

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042484**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.17

(21) Номер заявки
202190192

(22) Дата подачи заявки
2019.07.24

(51) Int. Cl. **C03C 3/083** (2006.01)
C03C 11/00 (2006.01)
C03B 9/00 (2006.01)

(54) **СТЕКЛЯННЫЕ ПОЛЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ**

(31) **18185918.2**

(32) **2018.07.26**

(33) **EP**

(43) **2021.05.19**

(86) **PCT/EP2019/069865**

(87) **WO 2020/020921 2020.01.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
**Ольберт Герхард, Пасин Е Матос
Лайла Ракель (DE)**

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(56) EP-A1-3184494
US-A1-2015315075
US-A1-2008096018

(57) Изобретение относится к полым частицам алюмосиликатного стекла и способу их получения. Кроме того, изобретение относится к изделию, содержащему указанные полые частицы алюмосиликатного стекла, а также к использованию указанных частиц в качестве наполнителя для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением, огнезащитных изоляционных пеноматериалов, цементных растворов, строительных растворов, бетонов и их применениям в нефтепромышленной отрасли.

042484

B1

042484

B1

Настоящее изобретение относится к полым частицам алюмосиликатного стекла и способу их получения. Кроме того, настоящее изобретение относится к изделию, содержащему указанные полые частицы алюмосиликатного стекла, а также к использованию указанных частиц в качестве наполнителя для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением, огнезащитных изоляционных пеноматериалов, цементных растворов, строительных растворов, бетонов и применениям в нефтепромышленной отрасли.

Полые сферические стеклянные частицы, также известные как полые стеклянные микросферы, используются в качестве наполнителей для материалов в различных областях. Удельный вес полых сферических стеклянных частиц значительно ниже по сравнению с другими наполнителями, в то время как физические свойства, такие как теплостойкость, баростойкость и ударопрочность, остаются на высоком уровне. Поэтому стеклянные полые сферические частицы широко используются в качестве наполнителей для облегченных изделий, содержащих формованные смолы или металлические компоненты, например автомобильные детали, бытовые изделия, герметики или строительные материалы.

Известные в технике способы получения стеклянных полых сферических частиц обычно включают диспергирование высушенного тонкого стеклянного порошка в горячем воздухе при высокой температуре, при этом стекло нагревают таким образом, чтобы вязкость стекла уменьшалась. В то же время при тепловом распаде пенообразователя образуется газ. Соответственно из-за поверхностного натяжения форма образующихся частиц сферическая и в то же время из-за газа, образующегося в этих частицах, данные частицы полые.

В отношении химического состава стеклянных полых сферических частиц боросиликатное стекло широко используется благодаря своей превосходной химической и механической стойкости. Например, в заявке JP-A-58-156551 раскрывается способ формирования стеклянных полых боросиликатных микросфер из исходных материалов, таких как SiO_2 , H_3BO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и Na_2SO_4 . Однако применение борной кислоты в качестве исходного материала может привести к образованию токсичных соединений в процессе производства стеклянных полых сферических частиц. Согласно действующему законодательству ЕС (REACH- Регламент ЕС, касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения использования химических веществ) борная кислота и сложные эфиры борной кислоты классифицируются как вредные для здоровья. Поэтому препараты с содержанием бора от 1% и выше должны маркироваться как токсичные с указанием на опасность: "Могут отрицательно повлиять на функцию деторождения". Из-за этих возрастающих требований и во избежание опасностей во время процесса получения предпочтительным является применение не содержащих бора исходных материалов.

В заявке WO 2017/108831 раскрывается способ получения полых сферических частиц алюмосиликатного стекла с использованием оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и по меньшей мере одного оксида щелочного металла в качестве исходных материалов (соответственно полученные стеклянные полые сферические частицы не содержат бора), а также раскрывается размер данных частиц, находящийся в диапазоне от 10 до 600 мкм, но при этом диаметр частиц, полученных в соответствии с заявкой WO 2017/108831, составляет не менее 80 мкм, а толщина стенки довольно неоднородна, что отрицательно сказывается на механических свойствах частиц. Кроме того, частицы, имеющие размер 80 мкм или выше, не подходят в качестве наполнителей для изделий, имеющих более мелкозернистую поверхностную структуру, или в случае если требуются отличные свойства заполненного изделия, связанные с осязанием и передачей тактильных ощущений.

Соответственно в данной области техники существует потребность в стеклянных полых сферических частицах, не содержащих бора, отличающихся улучшенными механическими свойствами.

Поэтому задачей настоящего изобретения является создание стеклянных полых сферических частиц, не содержащих бора, имеющих малый диаметр и однородную толщину стенок, а также способ получения указанных стеклянных полых сферических частиц.

Вышеуказанные и другие задачи решаются предметом настоящего изобретения.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается стеклянная полая сферическая частица, состоящая из сферической стеклянной оболочки, образующей полную внутреннюю часть, причем указанная стеклянная полая сферическая частица содержит

- i) не менее 30 вес.% Al_2O_3 ;
 - ii) не менее 35 вес.% SiO_2 ; и
 - iii) не менее 18 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла
- исходя из общего веса стеклянной полый сферической частицы, при этом данная стеклянная полая сферическая частица имеет диаметр в диапазоне от 20 до 75 мкм, и при этом данная стеклянная полая сферическая частица не содержит бора.

Изобретателями было неожиданно обнаружено, что стеклянные полые сферические частицы, имеющие диаметр в диапазоне 20-75 мкм, могут быть получены из композиции исходного материала, содержащей оксиды Al_2O_3 , SiO_2 и по меньшей мере один оксид щелочного металла. Частицы такого размера могут быть применены для изделий, имеющих более мелкозернистую структуру поверхности.

Особенно предпочтительно, чтобы данная стеклянная полая сферическая частица имела диаметр в диапазоне от 20 до 70 мкм.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения по меньшей мере один щелочной металл выбирают из оксидов Na_2O , K_2O или их смесей. В частности, предпочтительно, чтобы по меньшей мере один оксид щелочного металла представлял собой смесь Na_2O и K_2O .

Согласно другому воплощению настоящего изобретения весовое отношение между Na_2O и K_2O варьируется от 10:1 до 30:1.

В соответствии с еще одним воплощением соотношение между диаметром частиц [в мкм] и толщиной стенки [в мкм] находится в диапазоне от 10 до 30, более предпочтительно в диапазоне от 15 до 25, еще более предпочтительно в диапазоне от 17 до 23, например в диапазоне от 20 до 22. Не будучи привязанным к теории, соотношение между диаметром частицы и толщиной стенки в пределах указанного диапазона улучшает механическую устойчивость стеклянной полый сферической частицы.

Соответственно предпочтительно, чтобы данная стеклянная полый сферическая частица согласно настоящему изобретению имела толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм. Толщина стенки в этом диапазоне также благоприятна для механических свойств.

Особенно предпочтительно, чтобы данная стеклянная полый сферическая частица содержала

i) от 30 до 45 вес.% Al_2O_3 ;

ii) от 35 до 42 вес.% SiO_2 , и

iii) от 18 до 30 вес.% смеси оксидов Na_2O и K_2O

исходя из общего веса стеклянной полый сферической частицы.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения данная стеклянная полый сферическая частица имеет значение прочности на сжатие под давлением в диапазоне от 120 до 150 МПа. Способ определения данного значения прочности на сжатие под давлением более подробно описан ниже.

Настоящее изобретение дополнительно относится к множеству стеклянных полых сферических частиц, как определено выше.

Особенно предпочтительно, чтобы это множество стеклянных полых сферических частиц имело средний диаметр частиц (D_{50}) в диапазоне 20-75 мкм.

Настоящее изобретение также направлено на способ получения стеклянных полых сферических частиц, включающий следующие стадии:

a) обеспечение композиции, включающей

i) не менее 30 вес.% Al_2O_3 ;

ii) не менее 35 вес.% SiO_2 ; и

iii) не менее 18 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла

исходя из общего веса данной композиции;

b) необязательно подвергание композиции, полученной на стадии a), процессу измельчения таким образом, чтобы получить тонко измельченные частицы с размером частиц 10,0 мкм или меньше;

c) смешивание тонко измельченных частиц, полученных на стадии b), с водой и необязательно органическим связующим, с получением таким образом суспензии,

d) сушка распылением суспензии, полученной на стадии c); и

e1) подача частиц, полученных на стадии d), в нагревательное устройство таким образом, что частицы выдуваются вверх при поддержании температуры выше 1000°C , с получением тем самым стеклянных полых сферических частиц; или

e2) подача частиц, полученных на стадии d), в систему нагрева, содержащую по меньшей мере два нагревательных устройства, соединенных последовательно таким образом, что частицы проходят через первое нагревательное устройство и непрерывно передаются в последующие нагревательные устройства, в то время как температура в нагревательных устройствах поддерживается выше 1000°C , с получением тем самым стеклянных полых сферических частиц; или

e3) подача частиц, полученных на стадии d), в по меньшей мере в одно нагревательное устройство таким образом, чтобы частицы проходили через нагревательное устройство, в то время как температура в нагревательных устройствах поддерживается выше 1000°C , и, по меньшей мере, часть полученных таким образом частиц переносится обратно в нагревательное устройство таким образом, чтобы частицы проходили через нагревательное устройство, с получением таким образом стеклянных полых сферических частиц.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения тонкоизмельченные частицы, полученные на стадии b), содержат первую фракцию частиц, имеющих размер в диапазоне от 1,0 до 10,0 мкм, предпочтительно в диапазоне от 1,0 до 7,0 мкм, и вторую фракцию частиц, имеющих размер 1,0 мкм или менее.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения органическим связующим является более высокий водный спирт.

Особенно предпочтительно, чтобы данные стеклянные полые сферические частицы, полученные по способу изобретения, были стеклянными полыми сферическими частицами, как описано выше.

Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему множество стеклянных полых

сферических частиц, как описано выше.

Предпочтительно указанное изделие представляет собой высокотемпературное изделие, синтетический материал, полученный литьем под давлением, огнезащитный изоляционный пеноматериал, цементный раствор, строительный раствор или бетон.

Настоящее изобретение также относится к использованию множества стеклянных полых сферических частиц, описанных выше, в качестве наполнителя для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением, огнезащитных изоляционных пеноматериалов, цементных растворов, строительных растворов, бетонов и применениям в нефтепромышленной отрасли.

Далее настоящее изобретение описано более подробно.

На фиг. 1 изображена опытная установка, включающая следующее: газовый поток (1), дозатор (3), распределительный блок, имеющий перфорированную двойную коническую пластину (4), три зоны нагрева (5), трубчатую печь, имеющую керамическую трубу, нагреваемую снаружи (6), сепаратор (7) и коллектор сепарационного продукта (8). Частицы (2) пропускаются через опытную установку.

На фиг. 2 показано микроскопическое изображение частиц смеси после сбора сепарационного продукта.

На фиг. 3 представлено микроизображение частиц после флотационного разделения.

Настоящее изобретение предоставляет способ получения полых сферических частиц алюмосиликатного стекла, которые представляют собой стеклянные полые микросферы, имеющие средний размер в диапазоне от 20 до 75 мкм. Как указано выше, стеклянные полые сферические частицы согласно настоящему изобретению содержат оксиды Al_2O_3 , SiO_2 и по меньшей мере один оксид щелочного металла.

При этом заявляемая в изобретении стеклянная полая сферическая частица содержит по меньшей мере 30 вес.%, желательно от 30 до 45 вес.%, более предпочтительно от 33 до 40 вес.%, еще более предпочтительно от 35 до 38 вес.% Al_2O_3 , не менее 35 вес.%, предпочтительно от 35 до 55 вес.%, более предпочтительно от 40 до 46 вес.%, еще более предпочтительно от 41 до 42 вес.% из SiO_2 , и по меньшей мере 18 вес.%, предпочтительно от 18 до 30 вес.%, более предпочтительно от 20 до 24 вес.%, еще более предпочтительно от 21 до 23 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла исходя из общего веса стеклянной полых сферической частицы.

Предпочтительно данная стеклянная полая сферическая частица содержит по меньшей мере два оксида щелочных металлов, выбранных из группы, состоящей из оксидов Li_2O , Na_2O и K_2O .

Особенно предпочтительно, чтобы по меньшей мере один оксид щелочного металла в стеклянной полых сферической частице представлял собой смесь оксидов Na_2O и K_2O .

Соответственно предпочтительно, чтобы стеклянная полая сферическая частица по изобретению содержала по меньшей мере 30 вес.%, предпочтительно 30-45 вес.%, более предпочтительно 33-40 вес.%, еще более предпочтительно 35-38 вес.% оксида Al_2O_3 , по меньшей мере 35 вес.%, предпочтительно 35-55 вес.%, более предпочтительно 40-46 вес.%, еще более предпочтительно 41-42 вес.% оксида SiO_2 , и по меньшей мере 18 вес.%, предпочтительно 18-30 вес.%, более предпочтительно от 20 до 24 вес.%, еще более предпочтительно от 21 до 23 вес.% смеси оксидов Na_2O и K_2O исходя из общего веса стеклянной полых сферической частицы.

Предпочтительно весовое отношение между оксидами Na_2O и K_2O в указанной смеси варьируется в диапазоне от 10:1 до 30:1, более предпочтительно в диапазоне от 15:1 до 25:1, еще более предпочтительно в диапазоне от 18:1 до 22:1, например в диапазоне от 20:1 до 21:1.

Соответственно предпочтительно, что стеклянная полая сферическая частица по изобретению содержит, по меньшей мере 30 вес.%, желательно от 30 до 45 вес.%, более предпочтительно от 33 до 40 вес.%, еще более предпочтительно от 35 до 38 вес.% оксида Al_2O_3 , не менее 35 вес.%, предпочтительно от 35 до 55 вес.%, более предпочтительно от 40 до 46 вес.%, еще более предпочтительно от 41 до 42 вес.% оксида SiO_2 , по меньшей мере 10 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.%, более предпочтительно от 15 до 24 вес.%, еще более предпочтительно от 18 до 23 вес.% оксида Na_2O и не менее 0,5 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 5 вес.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 2,0 вес.% оксида K_2O исходя из общего веса полых сферической стеклянной частицы.

Как указано выше, задачей настоящего изобретения является получение стеклянных полых сферических частиц, не содержащих бора. Соответственно стеклянная полая сферическая частица по изобретению не содержит бора.

Используемый здесь термин "не содержащая бора" или "безборная" относится к композиции или материалу, содержащей(ему) бор в количествах, выходящих за пределы обнаружения обычных методов определения. В частности, предпочтительно, чтобы стеклянная полая сферическая частица содержала бор в количестве, равном или ниже 1,0 вес.%, более предпочтительно равном или ниже 0,1 вес.%, еще более предпочтительно равном или ниже 0,01 вес.%, например равном или ниже 0,001 вес.%, исходя из общего веса стеклянной полых сферической частицы.

Хотя стеклянная полая сферическая частица по изобретению должна содержать оксиды Al_2O_3 , SiO_2 и по меньшей мере один оксид щелочного металла в количествах, указанных выше, исходный материал для стеклянных полых сферических частиц по изобретению не ограничен каким-либо конкретным ис-

точником. Подходит любая исходная композиция, содержащая оксиды Al_2O_3 , SiO_2 и по меньшей мере один оксид щелочного металла в количествах, указанных выше. Подходящие исходные материалы могут быть выбраны из цеолитов, глины, слюды или их смесей. Предпочтительно исходным материалом является цеолит.

В дополнение или в качестве альтернативы предыдущему пункту предпочтительно, чтобы для получения стеклянной полой сферической частицы не использовались соединения, содержащие бор.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-70 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 50 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 45 мкм, например в диапазоне от 23 до 38 мкм.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица имеет размер частиц в диапазоне более 20-60 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 55 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 43 мкм, например в диапазоне от 23 до 35 мкм.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-50 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 47 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 41 мкм, например в диапазоне от 23 до 32 мкм.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения, стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-40 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 44 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 31 мкм, например в диапазоне от 23 до 29 мкм.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-30 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 28 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 26 мкм, например в диапазоне от 23 до 25 мкм.

Предпочтительно, чтобы стеклянная полая сферическая частица согласно настоящему изобретению имела толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм. Такая толщина стенки обеспечивает повышенную механическую устойчивость. В результате данные стеклянные полые сферические частицы могут быть предпочтительно использованы для изготовления строительных изделий для внутреннего и наружного применения, таких как подоконники, дверные панели и т.п.

Дополнительно или альтернативно предыдущему пункту предпочтительно, чтобы отношение между диаметром частицы [в мкм] и толщиной стенки [в мкм] стеклянной полой сферической частицы согласно изобретению находилось в диапазоне от 10 до 30, более предпочтительно в диапазоне от 15 до 25, еще более предпочтительно в диапазоне от 17 до 23, например в диапазоне от 20 до 22.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-70 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 50 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 45 мкм, например в диапазоне от 23 до 38 мкм, и толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-60 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 55 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 43 мкм, например в диапазоне от 23 до 35 мкм, и толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-50 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 47 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 41 мкм, например в диапазоне от 23 до 32 мкм, и толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по изобретению имеет размер в диапазоне более 20-40 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 44 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 31 мкм, например в диапазоне от 23 до 29 мкм, и толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения стеклянная полая сферическая частица по

изобретению имеет размер в диапазоне более 20-30 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 21 до 28 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 22 до 26 мкм, например в диапазоне от 23 до 25 мкм, и толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 12 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 10 мкм, например в диапазоне от 0,3 до 7,0 мкм.

Кроме того, предпочтительно, чтобы стеклянная полая сферическая частица согласно настоящему изобретению имела значение прочности на сжатие под давлением в диапазоне от 120 до 150 МПа, более предпочтительно в диапазоне от 125 до 140 МПа, еще более предпочтительно в диапазоне от 130 до 135 МПа.

Соответственно создается определенная нормальная сила или поверхностное давление. Результаты оцениваются путем определения процентного содержания разрушенных стеклянных полых сферических частиц микроскопическим или макроскопическим методом в зависимости от размера частиц. Цилиндр, используемый для процедуры, имеет внутренний диаметр 20 мм и внутреннюю длину 80 мм. Высота заполнения составляла 20 мм. Критерий основывался на 80% неповрежденных стеклянных полых сферических частицах соответствующего диаметра.

Данные стеклянные полые сферические частицы предусмотрены для применения в качестве наполнителя для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением и огнезащитных изоляционных пеноматериалов. Таким образом, данные стеклянные полые сферические частицы должны быть способны выдерживать условия для производства указанных изделий. Соответственно предпочтительно, чтобы стеклянная полая сферическая частица согласно настоящему изобретению имела температуру плавления не менее 800°C, более предпочтительно не менее 1000°C, еще более предпочтительно не менее 1200°C, например не менее 1400°C. Температура плавления в этом диапазоне также позволяет применять стеклянные полые сферические частицы в нефтепромысловой отрасли.

Настоящее изобретение также относится к множеству стеклянных полых сферических частиц, как описано выше.

Вышеупомянутые диапазоны диаметра стеклянной полых сферической частицы применяются соответственно для данного множества стеклянных полых сферических частиц. Для множества стеклянных полых сферических частиц указанные диаметры представляют собой средние значения.

Предпочтительно вышеупомянутые диапазоны диаметров частиц представляют собой значения D10, т.е. 10% от множества стеклянных полых сферических частиц, что удовлетворяет вышеупомянутым требованиям в отношении их диаметра.

Более предпочтительно, чтобы вышеупомянутые диапазоны диаметров частиц представляли собой значения D50, т.е. 50% множества стеклянных полых сферических частиц удовлетворяло вышеупомянутым требованиям в отношении их диаметра.

Наиболее предпочтительно, чтобы вышеупомянутые диапазоны диаметров частиц представляли собой значения D90, т.е. чтобы 90% множества стеклянных полых сферических частиц удовлетворяло вышеупомянутым требованиям в отношении их диаметра.

Более предпочтительно, чтобы вышеупомянутые диапазоны диаметров частиц представляли собой значения D50, т.е. 50% множества стеклянных полых сферических частиц удовлетворяло вышеупомянутым требованиям в отношении их диаметра.

Наиболее предпочтительно, чтобы вышеупомянутые диапазоны диаметров частиц представляли собой значения D90, т.е. чтобы 90% множества стеклянных полых сферических частиц удовлетворяло вышеупомянутым требованиям в отношении их диаметра.

Предпочтительно указанное множество стеклянных полых сферических частиц имеет плотность в диапазоне от 0,4 до 1,2 г/см³, более предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 1,0 г/см³, еще более предпочтительно в диапазоне от 0,6 до 0,9 г/см³, например в диапазоне от 0,7 до 0,8 г/см³.

Настоящее изобретение также относится к способу получения стеклянных полых сферических частиц.

В соответствии со стадией а) способа изобретения обеспечивается композиция, содержащая

i) не менее 30 вес.% Al₂O₃;

ii) не менее 35 вес.% SiO₂; и

iii) не менее 18 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла исходя из общего веса композиции.

В частности, композиция содержит по меньшей мере 30 вес.%, предпочтительно от 30 до 45 вес.%, более предпочтительно от 33 до 40 вес.%, еще более предпочтительно от 35 до 38 вес.% оксида Al₂O₃, по меньшей мере 35 вес.%, предпочтительно от 35 до 55 вес.%, более предпочтительно от 40 до 46 вес.%, еще более предпочтительно от 41 до 42 вес.% оксида SiO₂ и по меньшей мере 18 вес.%, предпочтительно от 18 до 30 вес.%, более предпочтительно от 20 до 24 вес.%, еще более предпочтительно от 21 до 23 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла, исходя из общего веса композиции.

В отношении по меньшей мере одного оксида щелочного металла данная композиция может со-

держат любой источник щелочного металла, пригодный для производства стекла. Предпочтительно данная композиция содержит по меньшей мере два щелочных металла, выбранных из группы, состоящей из Li, Na и K.

Особенно предпочтительно, чтобы по меньшей мере один оксид щелочного металла в составе данной композиции представлял собой смесь щелочных металлов Na и K.

Соответственно предпочтительно, чтобы данная композиция содержала по меньшей мере 30 вес.%, предпочтительно 30-45 вес.%, более предпочтительно 33-40 вес.%, еще более предпочтительно 35-38 вес.% оксида Al_2O_3 , по меньшей мере 35 вес.%, предпочтительно 35-55 вес.%, более предпочтительно 40-46 вес.%, еще более предпочтительно 41-42 вес.% оксида SiO_2 и по меньшей мере 18 вес.%, предпочтительно 18-30 вес.%, более предпочтительно 20-24 вес.%, еще более предпочтительно от 21 до 23 вес.% смеси оксидов Na_2O и K_2O исходя из общего веса композиции.

Предпочтительно весовое отношение между оксидами Na_2O и K_2O в указанной смеси варьируется в диапазоне от 10:1 до 30:1, более предпочтительно в диапазоне от 15:1 до 25:1, еще более предпочтительно в диапазоне от 18:1 до 22:1, например в диапазоне от 20:1 до 21:1.

Соответственно предпочтительно, чтобы данная композиция содержала, более предпочтительно состояла из, по меньшей мере 30 вес.%, предпочтительно от 30 до 45 вес.%, более предпочтительно от 33 до 40- вес.%, еще более предпочтительно от 35 до 38 вес.% оксида Al_2O_3 , по меньшей мере 35 вес.%, предпочтительно от 35 до 55 вес.%, более предпочтительно от 40 до 46 вес.%, еще более предпочтительно от 41 до 42 вес.% SiO_2 , по меньшей мере 10 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.%, более предпочтительно от 15 до 24 вес.%, еще более предпочтительно от 18 до 23 вес.% Na_2O и по меньшей мере 0,5 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 5 вес.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 2,0 вес.% K_2O в зависимости от общего веса композиции.

Кроме того, предпочтительно, чтобы данная композиция не содержала бора. В отношении термина "не содержащая бора", в настоящем описании делается ссылка на приведенное выше определение. Соответственно предпочтительно, чтобы данная композиция содержала бор в количестве, равном или ниже 1,0 вес.%, более предпочтительно равном или ниже 0,1 вес.%, еще более предпочтительно равном или ниже 0,01 вес.%, например равном или ниже 0,001 вес.%, исходя из общего веса композиции. Дополнительно или альтернативно предпочтительно, чтобы для получения данной композиции не использовались соединения, содержащие бор.

Композицию получают путем выбора и при необходимости смешивания соответствующих источников оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и по меньшей мере одного оксида щелочного металла, предпочтительно Na_2O и K_2O , в количествах, указанных выше.

Как указано выше, исходный материал для получения стеклянной полой сферической частицы, т.е. композиция, предусмотренная на стадии а) способа изобретения, может быть выбран из цеолитов, глин, слюды или их смесей.

В особенности для промышленного применения композиции, представленной на стадии а), может потребоваться дальнейшее измельчение. Следовательно, согласно одному из аспектов настоящего изобретения согласно стадии б) способа изобретения композиция, полученная на стадии а), подвергается процессу измельчения.

Как указано выше, стеклянная полая сферическая частица согласно настоящему изобретению имеет размер менее 100 мкм. Для получения таких мелких частиц предпочтительно, чтобы композиция, полученная на стадии а), измельчалась до частиц малого размера с целью получения материала-предшественника для стеклянной полой сферической частицы по изобретению.

Поэтому композицию на стадии а) измельчают таким образом, чтобы получить тонко измельченные частицы с размером 10 мкм или менее, предпочтительно 7,0 мкм или менее. Более предпочтительно частицы, полученные после стадии измельчения б), имеют размер частиц, равный или менее 5,0 мкм, еще более предпочтительно равный или менее 3,0 мкм, например равный или менее 2,0 мкм. Композицию можно измельчить в шаровой мельнице с использованием подходящей абразивной среды для достижения желаемого размера частиц. Соответствующие абразивные среды известны в данной области техники. Процесс измельчения может быть сухим или влажным.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения предпочтительно, чтобы измельченная композиция, полученная на стадии б), включала две фракции, имеющие различные размеры частиц. В частности, предпочтительно, чтобы первая фракция имела размер частиц в диапазоне от 1,0 до 10,0 мкм, предпочтительно в диапазоне от 1,0 до 7,0 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 2,0 до 5,0 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 2,5 до 3,5 мкм, например в диапазоне от 2,8 до 3,2 мкм, а вторая фракция имела размер частиц, равный или менее 1,0 мкм, предпочтительно равный или менее 0,5 мкм, более предпочтительно равный или менее 0,4 мкм, еще более предпочтительно равный или менее 0,3 мкм, например равный или менее 0,2 мкм.

Предпочтительно весовое отношение между первой фракцией и второй фракцией находится в диапазоне от 90:10 до 10:90, более предпочтительно в диапазоне от 80:20 до 20:80, еще более предпочтительно в диапазоне от 70:30 до 30:70, например в диапазоне от 60:40 до 40:60.

Измельченная композиция, содержащая две фракции, имеющие различные размеры частиц, как

описано выше, может быть получена путем приготовления первой фракции и второй фракции в отдельных процессах с использованием соответствующих абразивных сред и объединения двух фракций в вековом отношении, как указано выше.

Мелко измельченные частицы, необязательно полученные на стадии b), затем смешивают с водой и, возможно, органическим связующим для получения суспензии таким образом, чтобы частицы имели достаточную текучесть для следующей стадии сушки распылением.

Соответственно на стадии c) способа изобретения тонко измельченные частицы, полученные на стадии b), смешивают с водой и необязательно органическим связующим, получая таким образом суспензию.

Предпочтительно указанное органическое связующее представляет собой более высокий водный спирт. В частности, предпочтительно, чтобы указанное органическое связующее выбиралось из группы, состоящей из глицерина, гликоля, ксилита, сорбита, эритрита, крахмала, поливиниловых спиртов или их смесей. Особенно предпочтительно, чтобы упомянутым органическим связующим веществом был глицерин или гликоль.

Предпочтительно, чтобы данная суспензия содержала до 80,0 вес.%, более предпочтительно 40,0-80,0 вес.%, еще более предпочтительно 50,0-70,0 вес.%, например 60,0-65 вес.% тонко измельченных частиц, полученных на стадии b), до 25,0 вес.%, более предпочтительно 10,0-25,0 вес.%, еще более предпочтительно 12,0-23,0 вес.%, например 15,0-20,0 вес.% воды и до 25,0 вес.%, более предпочтительно 1,0-25,0 вес.%, еще более предпочтительно 1,5-10,0 вес.%, например 2,0-5,0 вес.%, органического связующего исходя из общего веса суспензии.

Кроме того, диспергатор может использоваться в качестве вспомогательного агента в смешивании, суспендировании и диспергировании частиц. Таким образом, данная суспензия может дополнительно содержать диспергатор. Предпочтительно указанный диспергатор выбирают из полимерных диспергаторов, таких как поливиниловые или полиакриловые соединения. В частности, диспергатор выбирают из группы, состоящей из поливинилпирролидона, полиакрилата, полиакрилатных сополимеров или их смесей. Неограничивающими примерами подходящих диспергаторов являются представленная на рынке продукция фирмы "BASF" - Luviskol K90 и Sokalan PA 15.

Предпочтительно данная суспензия содержит, более предпочтительно состоит из, до 80,0 вес.%, более предпочтительно от 40,0 до 80,0 вес.%, еще более предпочтительно от 50,0 до 70,0 вес.%, например от 60,0 до 65 вес.% тонко измельченных частиц, полученных на стадии b), до 25,0 вес.%, более предпочтительно от 10,0 до 25,0 вес.%, еще более предпочтительно от 12,0 до 23,0 вес.%, например от 15,0 до 20,0 вес.% воды, до 25,0 вес.%, более предпочтительно 1,0-25,0 вес.%, еще более предпочтительно 1,5-10,0 вес.%, как 2,0-5,0 вес.% органического связующего и до 2,0 вес.%, более предпочтительно 0,01-2,0 вес.%, еще более предпочтительно 0,1-1,5 вес.%, например 1,0-1,3 вес.% диспергатора, исходя из общего веса суспензии.

В одном предпочтительном воплощении настоящего изобретения суспензия не содержит органического связующего.

На стадии d) способа изобретения суспензию, полученную на стадии c), высушивают распылением. Предпочтительно суспензию сушат распылением при температуре в диапазоне от 150 до 250°C.

Полученные таким образом высушенные распылением частицы затем подают в нагревательное устройство для получения стеклянных полых сферических частиц.

Стеклянная полая сферическая частица согласно настоящему изобретению имеет довольно малый размер частиц ниже 100 мкм. При использовании обычных нагревательных устройств, в которых частицы предшественника, полученные в результате сушки распылением тонкоизмельченного исходного материала, подаются через нагревательное устройство сверху вниз, т.е. таким образом, что частицы падают через нагревательное устройство, выделение таких мелких частиц часто не представляется возможным. Не будучи привязанной к теории, скорость прохождения частиц при падении через нагревательное устройство пропорциональна квадрату размера частиц. Соответственно время пребывания мелкодисперсных мелких частиц в нагревательном устройстве больше. Кроме того, мелкие частицы более восприимчивы к турбулентности потока, возникающей внутри нагревательного устройства. Поэтому применение нагревательных устройств, в которых частицы предшественника подаются сверху вниз, более целесообразно для получения более крупных частиц.

Таким образом, применение модифицированного нагревательного устройства более благоприятно для получения стеклянных полых сферических частиц по изобретению, имеющих размер менее 100 мкм.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения частицы, полученные на стадии d), подают в нагревательное устройство таким образом, что частицы выдуваются вверх при поддержании температуры выше 1000°C, получая таким образом стеклянные полые сферические частицы.

Более предпочтительно температура в нагревательном устройстве - в диапазоне более 1000-1700°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 1300 до 1400°C.

Предпочтительно частицы, полученные на стадии d), выдуваются вверх с помощью направленного вверх потока сопротивления. Не будучи привязанным к теории, сопротивление потоку расширенных ча-

стиц выше, которые, следовательно, ускоряются больше в направленном вверх потоке сопротивления из-за их большего сопротивления потоку, связанного с поверхностью. Соответственно, применение нагревательного устройства, которое действует в направлении снизу вверх, позволяет изолировать мелкие частицы в соответствии с настоящим изобретением.

Предпочтительно частицы, полученные на стадии d), пропускают через нагревательное устройство с помощью дефибрирующего воздуха.

Кроме того, предпочтительно, чтобы газ-носитель был азотом или воздухом.

Предпочтительно объемная доля твердых частиц в газе-носителе составляет менее 5,0 об.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 1,0 об.%, исходя из общего объема газа-носителя. Твердые частицы - это частицы, полученные на стадии d).

Согласно другому воплощению настоящего изобретения частицы, полученные на стадии d), подают в систему нагрева, содержащую по меньшей мере два нагревательных устройства, соединенных последовательно таким образом, что частицы проходят через первое нагревательное устройство и непрерывно передаются в последующие нагревательные устройства, в то время как температура в нагревательных устройствах поддерживается выше 1000°C, тем самым получая стеклянные полые сферические частицы.

В процессе нагрева образуется большое количество полых стеклянных частиц, которые не являются полностью замкнутыми сферами или имеют включения воздуха внутри стенок. Механическая устойчивость таких не полностью сформированных частиц часто бывает недостаточной, в результате чего качество данных стеклянных полых частиц неудовлетворительное. Когда стеклянные полые частицы пропускаются через несколько нагревательных устройств, не полностью сформированные частицы становятся замкнутыми сферами, а включения в стенках уменьшаются. Соответственно применение более чем одного нагревательного устройства улучшает механическую устойчивость стеклянных полых сферических частиц.

По меньшей мере два нагревательных устройства могут быть нагревательными устройствами, в которых частицы, полученные на стадии d), пропускаются сверху вниз или снизу вверх. Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения по меньшей мере одно из по меньшей мере двух нагревательных устройств является нагревательным устройством, в котором частицы, полученные на стадии d), пропускаются снизу вверх.

Предпочтительно частицы, полученные на стадии d), пропускают через нагревательное устройство с помощью дефибрирующего воздуха.

Кроме того, предпочтительно, чтобы газ-носитель был азотом или воздухом.

В случае если частицы пропускаются через нагревательное устройство снизу вверх, объемная доля твердых частиц в газе-носителе составляет менее 5,0 об.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 1,0 об.%, исходя из общего объема газа-носителя. Твердые частицы - это частицы, полученные на стадии d).

С другой стороны, в случае если частицы пропускаются через нагревательное устройство сверху вниз, объемная доля твердых частиц в газе-носителе составляет менее 10,0 вес.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 2,0 об.%, исходя из общего объема газа-носителя. Твердые частицы - это частицы, полученные на стадии d).

Предпочтительно применять по меньшей мере два нагревательных устройства, например три, четыре или пять нагревательных устройств, соединенных последовательно.

Например, предпочтительно, чтобы стеклянные полые сферические частицы получали в последовательном процессе, включающем стадии

i) подачи частиц, полученных на стадии d), в первое нагревательное устройство (H1), при этом температура в первом нагревательном устройстве (H1) поддерживается выше 1000°C, с получением тем самым первой фракции стеклянных полых сферических частиц (F1);

ii) подачи первой фракции полых сферических стеклянных частиц (F1), полученных на стадии i), во второе нагревательное устройство (H2), при этом температура во втором нагревательном устройстве (H2) поддерживается выше 1000°C, с получением тем самым второй фракции стеклянных полых сферических частиц (F2);

iii) необязательно подачи второй фракции стеклянных полых сферических частиц (F2), полученных на стадии ii), в третье нагревательное устройство (H3), в то время как температура в третьем нагревательном устройстве (H3) поддерживается выше 1000 °C, с получением тем самым третьей фракции стеклянных полых сферических частиц (F3); и

iv) необязательно подачи третьей фракции стеклянных полых сферических частиц (F3), полученных на этапе iii), в четвертое нагревательное устройство (H4), при этом температура в четвертом нагревательном устройстве (H4) поддерживается выше 1000°C, с получением тем самым четвертой фракции стеклянных полых сферических частиц (F4), причем упомянутые первая, вторая, третья и четвертая фракции стеклянных полых сферических частиц (F1) и (F2) и необязательно (F3) и (F4) образуют данные стеклянные полые сферические частицы.

Предпочтительно, чтобы первое нагревательное устройство (H1) и/или второе нагревательное уст-

ройство (Н2) представляли собой нагревательное устройство, в котором частицы, полученные на стадии d), пропускаются снизу вверх.

Предпочтительно температура в нагревательных устройствах находится в диапазоне более 1000-1700°C, более предпочтительно в диапазоне от 1300 до 1400°C. Температуры в нагревательных устройствах, как, например, в первом, втором, третьем и четвертом нагревательных устройствах, могут быть различными или идентичными.

Кроме того, предпочтительно, чтобы поток частиц между по меньшей мере двумя, например тремя, четырьмя или пятью, нагревательными устройствами подавался через смеситель.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения частицы, полученные на стадии d), подаются по меньшей мере в одно нагревательное устройство таким образом, что данные частицы проходят через нагревательное устройство, в то время как температура в нагревательных устройствах поддерживается выше 1000°C, и, по меньшей мере, часть полученных таким образом частиц переносят обратно в нагревательное устройство таким образом, что частицы проходят через нагревательное устройство, получая таким образом стеклянные полые сферические частицы.

Предпочтительно частицы, полученные на стадии d), пропускают через нагревательное устройство с помощью дефибрирующего воздуха.

Кроме того, предпочтительно, чтобы газ-носитель был азотом или воздухом.

В случае если частицы пропускаются через нагревательное устройство снизу вверх, объемная доля твердых частиц в газе-носителе составляет менее 5,0 об.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 1,0 об.%, исходя из общего объема газа-носителя. Твердые частицы - это частицы, полученные на стадии d).

С другой стороны, в случае если частицы пропускаются через нагревательное устройство сверху вниз, объемная доля твердых частиц в газе-носителе составляет менее 10,0 вес.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 2,0 об.%, исходя из общего объема газа-носителя. Твердые частицы - это частицы, полученные на стадии d).

По меньшей мере одно нагревательное устройство может быть нагревательным устройством, в котором частицы, полученные на стадии d), пропускаются сверху вниз или снизу вверх.

По меньшей мере частичный поток частиц переносится с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, что указанный частичный поток частиц пропускается через нагревательное устройство повторно, в то время как температура в нагревательном устройстве поддерживается выше 1000°C.

Предпочтительно указанный частичный поток частиц содержит по меньшей мере 20 вес.% частиц, полученных после первого прохождения частиц, полученных на стадии d) через нагревательное устройство, более предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, например по меньшей мере 90 вес.%. Согласно одному из воплощений настоящего изобретения частичный поток содержит все частицы, полученные после первого прохождения частиц, полученных на стадии d), через нагревательное устройство.

Как указывалось выше, в процессе нагрева образуется большое количество стеклянных полых частиц, которые не являются полностью замкнутыми сферами или имеют включения воздуха внутри стенок, что отрицательно сказывается на механической устойчивости этих частиц. Когда стеклянные полые частицы многократно пропускаются через нагревательное устройство, не полностью сформированные частицы становятся замкнутыми сферами, а включения в стенках уменьшаются.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения частичный поток частиц, который переносится с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, что указанный частичный поток частиц проходит через нагревательное устройство повторно, в основном состоит из частиц, которые не являются полностью замкнутыми сферами или имеют включения воздуха внутри стенок. Соответственно предпочтительно, чтобы указанные частицы, которые не являются полностью замкнутыми сферами или имеют включения воздуха внутри стенок, отделялись от частиц, полученных после первого прохождения частиц, полученных на этапе d), через нагревательное устройство. Предпочтительно нагревательное устройство содержит фракционирующее устройство ниже по потоку от выходного отверстия нагревательного устройства.

Частичный поток частиц пропускается через нагревательное устройство повторно. Другими словами, частицы частичного потока проходят нагревательное устройство во второй раз. После второго прохождения частиц частичного потока второй частичный поток частиц может быть перенесен с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, что указанный частичный поток частиц проходит через нагревательное устройство повторно, в то время как температура в нагревательном устройстве поддерживается выше 1000°C.

Предпочтительно указанный второй частичный поток частиц содержит не менее 20 вес.% частиц, полученных после второго прохождения частиц через нагревательное устройство, более предпочтительно не менее 50 вес.%, еще более предпочтительно не менее 80 вес.%, например не менее 90 вес.%. Согласно одному из воплощений настоящего изобретения частичный поток содержит все частицы, полу-

ченные после второго прохождения частиц через нагревательное устройство.

После второго прохождения частиц через нагревательное устройство третий частичный поток частиц может быть перенесен с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, что указанный частичный поток частиц проходит через нагревательное устройство повторно, в то время как температура в нагревательном устройстве поддерживается выше 1000°C.

Таким образом, предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, частичный поток частиц проходил через нагревательное устройство по меньшей мере два раза, например два, три или четыре раза. Соответствующие частичные потоки являются частичными потоками предыдущих частичных потоков. В частности, предпочтительно, чтобы соответствующие частичные потоки содержали по меньшей мере 20 вес.% предыдущего частичного потока, более предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, например по меньшей мере 90 вес.% предыдущего частичного потока. Согласно одному из воплощений настоящего изобретения соответствующие частичные потоки содержат все частицы предыдущих частичных потоков.

Например, предпочтительно, чтобы стеклянные полые сферические частицы получали в последовательном процессе, включающем следующие стадии:

i) подача частиц, полученных на стадии d), в нагревательное устройство (H) при поддержании температуры в нагревательном устройстве (H) выше 1000°C, в результате чего получают первую фракцию стеклянных полых сферических частиц (F1');

ii) перенос по меньшей мере первого частичного потока (P1) первой фракции стеклянных полых сферических частиц (F1') с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, что указанный первый частичный поток частиц пропускается через нагревательное устройство повторно, в то время как температура в нагревательном устройстве (H) поддерживается выше 1000°C, причем первый частичный поток предпочтительно содержит по меньшей мере 20 вес.% предыдущего частичного потока, более предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, например по меньшей мере 90 вес.% первой фракции стеклянных полых сферических частиц (F1) полученной на стадии i), с получением тем самым второй фракции стеклянных полых сферических частиц (F2');

iii) необязательно перенос по меньшей мере второго частичного потока (P2) второй фракции стеклянных полых сферических частиц (F2') с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, чтобы указанный частичный поток частиц проходил через нагревательное устройство повторно, в то время как температура в нагревательном устройстве (H) поддерживается выше 1000 °C, причем второй частичный поток предпочтительно содержит по меньшей мере 20 вес.% предыдущего частичного потока, более предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, например по меньшей мере 90 вес.% второй фракции стеклянных полых сферических частиц (F2'), полученных на стадии ii), с получением тем самым третьей фракции стеклянных полых сферических частиц (F3'); и

iv) необязательно перенос по меньшей мере третьего частичного потока (P3) третьей фракции стеклянных полых сферических частиц (F3') с выхода нагревательного устройства на вход нагревательного устройства таким образом, чтобы указанный частичный поток частиц проходил через нагревательное устройство еще раз при поддержании температуры в нагревательном устройстве (H) выше 1000°C, причем третий частичный поток предпочтительно содержит по меньшей мере 20 вес.% предыдущего частичного потока, более предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, например по меньшей мере 90 вес.%, третьей фракции стеклянных полых сферических частиц (F3'), полученных на стадии iii), с получением тем самым четвертой фракции стеклянных полых сферических частиц (F4'), при этом нагревательное устройство необязательно содержит фракционирующую установку у выхода ниже по потоку.

Предпочтительно температура в нагревательном устройстве находится в диапазоне более 1000-1700°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 1300 до 1400°C.

Кроме того, предпочтительно, чтобы нагревательное устройство содержало смеситель у выхода ниже по потоку.

Как указано выше, настоящее изобретение еще относится к изделию, содержащему множество стеклянных полых сферических частиц, как описано выше.

Предпочтительно, чтобы данное изделие содержало по меньшей мере 5,0 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 20,0 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 40,0 вес.%, например по меньшей мере 60,0 вес.%, множества стеклянных полых сферических частиц.

В частности, предпочтительно, чтобы данное изделие представляло собой высокотемпературное изделие, синтетический материал, полученный литьем под давлением, огнезащитный изоляционный пеноматериал, цементный раствор, строительный раствор или бетон.

Кроме того, настоящее изобретение также относится к использованию множества стеклянных полых сферических частиц, как описано выше, в качестве наполнителя для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением, ог-

незащитных изоляционных пеноматериалов, цементных растворов, строительных растворов, бетонов и применениям в нефтепромышленной отрасли.

Воплощения настоящего изобретения дополнительно иллюстрируются следующими неограничивающими примерами, которые никоим образом не должны толковаться как налагающие ограничения вышеуказанного. Специалистам в данной области техники следует понимать, что способы, раскрытые в примерах, которые следуют представленным найденным способам, хорошо работают в раскрытых в настоящем описании практиках и, таким образом, могут рассматриваться как предпочтительные способы для их применения. Однако специалисты в данной области техники в свете настоящего раскрытия должны понимать, что в конкретные воплощения, которые раскрываются, могут быть внесены многие изменения и можно получить аналогичный или схожий результат в пределах объема данной заявки.

Примеры

Насыпную плотность определяли в стеклянной пробирке, имеющей внутренний диаметр 2,5 мм и длину 100 мм. Объем данной стеклянной пробирки составлял 0,49 мл. Вес пустой и наполненной стеклянной пробирки определяли с помощью аналитических весов. Насыпную плотность рассчитывали путем деления полученной разности на объем стеклянной пробирки. Низкое значение представляет собой рыхлое наполнение, в то время как высокое значение представляет собой компактное наполнение.

Для микроскопии использовали микроскопы Leica-Leitz, Laborlux 12HL.

Просеивание проводилось на барабанной просеивающей машине (Allgaier VTS600) с помощью ультразвука.

Используемые цеолит А (ZP-4A, приобретенный у Silkem VertriebsAG) и каолин (приобретенный у Stephan, Burbach) имели первичный размер частиц в диапазоне от 3 до 10 мкм.

Процесс проводился на опытной установке в соответствии с фиг. 1.

В газовом потоке (1) частицы (2) (т.е. соответствующие фракции частиц каждая) могут быть добавлены с помощью дозатора (3) снизу в вертикальную многоступенчатую нагреваемую трубчатую печь (6) в качестве нагревательного устройства, имеющего циклонный сепаратор (7), обладающий свойствами центрифуги. Циклонный сепаратор отделяет частицы, которые собираются в коллектор для сепарационного продукта (8). Газовый поток (1) выводится через систему вытяжки в атмосферу. Трубчатая печь (6) содержит трубку из оксидной керамики (оксид алюминия) с внутренним диаметром 78 мм и длиной 1000 мм. Трубка нагревается снаружи по всей длине тремя различными зонами нагрева (5). Максимальная температура может достигать 1800°C. Длина отдельных зон нагрева составляет 250 мм. Температура в зонах нагрева (5) регулируется индивидуально. Однако разница температур между двумя зонами нагрева не должна превышать 150°C, так как в противном случае с данной трубкой из оксидной керамики могут возникнуть механические проблемы. Для достижения равномерного потока газовых частиц на нижнем входе трубки установлен распределительный блок. Распределительный блок представляет собой толстую керамическую перфорированную пластину, в которой отверстия выполнены двухконусными (4). Таким образом, частицы не осаждаются перед пластиной и на выходе не происходит разделения потока.

Стадии а)-d).

Na₂CO₃ (28 вес.%) растворяли в воде в 10-литровом смешивающем резервуаре. Цеолит А (60 вес.%) и каолин (12 вес.%) предварительно смешивали и затем добавляли через воронку в 10-литровый смешивающий резервуар. Суспензию, содержащую достаточное количество воды с учетом того, чтобы данную суспензию можно было только закачать в башню с распылительным орошением, перемешивали в течение 1 ч.

Высушенный распылением материал-предшественник, полученный на стадии d) способа изобретения, сначала разделяли на две различные фракции частиц (мелкая фракция предшественника <80 мкм и крупная фракция предшественника >80 мкм) путем просеивания.

Мелкодисперсная фракция предшественника была дополнительно классифицирована и разделена на следующие четыре фракции размера частиц:

- <20 мкм;
- 20-40 мкм;
- 40-63 мкм;
- 63-80 мкм.

Фракцию <20 мкм отбрасывали.

Сетку для сит применяли в соответствии со стандартом DIN ISO 9044, таким образом используя сетку из нержавеющей стали.

Примеры были выполнены с соответствующими мелкодисперсными предшественниками.

Пример 1. 20-40 мкм.

Параметры.

80 л/мин воздуха при температуре окружающей среды от 22 до 26°C.

Предшественник 2,4 г/мин.

Зона нагрева I 1750°C.

Зона нагрева II 1600°C.

Зона нагрева III 1450°C.

Частицы, проводимые через печь, собирались в сепараторе и взвешивались после охлаждения. Под микроскопом было ясно видно, что не все предшественники были вздуты идеально. Готовый сепарационный продукт подвергался флотации в жидкой среде (ацетон) имеющей плотность 780 кг/м³. Таким образом, все частицы, которые не были вздуты и открыты, осаждались. Требуемые вздутые частицы удерживались на плаву на поверхности. Вздутые частицы высушивали и снова взвешивали.

Процесс проводился в течение 6 ч. В сепараторе собрали 10,35 г сепарационного продукта. После флотационного разделения было получено 2,88 г неповрежденных стеклянных полых сферических частиц. Это соответствует массовой доле 0,278 по отношению к массе сепарационного продукта.

С помощью микроскопа был определен размер неповрежденных стеклянных полых сферических частиц в диапазоне 23-45 мкм. Насыпная плотность составляла 0,65-0,7 г/см³.

Пример 2. 40-63 мкм.

Параметры.

55 л/мин воздуха при температуре окружающей среды от 22 до 26°C.

Предшественник 2,4 г/мин.

Зона нагрева I 1720°C.

Зона нагрева II 1650°C.

Зона нагрева III 1500°C.

Частицы, проводимые через печь, собирались в сепараторе и взвешивались после охлаждения. Под микроскопом (фиг. 2) было ясно видно, что не все предшественники были вздуты идеально. Готовый сепарационный продукт подвергался флотации в жидкой среде, имеющей плотность 780 кг/м³. Таким образом, все частицы, которые не были вздуты и открыты, осаждались. Требуемые вздутые частицы удерживались на плаву на поверхности. Вздутые частицы высушивали и снова взвешивали (фиг. 3).

Данный процесс проводился в течение 6 ч. В сепараторе собрали 10,52 г сепарационного продукта. После флотационного разделения было получено 3,13 г неповрежденных стеклянных полых сферических частиц. Это соответствует массовой доле 0,298 по отношению к массе сепарационного продукта.

С помощью микроскопа был определен размер неповрежденных стеклянных полых сферических частиц в диапазоне 23-45 мкм. Насыпная плотность составляла 0,62-0,67 г/см³.

Пример 3. 63-80 мкм.

Параметры.

40 л/мин воздуха при температуре окружающей среды от 22 до 26°C.

Предшественник 2,4 г/мин.

Зона нагрева I 1700°C.

Зона нагрева II 1650°C.

Зона нагрева III 1500°C.

Частицы, проводимые через печь, собирались в сепараторе и взвешивались после охлаждения. Под микроскопом было ясно видно, что не все предшественники были вздуты идеально. Готовый сепарационный продукт подвергался флотации в жидкой среде, имеющей плотность 780 кг/м³. Таким образом, все частицы, которые не были вздуты и открыты, осаждались. Требуемые вздутые частицы удерживались на плаву на поверхности. Вздутые частицы высушивали и снова взвешивали.

Данный процесс проводился в течение 6 ч. В сепараторе собрали 10,81 г сепарационного продукта. После флотационного разделения было получено 3,62 г неповрежденных стеклянных полых сферических частиц. Это соответствует массовой доле 0,335 по отношению к массе сепарационного продукта.

С помощью микроскопа был определен размер неповрежденных стеклянных полых сферических частиц в диапазоне 65-90 мкм. Насыпная плотность составляла 0,58-0,63 г/см³.

Неповрежденные стеклянные полые сферические частицы могут систематически просеиваться для получения желаемого размера частиц. Таким образом, на следующей стадии неповрежденные стеклянные полые сферические частицы могут быть разделены просеиванием на две фракции, причем одна фракция с размером частиц 65-75 мкм, а другая фракция 75-90 мкм.

Сравнительные примеры.

Для сравнительного примера использовалась та же трубчатая печь. Однако материал-предшественник добавлялся с помощью дозирующего устройства сверху с небольшим количеством воздуха, и частицы предшественника падали сверху вниз через печь под действием силы тяжести. Небольшое количество воздуха использовалось исключительно для равномерного распределения.

Сравнительный пример 1. 125-175 мкм.

Оптимальным вариантом для такого печного устройства оказалась фракция частиц размером 125-175 мкм (три зоны нагрева, каждая длиной 250 мм, внутренним диаметром 78 мм, длиной трубы 1000 мм). Частицы предшественника падали через трубку на дно со средней скоростью 0,3 м/с и среднее время их пребывания в зоне нагрева составляло 2,5 с. Этого было достаточно, чтобы расплавить поверхность частиц и получить необходимую поверхностную пленку для механизма диффузного материального обмена водяным паром от внутренних к внешним частям частиц и обратного продувочного газа печи

от внешних к внутренним частям частиц.

Параметры.

10 л/мин воздуха при температуре окружающей среды от 22 до 26°C для диспергирования частиц.

Предшественник 2,4 г/мин.

Зона нагрева I 1500°C.

Зона нагрева II 1650°C.

Зона нагрева III 1700°C.

Частицы, падающие через трубчатую печь сверху вниз, собирались в нижней части трубчатой печи и взвешивались после охлаждения. Под микроскопом было ясно видно, что не все частицы-предшественники были идеально вздуты. Готовый сепарационный продукт подвергался флотации в жидкой среде, имеющей плотность 780 кг/м³. Таким образом, все частицы, которые не были вздуты и открыты, осаждались. Требуемые вздутые частицы удерживались на плаву на поверхности. Вздутые частицы высушивали и снова взвешивали.

Данный процесс проводился в течение 6 ч. Собрали 10,9 г сепарационного продукта. После флотационного разделения было получено 3,9 г неповрежденных стеклянных полых сферических частиц. Это соответствует массовой доле 0,36 по отношению к массе сепарационного продукта.

С помощью микроскопа был определен размер неповрежденных стеклянных полых сферических частиц в диапазоне 130-190 мкм. Насыпная плотность составляла 0,48-0,53 г/см³.

Сравнительный пример 2. 80-125 мкм.

Фракция частиц размером 80-125 мкм также пропусклась через печное устройство (три зоны нагрева, каждая из которых имела длину 250 мм, внутренний диаметр 78 мм, длину трубки 1000 мм). Частицы предшественника падали через трубку на дно со средней скоростью 0,13 м/с и среднее время пребывания их в зоне нагрева составляло 5,9 с.

Параметры.

10 л/мин воздуха при температуре окружающей среды от 22 до 26°C для диспергирования частиц.

Предшественник 2,4 г/мин.

Зона нагрева I 1500°C.

Зона нагрева II 1650°C.

Зона нагрева III 1700°C.

Частицы, падающие через трубчатую печь сверху вниз, собирались в нижней части трубчатой печи и взвешивались после охлаждения. Под микроскопом было ясно видно, что не все частицы-предшественники были идеально вздуты. Готовый сепарационный продукт подвергался флотации в жидкой среде, имеющей плотность 780 кг/м³. Таким образом, все частицы, которые не были вздуты и открыты, осаждались. Требуемые вздутые частицы удерживались на плаву на поверхности. Вздутые частицы высушивали и снова взвешивали.

Данный процесс проводился в течение 6 ч. Собрали 10,7 г сепарационного продукта. После флотационного разделения было получено 1,2 г неповрежденных стеклянных полых сферических частиц. Это соответствует массовой доле 0,11 по отношению к массе сепарационного продукта.

С помощью микроскопа был определен размер неповрежденных стеклянных полых сферических частиц в диапазоне 85-132 мкм. Насыпная плотность составляла 0,5-0,55 г/см³.

На микроизображении обнаруживается большая часть не вздутых частиц. Без привязки к какой-либо теории можно предположить, что время пребывания в свободном падении слишком велико для немедленного слияния частиц-предшественников и что эти частицы не имеют возможности быть вздутыми.

Сравнительный пример 3. 63-80 мкм.

Через данное печное устройство (три зоны нагрева, каждая длиной 250 мм, внутренним диаметром 78 мм, длиной трубы 1000 мм) пропусклась также фракция частиц размером 63-80 мкм. Частицы предшественника падали через трубку на дно со средней скоростью 0,063 м/с и среднее время пребывания их в зоне нагрева составляло 11,9 с.

Параметры.

10 л/мин воздуха при температуре окружающей среды от 22 до 26°C для диспергирования частиц.

Предшественник 2,4 г/мин.

Зона нагрева I 1500°C.

Зона нагрева II 1650°C.

Зона нагрева III 1700°C.

Частицы, падающие через трубчатую печь сверху вниз, собирались в нижней части трубчатой печи и взвешивались после охлаждения. Под микроскопом было ясно видно, что не все частицы-предшественники были идеально вздуты. Готовый сепарационный продукт подвергался флотации в жидкой среде, имеющей плотность 780 кг/м³. Таким образом, все частицы, которые не были вздуты и открыты, осаждались. Требуемые вздутые частицы удерживались на плаву на поверхности. Вздутые частицы высушивали и снова взвешивали.

Данный процесс проводился в течение шести часов. Собрали 10,4 г сепарационного продукта. После флотационного разделения было получено 0,14 г неповрежденных стеклянных полых сферических частиц. Это соответствует массовой доле 0,013 по отношению к массе сепарационного продукта.

С помощью микроскопа был определен размер неповрежденных стеклянных полых сферических частиц в диапазоне 65-90 мкм. Насыпная плотность составляла 0,55-0,60 г/см³.

На микроизображении обнаруживаются только не вздутые частицы. Это еще одно свидетельство в поддержку теории о том, что время пребывания в свободном падении слишком велико.

Сравнение примера 3 со сравнительным примером 3.

В соответствии с примером 3 фракция частиц размером 63-80 мкм проводилась через трубчатую печь снизу вверх, как описано выше. Время пребывания, указанное в примере 3, регулировалось потоком газа/воздуха примерно до 1-1,2 с. Благодаря потоку газа/воздуха, который протекает рядом с внутренней стенкой, предотвращается слеживание частиц на внутренней стенке. После данной установки параметров, указанных в примере 3, была получена массовая доля вздутых частиц, равная 0,335.

В сравнительном примере 3 частицы падают сверху вниз. Использование закрытого аппарата неприменимо, так как частицы будут осаждаться на внутренней стенке. Чтобы получить какие-либо результаты для установки, в которой частицам позволено падать сверху вниз, аппарат должен быть открыт сверху. Таким образом, предварительно нагретый поток газа/воздуха может подаваться сбоку снизу, который затем может течь вдоль внутренней стенки кверху и выходить наружу. Частицы предшественника добавляются в печь сверху с небольшим количеством воздуха. Было определено, что время пребывания частиц, имеющих размер от 63 до 80 мкм, составляло 11,9 с. Следовательно, эти частицы слились и не были вздуты. В отличие от примера 3 в сравнительном примере 3 была получена только массовая доля вздувшихся частиц 0,013.

Приведенные примеры подтверждают теорию о том, что в отношении получения мелких частиц частицы, полученные при направленном вверх потоке сопротивления, превосходят частицы, полученные при процессе, в котором частицы вводятся в трубчатую печь сверху.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стеклянная полая сферическая частица, содержащая сферическую стеклянную оболочку, определяющую полую внутреннюю часть, при этом указанная полая сферическая стеклянная частица содержит
 - i) по меньшей мере 30 вес.% Al_2O_3 ;
 - ii) по меньшей мере 35 вес.% SiO_2 ; и
 - iii) по меньшей мере 18 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла
 исходя из общего веса стеклянной полых сферической частицы, при этом данная стеклянная полая сферическая частица имеет диаметр в диапазоне от более 20 до 75 мкм, при этом данная стеклянная полая сферическая частица не содержит бора.
2. Стеклянная полая сферическая частица по п.1, имеющая диаметр в диапазоне от более 20 до 70 мкм.
3. Стеклянная полая сферическая частица по любому из предыдущих пунктов, в которой отношение между диаметром частицы [в мкм] и толщиной стенки [в мкм] находится в диапазоне от 10 до 30.
4. Стеклянная полая сферическая частица по п.1 или 2, имеющая толщину стенки в диапазоне от 0,1 до 15 мкм.
5. Стеклянная полая сферическая частица по любому из предыдущих пунктов, содержащая
 - i) от 30 до 45 вес.% Al_2O_3 ;
 - ii) от 35 до 42 вес.% SiO_2 ; и
 - iii) от 18 до 30 вес.% смеси оксидов Na_2O и K_2O
 исходя из общего веса стеклянной полых сферической частицы.
6. Стеклянная полая сферическая частица по любому из предыдущих пунктов, имеющая значение прочности при сжатии под давлением в диапазоне от 120 до 150 МПа.
7. Наполнитель для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением, огнезащитных изоляционных пеноматериалов, цементных растворов, строительных растворов или бетонов, содержащий стеклянные полые сферические частицы по любому из пп.1-6.
8. Способ получения стеклянных полых сферических частиц, включающий стадии
 - a) получения композиции, включающей
 - i) по меньшей мере 30 вес.% Al_2O_3 ;
 - ii) по меньшей мере 35 вес.% SiO_2 ; и
 - iii) по меньшей мере 18 вес.% по меньшей мере одного оксида щелочного металла
 исходя из общего веса данной композиции;
 - b) смешивания композиции, полученной на стадии a), с водой;
 - c) распылительной сушки смеси, полученной на стадии b); и

d1) подачи частиц, полученных на стадии с), в нагревательное устройство таким образом, что частицы подвергаются выдуванию вверх при поддержании температуры выше 1000°C , с получением тем самым стеклянных полых сферических частиц; или

d2) подачи частиц, полученных на стадии с), в систему нагрева, содержащую по меньшей мере два нагревательных устройства, соединенных последовательно таким образом, что частицы проходят через первое нагревательное устройство и непрерывно переходят в последующие нагревательные устройства, в то время как температура в нагревательных устройствах поддерживается выше 1000°C , с получением тем самым стеклянных полых сферических частиц; или

d3) подачи частиц, полученных на стадии с), по меньшей мере в одно нагревательное устройство таким образом, что частицы проходят через нагревательное устройство, в то время как температура в нагревательных устройствах поддерживается выше 1000°C , и, по меньшей мере, часть полученных таким образом частиц переходит обратно в нагревательное устройство таким образом, что частицы проходят через нагревательное устройство, с получением таким образом стеклянных полых сферических частиц.

9. Способ по п.8, в котором композицию, полученную на стадии а), дополнительно подвергают процессу измельчения таким образом, что получают мелко измельченные частицы с размером частиц $10,0\ \mu\text{м}$ или меньше, где процесс измельчения осуществляют до смешивания с водой на стадии б).

10. Способ по п.9, в котором мелко измельченные частицы содержат первую фракцию частиц, имеющих размер в диапазоне от $1,0$ до $10\ \mu\text{м}$, предпочтительно в диапазоне от $1,0$ до $7,0\ \mu\text{м}$, и вторую фракцию частиц, имеющих размер $1,0\ \mu\text{м}$ или ниже.

11. Способ по п.8, или 9, или 10, в котором стадия смешивания б) дополнительно включает органическое связующее с получением суспензии, причем органическое связующее предпочтительно представляет собой более высокий водный спирт.

12. Строительный материал, содержащий наполнитель по п.7.

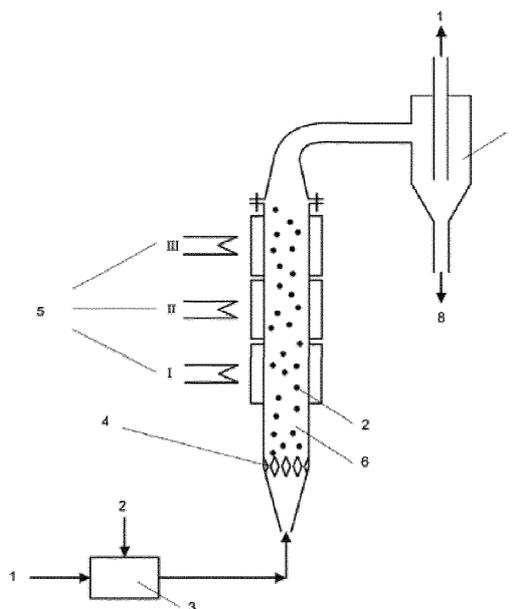
13. Строительный материал по п.12, где строительным материалом является герметик, цементный раствор, строительный раствор или бетон.

14. Автомобильная деталь, содержащая наполнитель по п.7.

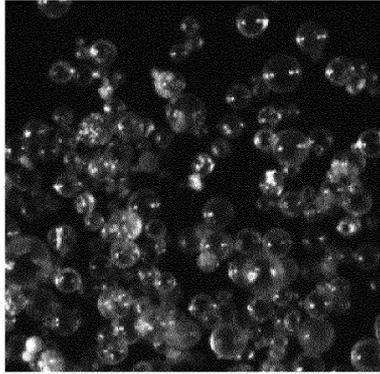
15. Бытовое изделие, содержащее наполнитель по п.7.

16. Высокотемпературное изделие, содержащее наполнитель по п.7, где указанное изделие представляет собой синтетический материал, полученный литьем под давлением, или огнезащитный изоляционный пеноматериал.

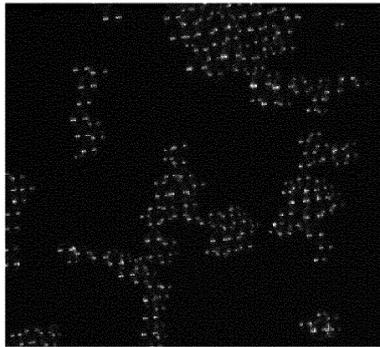
17. Применение множества стеклянных полых сферических частиц по п.1 в качестве наполнителя для высокотемпературных изделий, изделий из расплавленного металла, синтетических материалов, полученных литьем под давлением, огнезащитных изоляционных пеноматериалов, цементных растворов, строительных растворов или бетонов.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

