

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201992822 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.04.17

(51) Int. Cl. C04B 28/24 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.05.30

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЛИ ИЗОЛИРУЮЩИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИЗОЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОДУКТЫ, А ТАКЖЕ ВАРИАНТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

(31) 10 2017 111 849.7

(32) 2017.05.30

(33) DE

(86) PCT/EP2018/064201

(87) WO 2018/220022 2018.12.06

(71) Заявитель:
ХЮТТЕНЕС-АЛЬБЕРТУС
ХЕМИШЕ ВЕРКЕ ГЕЗЕЛЪШАФТ
МИТ БЕШРЕНКТЕР ХАФТУНГ (DE)

(72) Изобретатель:
Леманн Сандра, Риманн Клаус,
Циммер Нильс, Либер Херманн,
Хюберт Юрген, Сола Фабио,
Мусхардт Хайке (DE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, соответствующий изолирующий материал и, соответственно, изолирующий продукт. Также описано применение способа инкапсулирования в матрицу при получении изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов, а также соответствующий изолирующий продукт и/или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта.



A1

201992822
278766107

201992822

A1

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЛИ
ИЗОЛИРУЮЩИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИЗОЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И
ПРОДУКТЫ, А ТАКЖЕ ВАРИАНТЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к способу получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, и к соответствующему изолирующему материалу и, соответственно, изолирующему продукту. Настоящее изобретение также относится к применению способа инкапсулирования в матрицу при получении изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов, а также соответствующего изолирующего продукта и/или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта. Изобретение определяется в пунктах прилагаемой формулы изобретения и в соответствующих разделах описания.

Понятие «промышленность огнеупорных материалов» в рамках данных документов предпочтительно включает применение соответствующих изобретению объектов при получении огнеупорных футеровок и, соответственно, в качестве таких элементов, и облицовок в вариантах применения для производства цветных металлов, чугуна и стали, в цементной и известковой промышленности, в химической и нефтехимической отрасли, а также в мусоросжигательных установках. Варианты применения соответствующих изобретению объектов, как описанных в данном тексте, в других отраслях промышленности, в частности, в литейной промышленности, не являются предметом настоящего изобретения.

В области применения огнеупоров в настоящее время известно использование различных материалов, которые также имеют малый вес, в частности, керамзита, перлита, вспученного перлита, вермикулита, и волокон, таких как керамические волокна или минеральные волокна (силикат кальция). В качестве компонентов огнеупорных масс также уже были описаны так называемые «сферы» (полые круглые шарики). В области применения огнеупоров также является обычным повышение пористости использованием вспученных во время обжига частиц.

В области применения высокоогнеупорных материалов, например, в настоящее время при создании облицовок и/или футеровок при сооружении печей, в частности, когда желателен незначительный вес, как правило, используются полые шарики из корунда (с брутто-формулой Al_2O_3). Корунд в форме полых шариков имеет жаростойкость до около 2000°C. Но недостатком является его высокая насыпная плотность от около 750 до 1000 г/л (в зависимости от способа получения), и его сравнительно хорошая теплопроводность вследствие высокой насыпной плотности, поэтому затруднительно, например, сформировать легкие футеровки из корунда в форме полых шариков. Вследствие высокой теплопроводности являются сравнительно высокими потери тепла и тем самым энергии в

выполненных с использованием корунда в форме полых шариков высокоогнеупорных систем.

Понятия «огнеупорный» и «высокоогнеупорный» в данном тексте везде применяются согласно соответствующим определениям в стандарте DIN 51060:2000-06.

Известные недостатки при получении обычных в настоящее время огнеупорных и, соответственно, высокоогнеупорных материалов состоят в том, что для создания однородных, регулярно сформированных частиц керамическая масса должна быть переведена в жидкостную фазу расплава, для чего требуются высокие температуры и, соответственно этому, большие количества энергии. Чтобы снизить расход энергии, нужно было бы вводить флюсы, которые, однако, снижают жаростойкость полученных огнеупорных и, соответственно, высокоогнеупорных материалов. Дополнительный известный подход для получения огнеупорных исходных материалов в виде частиц состоит, например, в способе формирования высокопористых или имеющих форму полых шариков изолирующих материалов.

Применение высоких температур и больших количеств энергии при создании промышленных продуктов противоречит, помимо всего прочего, также целям Парижского климатического соглашения: «Парижское климатическое соглашение» представляет собой договоренность 195 государств-участников Рамочной конвенции об изменении климата Организации Объединенных Наций (UNFCCC) с целью защиты климата согласно последующему Киотскому протоколу. Парижское климатическое соглашение было принято в декабре 2015 года на Климатической конференции ООН в Париже, и предусматривает ограничение обусловленного действиями людей глобального потепления на величину менее 2°C сравнительно со значениями доиндустриальной эпохи. Следующий из этого для Германии «План по защите климата 2050» был утвержден в ноябре 2016 года, и предусматривает для промышленного сектора до 2030 года сокращение выбросов создающих парниковый эффект газов примерно на 50% сравнительно со значениями 1990 года. На этом основании промышленность огнеупорных материалов столкнулась с двойным вызовом, во-первых, в плане сокращения энергозатрат для получения их собственной продукции, и, во-вторых, дополнительного улучшения изоляционных характеристик огнеупорных продуктов, чтобы этим путем также содействовать экономии энергии при эксплуатации высокотемпературных печей.

Из патентного документа DE1173828 известен способ получения элементов в форме полых шариков из керамических исходных материалов.

Патентный документ DE2037937 описывает способ получения легких керамических формованных изделий.

Патентный документ DE2100802 описывает способ получения огнеупорных легковесных кирпичей для применения при высоких температурах.

Патентный документ DE2352188 описывает огнеупорные теплоизоляционные плиты и способ их получения.

Патентный документ US5061526 описывает способ получения пористой

огнеупорной массы.

Патентный документ EP0934785A1 описывает теплоизоляционную композицию, содержащую полые круглые шарики, для применения в формах для литья металлов.

Патентный документ EP0854124A1 описывает огнеупорный керамический кирпич.

Патентный документ EP216835A1 описывает композицию материала для получения огнеупорного материала, а также его применение и огнеупорное формованное изделие, а также способ его получения.

Патентный документ DE102008063815A1 описывает открытопористое формованное изделие.

Патентный документ DE 10 2015 120 866 A1 (соответственно WO 2017/093371 A1) представляет способ получения огнеупорных композитных частиц и деталей дозатора для литейной промышленности, соответствующие детали дозатора и варианты применения.

Тем не менее, в свете информации из прототипа, в промышленности огнеупорных материалов существует потребность в дисперсных огнеупорных, соответственно, высокоогнеупорных материалах, которые имеют низкую теплопроводность, высокую механическую прочность при одновременно незначительном весе (то есть, малую насыпную плотность), и по возможности однородную, регулярную форму частиц, для получения изолирующих продуктов для промышленности огнеупорных материалов, и, соответственно, в качестве изолирующего материала как полуфабриката для получения таких продуктов.

Основной задачей настоящего изобретения было создание улучшенного способа получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, который без особых затруднений может быть приспособлен к практическим требованиям в отношении свойств присутствующих в изолирующем материале частиц. Результатом описываемого способа должен быть изолирующий материал, который включает частицы с размером зерен 5 мм или менее. Частицы прежде всего должны обладать - в зависимости от индивидуального исполнения описываемого способа - незначительной насыпной плотностью, высокой термостойкостью, превосходными изоляционными характеристиками, то есть, низкой теплопроводностью, и/или высокой механической прочностью (прочностью зерен).

Описываемый способ предпочтительно должен предусматривать и, соответственно, обеспечивать возможность применения и, соответственно, получения частиц наполнителя, которые имеют одно или многие, предпочтительно все, из нижеследующих свойств:

- особенно высокую термостойкость,
- отличные изоляционные характеристики,
- хорошую разрыхляемость,
- высокую сферичность,
- сыпучесть,

- незначительную насыпную плотность, менее 750 г/л, предпочтительно менее 400 г/л,

и/или

- особенно высокую механическую прочность.

Описываемый способ получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта должен быть гибко приспособляемым в отношении изготовления и применения частиц наполнителя с переменным размером; в частности, способ должен обеспечивать возможность получения и применения частиц наполнителя с размером зерен менее 5 мм (предпочтительно менее 2 мм) при изготовлении изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов, или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта. При этом должна обеспечиваться возможность формирования получаемых и используемых частиц наполнителя с разнообразным составом. Благодаря этой вариабельности и гибкости описываемого способа должно быть возможным получение изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, материальные характеристики которого являются индивидуально приспособляемыми к требованиям конкретной ситуации. Описываемый способ получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта тем самым также должен быть менее зависимым от возможностей сбыта частиц наполнителя с определенным размером и составом, нежели существующие до сих пор способы.

Дополнительным аспектом основной задачи настоящего изобретения было создание способа получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, который по сравнению с известными подобными способами обеспечивает меньшее потребление энергии.

Дополнительной задачей настоящего изобретения было создание соответствующего изолирующего материала и, соответственно, изолирующего продукта. Дополнительные задачи настоящего изобретения следуют, с необходимыми изменениями, из приведенных выше высказываний, и явствуют из соответствующих разъяснений в нижеследующем тексте.

Изобретение, а также соответствующие изобретению предпочтительные комбинации предпочтительных параметров, характеристик и/или составных частей настоящего изобретения, определены в пунктах прилагаемой формулы изобретения и, соответственно, в приведенных в описании аспектах. Предпочтительные аспекты настоящего изобретения также представлены и, соответственно, определены в нижеследующем описании, а также в примерах.

Теперь было обнаружено, что основная задача, а также дополнительные

конкретные и частные задачи, решается и, соответственно, решаются посредством (первого соответствующего изобретению) способа получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(а) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, предпочтительно менее 2 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

(i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из

легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от 10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), коллоидного, предпочтительно анионного, диоксида кремния,

а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку.

Изобретение основывается, помимо всего прочего, на знании того, что путем инкапсулирования в матрицу (заключением в оболочку) указанных в стадии (a1) исходных материалов (смотри пункты (i)-(iv) в стадии (a1)) могут быть получены композитные частицы, которые имеют приведенные выше основные свойства.

Полученные соответствующим изобретению способом композитные частицы имеют размер зерен менее 5 мм, предпочтительно менее 2 мм, определяемый посредством просеивания. Квалификация посредством просеивания выполняется согласно стандарту DIN 66165-2 (4.1987) с использованием указанного там способа F (машинное просеивание с подвижным отдельным ситом или набором сит в газообразной неподвижной текучей среде). Применяется вибрационная просеивающая машина типа RETSCH AS 200 control; при этом амплитуда регулируется на ступень 2; не проводится никакое прерывистое просеивание, продолжительность просеивания составляет 1 минуту.

Понятие «огнеупорные твердые вещества» включает твердые вещества, которые согласно стандарту DIN 51060:2000-06 должны обозначаться как «огнеупорные»; понятие

«огнеупорные твердые вещества» к тому же включает твердые вещества из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида циркония, диоксида титана, графита, диоксида кремния, оксида магния, оксида кальция, силиката кальция, слоистых силикатов (предпочтительно слюды), алюмосиликатов, алюмосиликата магния (предпочтительно кордиерита), карбида кремния, нитрида бора, смешанных оксидов, которые содержат один или многие атомы металлов из вышеуказанных оксидов металлов, и смешанные силикаты, которые содержат один или многие атомы металлов из вышеуказанных силикатов металлов.

«Прекурсоры для огнеупорных твердых веществ» представляют собой материалы, которые при обработке отвержденных капель (стадия (a3)) преобразуются в «огнеупорные твердые вещества», как определено выше, например, в результате термической обработки.

В рамках настоящего изобретения частица или материал (например, масса частиц с одинаковым составом) считаются термически устойчивыми, когда частица или материал ниже заданного верхнего предела температуры (например, 1600°C или 1700°C, предпочтительно 1600°C) не расплавляется, не размягчается с утратой пространственной структуры, или вообще не разлагается. В частности, масса частиц с одинаковым составом понимается как термически стабильная тогда, когда она при определенной температуре в испытании на спекание не спекается. Для проведения испытания на спекание смотри ниже раздел «Методы определения термостойкости (испытание на спекание)».

Признак «получение капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов» включает «получение капель суспензии исключительно из следующих исходных материалов», а также «получение капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов и дополнительных исходных материалов».

Под «способом инкапсулирования в матрицу» в данном тексте подразумевается способ, в котором сначала формируются капли дисперсии, причем дисперсия включает данное вещество в твердом или жидком состоянии, которое суспендировано в матрице (сплошной фазе). Из капель в результате отверждения и при необходимости последующей обработки создаются композитные частицы. Соответствующий изобретению способ в своей стадии (a) включает специфический способ инкапсулирования в матрицу с определенными выше подстадиями. Типичный способ получения частиц со структурой «сердцевина-оболочка» отличается от способа инкапсулирования в матрицу тем, что в частицах типа «сердцевина-оболочка» материал оболочки заключает в себе только одну сердцевину. Эта единственная сердцевина типичной частицы типа «сердцевина-оболочка» обычно не содержит связующий материал, который образует другой компонент сердцевины. Как правило, и это справедливо, в частности, также для композитных частиц, полученных специфическим способом инкапсулирования в матрицу в стадии (a) соответствующего изобретению способа, сформированная способом инкапсулирования в матрицу композитная частица включает более 5, предпочтительно более 50 дискретных микрочастиц, состоящих из огнеупорного твердого вещества; в отношении предпочтительных огнеупорных твердых веществ дополнительно смотри ниже. Подобные

композитные частицы согласно изобретению являются предпочтительными.

«Снижающие плотность вещества» представляют собой вещества, использование которых в соответствующем изобретению способе приводит к тому, что достигается сниженный насыпной вес полученных в стадии (a3) композитных частиц, по сравнению с не соответствующим изобретению (сравнительным) способом, который выполняется идентичным путем, в котором, однако, для целей сравнения эти «снижающие плотность вещества» не применяются. В зависимости от обработки отвержденных капель введенный пиролизуемый наполнитель может вспучиваться и, соответственно, претерпевать пиролиз, или же нет. Только когда (в стадии (a3)) используемый пиролизуемый наполнитель претерпевает пиролиз, выполняется критерий «снижающий плотность».

Применяемые согласно изобретению «легковесные наполнители» представляют собой наполнители, которые в каждом случае имеют насыпную плотность в диапазоне от 10 до 350 г/л, определяемую согласно стандарту DIN EN ISO 60 2000-01. Для применения в соответствующем изобретению способе легковесные наполнители предпочтительно представляют собой

- сферы, предпочтительно сферы из летучей золы, например, такие как сферы «Fillite 106» фирмы Omya GmbH,

или

- стекло, например, такое как стекло с наименованием «GHL 450» фирмы LUN Georg H. Luh GmbH, продукт с наименованием «JJ Glass Bubbles» фирмы Jebsen & Jessen GmbH & Co. KG, продукт с наименованием «Q-cel®300» фирмы Potters Industries, или продукты «K1», «K15» или «K20» фирмы 3M.

«Пиролизуемые наполнители» представляют собой наполнители, которые при обработке отвержденных капель в стадии (a3), например, при нагревании, частично или полностью, предпочтительно полностью, подвергаются пиролизу. Пиролизуемый наполнитель одновременно может быть легковесным наполнителем с насыпной плотностью в диапазоне от 10 до 350 г/л.

Композитные частицы, которые получают в стадии (a) соответствующего изобретению способа, вследствие введения снижающих плотность веществ в стадии (ii) имеют особенно низкую, но сообразно требованиям конкретной ситуации индивидуально настраиваемую насыпную плотность, и, в частности, при применении пиролизуемых наполнителей высокую, но индивидуально регулируемую согласно потребностям конкретной ситуации пористость, так, что сформированные индивидуально полученные композитные частицы проявляют высокое изолирующее действие при одновременно низкой насыпной плотности.

Наряду с приведенными выше предусмотренными согласно изобретению снижающими плотность веществами, в стадии (a1), пункт (ii), соответствующего изобретению способа, в качестве дополнительных добавочных снижающих плотность веществ также могут использоваться порообразователи. «Порообразователи» представляют собой вещества, которые при обработке отвержденных капель в стадии (a3),

например, при нагревании, раздуваются или выделяют раздувающие газы, и тем самым создают пустоты в композитных частицах.

«Коллоидный диоксид кремния», который используется в стадии (a1), пункт (iii), соответствующего изобретению способа в качестве исходного материала, предпочтительно представляет собой дисперсию, включающую водную (то есть, содержащую воду) сплошную фазу и дисперсную фазу, включающую диоксид кремния в виде наночастиц, предпочтительно со средним размером частиц (определяемым измерением в электронном микроскопе) в диапазоне от 5 до 30 нм, предпочтительно в диапазоне от 7 до 25 нм. Удельная площадь поверхности дисперсного диоксида кремния предпочтительно составляет величину в диапазоне от 100 до 300 м²/г, в особенности предпочтительно в диапазоне от 200 до 300 м²/г, по измерению «способом BET» (смотри статью S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller: J. Amer. Chem. Soc., том 60, стр. 309-312 (1938)). Содержание диоксида кремния в дисперсии (выражаемой в расчете на SiO₂) предпочтительно варьирует в диапазоне от 10 до 50 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 вес.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 18 до 35 вес.%, в расчете на общий вес дисперсии. «Коллоидный диоксид кремния» предпочтительно представляет собой анионный коллоидный диоксид кремния. Особенно предпочтительно коллоидный диоксид кремния представляет собой поверхностно-обработанный анионный коллоидный диоксид кремния. Под «дисперсией» здесь подразумевается совокупность образующей коллоидный диоксид кремния сплошной фазы (или фаз) и дисперсной фазы (или фаз). Коллоидные диоксиды кремния для применения в вышеуказанном соответствующем изобретению способе представляют собой продукт «Ludox® TMA» фирмы W.R. Grace & Co., продукт «Lithosol® 1530» фирмы Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG, продукт «Levasil® 200E/20%», продукт «Levasil® 200B/30%» (оба от фирмы H.C.Starck), а также продукт «Köstrosol® 0820BS» фирмы Chemiewerk Bad Köstritz GmbH.

В полученных описанным выше соответствующим изобретению способом композитных частицах введенные в стадии (a1) коллоидные диспергированные частицы диоксида кремния присутствуют как диоксид кремния в виде наночастиц, пока температура термической обработки в стадии (a3) (или другой применяемой для композитных частиц термической обработки, например, такой как спекание) выбирается не столь высокой, чтобы наночастицы полностью сплавлялись или, соответственно, спекались друг с другом с утратой формы частиц. Доказательство наличия присутствующего в виде наночастиц диоксида кремния может быть получено с помощью растровой электронной микроскопии («REM») или трансмиссионной электронной микроскопии («ТЕМ»).

Полученные описанным выше соответствующим изобретению способом композитные частицы и, соответственно, изолирующие материалы, которые в качестве компонента (iii) включают коллоидный диоксид кремния, отличаются особенно высокой прочностью зерен при одновременно низкой насыпной плотности, характеристиками жаростойкости и высоким изолирующим действием. Поэтому они особенно пригодны для

получения изолирующих продуктов для промышленности огнеупорных материалов, для которых важна высокая механическая прочность. Без гарантии правильности допускается, что особенно хорошая прочность зерен полученных вышеописанным соответствующим изобретению способом композитных частиц и, соответственно, изолирующих материалов обуславливается - по обстоятельствам, синергическим - взаимодействием двух или всех трех факторов: (j-1) термической обработкой в стадии (a3) в предпочтительном температурном диапазоне (об этом смотри ниже), (j-2) затвердевания предпочтительной отверждаемой жидкости (об этом смотри ниже) в стадии (a2), и (j-3) действием коллоидного диоксида кремния в стадии (a1) в качестве связующего материала.

Поэтому расход энергии на термическую обработку (в частности, в стадии (a3)) для достижения желательной высокой прочности зерен композитных частиц для применения в промышленности огнеупорных материалов согласно соответствующему изобретению способу может быть благоприятным образом снижен сравнительно с другими, подобными способами.

Предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

в стадии (a1) получение капель выполняется с использованием одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел,

и/или

в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется охлаждением, высушиванием или химической реакцией.

При этом в стадии (a1) предпочтительно применение одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел, чтобы сформировать композитные частицы эффективным во времени путем и по возможности с однородным размером зерен.

Предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором используемая в стадии (a1) отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую посредством химической реакции жидкость, и в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости вызывается химической реакцией.

Отверждение отверждаемой жидкости посредством химической реакции имеет то преимущество, что этот процесс, как правило, является необратимым, и тем самым при отверждении отверждаемой жидкости, как правило, отверждаемая жидкость сохраняется в форме капель. Процессы отверждения физическими способами, например, такими как охлаждение или высушивание, во многих случаях являются обратимыми, и в этих случаях, например, вследствие подведения тепла или влаги (по меньшей мере частично), могут быть сделаны обратимыми.

Особенно предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую

реакцией катионного обмена жидкость, предпочтительно представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция, и/или ионами бария, и/или ионами марганца, предпочтительно отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость.

Реакции катионного обмена на практике имеют то преимущество, что они, как правило, завершаются за сравнительно короткий промежуток времени.

При этом в стадии (a2) предпочтительным является проведение реакции катионного обмена, в которой отверждаемая жидкость содержит одновалентные катионы и приводится в контакт с ионами кальция, чтобы тем самым отверждать отверждаемую жидкость, но вместо ионов кальция также могут быть использованы ионы бария или иона марганца. Содержащиеся в отверждаемой жидкости одновалентные катионы при благоприятном способе действий обмениваются на ионы кальция, чтобы тем самым отверждать отверждаемую жидкость. Ионы кальция имеют гармоничное соотношение между зарядом и подвижностью ионов. А именно, в общем и целом этим подразумевается: заряд катиона, который должен обмениваться с присутствующим в отверждаемой жидкости одновалентным катионом, должен быть по возможности высоким, чтобы тем самым при катионном обмене возникали малорастворимые соединения. Но при этом катион должен иметь также по возможности высокую ионную подвижность, чтобы желательная химическая реакция протекала как можно быстрее. Ионная подвижность катионов снижается с возрастанием заряда катиона.

Особенно предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость,

которая имеет один или многие связующие материалы, выбранные из группы, состоящей из альгината, поливинилового спирта (PVA), хитозана и сульфоксиэтилцеллюлозы,

и/или (предпочтительно «и»)

представляет собой водный раствор,

причем отверждаемая жидкость предпочтительно представляет собой водный раствор альгината,

причем отверждаемая жидкость в особенности предпочтительно представляет собой водный раствор альгината натрия.

Растворы альгината, в частности, растворы альгината натрия, предпочтительно в форме водного раствора, в особенности пригодны для применения в качестве отверждаемой в результате реакции с ионами кальция жидкости в соответствующем изобретению способе, так как они являются безвредными для природы, разлагаемыми, и, в частности, неядовитыми. К тому же такие растворы альгината могут обеспечивать воспроизводимое и стандартизированное отверждение. Полученные в собственных исследованиях композитные частицы, для формирования которых в качестве отверждаемой жидкости применялись растворы альгината, имели однородный состав с

равномерно распределенными и, соответственно, размещенными частицами огнеупорных твердых веществ.

Предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

легковесный наполнитель, соответственно, по меньшей мере один из используемых в стадии (а) в качестве снижающего плотность вещества легковесных наполнителей как компонентов (ii), предпочтительно с размером зерен менее 0,8 мм, особенно предпочтительно менее 0,5 мм, наиболее предпочтительно менее 0,3 мм, определяемым путем просеивания (в отношении метода определения смотри выше), выбирается из группы, состоящей из:

неорганических полых шариков, органических полых шариков, частиц из пористого и/или вспененного материала, предпочтительно из стекла, золы рисовой лузги, частиц типа «сердцевина-оболочка», и кальцинированного кизельгура,

и/или

в котором пиролизуемый наполнитель, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (а) пиролизуемых наполнителей как компонентов (ii), выбирается из группы, состоящей из:

- полимерных бисеринок, предпочтительно полимерных бисеринок «Expancel® 091 DE 80 d30» фирмы Akzo Nobel, или полимерных бисеринок «SPHERE ONE EXTENDOSPHERES™ PM 6550 Hollow Plastic Spheres» фирмы KISH Company Inc.,

и

- стиропоровых шариков, предпочтительно пенополистирольных шариков «F655-N» фирмы BASF.

В особенности предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

общее количество используемых легковесных наполнителей составляет величину в диапазоне до 30 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 1 до 10 вес.%, в особенности предпочтительно в диапазоне от 2 до 5 вес.%, в расчете на общую массу полученной в стадии (a1) суспензии,

и/или

общее количество применяемых пиролизуемых наполнителей составляет величину в диапазоне до 30 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 1 до 20 вес.%, в особенности предпочтительно в диапазоне от 2 до 10 вес.%, в расчете на общую массу полученной в стадии (a1) суспензии.

Общее количество используемых снижающих плотность веществ предпочтительно варьирует в диапазоне от 1 до 20 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 2 до 10 вес.%, в расчете на общую массу полученной в стадии (a1) суспензии.

Вышеуказанные, применяемые в качестве компонентов (ii) легковесные

наполнители могут быть использованы по отдельности или в комбинации друг с другом.

Вышеуказанные, применяемые в качестве компонентов (ii) пиролизуемые наполнители могут быть использованы по отдельности или в комбинации друг с другом.

Вышеуказанные, применяемые в качестве компонентов (ii) снижающие плотность вещества и пиролизуемые наполнители в каждом случае могут быть использованы по отдельности или в комбинации друг с другом.

Описанные выше, по обстоятельствам наряду с предусмотренными согласно изобретению снижающими плотность веществами, в качестве дополнительных добавочных снижающих плотность веществ в соответствующем изобретению способе используемые порообразователи предпочтительно выбираются из группы, состоящей из:

- карбонатов, гидрокарбонатов и оксалатов, предпочтительно с катионами из группы, состоящей из щелочных металлов и щелочноземельных металлов, предпочтительно карбоната, гидрокарбоната и оксалата кальция,
 - муки кокосовой скорлупы, предпочтительно муки кокосовой скорлупы с наименованием «Coconit 300» фирмы Mahlwerk Neubauer-Friedrich Geffers GmbH,
 - муки из скорлупы грецкого ореха, предпочтительно муки из скорлупы грецкого ореха с наименованием «Walnusschalenmehl 200m» фирмы Ziegler Minerals,
 - муки виноградных косточек, предпочтительно муки виноградных косточек с наименованием «Traubenkernmehl M100» фирмы A+S BioTec,
 - муки оливковых ядрышек, предпочтительно муки оливковых ядрышек с наименованием «OM2000» или «OM3000» фирмы JELU-Werk,
 - крахмала
 - пшеничной муки, предпочтительно пшеничной муки с наименованием «Mehl 405» фирмы Hummel,
 - кукурузной муки, предпочтительно кукурузной муки с наименованием «Maismehl «MK100» фирмы Hummel,
 - картофельного декстрина,
 - сахара, например, сахарозы,
 - растительных семян,
 - древесной муки, предпочтительно древесной муки с наименованием «Holzmehl Ligno-Tech 120mesh TR» фирмы Brandenburg Holzmühle,
- и
- золы рисовой лузги, предпочтительно золы рисовой лузги с высоким содержанием углерода, например, золы рисовой лузги с наименованием «Nermat AF (<80µm)» фирмы Refratech.

Вышеуказанные как дополнительные добавочные компоненты (ii), по обстоятельствам применимые порообразователи могут быть использованы по отдельности или в комбинации друг с другом, предпочтительно в совокупном количестве в диапазоне до 30 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 1 до 20 вес.%, в особенности предпочтительно в диапазоне от 3 до 10 вес.%, в расчете на общую массу полученной в

стадии (a1) суспензии.

Вышеуказанные снижающие плотность вещества (например, такие как легковесные наполнители или пиролизуемые наполнители, также порообразователи) для получения композитных частиц с особенно низкой насыпной плотностью в большом ассортименте имеются в продаже на рынке. Их применение в соответствующем изобретению способе обеспечивает возможность воспроизводимого получения легких, хорошо изолирующих продуктов для промышленности огнеупорных материалов, или изолирующих материалов в качестве полуфабрикатов для получения таких продуктов.

Предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксидов, нитридов и карбидов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

и

- смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

причем предпочтительно применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксида алюминия (например, CAS-номер 21645-51-2),
- оксида циркония (например, CAS-номер 1314-23-4),
- диоксида титана (например, CAS-номер 13463-67-7),
- диоксида кремния (например, кварца с CAS-номером: 14808-60-7, или стекловидного SiO₂ с CAS-номером: 60676-86-0),
- оксида магния (например, CAS-номер: 1309-48-4),
- оксида кальция (например, CAS-номер 1305-78-8),
- силиката кальция (например, CAS-номер: 1344-95-2),
- слоистых силикатов, предпочтительно слюды,
- алюмосиликатов,
- алюмосиликата магния, предпочтительно кордиерита,
- карбида кремния,

и

- нитрида бора

и/или

применяемый прекурсор огнеупорного твердого вещества, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a1) прекурсоров огнеупорного твердого

вещества в качестве огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- гидроксида алюминия (например, CAS-номер: 1344-28-1),
- гидроксида магния (например, CAS-номер: 1309-42-8),
- слоистых силикатов, предпочтительно каолинита, монтмориллонита и иллита,
- глин, предпочтительно каолина и бентонита,
- фосфатов, таких как трикальцийфосфат (например, CAS-номер: 7758-87-4)

и

- карбонатов, таких как карбонат кальция и карбонат магния (например, CAS-номера: 546-93-0 (безводный), 13717-00-5 (моногидрат), 5145-48-2 (дигидрат), 14457-83-1 (тригидрат), 61042-72-6 (пентагидрат)).

Особенно предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором совокупное количество применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ составляет величину в диапазоне от 1 до 70 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 5 до 50 вес.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 10 до 30 вес.%, в расчете на общую массу полученной в стадии (a1) суспензии.

Все из вышеуказанных веществ могут быть использованы также в смеси друг с другом, например, карбоната/фосфата в форме костяной золы.

Огнеупорные твердые вещества:

Вышеуказанные огнеупорные твердые вещества могут быть применены по отдельности или в комбинации. Вышеуказанные прекурсоры могут быть использованы по отдельности или в комбинации. Могут применяться исключительно огнеупорные твердые вещества или исключительно прекурсоры, или оба из них в комбинации друг с другом.

Слоистые силикаты:

Предпочтительными слоистыми силикатами для применения в качестве огнеупорных твердых веществ являются следующие:

- «Pyrax® RG-140» фирмы C.H. Erblslöh
- «Mica G» фирмы Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH
- «Mica-MG 160» фирмы Denain-Anzin Minéraux

и

- слюда фирмы Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH с наименованием «Glimmer CMG».

Вышеуказанные предпочтительные слоистые силикаты могут быть использованы по отдельности или в комбинации.

Оксиды:

Однако во многих случаях благоприятным образом в стадии (a1) должны применяться определенные оксиды как огнеупорное твердое вещество из компонентов (i), причем по меньшей мере один из этих оксидов выбирается из группы, состоящей из:

- оксид алюминия (например, CAS-номер 21645-51-2),
- оксид циркония (например, CAS-номер 1314-23-4),
- диоксид титана (например, CAS-номер 13463-67-7),
- диоксид кремния (например, кварц с CAS-номером: 14808-60-7, или стекловидный SiO₂ с CAS-номерами: 60676-86-0), в виде дисперсного твердого вещества (в отличие от коллоидного диоксида кремния, согласно стадии (a1), пункт (iii) соответствующего изобретению способа),

- оксид магния (например, CAS-номер: 1309-48-4),

и

- оксид кальция (например, CAS-номер 1305-78-8).

Вышеуказанные оксиды могут быть использованы по отдельности или в комбинации.

Предпочтительными оксидами алюминия при этом являются оксид алюминия «Nabalox® NO315» фирмы Nabaltec AG, оксид алюминия «Alodur® EK S1» фирмы Treibacher Schleifmittel, оксид алюминия «Alumina DF2» фирмы MAL Magyar Aluminium, и оксид алюминия «Edelkorund weiß EK-Filterstaub» фирмы Wester Mineralien.

Предпочтительной комбинацией оксидов металлов при этом является смесь из оксида алюминия и оксида циркония, например, такая как «Alodur® ZKSF» фирмы Treibacher Schleifmittel.

При этом предпочтительные оксиды кремния представляют собой оксид кремния «Sillimat GS (<80µm)» фирмы Refratch, оксид кремния «Kalzinierte Reisspelzen» фирмы Ziegler Mineralstoffe, оксид кремния «Aerosil 200» фирмы Evonik, оксид кремния «SiO₂ «RW-Füller Q1 plus» фирмы RW Silicium GmbH, и оксид кремния «Millisil-Mehl W8» фирмы Quarzwerke.

Предпочтительным силикатом кальция является силикат кальция «China Wollastonit TMM S.G.» фирмы Possehl Erzkontor.

Алюмосиликаты:

Предпочтительными алюмосиликатами для применения в качестве огнеупорных твердых веществ и, соответственно, прекурсоров, являются алюмосиликаты магния и следующие алюмосиликаты:

- «Andalusit 200mesh», «Andalusit 120mesh» или «Kysil 58» фирмы Europe Minerals,
- «Marlusit DIN 80» фирмы Cofermin Rohstoffe,
- «Kyanit 100mesh/200mesh» фирмы Possehl Erzkontor,
- «Kyanit 40-120mesh» фирмы Ziegler Mineralstoffe,
- «Kaolinschamotte PrimaCal 50» фирмы Sibelco Deutschland Westerwald,
- «Porzellanmehl» фирмы Franz Mandt,
- «Molochit 120/200» фирмы IMERYS UK

и

- муллит.

Алюмосиликаты магния и/или вышеуказанные предпочтительные алюмосиликаты

могут быть использованы по отдельности или в комбинации.

Предпочтительными алюмосиликатами магнезия для применения в качестве огнеупорных твердых веществ являются кордиерит, предпочтительно «Cordierit C 65» фирмы České Lupkové Závody S.A., «Cordierit B» фирмы Alroko GmbH & Co KG, и «Cordierit 0-1mm» и, соответственно, «Cordierit DIN 70» фирмы Spitzer Rohstoffhandelsgesellschaft mbH.

Эти предпочтительные алюмосиликаты магнезия могут быть использованы по отдельности или в комбинации.

Вышеуказанные соединения или смеси в рамках настоящего изобретения могут быть применены в комбинации друг с другом как огнеупорные твердые вещества. Например, специалист может целенаправленно отрегулировать желательную термостойкость композитных частиц и зависящую от этого только в определенной мере насыпную плотность подбором типа и количества огнеупорных твердых веществ. То же справедливо для описываемых далее предпочтительных прекурсоров огнеупорных твердых веществ, для комбинаций этих предпочтительных прекурсоров, и для комбинаций предпочтительных прекурсоров огнеупорных твердых веществ с предпочтительными огнеупорными твердыми веществами, как описанными выше.

Прекурсоры:

Предпочтительная смесь для применения в качестве прекурсоров огнеупорных твердых веществ представляет собой костяную золу, например, «CALTAN Knochenasche» фирмы Neue Leimfabrik Tangermünde GmbH.

Особенно предпочтительными каолинами для применения в качестве прекурсоров огнеупорных твердых веществ являются:

- «Chinafill 100» и, соответственно, «Kaolin TEC» фирмы Amberger Kaolinwerke
- «Kärlicher Blautonmehl» фирмы Kärlicher Ton- und Schamottewerke Mannheim & Co.KG
- «Satintone W» фирмы BASF AG
- и
- «Kaolin Burgess No.20» или «Kaolin Burgess BSC SD» фирмы Omya.

Вышеуказанные особенно предпочтительные каолины могут быть применены по отдельности или в комбинации.

Особенно предпочтительные бентониты для применения в качестве прекурсоров огнеупорных твердых веществ представляют собой:

- «Bentone 27» или «Bentone EW» фирмы Elementis Specialities,
- «Bentonit B» (например, CAS-номер: 1302-78-9) фирмы C.H. Erbslöh
- и
- «Bentonit Volclay» фирмы Süd Chemie.

Вышеуказанные особенно предпочтительные бентониты могут быть использованы по отдельности или в комбинации.

Применение вышеуказанных предпочтительных огнеупорных твердых веществ

приводит к термически особенно устойчивым (жаростойким) композитным частицам.

Понятно, что огнеупорные твердые вещества в стадии (a1) предпочтительно присутствуют как неагрегированные и неагломерированные частицы, причем предпочтительно отношение максимального размера зерен (как определено выше) частиц огнеупорных твердых веществ к максимальному размеру зерен полученных в соответствующем изобретении композитных частиц составляет величину в диапазоне от 0,01 до 0,2. Тем самым в отдельной композитной частице могут быть размещены многочисленные частицы огнеупорных твердых веществ.

Применяемые в стадии (a1) огнеупорные твердые вещества предпочтительно представляют собой частицы, предпочтительно частицы огнеупорных твердых веществ, предпочтительно огнеупорные твердые вещества с размером зерен менее 0,1 мм, по определению посредством просеивания согласно стандарту DIN 66165-2 (4.1987) с использованием указанного там способа D (машинное просеивание с неподвижным отдельным ситом в газообразной подвижной текучей среде, с воздушоструйным ситом).

Предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

обработка согласно стадии (a3) проводится так, что насыпная плотность полученных композитных частиц является меньшей, чем насыпная плотность отвержденных капель в высушенном состоянии (это удастся, например, особенно легко при применении снижающих плотность веществ, предпочтительно пиролизуемых наполнителей, когда обработка проводится так, что она приводит к пиролизу пиролизуемых наполнителей),

и/или

указанные композитные частицы имеют насыпную плотность <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л.

В рамках настоящего изобретения было выяснено, что при целенаправленном выборе применяемых в стадии (a1) компонентов (i), (ii), (iii) и (iv) путем целенаправленной обработки отвержденных капель в стадии (a3) во многих случаях может достигаться благоприятное или требуемое снижение насыпной плотности (поскольку компоненты, например, подвергаются пиролизу или преобразуются с выделением раздувающих газов). При этом оказалось неожиданным отсутствие негативного влияния на формоустойчивость или термостойкость образованной из отвержденной капли композитной частицы.

Композитные частицы с насыпной плотностью <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л, объединяют преимущества низкой насыпной плотности, высокого изолирующего действия и адекватной термостойкости; поэтому их применение в соответствующем изобретении способе является особенно благоприятным.

Во многих случаях предпочтителен соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как

предпочтительный), в котором полученные в стадии (а3) композитные частицы, по меньшей мере частично, имеют размер зерен в диапазоне менее 5,0 мм, предпочтительно менее 2,0 мм, по определению путем просеивания. Композитные частицы с размером зерен менее 2,0 мм образуют мелкую фракцию в выделенном огнеупорном материале, и поэтому могут быть особенно хорошо переработаны в изолирующий материал для промышленности огнеупорных материалов или в соответствующий изолирующий продукт; их получение в стадии (а) соответствующего изобретению способа и их применение в стадии (b) (в отношении этого смотри ниже) является предпочтительным. По меньшей мере 90 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, полученных в стадии (а) композитных частиц предпочтительно имеют, в расчете на общую массу сформированных в стадии (а) композитных частиц, размер зерен 2,0 мм или меньше, по определению посредством просеивания.

Часто также предпочтителен соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором компоненты (ii) в качестве снижающего плотность вещества и, соответственно, веществ включают один или многие пиролизуемые наполнители, и обработка согласно стадии (а3) проводится так, что один или, соответственно, многие пиролизуемые наполнители подвергаются пиролизу и тем самым образуют пустоты в сформированных композитных частицах.

Образование пустот в стадии (а3) при применении пиролизуемых наполнителей представляет собой частный аспект настоящего изобретения, так как тем самым снижается насыпная плотность образованных композитных частиц, и усиливается изолирующее действие. Количества и размеры зерен пиролизуемых наполнителей представляют собой параметры, существенные для насыпного веса и пористости образованных композитных частиц.

Предпочтительным является соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором компонент (i) в качестве огнеупорных твердых веществ включает один или многие прекурсоры огнеупорных твердых веществ, и обработка согласно стадии (а3) включает термическую обработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество (это обычно может быть подтверждено путем измерения рентгеновской дифракции (XRD)),

причем предпочтительно прекурсором или по меньшей мере одним из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глина или содержащая глину порода, и обработка согласно стадии (а3) включает термическую обработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, что глина преобразуется в огнеупорное твердое вещество, причем глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит (это обычно может быть подтверждено путем XRD-измерения).

Собственными исследованиями было выявлено, что соответствующим изобретению способом уже при сравнительно низких температурах в стадии (а3) в

диапазоне от 900 до 980°C получаются композитные частицы, которые в качестве компонента (iii) содержат коллоидный диоксид кремния, с очень высокой механической прочностью (прочностью зерен). Кроме того, оказалось, что развитие механической прочности композитных частиц в результате термической обработки в стадии (a3) соответствующего изобретению способа при температуре в диапазоне от 900 до 980°C зависит от времени в том смысле, что более длительная термическая обработка в указанном температурном диапазоне приводит к более высокой механической прочности.

Кроме того, в собственных исследованиях было показано, что пористость композитных частиц также является зависящей от продолжительности термической обработки в стадии (a3) соответствующего изобретению способа при температуре в диапазоне от 900 до 980°C в том смысле, что более длительная термическая обработка в указанном температурном диапазоне обуславливает меньшую пористость.

Возможность получения композитных частиц, которые являются исключительно пригодными для изолирующих продуктов для промышленности огнеупорных материалов или изолирующих материалов в качестве полуфабрикатов для получения таких продуктов, уже при сравнительно низких температурах в диапазоне от 900 до 980°C представляет собой дополнительное особенное преимущество соответствующего изобретению способа. Известные до сих пор способы получения подобных изолирующих продуктов или полуфабрикатов для промышленности огнеупорных материалов исполняются, как правило, при явно более высоких температурах, тем самым обуславливая более высокий расход энергии.

Поэтому при надлежащем выборе температуры и времени в стадии (a3) соответствующего изобретению способа могут быть получены композитные частицы с желательными характеристиками прочности зерен и пористости.

Глина и, соответственно, содержащая глину порода для применения в качестве прекурсора при этом представляют собой, например, каолин или бентонит.

Особенным достижением настоящей заявки следует признать то, что определенные прекурсорные материалы (каолин, например, «Chinafill 100» и, соответственно, «Kaolin TEC» фирмы Amberger Kaolinwerke, и «Kärlicher Blautonmehl» фирмы Kärlicher Ton- und Schamottewerke Mannheim & Co.KG, «Satintone W» фирмы BASF AG) при термической обработке в стадии (a3) уже при сравнительно низких температурах переходят в другую фазу с особенной термостойкостью, и тем самым содействуют еще лучшей термостойкости полученных композитных частиц в соответствующем изобретению способе. При применении каолина в качестве прекурсора в стадии (a3) соответствующего изобретению способа отвержденная капля предпочтительно нагревается до температуры в диапазоне от 900 до 980°C так, что, например, каолинит через промежуточные фазы переходит в огнеупорное твердое вещество муллит, который имеет очень высокую термостойкость.

Применение прекурсоров огнеупорных твердых веществ, в частности, использование предпочтительных прекурсоров огнеупорных твердых веществ, как

описанных выше, так же, как и при непосредственном применении огнеупорных твердых веществ, содействует повышению термостойкости образованных согласно изобретению композитных частиц.

Особенно предпочтительным является способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором при термической обработке предпочтительно не превышает температура 1000°C.

При сооружении реакторов, при работе которых превышаются температуры обработки 1000°C, требуются особенные технические меры. Поэтому термическая обработка при 980°C или ниже содействует снижению сложности реактора и обеспечивает явное сокращение расхода энергии.

Термостойкость полученных согласно изобретению композитных частиц является особенно неожиданной, когда сравнивается с термостойкостью стандартных материалов полых шариков из корунда. Для получения полых шариков из корунда чаще всего создается расплав оксида алюминия, который затем раздувается. Для создания расплава оксида алюминия, как правило, соответственно температуре плавления Al_2O_3 требуются температуры в диапазоне около 2000°C. Получение керамических или стекловидных полых микрошариков, например, согласно патентному документу EP1832560, производится в температурном диапазоне 1000-2000°C. Согласно изобретению, полученные с использованием надлежащих прекурсоров композитные частицы даже после обработки при более низких температурах (спекание/обжиг, смотри выше) имеют повышенную термостойкость.

Предпочтительным является способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором в стадии (a3) отвержденные капли промываются, и полученные промытые капли предпочтительно высушиваются. По завершении промывания (и при необходимости высушивания) затем проводятся дополнительные технологические стадии, предпочтительно такие стадии обработки, какие выше или ниже указаны как предпочтительные. В качестве дополнительной технологической стадии предпочтительно проводится термическая обработка промытых и при необходимости высушенных капель при температуре ниже 1000°C.

Полученные в стадии (a) композитные частицы предпочтительно являются сыпучими.

Предпочтительным является способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором отвержденные в стадии (a3) капли подвергаются обработке так, что в качестве полуфабриката образуются твердые частицы, и в котором затем поверхность этих твердых частиц снабжается покрытием, предпочтительно посредством органического покровного средства или кремнийсодержащего связующего материала, так, что получают указанные композитные частицы. В конкретном случае является благоприятным применение другого неорганического покровного материала.

При изготовлении изолирующих продуктов для промышленности огнеупорных материалов и, соответственно, изолирующего материала в качестве полуфабриката для этого, соответствующим изобретению способом, и тем самым с использованием образованных согласно изобретению композитных частиц, во многих случаях обнаруживалась высокая пористость указанных композитных частиц. Поскольку вышеуказанные продукты и, соответственно, полуфабрикаты подвергаются дополнительной переработке с использованием связующих материалов, вследствие высокой пористости это может приводить к повышенному расходу связующего материала, в частности, это является нежелательным при применении органических связующих материалов, так как это может приводить к возрастанию затрат и к поглощению в иной ситуации ненужных, и в худшем случае вредных (например, вредных для здоровья) дополнительных материалов. Чтобы сократить расход связующего материала, поэтому часто является предпочтительным нанесение покрытия на поверхность и, соответственно, поверхностные поры указанных композитных частиц.

Особенно предпочтительным органическим покровным материалом является яичный альбумин, который предпочтительно наносится в форме водного раствора.

Водный раствор яичного альбумина предпочтительно получается смешением порошкообразного яичного белка с водой. Соответствующие растворы яичного альбумина получаются, например, из:

- порошкообразного яичного белка Standard (номер продукта 150061) фирмы NOVENTUM Foods,

- порошкообразного яичного белка High Whip (номер продукта 150062) фирмы NOVENTUM Foods

и

- порошкообразного яичного белка High Gel (номер продукта 150063) фирмы NOVENTUM Foods.

Особенно предпочтительными неорганическими покровными материалами являются кремнийсодержащие связующие материалы, предпочтительно алкоксисиланы («силаны») и/или смеси алкоксисилоксанов («силоксаны»), в частности, продукт SILRES® BS 3003 фирмы Wacker Silicones. Неорганические покровные материалы, такие как предпочтительные алкоксисиланы и смеси алкоксисилоксанов, имеют то преимущество, что они являются водоотталкивающими и теплостойкими.

Поскольку указанные композитные частицы, как описанные выше, во многих случаях имеют высокую пористость, является особенно благоприятным нанесение на них предпочтительного покровного материала. Предпочтительными покровными материалами, как описано выше, являются легкодоступные на рынке, неядовитые и простые в обработке.

При этом в качестве органического покровного материала особенно предпочтительным является яичный альбумин, так как он превосходно укрывает поверхность композитных частиц и тем самым благоприятным образом снижает их

способность впитывать связующий материал.

Предпочтительным является способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), включающий в качестве дополнительной стадии или, соответственно, дополнительных стадий:

- (b) смешение полученных в стадии (a) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата,
- сульфата алюминия,

предпочтительно

- (b) смешение полученных в стадии (a) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,

а также, при необходимости, в стадии (b) или в дополнительной стадии после стадии (a) смешение с одним или многими дополнительными веществами для получения отверждаемой огнеупорной композиции,

а также, по обстоятельствам, отверждение отверждаемой огнеупорной композиции, и/или

- (с) получение изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, с использованием композитных частиц из стадии (а),

причем стадия (с) предпочтительно выполняется после стадии (а) и/или после стадии (b),

и/или

причем изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта предпочтительно выбирается из группы, состоящей из формованных и неформованных огнеупорных и высокоогнеупорных изделий, предпочтительно неосновных огнеупорных материалов,

и особенно предпочтительно выбирается из группы, состоящей из

- высокоглиноземистых кирпичей,
- шамотных кирпичей,
- жаростойких бетонов,
- ремонтных масс,
- корректирующих масс в форме насыпных, заливочных, набивочных масс, масс для литья под давлением, и масс для вибрационного уплотнения,
- строительного раствора и клеевого материала
- тиглей,
- футеровок литейных ковшей
- литейных желобов
- масс для заглушки леток
- погружных сталеразливочных стаканов,
- шиберных плит,
- выпускных сопел для металлургии
- литниковых масс, предпочтительно, фасонных кирпичей с отверстием и гидромониторов, и
- футеровок печей.

Вышеуказанный «кизельзоль» (другими распространенными названиями являются золь кремниевой кислоты или силиказоль) имеет обычное в отрасли техники значение водного (то есть, содержащего воду) раствора приблизительно шарообразных, коллоидных взвешенных молекул поликремниевых кислот с содержанием в диапазоне от 30 вес.% до 60 вес.% (в расчете на общую массу водного раствора) диоксида кремния. В зависимости от размеров частиц кизельзоль представляет собой систему от молочно-мутной до бесцветной прозрачной, средний диаметр частиц в которой составляет 5-150 нм. Получение производится обработкой водного раствора силиката щелочного металла («растворимого стекла»).

Вышеуказанный связующий материал и, соответственно, компоненты связующего материала оказались особенно пригодными для получения отверждаемых огнеупорных

композиций, которые предусматриваются для применения в продуктах для промышленности огнеупорных материалов. Полученные вышеописанным соответствующим изобретению способом или приведенным как предпочтительным соответствующим изобретению способом, в стадии (а), композитные частицы могут быть смешаны со связующим материалом или со смесью многих связующих материалов. Такой связующий материал может включать один или многие вышеуказанные компоненты, например, смесь многих таких компонентов связующих материалов.

Предпочтительным также является способ, как описанный выше (в частности, способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором полученные в стадии (а3) композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание (в отношении метода определения смотри ниже),

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К,

и/или

(С) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту DIN EN 13055-1:2008-08, Приложение А (способ 1; 2*30 секунд встряхивания с амплитудой 0,5) при размере зерен (в отношении метода определения смотри ниже) в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(Е) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания,

(F) водопоглощательной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

В рамках настоящего изобретения «значение теплопроводности» (смотри, помимо прочего, вышеуказанный Пункт «(В)») определяется согласно стандарту DIN EN 12667:2001-05, «Теплотехнические характеристики строительных материалов и строительных изделий; определение пропускного сопротивления способом с использованием дискового прибора и дискового прибора для измерения теплового потока; продукты с высоким и средним сопротивлением пропусканию тепла».

В рамках настоящего изобретения «насыпная плотность» (смотри, помимо прочего, вышеуказанный Пункт «(D)») определяется согласно стандарту DIN EN ISO 60 2000-1.

В рамках настоящего изобретения «размер зерен» композитных частиц (смотри, помимо прочего, вышеуказанный Пункт «(Е)») определяется путем просеивания, выполняемого согласно стандарту DIN 66165-2 (4.1987) с использованием указанного там способа F (машинное просеивание с подвижным отдельным ситом или набором сит в

газообразной неподвижной текучей среде). Применяется вибрационная просеивающая машина типа RETSCH AS 200 control; при этом амплитуда регулируется на ступень 2; не проводится никакое прерывистое просеивание, продолжительность просеивания составляет 1 минуту.

В рамках настоящего изобретения «водопоглотительная способность» (смотри, помимо прочего, вышеуказанный Пункт «(F)») определяется методом с использованием прибора Enslin. Метод известен специалисту. В нем используется так называемый «прибор Enslin», в котором стеклянный фильтр-нутч соединен шлангом с градуированной пипеткой. Пипетка устанавливается точно горизонтально так, что она размещена на одной высоте со стеклянной фриттой. Водопоглощение с величиной 1,5 мл/г тем самым соответствует поглощению воды в количестве 1,5 мл воды на 1 г композитных частиц. Оценка проводится согласно стандарту DIN 18132:2012-04.

Изобретение также относится к применению способа инкапсулирования в матрицу, предпочтительно с использованием сопла, особенно предпочтительно с использованием вибрационного сопла, для получения композитных частиц с насыпной плотностью <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л, при изготовлении изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов, который включает многочисленные связанные друг с другом посредством действующей в качестве связующего материала фазы композитные частицы.

Этот аспект изобретения основывается на неожиданно найденном факте, что применение получаемых этим путем композитных частиц с насыпной плотностью <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л, дает очень легкие, хорошо изолирующие материалы с благоприятной высокой термостойкостью. В отношении предпочтительных вариантов исполнения такого применения соответственно действительны приведенные для соответствующего изобретению способа разъяснения.

Во избежание недопонимания следует указать на то, что элементы загрузочных устройств для литейной промышленности не должны толковаться специалистом как продукты для промышленности огнеупорных материалов. Элементы загрузочных устройств для литейной промышленности не являются предметом настоящего изобретения, и не рассматриваются как продукты для промышленности огнеупорных материалов. Понятие «элемент загрузочного устройства» в рамках данных обстоятельств при этом включает как обшивки дозаторов, вкладыши дозаторов и крышки питателей, так и электрогрелки.

Типичные продукты для промышленности огнеупорных материалов, для изготовления которых пригодны полученные соответствующим изобретению способом композитные частицы и, соответственно, включающий их изолирующий материал - в частности, благодаря их высокой прочности зерен при одновременно низкой насыпной плотности - представляют собой формованные и неформованные огнеупорные и/или высокоогнеупорные - предпочтительно огнеупорные - изделия, в частности, все неосновные огнеупорные материалы. Предпочтительные примеры таких формованных

или неформованных огнеупорных и/или высокоогнеупорных изделий для промышленности огнеупорных материалов выбираются из группы, состоящей из:

- высокоглиноземистых кирпичей,
- шамотных кирпичей,
- жаростойких бетонов,
- ремонтных масс,
- корректирующих масс в форме насыпных, заливочных, набивочных масс, масс для литья под давлением, и масс для вибрационного уплотнения,
- строительного раствора и клеевого материала
- тиглей,
- футеровок литейных ковшей
- литейных желобов
- масс для заглушки леток
- погружных сталеразливочных стаканов,
- шибберных плит,
- выпускных сопел для металлургии
- литниковых масс, предпочтительно, фасонных кирпичей с отверстием и гидромониторов, и
- футеровок печей.

В отношении предпочтительных вариантов исполнения соответствующего изобретению применения способа инкапсулирования в матрицу действительны приведенные для соответствующего изобретению способа разъяснения, и наоборот.

Настоящее изобретение также относится к изолирующему продукту для промышленности огнеупорных материалов или к изолирующему материалу в качестве полуфабриката для получения такого продукта, содержащему множество огнеупорных композитных частиц, причем эти композитные частицы включают

- частицы одного или многих огнеупорных твердых веществ,
- и
- нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ, и

причем продукт и, соответственно, полуфабрикат может быть получен вышеописанным соответствующим изобретению или предпочтительным соответствующим изобретению способом,

и/или

причем содержащиеся в продукте или, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание (в отношении метода определения смотри ниже),

и/или

(B) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К (в отношении метода определения смотри выше).

Поскольку вышеуказанный «нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ», сформирован из дополнительно описанного выше в связи с соответствующим изобретению способом коллоидного диоксида кремния, здесь соответственно подразумевается, что частицы диоксида кремния присутствуют в виде нанодисперсного диоксида кремния, пока температура спекания в стадии (a3) соответствующего изобретению способа не выбирается столь высокой, чтобы наночастицы диоксида кремния полностью спекались или, соответственно, сплавлялись друг с другом с утратой формы частиц. Доказательство наличия присутствующего в виде наночастиц диоксида кремния может быть получено с помощью растровой электронной микроскопии («REM») или трансмиссионной электронной микроскопии («ТЕМ»).

В отношении предпочтительных вариантов исполнения соответствующего изобретению продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, действительны приведенные для соответствующего изобретению способа и для соответствующего изобретению применения способа инкапсулирования в матрицу разъяснения, соответственно, и наоборот.

Предпочтительным является изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, причем содержащиеся в таком продукте и, соответственно, в полуфабрикате для получения такого продукта композитные частицы отличаются

(C) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания,

и/или

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

Кроме того, также предпочтительным является соответствующий изобретению изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта (в частности, изолирующий продукт или изолирующий материал, который выше или ниже указан как

предпочтительный), включающий продукт отверждения компонента связующего материала, выбранного из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата, и
- сульфата алюминия.

Также предпочтительным является соответствующий изобретению изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта (в частности, изолирующий продукт или изолирующий материал, который выше или ниже указан как предпочтительный), дополнительно включающий одно или многие вещества, выбранные из группы, состоящей из

шамота, легкого шамота, корунда, полых шариков из корунда, спеченного корунда, плавленого корунда, спеченного муллита, плавленого муллита, оксида алюминия (глинозема), андалузита, кианита, силлиманита, кордиерита, глин, волластонита, циркониевого муллита, циркониевого корунда, сфер из летучей золы и вермикулита.

Изобретение также относится к (второму соответствующему изобретению) способу получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(а) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, предпочтительно менее 2 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

(i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из

легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от 10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку,

(b) смешения полученных в стадии (a3) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементах,
- кальцийалюминатных цементах,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата,
- сульфата алюминия,

а также, при необходимости, в стадии (b) или в дополнительной стадии после стадии (a) смешения с одним или многими дополнительными веществами для получения отверждаемой огнеупорной композиции,

а также, по обстоятельствам, отверждения отверждаемой огнеупорной композиции.

Все вышеуказанные для раскрытого в этом тексте первого соответствующего изобретению способа (включая способ или способы или варианты способа, которые выше указаны как предпочтительные) данные, в частности, касающиеся определений, предпочтительных вариантов исполнения, возможных или, соответственно, предпочтительных комбинаций, более точных описаний и применимых методов определения параметров, действительны соответственно и/или целесообразно также для второго соответствующего изобретению способа, в том числе его приведенных ниже предпочтительных вариантов или форм исполнения, насколько не оговорено иное, а также, в частности, для особенно предпочтительного способа, в котором комбинированы

все признаки первого соответствующего изобретению способа и второго соответствующего изобретению способа.

Предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше, в котором

в стадии (a1) получение капель выполняется посредством одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел,

и/или

в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется охлаждением, высушиванием или химической реакцией.

Также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором используемая в стадии (a1) отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую посредством химической реакции жидкость, и в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости вызывается химической реакцией.

Кроме того, предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором применяемая в стадии (a1) отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией катионного обмена жидкость, предпочтительно представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция, и/или ионами бария, и/или ионами марганца, предпочтительно отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость.

Также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), включающий в качестве дополнительной стадии,

- (c) получение изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, с использованием композитных частиц из стадии (a) и/или отверждаемой огнеупорной композиции и, соответственно, отвержденной огнеупорной композиции, из стадии (b),

причем стадия (c) предпочтительно выполняется после стадии (a) и/или после стадии (b),

и/или

причем изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта предпочтительно выбирается из группы, состоящей из формованных и неформованных огнеупорных и высокоогнеупорных изделий,

и особенно предпочтительно выбирается из группы, состоящей из

- огнеупорных легковесных кирпичей,
- теплоизоляционных кирпичей,
- огнеупорных легковесных масс,

- теплоизоляционных масс, включающих насыпные массы, заливочные массы, набивочные массы, массы для литья под давлением, и массы для вибрационного уплотнения,

- сводовых кирпичей и сводовых элементов для подвесных сводов, предпочтительно для подвижных сводовых конструкций и сводчатых конструкций при сооружении печей и установок,

- утепляющих надставок,

- тиглей и

- футеровок литейных ковшей.

Во многих случаях также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую химической реакцией жидкость,

которая имеет один или многие связующие материалы, выбранные из группы, состоящей из альгината, поливинилового спирта (PVA), хитозана и сульфоксиэтиленцеллюлозы,

и/или

представляет собой водный раствор,

причем отверждаемая жидкость предпочтительно представляет собой водный раствор альгината.

Также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

легковесный наполнитель, соответственно, по меньшей мере один из используемых в стадии (а) в качестве снижающего плотность вещества легковесных наполнителей как компонентов (ii), предпочтительно с размером зерен менее 0,8 мм, особенно предпочтительно менее 0,5 мм, наиболее предпочтительно менее 0,3 мм, определяемым путем просеивания, выбирается из группы, состоящей из:

неорганических полых шариков, органических полых шариков, частиц из пористого и/или вспененного материала, предпочтительно из стекла, золы рисовой лузги, частиц типа «сердцевина-оболочка», и кальцинированного кизельгура,

и/или

в котором пиролизуемый наполнитель, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (а) пиролизуемых наполнителей как компонентов (ii), выбирается из группы, состоящей из:

- полимерных бисеринок,

и

- пенополистирольных шариков.

Кроме того, также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или

ниже указывается как предпочтительный), в котором

применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксидов, нитридов и карбидов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,
- смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

причем предпочтительно применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксида алюминия,
 - оксида циркония,
 - диоксида титана,
 - диоксида кремния,
 - оксида магния,
 - оксида кальция,
 - силиката кальция,
 - слоистых силикатов, предпочтительно слюды,
 - алюмосиликатов,
 - алюмосиликата магния, предпочтительно кордиерита,
 - карбида кремния,
- и
- нитрида бора
- и/или

применяемый прекурсор огнеупорного твердого вещества, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a1) прекурсоров огнеупорного твердого вещества в качестве огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- гидроксида алюминия,
 - гидроксида магния,
 - слоистых силикатов, предпочтительно каолинита, монтмориллонита и иллита,
 - глин, предпочтительно каолина и бентонита,
 - фосфатов,
- и
- карбонатов.

Кроме того, также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

обработка согласно стадии (a3) проводится так, что насыпная плотность полученных композитных частиц является меньшей, чем насыпная плотность отвержденных капель в высушенном состоянии,

и/или

указанные композитные частицы имеют насыпную плотность <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л.

Кроме того, также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором полученные в стадии (a3) и/или использованные в стадии (b) композитные частицы, по меньшей мере частично, имеют размер зерен менее 5,0 мм, предпочтительно менее 2,0 мм, по определению путем просеивания.

Кроме того, также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором

компонент (i) в качестве огнеупорных твердых веществ включает один или многие прекурсоры огнеупорных твердых веществ, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество,

причем предпочтительно прекурсором или по меньшей мере одним из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глина, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, что глина преобразуется в огнеупорное твердое вещество, причем глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит.

Кроме того, также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором отвержденные в стадии (a3) капли подвергаются обработке так, что получаются твердые частицы в качестве полуфабриката, и в котором затем поверхность этих твердых частиц снабжается покрытием, предпочтительно посредством органического покровного средства, так, что получаются указанные композитные частицы. В конкретном случае является благоприятным применение другого неорганического покровного материала.

Кроме того, также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), включающий в качестве стадии (b) смешение полученных в стадии (a) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементах,
- кальцийалюминатных цементах,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,

- мономagneзийфосфата или раствора мономagneзийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля, и
- золь оксида алюминия.

Во многих случаях также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором в стадии (a1) в качестве дополнительного исходного материала для получения капель применяется суспензия, и в качестве дисперсной фазы

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), используется коллоидный, предпочтительно анионный, диоксид кремния.

Во многих случаях также предпочтительным является второй соответствующий изобретению способ, как описанный выше (в частности, такой способ, который выше или ниже указывается как предпочтительный), в котором полученные в стадии (a3) композитные частицы отличаются

(A) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание (в отношении метода определения смотри ниже),

и/или

(B) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К (в отношении метода определения смотри выше),

и/или

(C) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту DIN EN 13055-1:2008-08, Приложение A (способ 1; 2*30 секунд встряхивания с амплитудой 0,5) при размере зерен (в отношении метода определения смотри выше) в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л (в отношении метода определения смотри выше),

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания (в отношении метода определения смотри выше),

(F) водопоглотительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г (в отношении метода определения смотри выше).

Изобретение также относится ко второму изолирующему продукту для

промышленности огнеупорных материалов или второму изолирующему материалу в качестве полуфабриката для получения такого продукта, содержащему

- множество огнеупорных композитных частиц, причем эти композитные частицы включают

- частицы одного или многих огнеупорных твердых веществ, и

- предпочтительно нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ,

а также

- продукт отверждения компонента связующего материала, выбираемого из группы, состоящей из:

- глиноземных цементов,

- кальцийалюминатных цементов,

- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,

- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,

- фосфорной кислоты,

- неорганического фосфата,

- соединений бора, предпочтительно оксида бора,

- сульфата магния или раствора сульфата магния,

- кизельзоля,

- золь оксида алюминия,

- пластичных глин,

- гидратируемого алюминийоксидного связующего,

- этилсиликата, и

- сульфата алюминия,

причем продукт или, соответственно, полуфабрикат может быть получен вторым соответствующим изобретению способом (в частности, таким способом, который выше указан как предпочтительный)

и/или

причем содержащиеся в продукте или, соответственно, полуфабрикате композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К.

Все приведенные выше для описанного в этом тексте (вышеназванного) соответствующего изобретению изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта (в том числе одного или многих изолирующих продуктов или

изолирующих материалов, которые выше указаны как предпочтительные) данные, в частности, касающиеся определений, предпочтительных вариантов исполнения, возможных или, соответственно, предпочтительных комбинаций, более точных описаний и применимых методов определения параметров, действительны соответственно и/или целесообразно также для второго изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или второго изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого (далее называемого как «второй изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или второй изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта»), в том числе его приведенных ниже предпочтительных вариантов или форм исполнения, насколько не оговорено иное.

Продукты для промышленности огнеупорных материалов, для изготовления которых пригодны полученные вторым соответствующим изобретению способом композитные частицы или, соответственно, включающий их изолирующий материал - в частности, благодаря их высокой прочности зерен при одновременно низкой насыпной плотности - включают формованные и неформованные огнеупорные и/или высокоогнеупорные - предпочтительно огнеупорные - изделия, в частности, все неосновные огнеупорные материалы. Предпочтительные формованные или неформованные огнеупорные и/или высокоогнеупорные изделия для промышленности огнеупорных материалов, для изготовления которых пригодны полученные вторым соответствующим изобретению способом композитные частицы или, соответственно, включающий их изолирующий материал, выбираются из группы, состоящей из:

- огнеупорных легковесных кирпичей,
- теплоизоляционных кирпичей,
- огнеупорных легковесных масс,
- теплоизоляционных масс, включающих насыпные массы, заливочные массы, набивочные массы, массы для литья под давлением, и массы для вибрационного уплотнения,
- сводовых кирпичей и сводовых элементов для подвесных сводов, предпочтительно для подвижных сводовых конструкций и сводчатых конструкций при сооружении печей и установок,
- утепляющих надставок,
- тиглей и
- футеровок литейных ковшей.

При этом предпочтительным является второй изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или второй изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого (второго соответствующего изобретению) продукта, причем содержащиеся во втором продукте или, соответственно, втором полуфабрикате композитные частицы отличаются

(С) прочностью зерен $\geq 1,5 \text{ Н/мм}^2$, предпочтительно $\geq 2,0 \text{ Н/мм}^2$, особенно предпочтительно $\geq 3,0 \text{ Н/мм}^2$, по определению согласно стандарту DIN EN 13055-1:2008-

08, Приложение А (способ 1; 2*30 секунд встряхивания с амплитудой 0,5) при размере зерен (в отношении метода определения смотри выше) в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л (в отношении метода определения смотри выше),

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания (в отношении метода определения смотри выше),

и/или

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г (в отношении метода определения смотри выше).

Кроме того, также предпочтительным является второй изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или второй изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого (в частности, такого изолирующего продукта или изолирующего материала, который выше или ниже указан как предпочтительный), дополнительно включающий одно или многие вещества, выбранные из группы, состоящей из:

шамота, легкого шамота, корунда, полых шариков из корунда, спеченного корунда, плавленого корунда, спеченного муллита, плавленого муллита, оксида алюминия (глинозема), андалузита, кианита, силлиманита, кордиерита, глин, волластонита, циркониевого муллита, циркониевого корунда, сфер из летучей золы и вермикулита.

Далее настоящее изобретение более подробно разъясняется со ссылкой на фигуры и посредством примеров.

Фигуры:

Фиг. 1: в Фиг. 1 представлен остаток в тигле после испытания на спекание при 1600°C композитных частиц В36.

Как можно выяснить из Фиг. 1, небольшая часть композитных частиц подверглась спеканию между собой, однако одновременно присутствует значительная доля по-прежнему еще в сыпучей форме.

Фиг. 2: в Фиг. 2 представлен остаток в тигле после испытания на спекание при 1600°C не соответствующих изобретению композитных частиц W250-6.

Как можно выяснить из Фиг. 2, остаток в тигле был спечен друг с другом так, что образовался взаимосвязанный «тигельный корж».

Фиг. 3: в Фиг. 3 представлен снимок содержимого тигля после испытания на спекание при 1600°C не соответствующих изобретению композитных частиц КНР 108.

Как можно ясно понять, содержимое тигля расплавилось с образованием сплошной массы.

Фиг. 4: в Фиг. 4 представлена микрофотография композитных частиц В36 после

испытания на спекание при 1600°C.

Как можно очень хорошо различить, композитные частицы после испытания на спекание еще не образовали спеченные перешейки.

Фиг. 5: в Фиг. 5 представлена микрофотография не соответствующих изобретению композитных частиц W250-6 после испытания на спекание при 1600°C.

Можно четко различить, что образовались обусловленные спеканием перешейки между не соответствующими изобретению композитными частицами, и все не соответствующие изобретению композитные частицы поэтому объединились во взаимосвязанный «тигельный корж».

Фиг. 6: в Фиг. 6 представлен остаток в тигле после испытания на спекание при 1700°C композитных частиц В36.

Небольшая часть композитных частиц подверглась спеканию между собой. Однако значительная доля все еще присутствует в сыпучей форме

Фиг. 7: в Фиг. 7 представлен остаток в тигле после испытания на спекание при 1700°C не соответствующих изобретению композитных частиц корунда «Hargreaves» в форме полых шариков.

Можно различить, что все не соответствующие изобретению композитные частицы объединились с образованием взаимосвязанного «тигельного коржа».

Фиг. 8: в Фиг. 8 представлен остаток в тигле после испытания на спекание при 1700°C не соответствующих изобретению композитных частиц корунда «KKW» в форме полых шариков.

Как можно ясно различить, все не соответствующие изобретению композитные частицы объединились с образованием взаимосвязанного «тигельного коржа».

Фиг. 9: в Фиг. 9 представлена микрофотография композитных частиц В36 после испытания на спекание при 1700°C.

Как можно очень хорошо различить, композитные частицы после испытания на спекание еще не образовали спеченные перешейки.

К Фиг. 10: в Фиг. 10 представлена микрофотография не соответствующих изобретению композитных частиц корунда «Hargreaves» в форме полых шариков после испытания на спекание при 1700°C.

Частицы во время испытания на спекание расплавились с поверхности, вследствие чего все не соответствующие изобретению композитные частицы при затвердевании объединились с образованием взаимосвязанного «тигельного коржа».

К Фиг. 11: в Фиг. 11 представлена увеличенная микрофотография не соответствующих изобретению композитных частиц корунда «KKW» в форме полых шариков после испытания на спекание при 1700°C.

Частицы во время испытания на спекание расплавились с поверхности, вследствие чего все не соответствующие изобретению композитные частицы при затвердевании объединились с образованием взаимосвязанного «тигельного коржа».

Фиг. 12: в Фиг. 12 представлен полученный в растровом электронном микроскопе

снимок композитных частиц с обозначением «В36» (смотри примеры далее по тексту).

Фиг. 13: в Фиг. 13 представлен увеличенный полученный в растровом электронном микроскопе снимок композитных частиц с обозначением «В36» (смотри примеры далее по тексту).

Очень хорошо различается, что различные огнеупорные твердые вещества по отдельности окружены сплошной фазой, и тем самым прочнее удерживаются ею, благодаря чему полученные согласно изобретению композитные частицы достигают желательной формостабильности и желательной термостойкости.

Фиг. 14: Фиг. 14 показывает сильно увеличенный полученный в растровом электронном микроскопе снимок композитных частиц «В36».

Фиг. 15: Фиг. 15 показывает в каждом случае температуру внутри изолирующих материалов из примеров 4a (второй соответствующий изобретению полуфабрикат, полученный вторым соответствующим изобретению способом, нижняя кривая зависимости «температура/время» (серая)) и 4b (сравнительный пример, верхняя кривая зависимости «температура/время» (черная)), соответственно, для изготовленных из данных вторых изолирующих материалов тиглей, как функция времени, после процесса разлива.

Четко различимо, что в изолирующем материале 4a (в отношении подробностей смотри ниже) отмечается явно (около 30%) меньшее повышение температуры, что свидетельствует о явно меньшей теплопроводности и, соответственно, лучшем изолирующем действии, по сравнению с не соответствующим изобретению сравнительным изолирующим материалом 4b (в отношении подробностей смотри ниже).

Фиг. 16: в Фиг. 16 представляет остаток в тигле после испытания на спекание при 1600°C полученных согласно изобретению композитных частиц С6.

Как можно различить в Фиг. 16, только незначительная часть композитных частиц подверглась спеканию друг с другом, однако в то же время значительная часть все еще присутствует в сыпучей форме.

Фиг. 17: в Фиг. 17 представлена микрофотография полученных согласно изобретению композитных частиц С6 после испытания на спекание при 1600°C.

Как можно очень хорошо различить, полученные согласно изобретению композитные частицы после испытания на спекание образовали лишь некоторые немногие спеченные перешейки.

Фиг. 18: в Фиг. 18 представляет остаток в тигле после испытания на спекание при 1700°C полученных согласно изобретению композитных частиц «С6».

Как можно хорошо различить в Фиг. 18, только незначительная часть полученных согласно изобретению композитных частиц подверглась спеканию друг с другом. Однако значительная часть все еще присутствует в сыпучей форме.

Фиг. 19: в Фиг. 19 представлена микрофотография полученных согласно изобретению композитных частиц С6 после испытания на спекание при 1700°C.

Как можно хорошо различить в Фиг. 19, полученные согласно изобретению

композитные частицы после испытания на спекание образовали лишь немногие обусловленные спеканием перешейки.

Далее настоящее изобретение более подробно разъясняется в примерах.

Примеры:

Методы измерения:

1. Определение размеров зерен:

Определение размеров зерен композитных частиц посредством просеивания выполнялось согласно стандарту DIN 66165-2 (4.1987) с использованием указанного там способа F (машинное просеивание с подвижным отдельным ситом или набором сит в газообразной неподвижной текучей среде). Применялась вибрационная просеивающая машина типа RETSCH AS 200 control; при этом амплитуда регулировалась на ступень 2; не проводилось никакое прерывистое просеивание, продолжительность просеивания составляла 1 минуту.

Определение размеров зерен использованных в стадии (a) в качестве снижающих плотность веществ компонента (ii) также выполнялось согласно стандарту DIN 66165-2 (4.1987) с использованием указанного там способа F (машинное просеивание с подвижным отдельным ситом или набором сит в газообразной неподвижной текучей среде). Также применялась вибрационная просеивающая машина типа RETSCH AS 200 control; при этом амплитуда регулировалась на ступень 2; не проводилось никакое прерывистое просеивание, продолжительность просеивания составляла 1 минуту.

Определение размеров зерен огнеупорных твердых веществ с размером зерен менее 0,1 мм проводилось посредством просеивания согласно стандарту DIN 66165-2 (4.1987) с использованием указанного там способа D (машинное просеивание с неподвижным отдельным ситом в газообразной подвижной текучей среде, с воздушоструйным ситом).

2. Определение насыпной плотности:

Насыпная плотность определялась согласно стандарту DIN EN ISO 60 2000-1.

3. Определение водопоглощительной способности:

Определение водопоглощительной способности выполнялось с использованием прибора Enslin. Оценка проводилась согласно стандарту DIN 18132:2012-04.

4. Определение химического состава и морфологии

Морфология образцов исследовалась с использованием микроскопа REM фирмы Jeol JSM 6510. Химический состав определялся EDX-анализом (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) на приборе EDX фирмы Oxford INCA.

Кроме того, для определения морфологии использовался оптический микроскоп VisiScope ZTL 350 с камерой Visicam 3.0.

5. Метод определения термостойкости (испытание на спекание):

Испытание на спекание проводилось в настоящем изобретении для определения термостойкости различных сырьевых материалов в соответствии с инструкцией Немецкого общества литейщиков VDG-Merkblatt P26 «Prüfung von Formgrundstoffen»

(«Испытание формовочных смесей»). Порция исследуемых частиц с одинаковым составом подвергалась определенной термической обработке (например, при температуре 1600°C или 1700°C, в каждом случае в течение получаса) в печи фирмы Carbolite HTF 1800 с терморегулятором типа E 3216, и затем оценивалась с приложением определенной механической нагрузки в режиме просеивания.

Сначала проводилось просеивание порции исследуемых частиц на сите с размером ячеек 0,5 мм, смотри нижеследующую таблицу 2, или 0,71 мм, смотри нижеследующую таблицу 3, чтобы обеспечивать воспроизводимость и сравнимость различных экспериментов.

Затем просеянные частицы подвергались определенной термической обработке в тигле из оксида алюминия со следующими стадиями:

«Предварительное спекание» образцов, 30 минут при 900°C в предварительно нагретой печи, чтобы обеспечить идентичную термическую нагрузку сравнительных образцов, таких как соответствующие изобретению композитные частицы.

Обжиг образцов при определенном периоде работы печи (печь фирмы Carbolite HTF 1800 с терморегулятором типа E3216): от 25°C до 200°C со скоростью повышения температуры 1К/минуту, затем до конечной температуры (1600°C в течение получаса, смотри нижеследующую таблицу 2, или 1700°C в течение получаса, смотри нижеследующую таблицу 3) со скоростью повышения температуры 3К/минуту, и затем охлаждение до комнатной температуры со скоростью снижения температуры 3К/минуту.

После этого охлажденные частицы были сфотографированы с тиглем из оксида алюминия (смотри Фиг. 3 (расплавленные частицы), Фиг. 6 и Фиг. 7) или без тигля из оксида алюминия (смотри Фиг. 1, Фиг. 2 и Фиг. 8), и, если исследуемые частицы не расплавились во время определенной термической обработки, тигель из оксида алюминия, в котором исследуемые частицы подвергались обжигу, зажимался в ситчатой колонне, и подвергался воздействию механической нагрузки путем определенного просеивания через контрольное сито на Retsch AS 200, в каждом случае в течение 1 минуты, при амплитуде 2 без прерывистого просеивания, то есть, при непрерывном просеивании. Размер отверстий контрольного сита был настроен на максимальный ожидаемый размер зерен исследуемых частиц (либо 0,5 мм, смотри нижеследующую таблицу 2, либо 0,71 мм, смотри нижеследующую таблицу 3). При этом выводится отношение остатка на сите к количеству прошедшего через сито материала (просева) как критерий оценки (сравни инструкцию VDG-Merkblatt P26 «Prüfung von Formgrundstoffen» («Испытание формовочных смесей»), октябрь 1999 года). При коэффициенте «остаток на сите/просев» свыше 1 образец считается претерпевшим спекание, и поэтому нетермостойким.

При оценке принимались во внимание характерные для образца параметры, например, такие как размер зерен данного образца.

6. Метод определения прочности зерен

Прочность зерен образцов определялась согласно стандарту DIN EN 13055-1:2008-08, Приложение А (способ 1; 2*30 секунд встряхивания с амплитудой 0,5), при размере

зерен в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм.

Пример 1:

Согласно стадии (а) первого соответствующего изобретению способа, были получены композитные частицы (С6) с размером зерен менее 5 мм (далее также называемые «полученными согласно изобретению композитными частицами»), как описываемые здесь ниже. Состав использованной для этого суспензии приведен ниже в таблице 1.

Также согласно стадии (а) второго соответствующего изобретению способа, были получены композитные частицы (В36, В361) с размером зерен менее 5 мм, также как описываемые здесь ниже. Где не оговорено иное, получение композитных частиц В36 и В361 является аналогичным получению композитных частиц С6.

(а1) Получение капель суспензии из исходных материалов:

Был получен 1%-ный водный раствор альгината натрия (1 вес.% альгината натрия фирмы Alrichem с CAS-номером 9005-38-3 в расчете на общую массу водного раствора).

Диспергатор Sokalan® FTCP 5 фирмы BASF был разбавлен водой, чтобы получить соответствующий раствор диспергатора; массовое отношение Sokalan® FTCP 5 к воде составляло 1:2.

Затем полученный 1%-ный водный раствор альгината натрия и полученный раствор диспергатора были смешаны в смесевом соотношении согласно таблице 1 так, что образовалась отверждаемая жидкость (отверждаемая жидкость для применения в качестве сплошной фазы в смысле компонента (iv) согласно стадии (a1) первого соответствующего изобретению способа и, соответственно, в смысле компонента (iv) согласно стадии (a1) второго соответствующего изобретению способа).

Затем при перемешивании к отверждаемой жидкости были добавлены выбранные согласно нижеследующей таблице 1 прекурсоры огнеупорных твердых веществ и огнеупорные твердые вещества (компонент (i) согласно стадии (a1)), а также при необходимости, в качестве дополнительного компонента, коллоидный диоксид кремния (компонент (iii) согласно стадии (a1), только для композитных частиц (С6), с образованием густой суспензии.

После этого к густой суспензии при перемешивании были добавлены боросиликатные шарики в количестве согласно нижеследующей таблице 1, в качестве примера легковесного наполнителя (компонент (ii) согласно стадии (a1)), а также после этого вода в количестве согласно таблице 1. В результате была получена разбавленная суспензия.

Таблица 1: компоненты для соответствующего изобретению получения композитных частиц (С6) и композитных частиц согласно второму соответствующему изобретению способу (В36, В361)

Исходный материал	Составная часть	Состав суспензии (весовые доли)

		Компонент	Изготовитель			
Прекурсор огнеупорного твердого вещества [вес.%]	(i)	Kaolin TEC	Amberger Kaolinwerke	11,00	11,00	---
	(i)	Kärlicher Blauton	Kärlicher Ton- und Schamotte- werke Mannheim & Co.KG	5,00	5,00	---
	(i)	Kaolin (Satin- tone®W (White-tex))	BASF	---	---	20,00
Огнеупорное твердое вещество [вес.%]	(i)	Nabalox® NO315	Nabaltec AG	10,85	10,85	19,85
Легковесный наполнитель [вес.%]	(ii)	Шарики из боросилика тного стекла (название продукта: 3M Glass Bubbles K1), насыпная плотность 60 г/л	3M Deutschland GmbH	3,15	3,15	3,15
Коллоидный SiO ₂	(iii)	Ludox® TMA 34 вес.% в воде, CAS RN 55965- 84-9	W.R. Grace & Co.	---	---	12,00
1%-ный	(iv)	Альгинат	Applichem	65,0	68,0	55,0

раствор альгината натрия [вес.%]		натрия; CAS: 9005-38-3				
Раствор диспергатора [вес.%]	(iv)	Sokalan® FT CP5 в воде (1.2)	BASF	5,00	2,00	2,00
Вода [вес.%]				20,00	30,00	10,00
Полученные композитные частицы				B36	B361	C6
Насыпная плотность непосредственно перед обработкой в муфельной печи [г/л]				350	350	410
Насыпная плотность после обработки в муфельной печи [г/л]				340	340	390
Водопоглощение после обработки в муфельной печи [мл/г]				---	2,5	1,7
Прочность зерен обработки в муфельной печи (размер зерен в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм) [Н/мм ²]				---	2,1	3,2

(a2) Отверждение отверждаемой жидкости

Разбавленной суспензией были заполнены шприцы из синтетического материала, и вставлены в струйный насос LA-30. Подача составляла от 12 до 15 мл/мин. Затем разбавленная суспензия выдавливалась через вибрационное сопло так, что разбавленная суспензия разбрызгивалась из вибрационного сопла с образованием однородных капель. Капающие из вибрационного сопла капли падали в 2%-ный водный раствор хлорида кальция (CaCl_2 , наименование продукта «Calcium Chloride 2-hydrate powder for analysis ACS» фирмы Applichem, CAS-номер 10035-04-8, 2 вес.% относительно общей массы раствора хлорида кальция) и затвердевали так, что отверждались с образованием твердых капель, и при этом огнеупорные твердые вещества, а также шарики из боросиликатного стекла, заключались внутрь отвержденной смеси (состоящей из 1%-ного раствора альгината натрия и раствора диспергатора).

Примечание: размер отвержденных капель зависел от состава разбавленной суспензии, величины подачи насосом и частоты вибрации сопла.

(a3) Обработка отвержденных капель

Затем отвержденные капли были собраны и промыты водой.

После этого промытые и отвержденные капли были высушены в сушильном шкафу при температуре 180°C в течение 40 минут. После высушивания получились сыпучие отвержденные капли, насыпная плотность которых «непосредственно перед обработкой в муфельной печи» приведены в таблице 1.

После этого сыпучие отвержденные капли нагревались в предварительно нагретой

муфельной печи в течение 30 минут при 950°C. После охлаждения получились соответствующие изобретению композитные частицы, которые представляли собой превосходные изолирующие материалы для промышленности огнеупорных материалов, предпочтительно изолирующие материалы как полуфабрикаты для получения изолирующих продуктов для промышленности огнеупорных материалов.

Как можно заключить из третьей от конца ячейки таблицы 1, измеренные величины насыпной плотности полученных соответствующих изобретению композитных частиц составляют ниже 400 г/л. Надлежащим выбором огнеупорных твердых веществ или прекурсоров огнеупорных твердых веществ и легковесных наполнителей при необходимости можно дополнительно снизить насыпную плотность полученных соответствующих изобретению композитных частиц.

Как можно заключить из последней ячейки таблицы 1, полученные согласно изобретению композитные частицы «Сб» имеют неожиданно высокую прочность зерен. Как предполагается, эта благоприятная высокая прочность обусловлена взаимодействием факторов (j-1) термической обработки при температуре в диапазоне от 900 до 980°C в стадии (a3), (j-2) затвердевания отверждаемой жидкости, предпочтительно альгината в стадии (a2), и (j-3) действия коллоидного диоксида кремния в стадии (a1) в качестве связующего материала. Поэтому расход энергии, чтобы достигать желательной высокой прочности зерен, может быть снижен при термической обработке в стадии (a3) соответствующего изобретению способа, сравнительно с другими подобными (известными) способами.

Пример 2: испытания на спекание

Испытание на спекание при 1600°C для сравнения термостойкости полученных согласно изобретению и полученных не в соответствии с изобретением композитных частиц

В соответствии с дополнительно описанным выше испытанием на спекание, были испытаны сформированные первым соответствующим изобретению способом получения композитные частицы «Сб» и сформированные вторым соответствующим изобретению способом получения (в стадии (a)) композитные частицы «В36», в сравнении с полученными не соответствующими изобретению композитными частицами «КНР 108» (Kern-Hülle-Partikel («частицы типа «сердцевина-оболочка») фирмы Chemex) и с полученными не соответствующими изобретению композитными частицами «W 205-6» (продукт «Weiße Spheres W250-6» фирмы Omega Minerals). Полученные согласно изобретению и сформированные не в соответствии с изобретением частицы имели размер частиц в диапазоне от 0,25 до 0,5 мм. Температура спекания составляла 1600°C. Контрольное сито для определения остатка на сите и просева имело размер отверстий 0,5 мм.

Результаты испытания на спекание при 1600°C представлены в таблице 2.

Таблица 2: результаты испытания на спекание при 1600°C (предварительное спекание образцов, 30 минут при 900°C в предварительно нагретой печи, затем при

температуре спекания 1600°C в течение 30)

	Композитные частицы «В36»	Композитные частицы «С6» согласно изобретению	Композитные частицы «W250-6», не соответствующи е изобретению	Композитные частицы «КНР 108», не соответствующи е изобретению
Размер зерен [мм]	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5
Насыпная плотность [г/л]	340	390	390	540
Результат просеивания на контрольном сите с ячейками 0,5 мм	Остаток на сите/ просев=0,4	Остаток на сите/ просев=0,7	Остаток на сите/ просев=28,4	Полное расплавление, просеивание невозможно
Макроскопический снимок после спекания	смотри Фиг. 1	смотри Фиг. 16	смотри Фиг. 2	смотри Фиг. 3
Микрофотография после спекания	смотри Фиг. 4	смотри Фиг. 17	смотри Фиг. 5	---
Результат	нет спекания	нет спекания	спекание	расплавление

Как можно заключить из таблицы 2, отношение остатка на сите к просеву в случае композитных частиц «В36» и «С6» после спекания составляет менее 1, тогда как это отношение для полученных не соответствующих изобретению композитных частиц после спекания составляет выше 1. Тем самым термостойкость композитных частиц «В36» и «С6» при 1600°C является лучшей, чем термостойкость не соответствующих изобретению композитных частиц.

Испытание на спекание при 1700°C полученных согласно изобретению композитных частиц и полученных не в соответствии с изобретением композитных частиц

В соответствии с дополнительно описанным выше испытанием на спекание, были испытаны сформированные первым соответствующим изобретению способом получения композитные частицы «С6» и сформированные вторым соответствующим изобретению способом получения (в стадии (а)) композитные частицы «В36», в сравнении с полученными не соответствующими изобретению композитными частицами «Hargreaves» (полые шарики из корунда с >98,8% Al_2O_3 фирмы «Hargreaves raw material services GmbH») и с полученными не соответствующими изобретению композитными частицами

«KKW» (полые шарики из корунда с $>98,8\%$ Al_2O_3 фирмы «Imerys Fused Minerals Zschornowitz GmbH»). При этом размеры зерен композитных частиц всегда составляли величину в заданном диапазоне от 0,18 до 0,71 мм. Температура спекания составляла $1700^\circ C$. Контрольное сито для определения остатка на сите и просева имело размер отверстий 0,71 мм.

Результаты испытания на спекание при $1700^\circ C$ представлены в таблице 3.

Таблица 3: результаты испытания на спекание при $1700^\circ C$ (предварительное спекание образцов, 30 минут при $900^\circ C$ в предварительно нагретой печи, затем при температуре спекания $1700^\circ C$ в течение 30 минут)

	Композитные частицы согласно изобретению	Композитные частицы	Композитные частицы, полученные не в соответствии с изобретением	Композитные частицы, полученные не в соответствии с изобретением
Обозначение испытываемых частиц	«С6»	«В36»	«Hargreaves»	«KKW»
Размер зерен [мм]	0,18-0,71	0,18-0,71	0,18-0,71	0,18-0,71
Насыпная плотность [г/л]	340	340	980	770
Результат просеивания на контрольном сите с ячейками 0,71 мм	Остаток на сите/ просев=0,9	Остаток на сите/ просев=0,7	Остаток на сите/ просев $>1^*$	Остаток на сите/ просев $>1^*$
Макроскопический снимок после спекания	смотри Фиг. 18	смотри Фиг. 6	смотри Фиг. 7	смотри Фиг. 8
Микрофотография после спекания	смотри Фиг. 19	смотри Фиг. 9	смотри Фиг. 10	смотри Фиг. 11
Результат	нет спекания	нет спекания	спекание	спекание

*Разламывание спеченного коржа для просеивания невозможно

Как можно заключить из таблицы 3, отношение остатка на сите к просеву в случае композитных частиц «С6» и «В36» после спекания составляет менее 1, тогда как это отношение для полученных не соответствующих изобретению композитных частиц после спекания составляет выше 1. Тем самым термостойкость композитных частиц «С6», а также композитных частиц «В36» при $1700^\circ C$ является лучшей, чем термостойкость не соответствующих изобретению композитных частиц.

Пример 3: «нанесение уплотняющего поверхностного покрытия»

На композитные частицы В36 (сравни таблицу 1), после того, как они были подвергнуты обжигу при 900°C в течение 30 минут в предварительно нагретой печи, было нанесено уплотняющее поверхностное покрытие следующим образом.

Нанесение уплотняющего поверхностного покрытия выполнялось с использованием водного раствора яичного альбумина, который содержал 6 вес.% порошкообразного яичного белка High Gel (номер продукта 150063) фирмы NOVENTUM Foods, в расчете на общий вес образованного водного раствора.

Затем с полученным раствором яичного альбумина были смешаны композитные частицы В36 в весовом отношении композитных частиц к раствору яичного альбумина 2:1, и перемешивались в образованной смеси, пока раствор яичного альбумина полностью не поглотился. Затем обработанные раствором яичного альбумина композитные частицы были высушены в сушильном шкафу при 110°C в течение 40 минут. Полученные композитные частицы обозначаются как «В36-яичный альбумин».

Определение водопоглотительной способности композитных частиц В36 (без оболочки из яичного альбумина) и «В36-яичный альбумин» (с оболочкой из яичного альбумина) с использованием прибора Enslin показало, что поглощение воды композитными частицами через оболочку из яичного альбумина снизилось от 1,6 мл/г (В36) до 0,1 мл/г (В36-яичный альбумин).

Пример 4: сравнение изолирующего действия изолирующих материалов

Для получения изолирующего материала в качестве полуфабриката для изготовления изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов композитные частицы «В36» (получение вторым соответствующим изобретению способом, стадии от (a1) до (a3), смотри пример 1 и таблицы 1 и 2) были смешаны с приведенным внизу в таблице 4 дополнительными компонентами (получение вторым соответствующим изобретению способом, стадия (b), в отношении подробностей смотри ниже). Был сформирован второй соответствующий изобретению изолирующий материал для промышленности огнеупорных материалов (пример 4a).

Для сравнения был получен не соответствующий изобретению огнеупорный изолирующий материал аналогично вышеуказанному примеру 4a, однако в котором композитные частицы «В36» не содержались, и вместо него была использована доля легкого шамота («Feinkorn»), чтобы повысить соответствующее массовое содержание (сравни таблицу 4, относительно подробностей смотри ниже). Был сформирован не соответствующий изобретению, традиционный изолирующий материал для промышленности огнеупорных материалов (пример 4b).

Таблица 4: получение огнеупорных изолирующих материалов с композитными частицами В36 и без них

		Пример 4a	Пример 4b (сравнение)
Компонент	Ингредиент	Навеска [г]	Навеска [г]

Огнеупорная масса	ISOSAT® 150	1000	1000
Огнеупорный компонент	Композитные частицы B36	174	---
Огнеупорный компонент	Легкий шамот, размер зерен 0,1-4 мм	217	391
Огнеупорный компонент	Оксид алюминия, кальцинированный	261	261
Огнеупорный компонент	Кианит	87	87
Связующий компонент	Алюминат кальция	130	130
Вода		130	130

ISOSAT® 150 представляет собой стандартную огнеупорную массу с содержанием около 57 вес.% Al_2O_3 и TiO_2 , и содержанием около 2 вес.% Fe_2O_3 .

Компоненты для получения изолирующих материалов согласно примеру 4а (вторым соответствующим изобретению способом) были смешаны в смесителе Hobart, при этом все высушенные компоненты были предварительно смешаны, и затем добавлена вода.

Две сформированных изолирующих массы отлиты в каждом случае в форме тигля (при этом тигель с изолирующим материалом 4а представлял собой второй соответствующий изобретению изолирующий продукт), и высушены при комнатной температуре в течение 24 часов. После этого в каждом случае проводилась термическая обработка при 900°C в течение 10 часов (температурный режим: 80 К/час). После высушивания и термической обработки в обоих тиглях в каждом случае в идентичных положениях внутри изолирующей массы были вставлены термоэлементы (тип К) для измерения температуры. Затем в оба тигля был залит чугун (серый чугун) с температурой 1500°C , причем измерялось и регистрировалось обусловленное этим повышение температуры в изолирующем материале. Регистрация данных проводилась с помощью цифрового термометра PCE-T 390 (фирмы PCE Deutschland GmbH).

Результат измерения температуры графически представлен в Фиг. 15.

Фиг. 15 в каждом случае показывает температуру внутри изолирующих материалов примера 4а (относительно второго соответствующего изобретению изолирующего материала, нижняя кривая зависимости «температура/время» (серая), и 4b (сравнительный пример, верхняя кривая зависимости «температура/время» (черная)), соответственно изготовленным из данных изолирующих материалов тиглям, как функцию времени после процесса литья («кривые теплопередачи» изолирующих материалов).

Во втором соответствующем изобретению изолирующем материале 4а было зафиксировано явно (примерно на 30%) меньшее повышение температуры, чем в

изолирующем материале сравнительного примера 4b, что свидетельствует о явно меньшей теплопроводности и, соответственно, более высоком изолирующем действии изолирующего материала 4a, сравнительно с не соответствующим изобретению сравнительным изолирующим материалом.

Такого рода явно улучшенное изолирующее действие в продукте промышленности огнеупорных материалов означает в промышленном масштабе существенную экономию энергии и издержек.

(Вышеописанное) изобретение (первый соответствующий изобретению способ и изделия) обобщается в приведенных ниже аспектах 1-18:

1. Способ получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(a) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

(i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из

легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от 10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), коллоидного диоксида кремния, а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку.

2. Способ согласно аспекту 1, в котором

в стадии (a1) получение капель выполняется с использованием одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел,

и/или

в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется охлаждением, высушиванием или химической реакцией.

3. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором используемая

в стадии (a1) отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую посредством химической реакции жидкость, и в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости вызывается химической реакцией.

4. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией катионного обмена жидкость, предпочтительно представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция, и/или ионами бария, и/или ионами марганца, предпочтительно отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость.

5. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость,

которая имеет один или многие связующие материалы, выбранные из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтилцеллюлозы,

и/или

представляет собой водный раствор,

причем отверждаемая жидкость предпочтительно представляет собой водный раствор альгината.

6. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором легковесный наполнитель, соответственно, по меньшей мере один из используемых в стадии (a) в качестве снижающего плотность вещества легковесных наполнителей как компонентов (ii), предпочтительно с размером зерен менее 0,8 мм, особенно предпочтительно менее 0,5 мм, наиболее предпочтительно менее 0,3 мм, определяемым путем просеивания, выбирается из группы, состоящей из:

неорганических полых шариков, органических полых шариков, частиц из пористого и/или вспененного материала, предпочтительно из стекла, золы рисовой лузги, частиц типа «сердцевина-оболочка», и кальцинированного кизельгура,

и/или

в котором пиролизуемый наполнитель, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a) пиролизуемых наполнителей как компонентов (ii), выбирается из группы, состоящей из:

- полимерных бисеринок,

и

- пенополистирольных шариков.

7. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксидов, нитридов и карбидов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

и

- смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, в каждом

случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

причем предпочтительно применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксида алюминия,
- оксида циркония,
- диоксида титана,
- диоксида кремния,
- оксида магния,
- оксида кальция,
- силиката кальция,
- слоистых силикатов, предпочтительно слюды,
- алюмосиликатов,
- алюмосиликата магния, предпочтительно кордиерита,
- карбида кремния,
- и
- нитрида бора
- и/или

применяемый прекурсор огнеупорного твердого вещества, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a1) прекурсоров огнеупорного твердого вещества в качестве огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- гидроксида алюминия,
- гидроксида магния,
- слоистых силикатов, предпочтительно каолинита, монтмориллонита и иллита,
- глин, предпочтительно каолина и бентонита,
- фосфатов
- и
- карбонатов.

8. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором

обработка согласно стадии (a3) проводится так, что насыпная плотность полученных композитных частиц является меньшей, чем насыпная плотность отвержденных капель в высушенном состоянии,

и/или

указанные композитные частицы имеют насыпную плотность <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л.

9. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором полученные в стадии (a3) и/или используемые в стадии (b) композитные частицы, по меньшей мере частично, имеют размер зерен в диапазоне менее 5,0 мм, предпочтительно менее 2,0 мм,

по определению путем просеивания.

10. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором компонент (i) в качестве огнеупорных твердых веществ включает один или многие прекурсоры огнеупорных твердых веществ, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество,

причем предпочтительно прекурсором или по меньшей мере одним из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глина, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, что глина преобразуется в огнеупорное твердое вещество, причем глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит.

11. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, предпочтительно согласно аспекту 10, в котором отвержденные в стадии (a3) капли подвергаются обработке так, что в качестве полуфабриката образуются твердые частицы, и в котором затем поверхность этих твердых частиц снабжается покрытием, предпочтительно посредством органического покровного средства или кремнийсодержащего связующего материала, так, что получают указанные композитные частицы.

12. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, включающий в качестве дополнительной стадии

- (b) смешение полученных в стадии (a) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата,
- сульфата алюминия,

предпочтительно

- (b) смешение полученных в стадии (a) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,

- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золей оксида алюминия,

а также, при необходимости, в стадии (b) или в дополнительной стадии после стадии (a) смешение с одним или многими дополнительными веществами для получения отверждаемой огнеупорной композиции,

а также, по обстоятельствам, отверждение отверждаемой огнеупорной композиции.

13. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором полученные в стадии (a3) композитные частицы отличаются

(A) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(B) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К

и/или

(C) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту DIN EN 13055-1, Приложение A, способ 1, при размере зерен) в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания,

(F) водопоглощательной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

14. Применение способа инкапсулирования в матрицу, предпочтительно с использованием сопла, особенно предпочтительно с использованием вибрационного сопла, для получения композитных частиц с насыпной плотностью < 750 г/л, предпочтительно < 500 г/л, особенно предпочтительно < 350 г/л, при изготовлении изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов, который включает многочисленные связанные друг с другом посредством действующей в качестве связующего материала фазы композитные частицы.

15. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или

изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, содержащий множество огнеупорных композитных частиц, причем эти композитные частицы включают

- частицы одного или многих огнеупорных твердых веществ,

и

- нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ, и

причем продукт и, соответственно, полуфабрикат может быть получен способом согласно одному из аспектов 1-13,

и/или

причем содержащиеся в продукте или, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К.

16. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, согласно аспекту 15,

причем содержащиеся в таком продукте и, соответственно, в полуфабрикате для получения такого продукта композитные частицы отличаются

(С) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания,

и/или

(F) водопоглощательной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

17. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, согласно аспекту 15 или 16,

включающий продукт отверждения компонента связующего материала, выбранного из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золей оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата, и
- сульфата алюминия.

18. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, согласно одному из аспектов 15-17, дополнительно включающий одно или многие вещества, выбранные из группы, состоящей из

шамота, легкого шамота, корунда, полых шариков из корунда, спеченного корунда, плавленного корунда, спеченного муллита, плавленного муллита, оксида алюминия (глинозема), андалузита, кианита, силлиманита, кордиерита, глин, волластонита, циркониевого муллита, циркониевого корунда, сфер из летучей золы и вермикулита.

Второй соответствующий изобретению способ и изделия (изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта) обобщены в нижеследующих аспектах A1-A17:

A1. Способ получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(а) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

(i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из

легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от

10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку,

(b) смешения полученных в стадии (a3) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата, и
- сульфата алюминия,

а также, при необходимости, в стадии (b) или в дополнительной стадии после стадии (a) смешения с одним или многими дополнительными веществами для получения отверждаемой огнеупорной композиции,

а также, по обстоятельствам, отверждения отверждаемой огнеупорной композиции.

A2. Способ согласно аспекту A1, в котором

в стадии (a1) получение капель выполняется посредством одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел,

и/или

в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется охлаждением, высушиванием или химической реакцией.

A3. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором используемая в стадии (a1) отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую посредством химической реакции жидкость, и в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости вызывается химической реакцией.

A4. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией катионного обмена жидкость, предпочтительно представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция, и/или ионами бария, и/или ионами марганца, предпочтительно отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость.

A5. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция реакцией жидкость,

которая имеет один или многие связующие материалы, выбранные из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтиленцеллюлозы,

и/или

представляет собой водный раствор,

причем отверждаемая жидкость предпочтительно представляет собой водный раствор альгината.

A6. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором легковесный наполнитель, соответственно, по меньшей мере один из используемых в стадии (a) в качестве снижающего плотность вещества легковесных наполнителей как компонентов (ii), предпочтительно с размером зерен менее 0,8 мм, особенно предпочтительно менее 0,5 мм, наиболее предпочтительно менее 0,3 мм, определяемым путем просеивания, выбирается из группы, состоящей из:

неорганических полых шариков, органических полых шариков, частиц из пористого и/или вспененного материала, предпочтительно из стекла, золы рисовой лузги, частиц типа «сердцевина-оболочка», и кальцинированного кизельгура,

и/или

в котором пиролизуемый наполнитель, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a) пиролизуемых наполнителей как компонентов (ii), выбирается из группы, состоящей из:

- полимерных бисеринок,

и

- пенополистирольных шариков.

A7. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксидов, нитридов и карбидов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

- смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

причем предпочтительно применяемое огнеупорное твердое вещество, или,

соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксида алюминия,
- оксида циркония,
- диоксида титана,
- графита,
- диоксида кремния,
- оксида магния,
- оксида кальция,
- силиката кальция,
- слоистых силикатов, предпочтительно слюды,
- алюмосиликатов,
- алюмосиликата магния, предпочтительно кордиерита,
- карбида кремния,
- и
- нитрида бора
- и/или

применяемый прекурсор огнеупорного твердого вещества, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a1) прекурсоров огнеупорного твердого вещества в качестве огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- гидроксида алюминия,
- гидроксида магния,
- слоистых силикатов, предпочтительно каолинита, монтмориллонита и иллита,
- глин, предпочтительно каолина и бентонита,
- фосфатов,
- и
- карбонатов.

A8. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором обработка согласно стадии (a3) проводится так, что насыпная плотность полученных композитных частиц является меньшей, чем насыпная плотность отвержденных капель в высушенном состоянии,

и/или

указанные композитные частицы имеют насыпную плотность <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л.

A9. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором полученные в стадии (a3) и/или использованные в стадии (b) композитные частицы, по меньшей мере частично, имеют размер зерен менее 5,0 мм, предпочтительно менее 2,0 мм, по определению путем просеивания.

A10. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором компонент

(i) в качестве огнеупорных твердых веществ включает один или многие прекурсоры огнеупорных твердых веществ, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество,

причем предпочтительно прекурсором или по меньшей мере одним из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глина, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, что глина преобразуется в огнеупорное твердое вещество, причем глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит.

A11. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, предпочтительно согласно аспекту 10, в котором отвержденные в стадии (a3) капли подвергаются обработке так, что получаются твердые частицы в качестве полуфабриката, и в котором затем поверхность этих твердых частиц снабжается покрытием, предпочтительно посредством органического покровного средства или кремнийсодержащего связующего материала, так, что получаются указанные композитные частицы.

A12. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, включающий в качестве стадии (b) смешение полученных в стадии (a) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементах,
- кальцийалюминатных цементах,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономангийфосфата или раствора мономангийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля, и
- золь оксида алюминия.

A13. Способ согласно одному из аспектов 1-12, в котором в стадии (a1) в качестве дополнительного исходного материала для получения капель применяется суспензия, и в качестве дисперсной фазы

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), используется коллоидный, предпочтительно анионный, диоксид кремния.

A14. Способ согласно одному из предшествующих аспектов, в котором полученные в стадии (a3) композитные частицы отличаются

(A) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(B) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К,

и/или

(C) прочностью зерен $\geq 1,5 \text{ Н/мм}^2$, предпочтительно $\geq 2,0 \text{ Н/мм}^2$, особенно предпочтительно $\geq 3,0 \text{ Н/мм}^2$, по определению согласно стандарту DIN EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью $\leq 750 \text{ г/л}$, предпочтительно $\leq 500 \text{ г/л}$, особенно предпочтительно $\leq 350 \text{ г/л}$,

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания,

(F) водопоглотительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0 \text{ мл/г}$.

A15. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, содержащий

- множество огнеупорных композитных частиц, причем эти композитные частицы включают

- частицы одного или многих огнеупорных твердых веществ, и

- предпочтительно нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ,

а также

- продукт отверждения компонента связующего материала, выбранного из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,

- кальцийалюминатных цементов,

- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,

- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,

- фосфорной кислоты,

- неорганического фосфата,

- соединений бора, предпочтительно оксида бора,

- сульфата магния или раствора сульфата магния,

- кизельзоля,

- золь оксида алюминия,

- пластичных глин,

- гидратируемого алюминийоксидного связующего,

- этилсиликата, и

- сульфата алюминия.

причем продукт и, соответственно, полуфабрикат может быть получен способом согласно одному из аспектов от A1 до A11,

и/или

причем содержащиеся в продукте или, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К.

A16. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, согласно аспекту 15,

причем содержащиеся в таком продукте и, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(С) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(Е) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, по определению путем просеивания,

и/или

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

A17. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, согласно одному из аспектов от A15 до A16, дополнительно включающий одно или многие вещества, выбранные из группы, состоящей из

шамота, легкого шамота, корунда, полых шариков из корунда, спеченного корунда, плавленного корунда, спеченного муллита, плавленного муллита, оксида алюминия (глинозема), андалузита, кианита, силлиманита, кордиерита, глин, волластонита, циркониевого муллита, циркониевого корунда, сфер из летучей золы и вермикулита.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(а) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

(i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из

легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от 10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку,

причем стадия (a1) получения капель суспензии в качестве исходного материала как дисперсной фазы дополнительно включает:

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), коллоидный диоксид кремния, и/или

причем способ в качестве дополнительной стадии включает:

(b) смешение полученных в стадии (a3) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементах,
- кальцийалюминатных цементах,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,

- кизельзоля,
- золей оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата, и
- сульфата алюминия,

2. Способ по п. 1 получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(а) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

(i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,

(ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из

легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от 10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), коллоидного диоксида кремния,

а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку.

3. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по п. 2, причем коллоидный диоксид кремния (iii) представляет собой анионный коллоидный диоксид кремния.

4. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по п. 2 или 3, в котором коллоидный диоксид кремния (iii) представляет собой дисперсию, включающую

- водную сплошную фазу и

- дисперсную фазу, включающую нанодисперсный диоксид кремния, предпочтительно со средним размером частиц в диапазоне от 5 до 30 нм.

5. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем

в стадии (a1) получение капель выполняется с использованием одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел,

и/или

в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется охлаждением, высушиванием или химической реакцией.

6. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем применяемая в стадии (a1) отверждаемая жидкость

представляет собой отверждаемую химической реакцией жидкость, и в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется химической реакцией,

и/или

представляет собой отверждаемую реакцией катионного обмена жидкость, предпочтительно представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция, и/или ионами бария, и/или ионами марганца, предпочтительно отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость.

7. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость,

которая включает один или многие связующие материалы, выбранные из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтилцеллюлозы,

и/или

представляет собой водный раствор,

причем отверждаемая жидкость предпочтительно представляет собой водный раствор альгината.

8. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем

легковесный наполнитель, соответственно, по меньшей мере один из используемых в стадии (a) в качестве снижающего плотность вещества легковесных наполнителей как компонентов (ii), предпочтительно с размером зерен менее 0,8 мм, особенно предпочтительно менее 0,5 мм, наиболее предпочтительно менее 0,3 мм, определяемым путем просеивания, выбирается из группы, состоящей из:

неорганических полых шариков, органических полых шариков, частиц из пористого и/или вспененного материала, золы рисовой лузги, частиц типа «сердцевина-оболочка», и кальцинированного кизельгура,

и/или

причем пиролизуемый наполнитель, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a) пиролизуемых наполнителей как компонентов (ii), выбирается из группы, состоящей из:

- полимерных бисеринок,

и

- пенополистирольных шариков.

9. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем

применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей

мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксидов, нитридов и карбидов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

и

- смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

причем предпочтительно применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксида алюминия,
- оксида циркония,
- диоксида титана,
- диоксида кремния,
- оксида магния,
- оксида кальция,
- силиката кальция,
- слоистых силикатов, предпочтительно слюды,
- алюмосиликатов,
- алюмосиликата магния, предпочтительно кордиерита,
- карбида кремния,

и

- нитрида бора

и/или

применяемый прекурсор огнеупорного твердого вещества, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a1) прекурсоров огнеупорного твердого вещества в качестве огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- гидроксида алюминия,
- гидроксида магния,
- слоистых силикатов, предпочтительно каолинита, монтмориллонита и иллита,
- глин, предпочтительно каолина и бентонита,
- фосфатов

и

- карбонатов.

10. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем

компонент (i) в качестве огнеупорных твердых веществ включает один или многие прекурсоры огнеупорных твердых веществ, и обработка согласно стадии (a3) включает термическую обработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое

вещество,

причем предпочтительно прекурсором или по меньшей мере одним из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глина, и обработка согласно стадии (а3) включает термическую обработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, что глина преобразуется в огнеупорное твердое вещество, причем глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит.

11. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по п. 10, причем отвержденные в стадии (а3) капли подвергаются обработке так, что в качестве полуфабриката образуются твердые частицы, и причем затем поверхность этих твердых частиц снабжается покрытием, предпочтительно посредством органического покровного средства так, что получают указанные композитные частицы.

12. Способ по одному из предшествующих пунктов, включающий в качестве дополнительной стадии

- (b) смешение полученных в стадии (а) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
 - кальцийалюминатных цементов,
 - моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
 - мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
 - фосфорной кислоты,
 - неорганического фосфата,
 - соединений бора, предпочтительно оксида бора,
 - сульфата магния или раствора сульфата магния,
 - кизельзоля,
 - золь оксида алюминия,
 - пластичных глин,
 - гидратируемого алюминийоксидного связующего,
 - этилсиликата,
 - сульфата алюминия,
- предпочтительно:

- (b) смешение полученных в стадии (а) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,

- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золей оксида алюминия,

а также, при необходимости, в стадии (b) или в дополнительной стадии после стадии (a) смешение с одним или многими дополнительными веществами для получения отверждаемой огнеупорной композиции,

а также, необязательно, отверждение отверждаемой огнеупорной композиции,
и/или

(c) получение изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, с использованием композитных частиц из стадии (a),

причем стадия (c) предпочтительно выполняется после стадии (a) и/или после стадии (b),

и/или

причем изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта предпочтительно выбирается из группы, состоящей из формованных и неформованных огнеупорных и высокоогнеупорных изделий, предпочтительно неосновных огнеупорных материалов,

и особенно предпочтительно выбирается из группы, состоящей из

- высокоглиноземистых кирпичей,
- шамотных кирпичей,
- жаростойких бетонов,
- ремонтных масс,
- корректирующих масс в форме насыпных, заливочных, набивочных масс, масс для литья под давлением, и масс для вибрационного уплотнения,
- строительного раствора и клеевого материала
- тиглей,
- футеровок литейных ковшей
- литейных желобов
- масс для заглушки леток
- погружных сталеразливочных стаканов,
- шибберных плит,
- выпускных сопел для металлургии
- литниковых масс, предпочтительно, фасонных кирпичей с отверстием и гидромониторов, и
- футеровок печей.

13. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем

обработка согласно стадии (a3) проводится так, что насыпная плотность

полученных композитных частиц является меньшей, чем насыпная плотность отвержденных капель в высушенном состоянии,

и/или

указанные композитные частицы имеют насыпную плотность <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л,

и/или

полученные в стадии (а3) и/или используемые в стадии (b) композитные частицы, по меньшей мере частично, имеют размер зерен в диапазоне менее 5,0 мм, при определении путем просеивания.

14. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем полученные в стадии (а3) композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, при определении согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К,

и/или

(С) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², при определении согласно стандарту DIN EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен) в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(Е) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, при определении путем просеивания,

и/или

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

15. Применение способа инкапсулирования в матрицу, предпочтительно с использованием сопла, особенно предпочтительно с использованием вибрационного сопла, для получения композитных частиц с насыпной плотностью <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л, при изготовлении изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов, который включает многочисленные связанные друг с другом посредством действующей в качестве связующего материала фазы композитные частицы.

16. Применение по п. 15, причем изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта выбирается из группы, состоящей из формованных и неформованных огнеупорных и высокоогнеупорных изделий, предпочтительно

неосновных огнеупорных материалов,

и особенно предпочтительно выбирается из группы, состоящей из

- высокоглиноземистых кирпичей,
- шамотных кирпичей,
- жаростойких бетонов,
- ремонтных масс,
- корректирующих масс, предпочтительно в форме насыпных, заливочных, набивочных масс, масс для литья под давлением, и масс для вибрационного уплотнения,
- строительного раствора и клеевого материала
- тиглей,
- футеровок литейных ковшей
- литейных желобов
- масс для заглушки леток
- погружных сталеразливочных стаканов,
- шиберных плит,
- выпускных сопел для металлургии
- литниковых масс, предпочтительно, фасонных кирпичей с отверстием и гидромониторов, и
- футеровок печей.

17. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, содержащий множество огнеупорных композитных частиц, причем эти композитные частицы включают

- частицы одного или многих огнеупорных твердых веществ,

и

- нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ, и

причем продукт или, соответственно, полуфабрикат может быть получен способом по одному из п.п. 1-13,

и/или

причем содержащиеся в продукте или, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К.

18. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, по п.

17,

причем содержащиеся в таком продукте или, соответственно, в полуфабрикате для получения такого продукта композитные частицы отличаются

(C) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(E) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, при определении путем просеивания,

и/или

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

19. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, по п. 17 или 18,

включающий продукт отверждения компонента связующего материала, выбранного из группы, состоящей из:

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата, и
- сульфата алюминия,

и/или

дополнительно включающий одно или многие вещества, выбранные из группы, состоящей из

шамота, легкого шамота, корунда, полых шариков из корунда, спеченного корунда, плавленного корунда, спеченного муллита, плавленного муллита, оксида алюминия (глинозема), андалузита, кианита, силлиманита, кордиерита, глин, волластонита,

циркониевого муллита, циркониевого корунда, сфер из летучей золы и вермикулита.

20. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта по одному из п.п. 17-19, причем изолирующий продукт или изолирующий материал в качестве полуфабриката выбирается из группы, состоящей из формованных и неформованных огнеупорных и высокоогнеупорных изделий, предпочтительно неосновных огнеупорных материалов,

и особенно предпочтительно выбирается из группы, состоящей из

- высокоглиноземистых кирпичей,
- шамотных кирпичей,
- жаростойких бетонов,
- ремонтных масс,
- корректирующих масс, предпочтительно в форме насыпных, заливочных, набивочных масс, масс для литья под давлением, и масс для вибрационного уплотнения,
- строительного раствора и клеевого материала
- тиглей,
- футеровок литейных ковшей
- литейных желобов
- масс для заглушки леток
- погружных сталеразливочных стаканов,
- шибберных плит,
- выпускных сопел для металлургии
- литниковых масс, предпочтительно, фасонных кирпичей с отверстием и гидромониторов, и
- футеровок печей.

21. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по п. 1, получения изолирующего продукта для промышленности огнеупорных материалов или изолирующего материала в качестве полуфабриката для получения такого продукта, со следующими стадиями:

(а) получения композитных частиц с размером зерен менее 5 мм, определяемым посредством просеивания, в способе инкапсулирования в матрицу со следующими стадиями:

(a1) получения капель суспензии по меньшей мере из следующих исходных материалов:

в качестве дисперсных фаз

- (i) одного или многих огнеупорных веществ, выбранных из группы, состоящей из огнеупорных твердых веществ и прекурсоров огнеупорных твердых веществ,
- (ii) дополнительно одного или многих снижающих плотность веществ, выбранных из группы, состоящей из легковесных наполнителей с насыпной плотностью в каждом случае в диапазоне от

10 до 350 г/л, и пиролизуемых наполнителей,

а также в качестве сплошной фазы

(iv) отверждаемой жидкости,

(a2) отверждения отверждаемой жидкости так, что капли затвердевают с образованием твердых капель, и огнеупорное вещество или, соответственно, огнеупорные вещества, а также снижающее плотность вещество или, соответственно, снижающие плотность вещества, инкапсулируются внутри отвержденной сплошной фазы,

(a3) обработки отвержденных капель так, что получают указанные композитные частицы, причем обработка включает термическую обработку,

(b) смешения полученных в стадии (a3) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,
- кальцийалюминатных цементов,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля,
- золь оксида алюминия,
- пластичных глин,
- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата, и
- сульфата алюминия,

а также, при необходимости, в стадии (b) или в дополнительной стадии после стадии (a) смешения с одним или многими дополнительными веществами для получения отверждаемой огнеупорной композиции,

а также, необязательно, отверждения отверждаемой огнеупорной композиции.

22. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по п. 21, причем

в стадии (a1) получение капель выполняется посредством одного или многих сопел, предпочтительно вибрационных сопел,

и/или

в стадии (a2) отверждение отверждаемой жидкости инициируется охлаждением, высушиванием или химической реакцией.

23. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21 или 22, причем используемая в стадии (a1) отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую посредством химической реакции жидкость, и в стадии (a2)

отверждение отверждаемой жидкости вызывается химической реакцией.

24. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-23, причем отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией катионного обмена жидкость, предпочтительно представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция, и/или ионами бария, и/или ионами марганца, предпочтительно отверждаемую реакцией с ионами кальция жидкость.

25. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-24, причем отверждаемая жидкость представляет собой отверждаемую реакцией с ионами кальция реакцией жидкость,

которая включает один или многие связующие материалы, выбранные из группы, состоящей из альгината, PVA, хитозана и сульфоксиэтиленцеллюлозы,

и/или

представляет собой водный раствор,

причем отверждаемая жидкость предпочтительно представляет собой водный раствор альгината.

26. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-25, причем

легковесный наполнитель или, соответственно, по меньшей мере один из используемых в стадии (а) в качестве снижающего плотность вещества легковесных наполнителей как компонентов (ii), предпочтительно с размером зерен менее 0,8 мм, особенно предпочтительно менее 0,5 мм, наиболее предпочтительно менее 0,3 мм, определяемым путем просеивания, выбирается из группы, состоящей из:

неорганических полых шариков, органических полых шариков, частиц из пористого и/или вспененного материала, золы рисовой лузги, частиц типа «сердцевина-оболочка», и кальцинированного кизельгура,

и/или

причем пиролизуемый наполнитель или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (а) пиролизуемых наполнителей как компонентов (ii), выбирается из группы, состоящей из:

- полимерных бисеринок,

и

- пенополистирольных шариков.

27. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-26, причем

применяемое огнеупорное твердое вещество, или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксидов, нитридов и карбидов, в каждом случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

- смешанных оксидов, смешанных карбидов и смешанных нитридов, в каждом

случае включающих один или многие элементы из группы, состоящей из Si, Al, Zr, Ti, Mg и Ca,

причем предпочтительно применяемое огнеупорное твердое вещество или, соответственно, по меньшей мере одно из применяемых в стадии (a1) огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- оксида алюминия,
- оксида циркония,
- диоксида титана,
- графита,
- диоксида кремния,
- оксида магния,
- оксида кальция,
- силиката кальция,
- слоистых силикатов, предпочтительно слюды,
- алюмосиликатов,
- алюмосиликата магния, предпочтительно кордиерита,
- карбида кремния,

и

- нитрида бора

и/или

применяемый прекурсор огнеупорного твердого вещества, или, соответственно, по меньшей мере один из применяемых в стадии (a1) прекурсоров огнеупорного твердого вещества в качестве огнеупорных твердых веществ как компонентов (i), выбирается из группы, состоящей из:

- гидроксида алюминия,
- гидроксида магния,
- слоистых силикатов, предпочтительно каолинита, монтмориллонита и иллита,
- глин, предпочтительно каолина и бентонита,
- фосфатов,

и

- карбонатов.

28. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-27, причем

обработка согласно стадии (a3) проводится так, что насыпная плотность полученных композитных частиц является меньшей, чем насыпная плотность отвержденных капель в высушенном состоянии,

и/или

указанные композитные частицы имеют насыпную плотность <750 г/л, предпочтительно <500 г/л, особенно предпочтительно <350 г/л.

29. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из

п.п. 21-28, причем полученные в стадии (а3) и/или использованные в стадии (b) композитные частицы, по меньшей мере частично, имеют размер зерен менее 5,0 мм, предпочтительно менее 2,0 мм, определенный путем просеивания.

30. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-29, причем компонент (i) в качестве огнеупорных твердых веществ включает один или многие прекурсоры огнеупорных твердых веществ, и обработка согласно стадии (а3) включает термическую обработку, при которой прекурсоры преобразуются в огнеупорное твердое вещество,

причем предпочтительно прекурсором или по меньшей мере одним из прекурсоров огнеупорных твердых веществ является глина, и обработка согласно стадии (а3) включает термическую обработку при температуре в диапазоне от 900 до 980°C так, что глина преобразуется в огнеупорное твердое вещество, причем глина предпочтительно содержит каолинит и/или иллит.

31. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по п. 30, причем отвержденные капли в стадии (а3) подвергаются обработке так, что получаются твердые частицы в качестве полуфабриката, и причем затем поверхность этих твердых частиц снабжается покрытием, предпочтительно посредством органического покровного средства или кремнийсодержащего связующего материала, так, что получаются указанные композитные частицы.

32. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-31, включающий в качестве стадии (b) смешение полученных в стадии (а) композитных частиц со связующим материалом, включающим компонент связующего материала, выбранный из группы, состоящей из

- глиноземных цементах,
- кальцийалюминатных цементах,
- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,
- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,
- фосфорной кислоты,
- неорганического фосфата,
- соединений бора, предпочтительно оксида бора,
- сульфата магния или раствора сульфата магния,
- кизельзоля, и
- золей оксида алюминия.

33. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-32, причем в стадии (а1) в качестве дополнительного исходного материала для получения капель применяется суспензия, и в качестве дисперсной фазы

(iii) дополнительно к компонентам (i) и (ii), используется коллоидный, предпочтительно анионный, диоксид кремния.

34. Способ по одному из предшествующих пунктов, предпочтительно по одному из п.п. 21-33, причем полученные в стадии (а3) композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, по определению согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К,

и/или

(С) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(Е) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, при определении путем просеивания,

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

35. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, содержащий

- множество огнеупорных композитных частиц, причем эти композитные частицы включают

- частицы одного или многих огнеупорных твердых веществ, и

- предпочтительно нанодисперсный диоксид кремния, действующий в качестве связующего материала или компонента связующего материала для указанных частиц огнеупорных твердых веществ,

а также

- продукт отверждения компонента связующего материала, выбранного из группы, состоящей из

- глиноземных цементов,

- кальцийалюминатных цементов,

- моноалюминийфосфата или раствора моноалюминийфосфата,

- мономагнийфосфата или раствора мономагнийфосфата,

- фосфорной кислоты,

- неорганического фосфата,

- соединений бора, предпочтительно оксида бора,

- сульфата магния или раствора сульфата магния,

- кизельзоля,

- золь оксида алюминия,

- пластичных глин,

- гидратируемого алюминийоксидного связующего,
- этилсиликата,
- сульфата алюминия.

причем продукт или, соответственно, полуфабрикат может быть получен способом по одному из п.п. 21-31,

и/или

причем содержащиеся в продукте или, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(А) термостойкостью при температуре 1600°C или выше, при определении согласно испытанию на спекание,

и/или

(В) значением теплопроводности при комнатной температуре (20°C) $\gamma_R \leq 0,26$ Вт/м*К, предпочтительно $\leq 0,10$ Вт/м*К, особенно предпочтительно $\leq 0,07$ Вт/м*К.

36. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, по п. 35,

причем содержащиеся в продукте и, соответственно, в полуфабрикате композитные частицы отличаются

(С) прочностью зерен $\geq 1,5$ Н/мм², предпочтительно $\geq 2,0$ Н/мм², особенно предпочтительно $\geq 3,0$ Н/мм², по определению согласно стандарту EN 13055-1, Приложение А, способ 1, при размере зерен в диапазоне 0,25-0,5 мм,

и/или

(D) насыпной плотностью ≤ 750 г/л, предпочтительно ≤ 500 г/л, особенно предпочтительно ≤ 350 г/л,

и/или

(Е) размером зерен максимально 5,0 мм, предпочтительно максимально 2,0 мм, особенно предпочтительно максимально 1,0 мм, при определении путем просеивания,

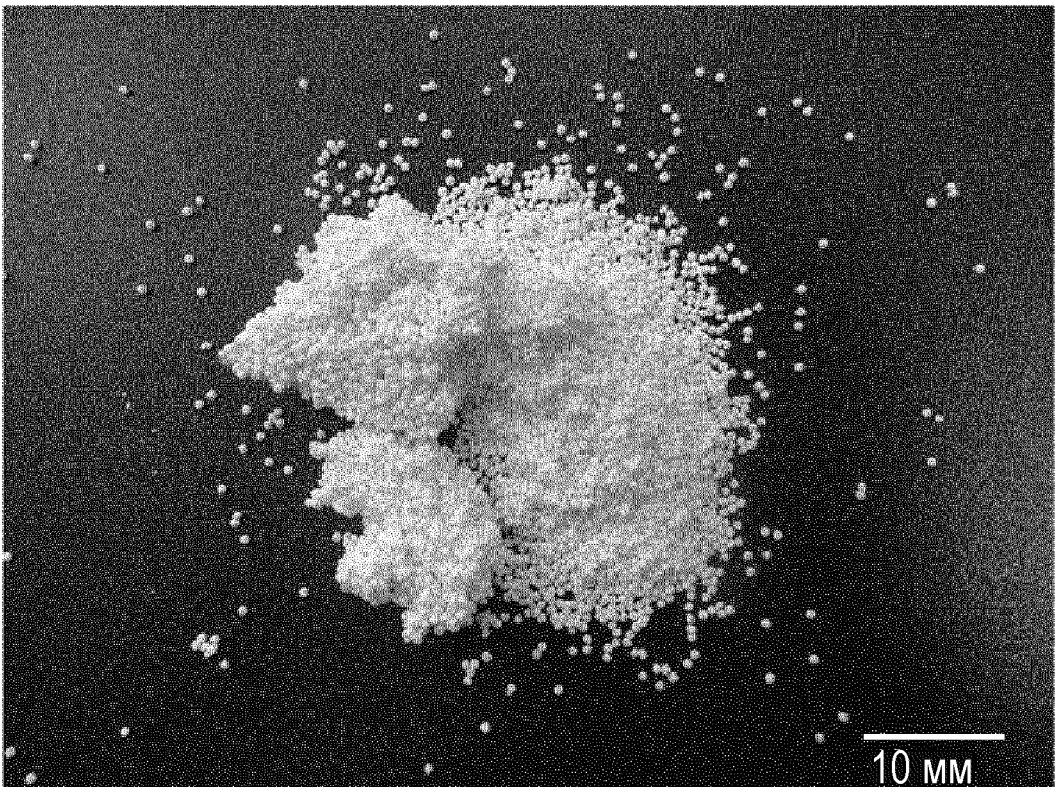
и/или

(F) водопоглощительной способностью, определяемой по поглощению воды на приборе Enslin, $\leq 4,5$, предпочтительно $\leq 3,5$, особенно предпочтительно $\leq 2,0$ мл/г.

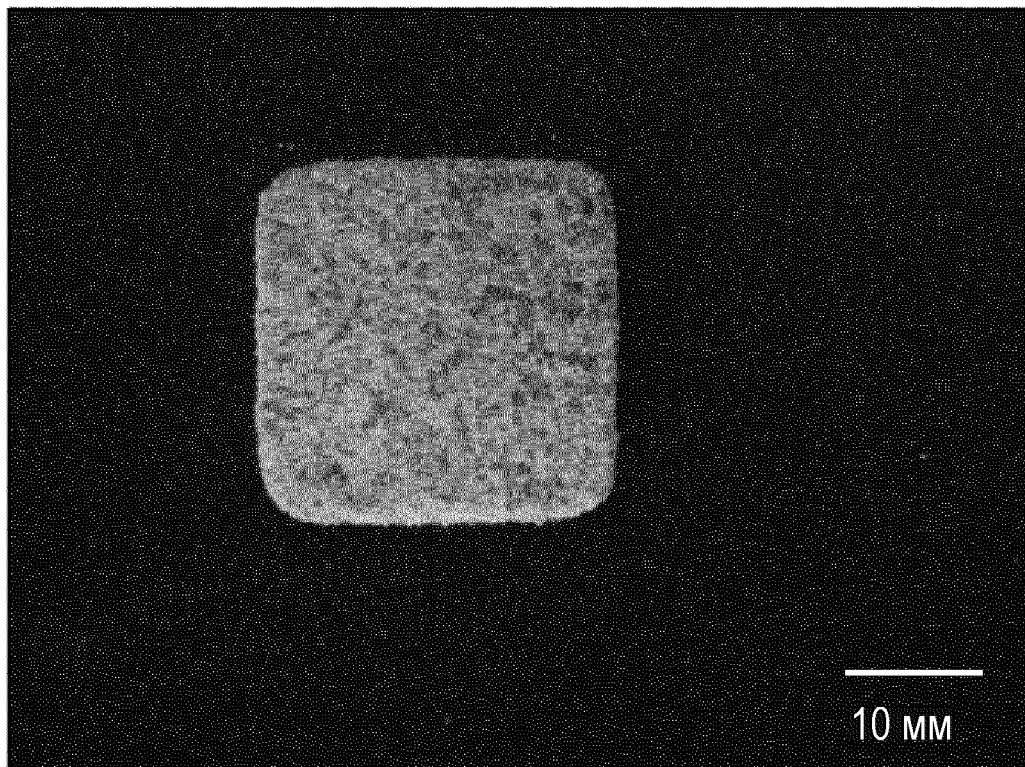
37. Изолирующий продукт для промышленности огнеупорных материалов или изолирующий материал в качестве полуфабриката для получения такого продукта, по одному из п.п. 35-36, дополнительно включающий одно или многие вещества, выбранные из группы, состоящей из

шамота, легкого шамота, корунда, полых шариков из корунда, спеченного корунда, плавленного корунда, спеченного муллита, плавленного муллита, оксида алюминия (глинозема), андалузита, кианита, силлиманита, кордиерита, глин, волластонита, циркониевого муллита, циркониевого корунда, сфер из летучей золы и вермикулита.

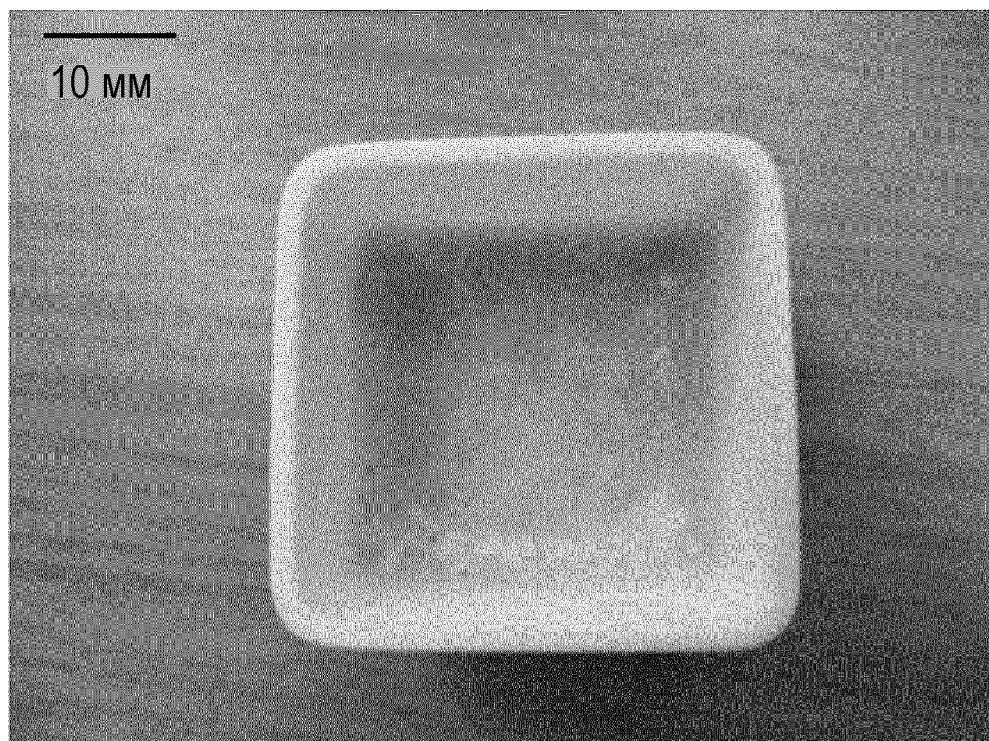
По доверенности



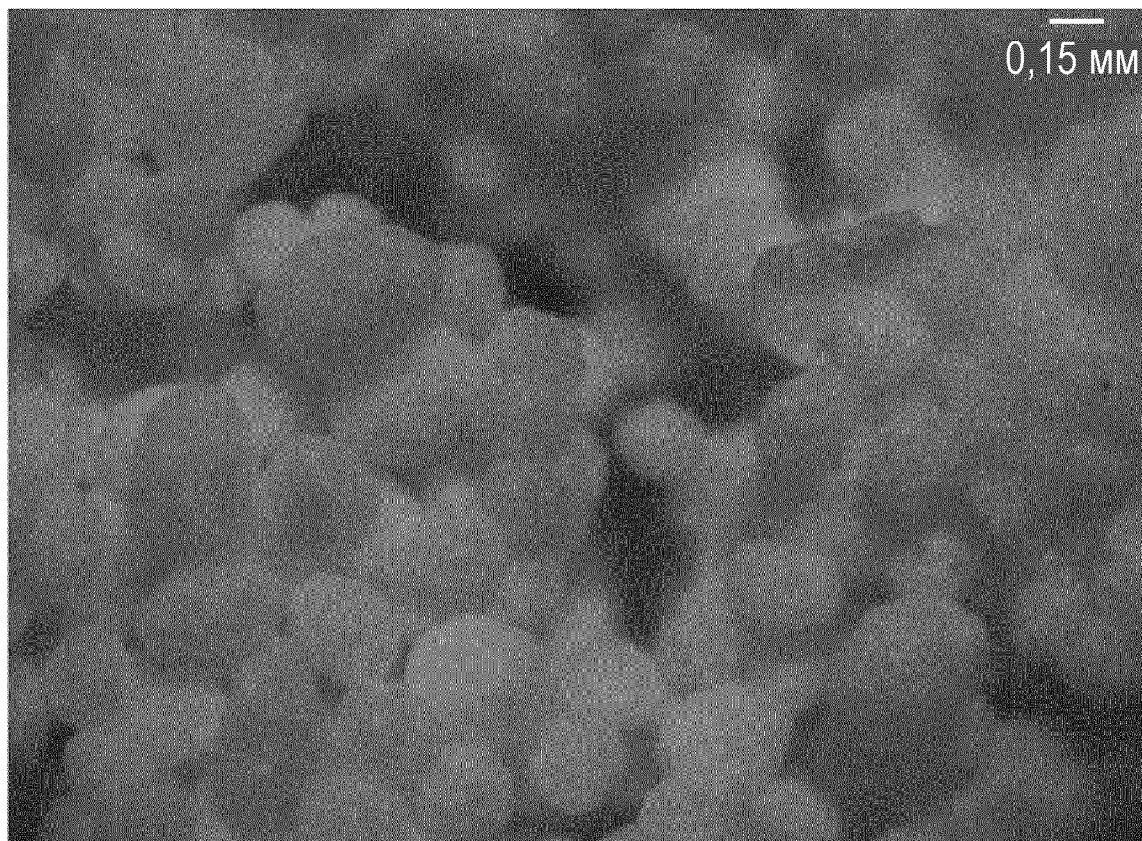
ФИГ.1



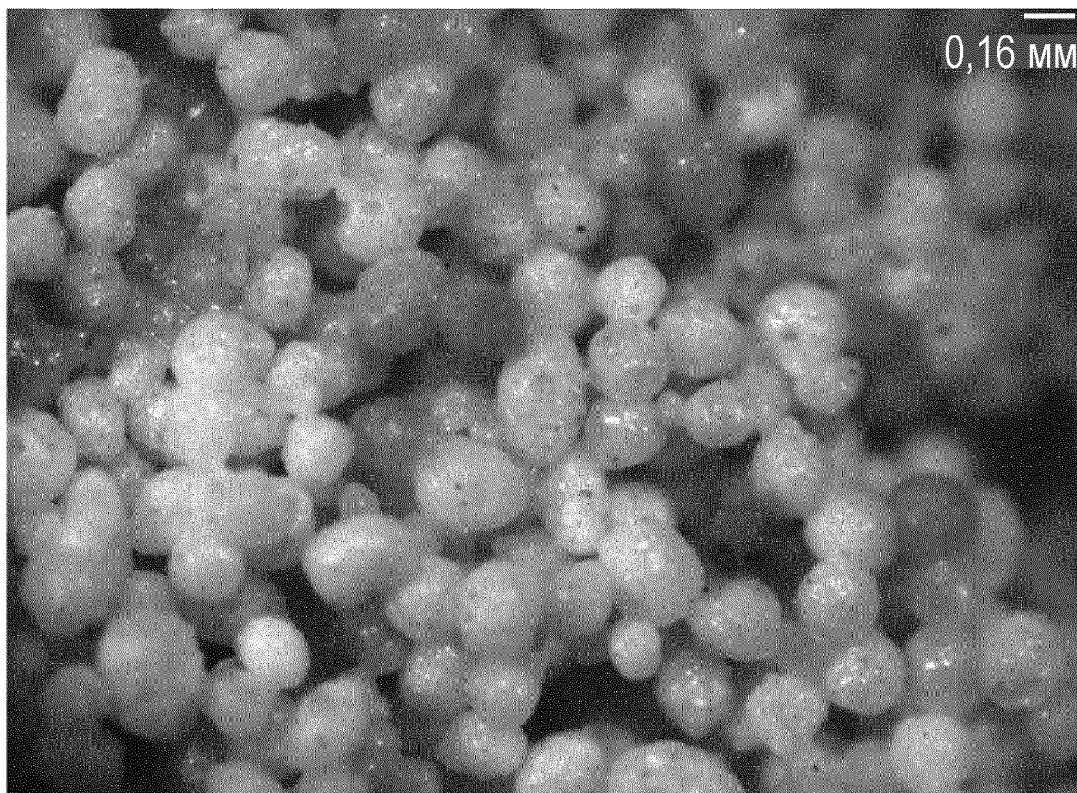
ФИГ.2



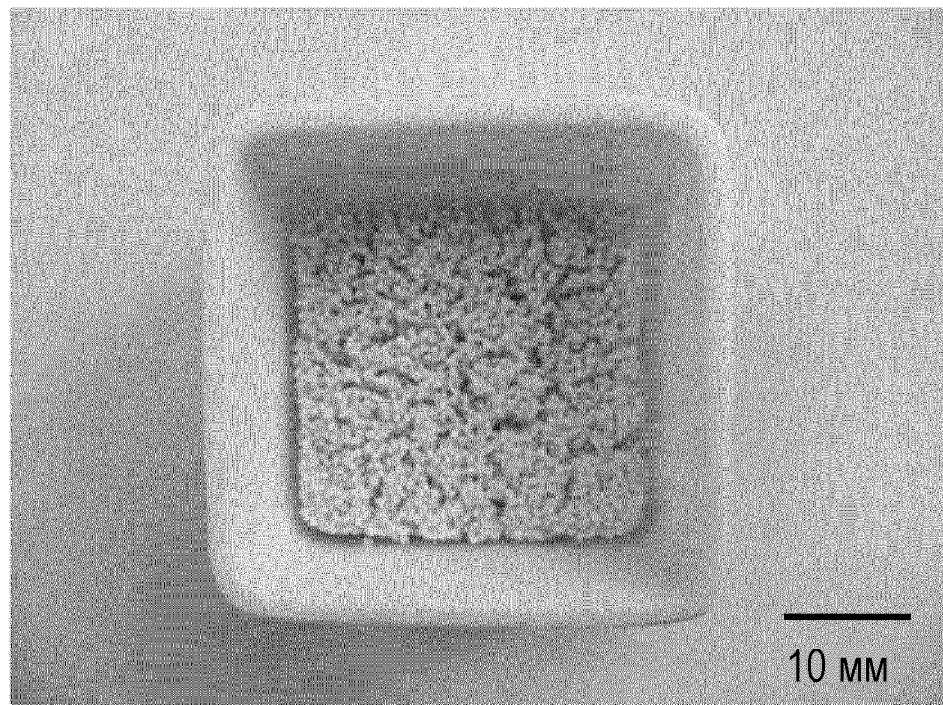
ФИГ.3



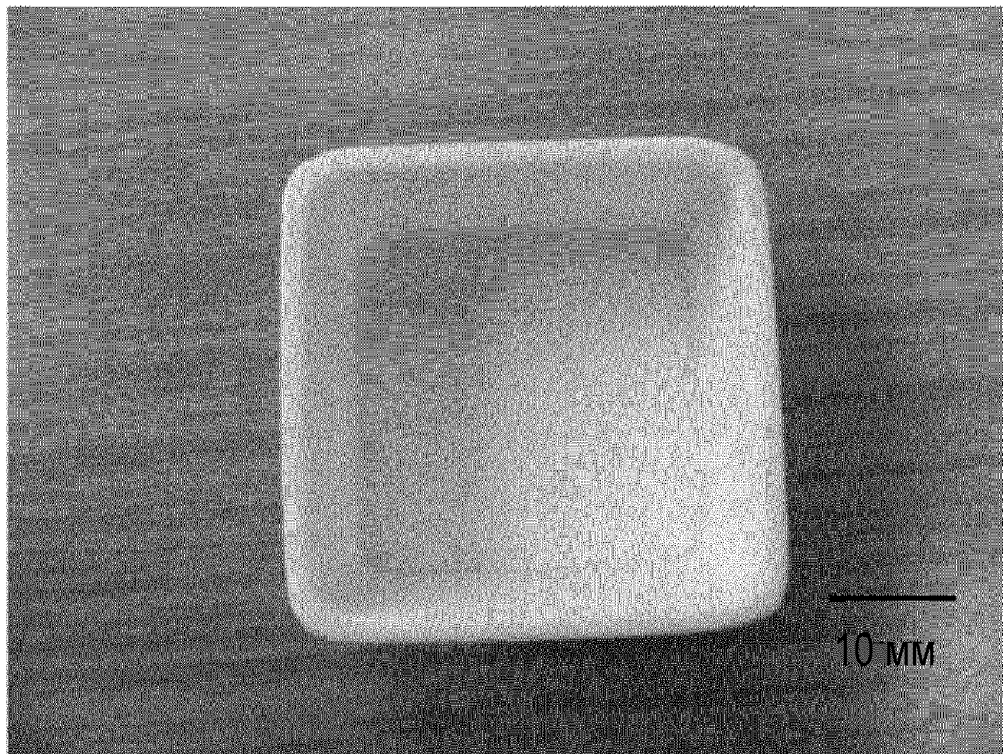
ФИГ.4



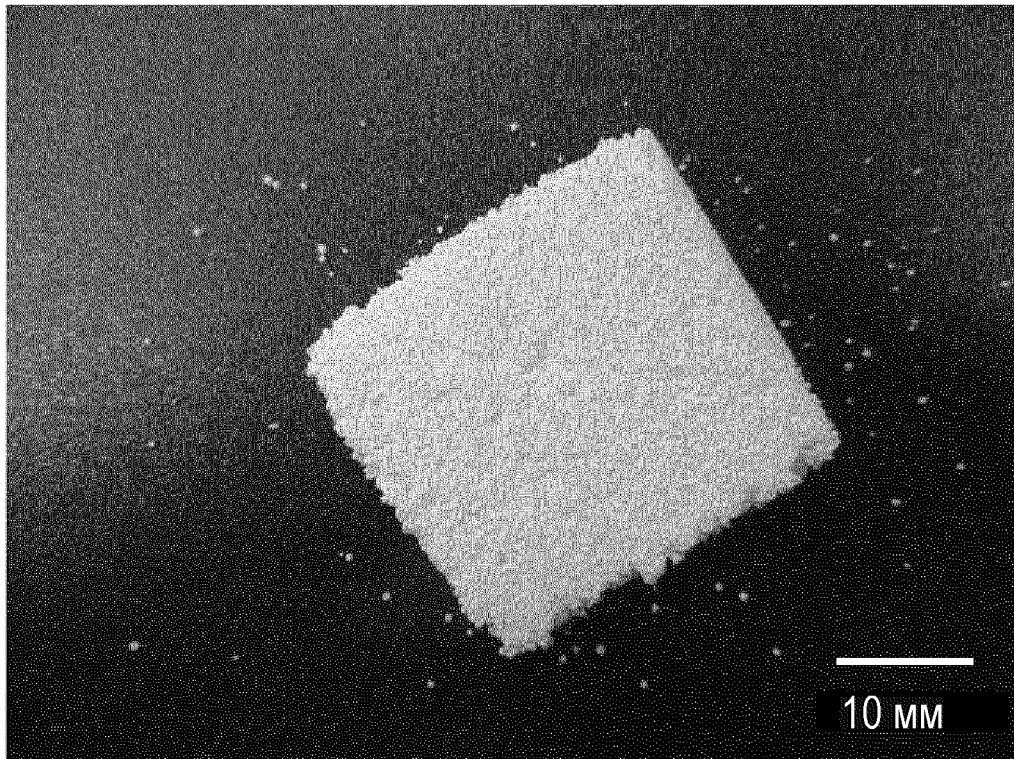
ФИГ.5



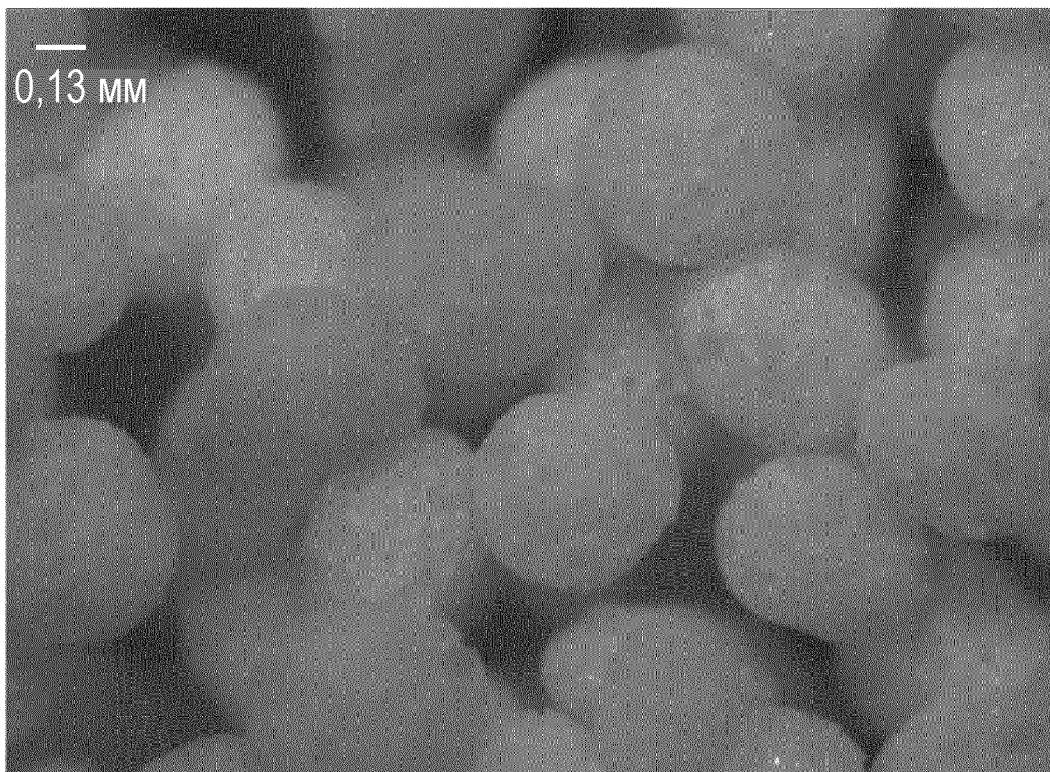
ФИГ.6



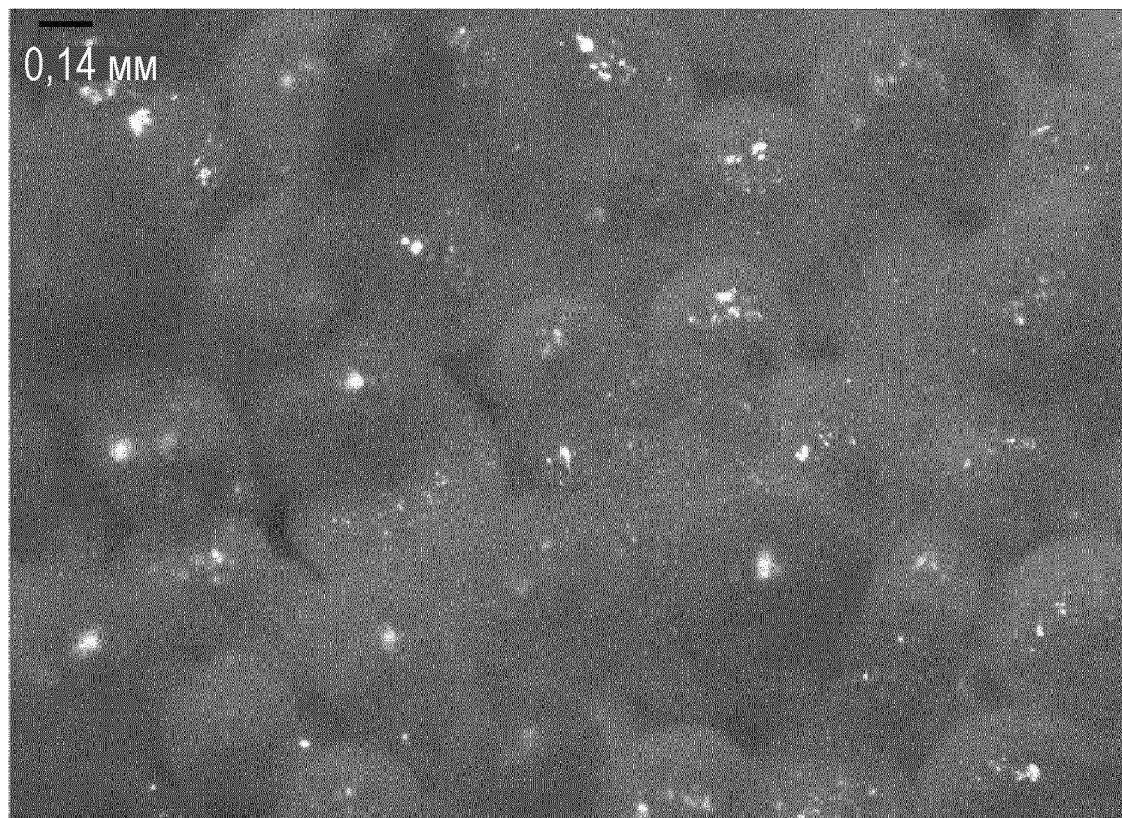
ФИГ.7



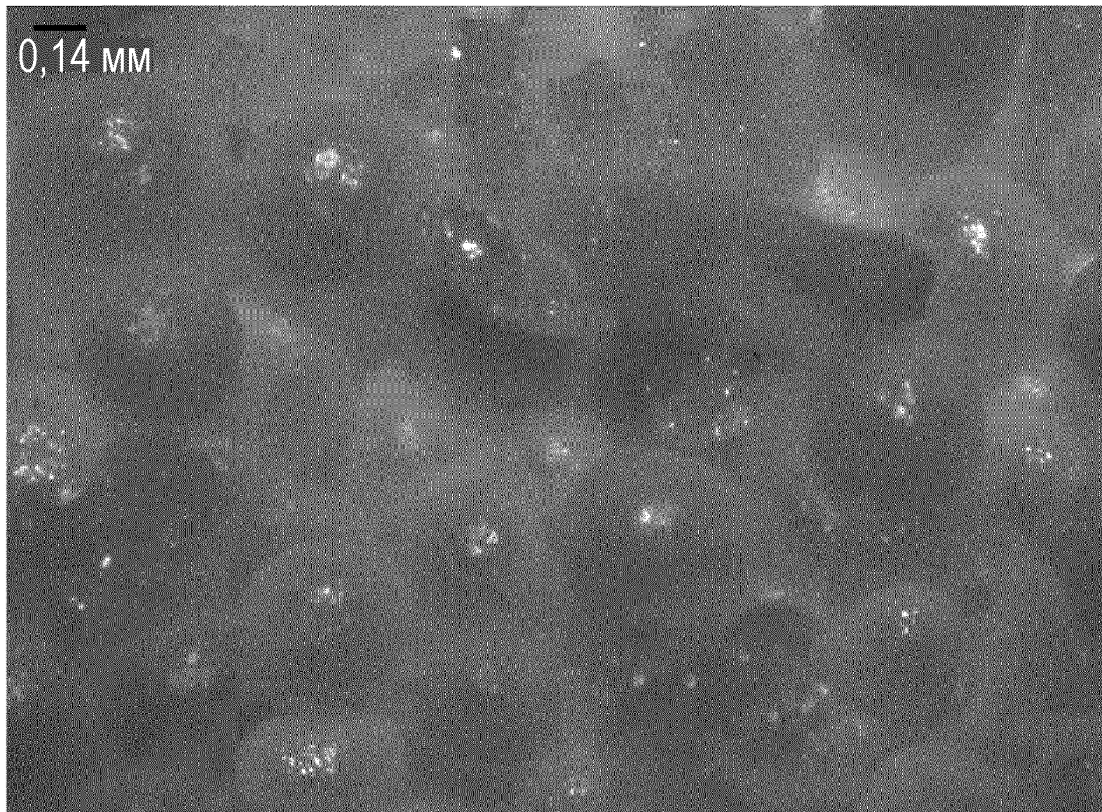
ФИГ.8



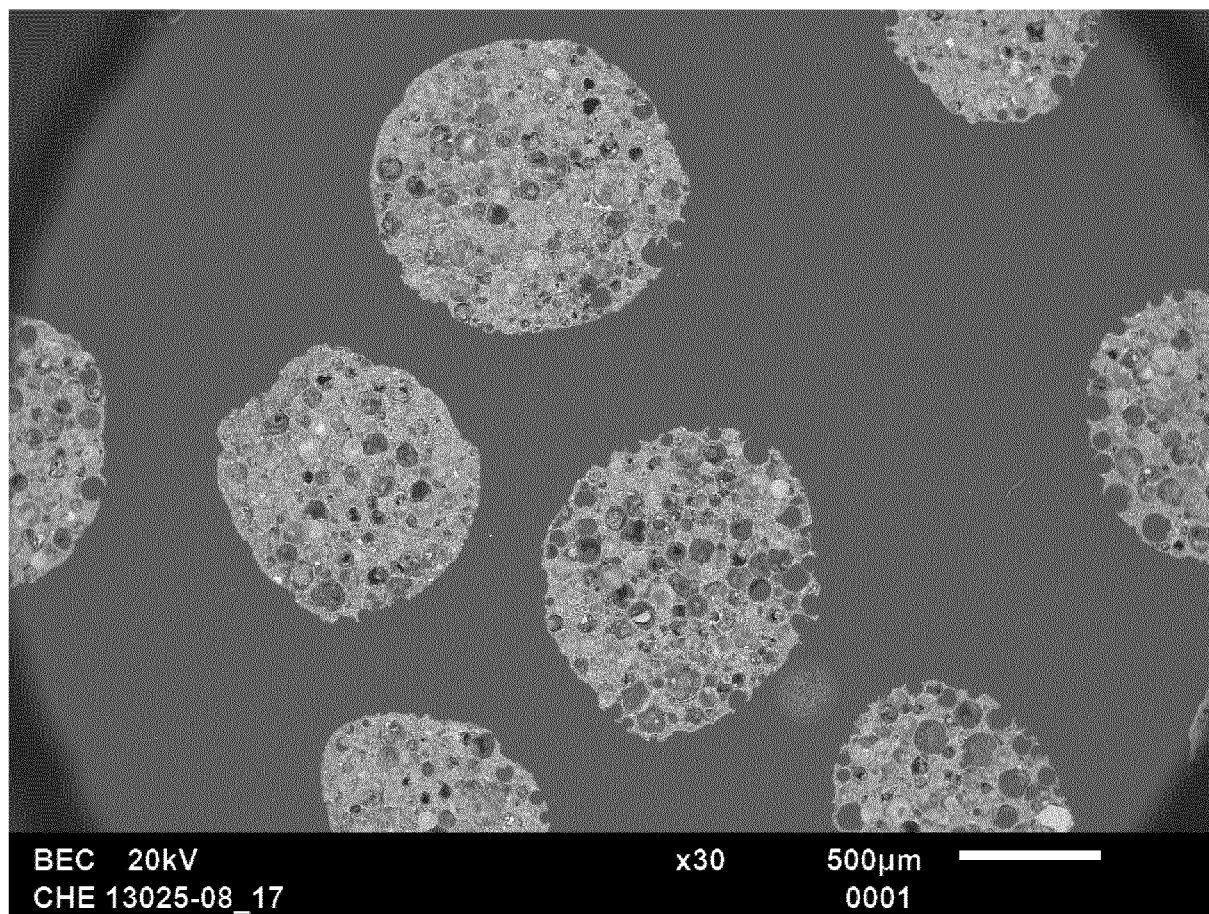
ФИГ.9



ФИГ.10

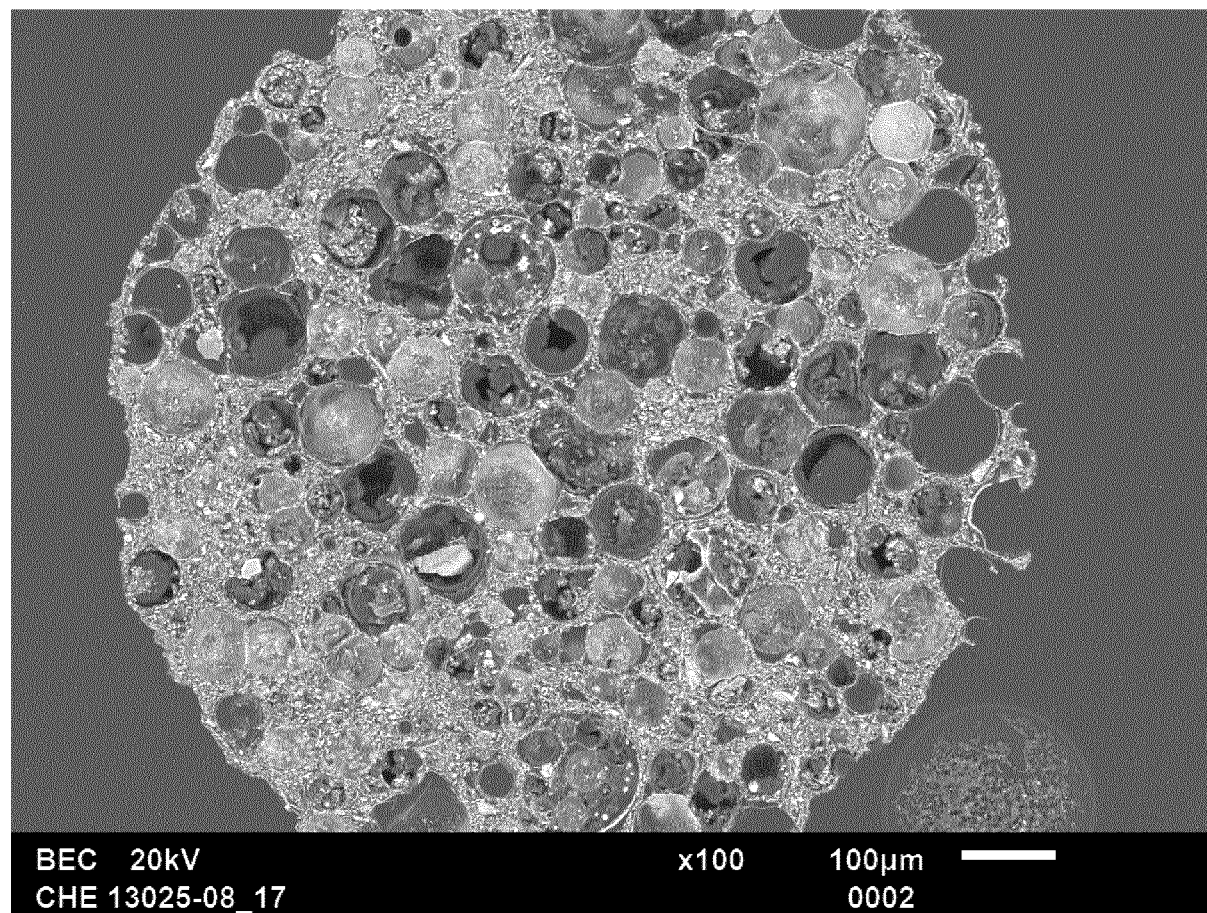


ФИГ.11



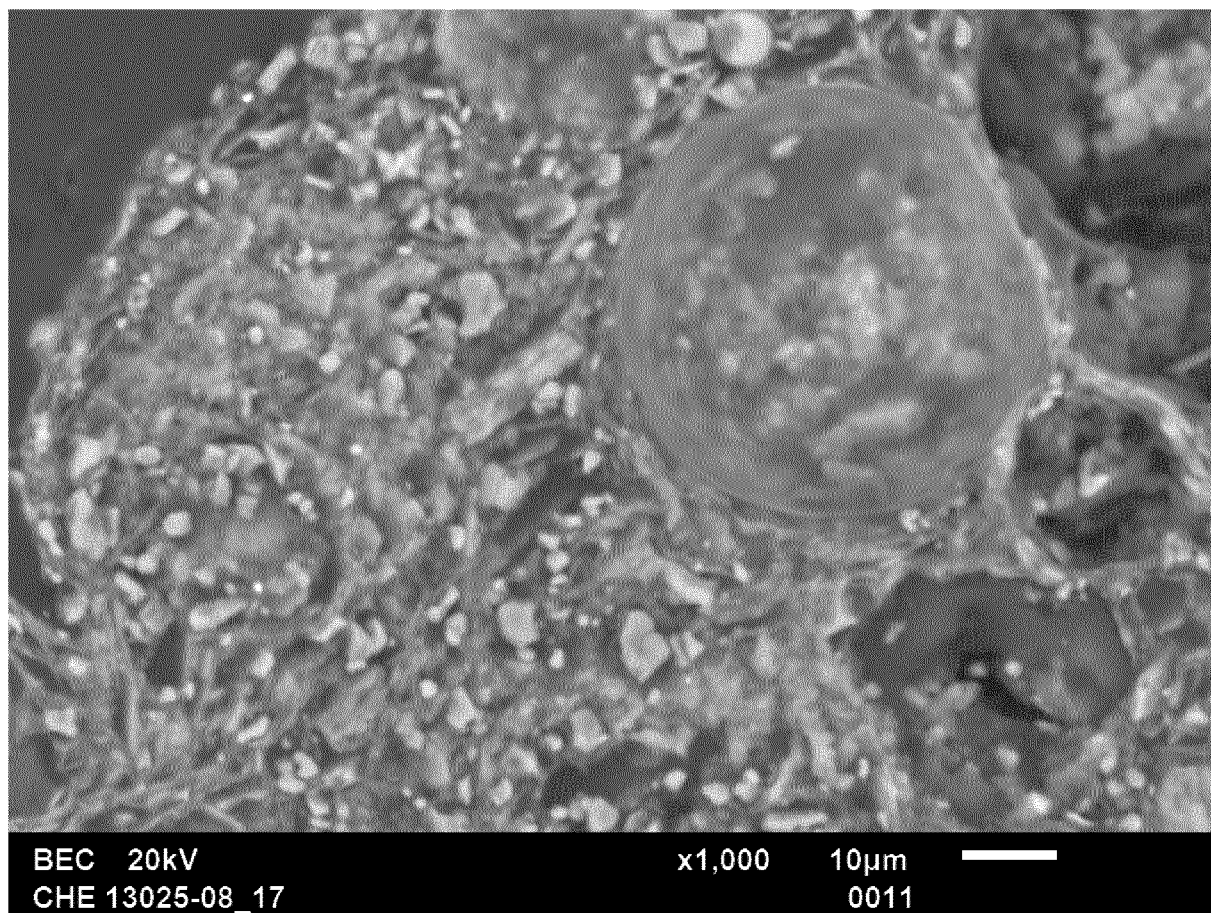
12/19

ФИГ.12

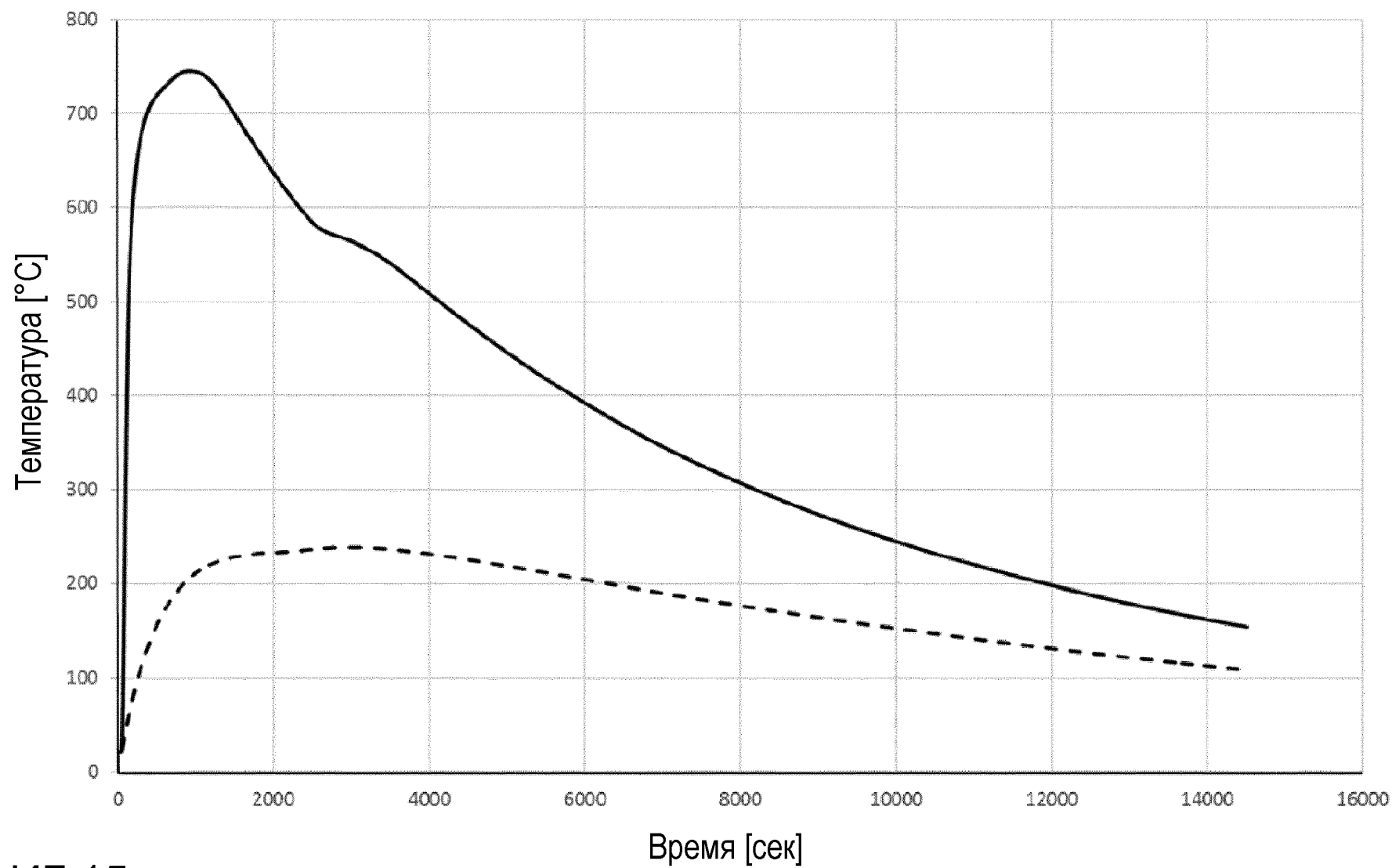


13/19

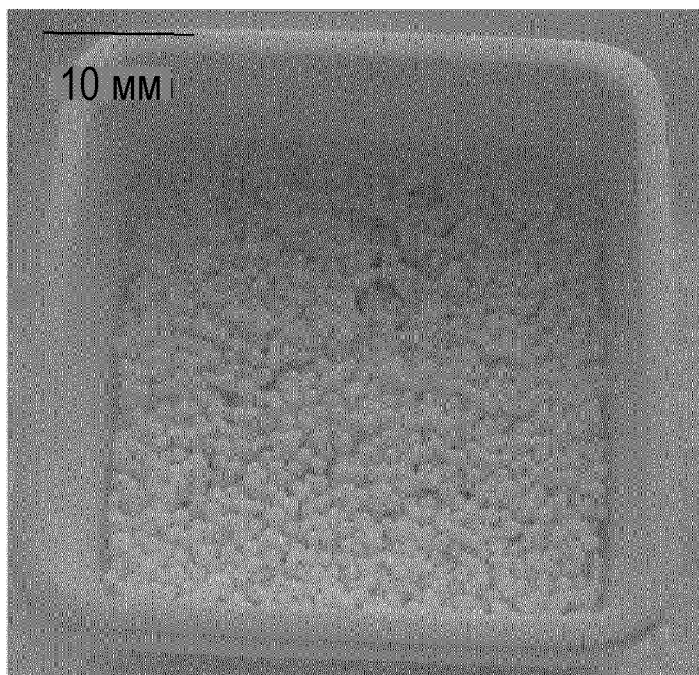
ФИГ.13



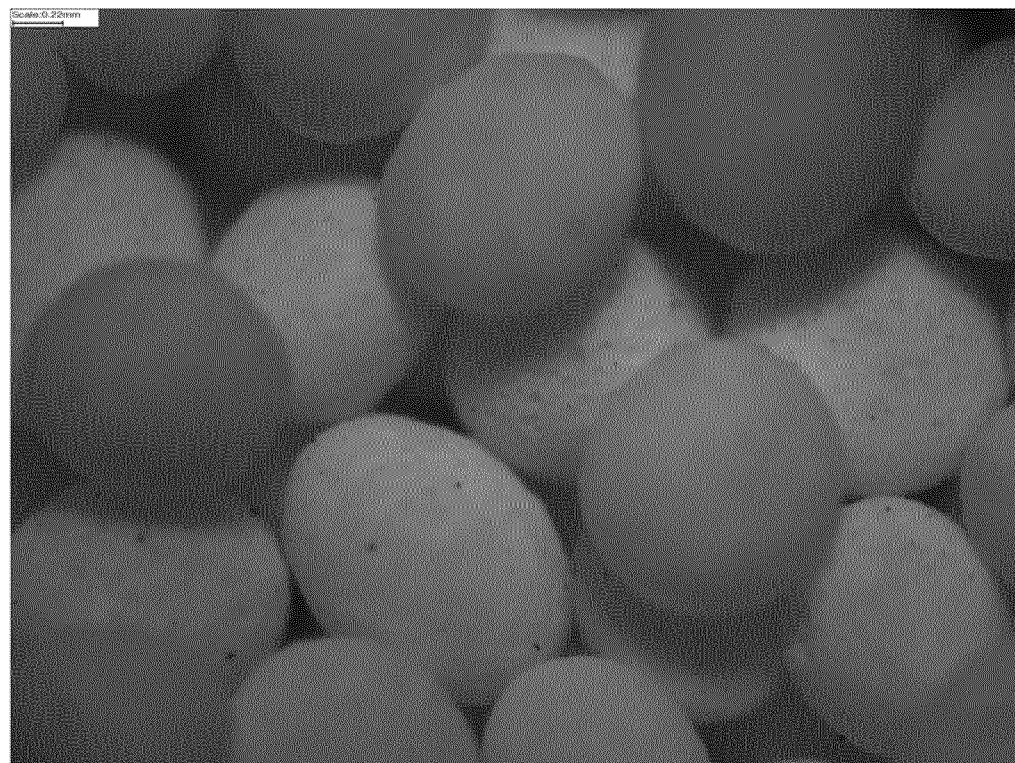
ФИГ.14



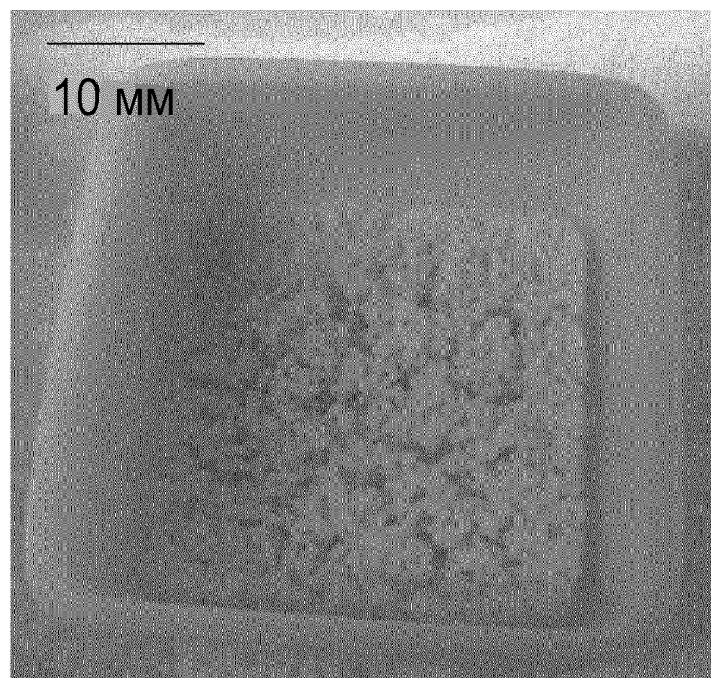
ФИГ.15



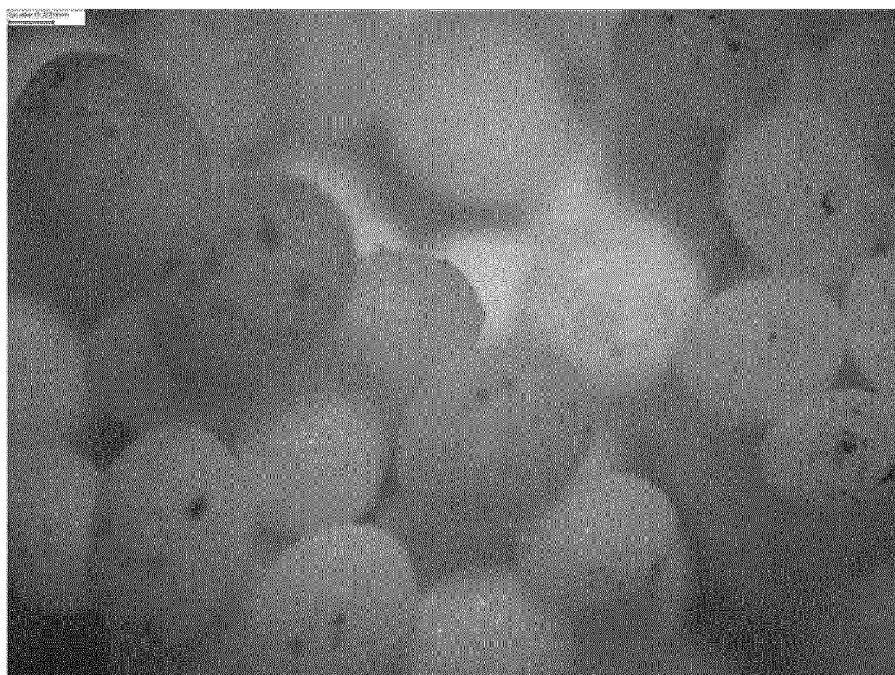
ФИГ.16



ФИГ.17



ФИГ.18



ФИГ.19