23. 실시 형태 22에 있어서, 1.25 g/㎤ 미만의 밀도, 및 20% 부피 감소에서 20 ㎫을 초과하는 강도를 갖는 중공형 미소구체의 제조 방법.

실시 형태 24. 실시 형태 22 또는 실시 형태 23에 있어서, 원료 조성물에 첨가된 유효 발포제가 본질적으로 없는, 중공형 미소구체의 제조 방법.

실시 형태 25. 실시 형태 22 또는 실시 형태 23에 있어서, 원료 조성물이 원료 조성물의 총 중량을 기준으로 45 중량% 이상의 재활용 유리를 포함하는, 중공형 미소구체의 제조 방법.

하기의 구체적인 그러나 비제한적인 실시예가 본 발명을 예시하는 역할을 할 것이다. 이들 실시예에서, 달리 특정되지 않는 한 모든 양은 중량부로 표시된다.

재료:

재활용 유리: 삼색 재활용 용기 유리(80 메쉬), 백색(플린트(flint)), 앰버, 및 에머랄드 그린(녹색) 재활용 유리는 미국 텍사스주 소재의 스트래티직 머티리얼즈 인코포레이티드(Strategic Materials Inc.)로부터 입수하였다.

유리 프릿: 하기의 구성성분을 조합함으로써 유리 프릿을 제조하였다: SiO_2(60.32 중량 퍼센트(중량%)), Na_2O .$2B_2O_3$(14.21 중량%), $CaCO_3$(20.1 중량%), Na_2CO_3(3.53 중량%), Na_2SO_4(0.59 중량%), 및 $Na_4P_2O_7$(1.25 중량%). 유리 탱크 내에서 혼합물을 대략 1350℃에서 용융시켰다. 이어서, 용융된 유리를 탱크로부터 교반되는 냉각수 내로 흘려 보냈다.

세라믹 디스크가 장착되고 0.762-㎜(0.030-인치) 외측 갭을 가진 디스크 밀(캘리포니아주 버뱅크 소재의 바이코 인코포레이티드(Bico, Inc.)로부터 상표명 "풀버라이징 디스크 밀(PULVERIZING DISC MILL)"로 입수가능함)을 사용하여 유리 프릿을 부분적으로 파쇄함으로써 유리 원료를 제조하였다.

산화 붕소: 뉴저지주 화이트하우스 스테이션 소재의 머크 앤드 컴퍼니(Merck & Co)로부터 입수함.

붕산: 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스(EMD Chemicals)로부터 입수함.

"셀검": 델라웨어주 윌밍턴 소재의 애쉬랜드 아쿠알론으로부터 입수한 카르복시메틸셀룰로오스(CMC).

포틀랜드 시멘트: 캐나다 알버타 소재의 라파지 캐나다 인코포레이티드(Lafarge Canada Inc.)로부터 입수함.

설탕: 뉴욕주 용커스 소재의 도미노 푸드 인코포레이티드(Domino Food Inc.)로부터 입수함.

비산회(Fly ash): 텍사스주 샌안토니오 소재의 보랄 머티리얼 테크놀로지스 인코포레이티드(Boral Material Technologies Inc.)로부터 입수함.

시험 방법

평균 입자 밀도 결정

미국 조지아주 노크로스 소재의 마이크로메리틱스로부터 상표명 "아큐피크 1330 비중병"으로 획득된 완전 자동화된 가스 치환 비중병을 사용하여, 규격[ASTM D2840-69, "Average True Particle Density of Hollow Microspheres"]에 따라 미소구체의 밀도를 결정하였다.

입자 크기 결정

캘리포니아주 풀러턴 소재의 베크만 쿨터(Beckman Coulter)로부터 상표명 "쿨터 카운터(Coulter Counter) LS-

130"으로 입수가능한 입자 크기 분석기를 사용하여 입자 크기 분포를 결정하였다.

강도 시험

중공형 미소구체의 샘플 크기가 10 mL이고, 중공형 미소구체를 글리세롤(20.6 g)에 분산시키고, 컴퓨터 소프트웨어를 사용하여 데이터 축소를 자동화한 점을 제외하고는, 문헌[ASTM D3102 -72; "Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres"]을 사용하여 중공형 미소구체의 강도를 측정하였다. 보고된 값은 원 산물의 20 부피 퍼센트가 붕괴하는 정수압이다.

실시예

하기의 비교예 및 실시예 중 일부에서는, 백색(플린트), 앰버, 및 에머랄드 그린(녹색) 재활용 유리를 사용하였다. 공급자에 의해 제공된 바와 같이, 재활용 유리의 중량 퍼센트(중량%) 단위의 조성이 하기 표 1에 열거되어 있다.

[표 1]

백색, 앰버, 및 녹색 재활용 유리의 조성

구성성분	백색 재활용 유리(중량%)	앰버 재활용 유리 (중량%)	녹색 재활용 유리(중량%)
SiO_2	73.21	72.45	72.26
Na_2O	13.45	13.01	13.11
CaO	10.32	10.48	10.47
Al_2O3	1.34	1.95	2.05
MgO	1.04	0.68	0.78
K_2O	0.4	0.44	0.93
SO_3	0.16	0.08	0.08
Fe_2O_3	0.081	0.31	0.205
Cr_2O_3	0.0026	0	0.12

비교예 A1 내지 비교예 A15

하기의 설명에 따라 비교 중공형 유리 미소구체를 제조하였다: 유동층 제트 밀(뉴저지주 서미트 소재의 호소가와 미크론 파우더 시스템즈(Hosokawa Micron Powder Systems)로부터 상표명 "알파인(Alpine) 모델 100 APG"로 입수가능함)을 사용하여 700 g 증분으로 재활용 유리 입자(백색, 앰버, 또는 녹색)를 약 20 ㎛의 평균 입자 크기로 밀링하였다. 유효 발포제(Na_2SO_4), 및 산화 붕소(B_2O_3) 또는 붕산($B(OH)_3$) 중 하나 이상을 밀링된 입자의 수용액(30 중량% 내지 50 중량% 고체)에 첨가하고 공기 구동 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 매질 밀(media mill)(펜실베니아주 엑스턴 소재의 네취 파인 파티클 테크놀로지(NETZSCH Fine Particle Technology)로부터 상표명 "랩스타(LABSTAR)"로 구매가능함) 및 1 ㎜ 이트륨-안정화 산화 지르코늄 연삭 비드(네취 파인 파티클 테크놀로지로부터 구매가능함)를 사용하여 2 시간 동안 혼합물을 밀링하였다. 밀링 속도는 약 2000 rpm이었다. 이어서, 상표명 "니로 모빌 마이너(NIRO MOBILE MINOR)"로 구매가능한 분무 건조기(위스콘신주 허드슨 소재의 지이 에이 프로세스 엔지니어링(GEA Process Engineering)으로부터 입수함)를 사용하여 혼합물을 분무 건조시켜 구형 응집체를 형성시켰다. 분무 건조기 조건은 하기와 같았다: 약 250℃로 가열된 유입 공기, 약 450 내지 550 kPa(4.5 내지 5.5 바)의 스핀 헤드에 대한 공기압, 및 약 65 내지 80 ml/min의 펌프 속도. 이어서, 본 명세서에 참고로 포함된 PCT 특허 공개 제WO2006/062566호(Marshall)에 일반적으로 기재된 바와 같이, 분무-건조된 응집체를 천연 가스/공기, 또는 천연 가스/공기/산소 화염에 통과시켰다. 공기, 가스, 및 산소 유속은 하기 표 2에 리터/분(l/min) 단위로 보고되어 있다. 화염-형성된 중공형 유리 미소구체를 수집하고, 상기 시험 방법에 따라 그들의 밀도 및 강도를 측정하였다.

비교예 A1 내지 A15에서 제조된 비교 중공형 유리 미소구체에 대한 조성(중량 퍼센트(중량%) 단위) 및 화염 형성 공정 조건을 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

비교예 A1 내지 A15에 대한 조성 및 공정 조건.

비교예	재활용 유리의 유형	조성				공정 조건		
		재활용 유리(중량%)	Na_2SO_4 (중량%)	B_2O_3 (중량%)	$B(OH)_3$ (중량%)	공기 (l/min)	가스 (l/min)	산소 (l/min)
비교예 A1	백색	89.29	1.79	8.93	0.00	265	30	0
비교예 A2	백색	93.46	1.87	4.67	0.00	265	30	0
비교예 A3	백색	92.31	3.07	4.62	0.00	265	30	0
비교예 A4	백색	88.24	2.94	8.82	0.00	265	30	0
비교예 A5	녹색	89.29	1.79	8.93	0.00	241	30	5
비교예 A6	녹색	89.29	1.79	8.93	0.00	265	30	0
비교예 A7	녹색	89.29	1.79	8.93	0.00	285	30	0
비교예 A8	녹색	89.29	1.79	8.93	0.00	300	30	0
비교예 A9	앰버	89.29	1.79	8.93	0.00	241	30	5
비교예 A10	앰버	89.29	1.79	8.93	0.00	265	30	0
비교예 A11	앰버	89.29	1.79	8.93	0.00	285	30	0
비교예 A12	앰버	89.29	1.79	8.93	0.00	300	30	0
비교예 A13	백색	82.92	1.66	0.00	15.42	241	30	5
비교예 A14	백색	82.92	1.66	0.00	15.42	265	30	0
비교예 A15	백색	82.92	1.66	0.00	15.42	285	30	0

밀도 및 강도 결과는 하기 표 3에 보고되어 있다.

[표 3]

비교 중공형 유리 미소구체의 밀도 및 강도.

비교예	밀도(g/cm^3)	강도(MPa)
비교예 A1	0.65	9.36
비교예 A2	1.16	측정되지 않음
비교예 A3	1.40	측정되지 않음
비교예 A4	1.26	측정되지 않음
비교예 A5	0.69	7.26
비교예 A6	0.63	5.52
비교예 A7	0.59	4.20
비교예 A8	0.54	4.00
비교예 A9	0.79	7.33
비교예 A10	0.70	4.83
비교예 A11	0.66	3.82
비교예 A12	0.63	3.51
비교예 A13	0.52	6.11
비교예 A14	0.46	8.34
비교예 A15	0.49	12.69

비교예 B1 내지 B9

하기의 첨가제 중 하나 이상을 사용한 점을 제외하고는, 비교예 A1 내지 A15에 기재된 바와 같이 재활용 유리 입자를 사용하여 비교 중공형 유리 미소구체를 제조하였다: 포틀랜드 시멘트, 설탕, 및 비산회.

비교예 B1 내지 B9에서 제조된 비교 중공형 유리 미소구체의 조성(중량% 단위) 및 화염 형성 공정 조건을 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

비교예 B1 내지 B9에 대한 조성 및 공정 조건.

비교예	재활용 유리의 유형	조성				공정 조건		
		재활용 유리(중량%)	시멘트 (중량%)	설탕 (중량%)	비산화 (중량%)	공기 (l/m)	가스 (l/m)	산소 (l/m)
비교예 B1	삼색	90.91	9.09	0.00	0.00	265	30	0
비교예 B2	삼색	90.91	9.09	0.00	0.00	285	30	0
비교예 B3	삼색	90.91	9.09	0.00	0.00	241	30	5
비교예 B4	삼색	98.04	0.00	1.96	0.00	265	30	0
비교예 B5	삼색	98.04	0.00	1.96	0.00	285	30	0
비교예 B6	삼색	98.04	0.00	1.96	0.00	241	30	5
비교예 B7	삼색	90.09	0.00	0.90	9.01	265	30	0
비교예 B8	삼색	90.09	0.00	0.90	9.01	285	30	0
비교예 B9	삼색	90.09	0.00	0.90	9.01	241	30	5

비교 중공형 유리 미소구체의 밀도를 측정하여 하기 표 5에 보고한다.

[표 5]

비교 중공형 유리 미소구체의 밀도.

비교예	밀도(g/cm^3)
비교예 B1	1.8828
비교예 B2	2.0500
비교예 B3	1.9265
비교예 B4	1.8309
비교예 B5	1.8189
비교예 B6	1.9578
비교예 B7	2.2754
비교예 B8	2.2460
비교예 B9	2.2401

실시예 1 내지 8

원료 조성물에 유효 발포제를 첨가하지 않은 점을 제외하고는, 비교예 A1 내지 A15에 기재된 바와 같이 실시예 1 내지 8의 중공형 유리 미소구체를 제조하였다. 실시예 1 내지 8에서 제조된 중공형 유리 미소구체의 조성 및 화염 형성 공정 조건을 하기 표 6에 나타낸다.

[표 6]

실시예 1 내지 8에 대한 조성 및 공정 조건.

실시예	재활용 유리의 유형	조성			공정 조건		
		재활용 유리(중량%)	B_2O_3 (중량%)	$B(OH)_3$(중량%)	공기(l/min)	가스(l/min)	산소(l/min)
실시예 1	백색	90.91	9.09	0.00	265	30	0
실시예 2	백색	90.91	9.09	0.00	241	30	5
실시예 3	백색	90.91	9.09	0.00	217	30	10
실시예 4	백색	90.91	9.09	0.00	194	30	15
실시예 5	백색	90.91	9.09	0.00	170	30	20
실시예 6	백색	84.32	0.00	15.68	285	30	0
실시예 7	백색	84.32	0.00	15.68	265	30	0
실시예 8	백색	84.32	0.00	15.68	241	30	5

밀도 및 강도를 측정하고 결과를 하기 표 7에 보고한다.

[표 7]

실시예 1 내지 8에 기재된 바와 같이 제조된 중공형 유리 미소구체의 밀도 및 강도.

실시예	밀도(g/㎤)	강도(MPa)
실시예 1	1.23	62.23
실시예 2	1.08	111.31
실시예 3	1.03	148.52
실시예 4	0.89	126.35
실시예 5	0.92	174.22
실시예 6	0.64	82.74
실시예 7	0.63	91.16
실시예 8	0.64	100.92

상기 입자 크기 결정 시험 방법을 사용하여 실시예 6의 중공형 미소구체의 크기를 측정하였다. 중공형 미소구체의 입자 직경은 누적 부피의 함수로서 표시한다. 실시예 6에서는, 제조된 중공형 미소구체의 90%가 39.8 ㎛ 이하의 입자 직경을 가졌고; 중공형 미소구체의 75%가 33.2 ㎛ 이하의 입자 직경을 가졌으며; 중공형 미소구체의 50%가 26.4 ㎛ 이하의 입자 직경을 가졌고; 중공형 미소구체의 25%가 18.4 ㎛ 이하의 입자 직경을 가졌으며; 중공형 미소구체의 10%가 18.4 ㎛ 이하의 입자 직경을 가졌다.

비교예 C1 내지 C9

하기의 설명에 따라 비교 중공형 미소구체를 제조하였다: 비교예 A1 내지 A15에 기재된 바와 같이, 유동층 제트 밀을 사용하여 재활용 유리 입자를 약 20 ㎛의 평균 입자 크기로 밀링하였다. 상기와 같이 제조된 유리 원료, 및 셀검 바인더를 재활용 유리 입자의 수성 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 유효 발포제, 산화 붕소, 또는 붕산을 첨가하지 않은 점을 제외하고는, 비교예 A1 내지 A15에 기재된 바와 같이 혼합물을 분무 건조시켜 분무-건조된 응집체를 형성시켰다. 응집체를 천연 가스/공기, 또는 천연 가스/공기/산소 화염에 통과시켜 비교 중공형 유리 미소구체를 형성시켰다. 미소구체를 수집하고, 상기 시험 방법에 따라 그들의 밀도 및 강도를 측정하였다.

비교예 C1 내지 C9에서 제조된 비교 중공형 유리 미소구체의 조성(중량 퍼센트 단위) 및 화염 형성 공정 조건을 하기 표 8에 나타낸다.

[표 8]

비교예 C1 내지 C9에 대한 조성 및 공정 조건.

비교예	입자의 유형	재활용 유리의 유형	조성			공정 조건		
			재활용 유리 (중량%)	유리 원료 (중량%)	바인더(중량%)	공기(l/min)	가스(l/min)	산소(l/min)
비교예 C1	블렌드	백색	89.11	9.90	0.99	285	30	23
비교예 C2	블렌드	백색	89.11	9.90	0.99	285	30	0
비교예 C3	블렌드	백색	89.11	9.90	0.99	176	30	0
비교예 C4	블렌드	백색	89.11	9.90	0.99	340	30	0
비교예 C5	블렌드	백색	69.31	29.70	0.99	340	30	0
비교예 C6	블렌드	백색	69.31	29.70	0.99	285	30	0
비교예 C7	블렌드	백색	69.31	29.70	0.99	176	30	0
비교예 C8	블렌드	백색	69.31	29.70	0.99	228	30	12
비교예 C9	블렌드	녹색	49.50	49.50	0.99	176	30	23

비교예 C1 내지 C9에 기재된 바와 같이 제조된 비교 중공형 유리 미소구체에 대하여 상기 시험 방법에 따라 밀도 및 강도를 측정하였다. 결과는 하기 표9에 보고되어 있다.

[표 9]

비교 중공형 유리 미소구체의 밀도

비교예	밀도(g/cm^3)
비교예 C1	1.6647
비교예 C2	1.6030
비교예 C3	2.1507
비교예 C4	1.6163
비교예 C5	1.6952
비교예 C6	1.6124
비교예 C7	1.9536
비교예 C8	1.6579
비교예 C9	1.7741

실시예 9 내지 18

재활용 유리 입자 및 유리 원료의 블렌드를 사용한 점을 제외하고는, 비교예 C1 내지 C9에 기재된 바와 같이 실시예 9 내지 18에 기재된 중공형 미소구체를 제조하였다. 실시예 9 내지 18에서 제조된 중공형 유리 미소구체의 조성(중량% 단위) 및 화염 형성 공정 조건을 하기 표 10에 나타낸다.

[표 10]

실시예 9 내지 18에 대한 조성 및 공정 조건

실시예	입자의 유형	재활용 유리의 유형	조성			공정 조건		
			재활용 유리 (중량%)	유리 원료 (중량%)	바인더 (중량%)	공기(l/min)	가스(l/min)	산소(l/min)
실시예 9	블렌드	백색	49.50	49.50	0.99	340	30	0
실시예 10	블렌드	백색	49.50	49.50	0.99	285	30	0
실시예 11	블렌드	백색	49.50	49.50	0.99	285	30	0
실시예 12	블렌드	백색	49.50	49.50	0.99	228	30	12
실시예 13	블렌드	녹색	49.50	49.50	0.99	340	30	0
실시예 14	블렌드	녹색	49.50	49.50	0.99	285	30	0
실시예 15	블렌드	녹색	49.50	49.50	0.99	285	30	0
실시예 16	블렌드	앰버	49.50	49.50	0.99	340	30	0
실시예 17	블렌드	앰버	49.50	49.50	0.99	285	30	0
실시예 18	블렌드	앰버	49.50	49.50	0.99	285	30	0

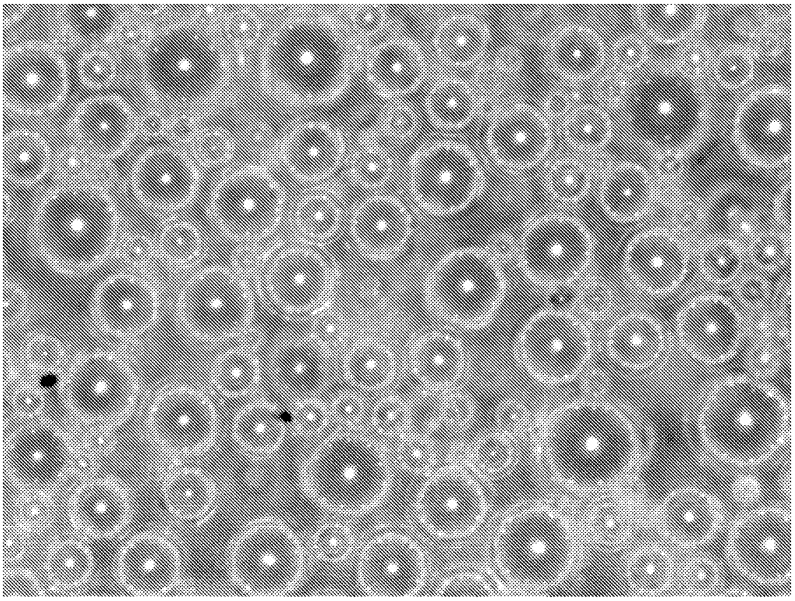
실시예 9 내지 18에 기재된 바와 같이 제조된 중공형 유리 미소구체에 대하여 상기 시험 방법에 따라 밀도 및 강도를 측정하였다. 결과는 하기 표11에 보고되어 있다.

[표 11]

실시예 9 내지 18에 기재된 바와 같이 제조된 중공형 유리 미소구체의 밀도 및 강도.

실시예	밀도(g/㎤)	강도(MPa)
실시예 9	0.8151	24.18
실시예 10	0.7737	32.78
실시예 11	0.8131	48.97
실시예 12	1.0703	24.18
실시예 13	0.8806	73.37
실시예 14	0.9208	62.46
실시예 15	0.9541	84.52
실시예 16	0.9655	35.30
실시예 17	0.9364	30.77
실시예 18	0.9529	38.07

본 발명의 범위 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다.

도면

도면1