

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. November 2017 (16.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/194485 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C03B 19/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/060961

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. Mai 2017 (08.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 208 141.1
11. Mai 2016 (11.05.2016) DE

(71) Anmelder: DENNERT PORAVER GMBH [DE/DE];
Gewerbegebiet Ost 17, 92353 Postbauer-Heng (DE).

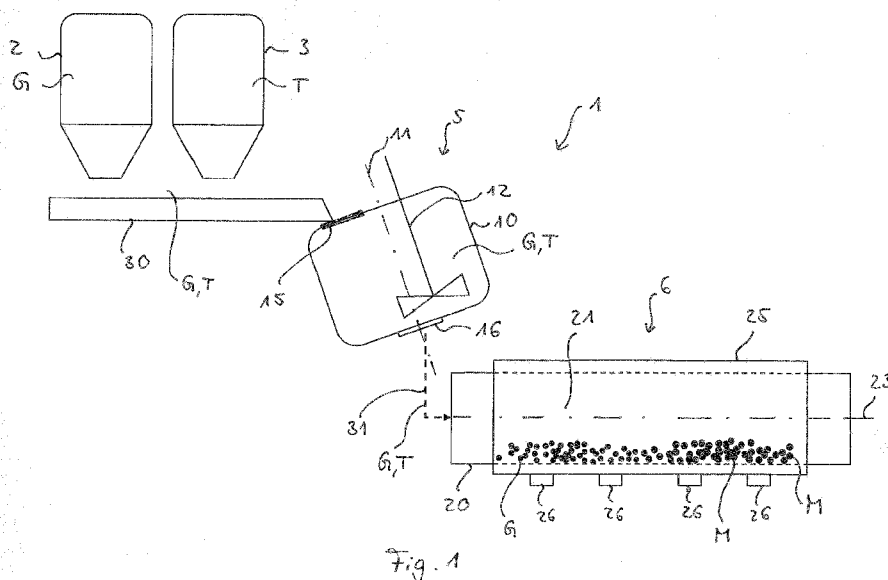
(72) Erfinder: WEINBERGER, Karl; Ginselsrieder Straße 3,
94253 Bischofsmais (DE). NEIDHARDT, Wolfram; Im
Grund 35, 91161 Hilpoltstein (DE).

(74) Anwalt: FDST PATENTANWÄLTE; Nordostpark 16,
90411 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD AND PLANT FOR PRODUCING HOLLOW MICROSPHERES MADE OF GLASS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON MIKROHOHLKUGELN AUS GLAS



(57) Abstract: A process and a plant (1) for producing hollow microspheres (M) made of glass is disclosed. According to the process an aqueous suspension is prepared from starting materials comprising glass powder and water glass, feedstock particles (G) having a diameter between 5 μm and 300 μm , in particular between 5 μm and 100 μm , being produced from said suspension. The feedstock particles (G) are mixed with a pulverulent release agent (T) made of aluminum hydroxide in an intensive mixer (5). The mixture of feedstock particles (G) and release agent (T) is subsequently introduced into a firing chamber (21, 41) of a furnace (6, 40), wherein the feedstock particles (G) expand in the firing chamber (21, 41), at a firing temperature which exceeds the softening temperature of the glass powder, to form the hollow microspheres (M).



WO 2017/194485 A1

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Anlage (1) zur Herstellung von Mikrohohlkugeln (M) aus Glas werden angegeben. Verfahrensgemäß wird eine wässrige Suspension aus Ausgangsstoffen, umfassend Glasmehl und Wasserglas angesetzt, aus der Brenngutpartikel (G) hergestellt werden, deren Durchmesser zwischen 5 Mikrometer und 300 Mikrometer, insbesondere zwischen 5 Mikrometer und 100 Mikrometer liegen. Die Brenngutpartikel (G) werden mit einem pulverförmigen Trennmittel (T) aus Aluminiumhydroxid in einem Intensivmischer (5) vermischt. Anschließend wird das Gemisch aus Brenngutpartikeln (G) und Trennmittel (T) in eine Brennkammer (21, 41) eines Ofens (6, 40) eingegeben, wobei die Brenngutpartikel (G) in der Brennkammer (21, 41) bei einer die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitenden Brenntemperatur zu den Mikrohohlkugeln (M) expandieren.

5

Beschreibung

Verfahren und Anlage zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Mikrohohlkugeln aus Glas, also sphärische im Wesentlichen monozellulär expandierte Partikel mit einer einen Hohlraum umschließenden Glaswand und typischen Durchmessern im Sub-Millimeterbereich (ca. 1 bis 1.000 Mikrometer) werden vielfach als Leichtzuschlagstoffe in Kompositmaterialien und Leichtbeton eingesetzt. Des Weiteren finden diese – auch als „(glass) microspheres“ bezeichneten – Mikrohohlkugeln unter anderem Verwendung in der Medizin sowie der Verbrauchsgüterindustrie.

20

Ein Verfahren zur Herstellung solcher Mikrohohlkugeln ist beispielsweise aus US 3,230,064 A bekannt. Danach ist zur Herstellung der Mikrohohlkugeln ein Vertikalofen (im Folgenden auch als „Schachtofen“ bezeichnet) vorgesehen, in dessen Brennkammer mittels eines Brenners eine aufwärts gerichtete heiße Gasströmung erzeugt wird. In die Brennkammer dieses Vertikalofens wird ein Brenngut eingebracht, das aus mit einem Treibmittel versetzten Mikropartikeln besteht. In der heißen Gasströmung werden die Mikropartikel aufgeschmolzen. Des Weiteren wird durch das Treibmittel in den aufgeschmolzenen Mikropartikeln Gas erzeugt, durch welches die Mikropartikel zu den gewünschten Mikrohohlkugeln aufgebläht (expandiert) werden. Aufgrund ihrer erniedrigten Dichte schwimmen die Mikrohohlkugeln in der Gasströmung auf und werden zusammen mit der Gasströmung durch einen am oberen Ende des Vertikalofens angeordneten Gasauslass aus der Brennkammer ausgetragen. Die ausgetragenen Mikrohohlkugeln werden in einem

30

dem Vertikalofen nachgeschalteten Zyklon-Abscheider oder einem Sackfilter von der Gasströmung getrennt.

Ein großes, zu bewältigendes Problem bei der Herstellung von Mikrohohlkugeln ist die Klebeneigung der während des Brennprozesses an- oder aufgeschmolzenen Partikel, die einerseits zur Agglomeration (Verbackung) der Partikel untereinander sowie andererseits zum Verkleben der Partikel mit der Ofeninnenwand führt. Dieses Problem ist in der Regel umso schwieriger zu beherrschen, je höher die Brenntemperaturen und je kleiner die Partikelgrößen der expandierten Partikel sind.

Um das Verkleben der Partikel miteinander und mit der Ofenwand zu vermeiden, wird dem Brenngut häufig ein Trennmittel zugemischt. Gegenwärtig werden als Trennmittel für die Herstellung von Mikrohohlkugeln vor allem Kaolin oder Metakaolin, Kalksteinmehl, Talkum oder Korund verwendet. Extrem feinkörnige Partikel, wie die herzustellenden Mikrohohlkugeln, neigen jedoch trotz Verwendung dieser Trennmittel stark zur Agglomeration, so dass ein vergleichsweise hoher Aufwand betrieben werden muss, um die resultierenden Mikrohohlkugeln voneinander und von dem Trennmittel zu trennen.

Aus US 5 614 255 A ist die Wirkung von Aluminiumhydroxid als Trennmittel bei der Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas grundsätzlich bekannt.

Aus DE 43 44 994 A1 ist ferner bekannt, bei der Herstellung von Blähglasgranulat zur Mischung eines zu granulierenden Gemenges aus Glaspulver, Wasserglas, Tonmehl, Polysaccharid und Wasser einen Intensivmischer in Form eines Gegenstrom-Schnellmischers nach Eirich einzusetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein effektives Verfahren sowie eine effektiv betreibbare Anlage zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas anzugeben.

Bezüglich des Verfahrens wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale des Anspruchs 1. Bezüglich der Anlage wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale des Anspruchs 9.

5 Verfahrensgemäß wird zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas eine wässrige Suspension aus Ausgangsstoffen, umfassend Glasmehl und Wasserglas angesetzt, die nachfolgend als „Ausgangs-Suspension“ bezeichnet ist. Optional wird der Ausgangs-Suspension ein Blähmittel („Treibmittel“) zugegeben. Aus der Ausgangs-Suspension werden Brenngutpartikel („Grünkorn“) hergestellt, deren
10 Durchmesser zwischen 5 Mikrometer und 300 Mikrometer, insbesondere zwischen 5 und 100 Mikrometer, liegen.

Erfindungsgemäß werden die Brenngutpartikel in einem Intensivmischer mit einem pulverförmigen Trennmittel aus Aluminiumhydroxid vermischt, bevor das
15 Gemisch aus Brenngutpartikeln und Trennmittel in eine Brennkammer eines Ofens eingegeben wird. Als Intensivmischer wird ein Mischer bezeichnet, bei dem der Mischvorgang bei einem Leistungseintrag von mindestens etwa 2 Kilowatt pro 100 Kilogramm Mischgut durchgeführt wird, oder dessen Mischwerkzeug sich bei dem Mischvorgang mit einer Umfangsgeschwindigkeit von mindestens 15 Metern
20 pro Sekunde bewegt. Bevorzugt weist der erfindungsgemäß eingesetzte Intensivmischer einen Leistungseintrag von mindestens 5 Kilowatt pro 100 Kilogramm Mischgut, insbesondere mindestens 10 Kilowatt pro 100 Kilogramm auf. Die Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs des erfindungsgemäß eingesetzten Intensivmischers liegt bevorzugt bei mindestens 30 Metern pro Sekunde.

25 In der Brennkammer, in der eine die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitende Brenntemperatur herrscht, expandieren schließlich die Brenngutpartikel zu den Mikrohohlkugeln. Die Brenngutpartikel werden hierbei in einer typischen Ausprägung des Verfahrens bezüglich ihres Durchmessers um 25 % bis
30 70 % vergrößert bzw. expandiert (aufgebläht), wobei typischerweise bei größeren Brenngutpartikeln größere Expansionsgrade erzielt werden. Der Durchmesser der aus dem Expansionsprozess („Blähprozess“) resultierenden Mikrohohlkugeln liegt somit in typischer Dimensionierung zwischen ca. 7 und 500 Mikrometer.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Trennmittel besteht vorzugsweise aus Aluminiumhydroxid mit einem Reinheitsgrad von mindestens 95 Masse-%, insbesondere über 99,5 Masse-%. Der Anteil an anderen Stoffen (Verunreinigungen) in dem
5 Trennmittel liegt mit anderen Worten bei unter 5 Masse-%, vorzugsweise unter 0,5 Masse-%. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das pulverförmige Trennmittel aus Aluminiumhydroxid des Weiteren mit einer Feinheit von $D_{90} \leq 35$ μm (Mikrometer), insbesondere $D_{90} \leq 5$ μm , vorzugsweise $D_{90} \leq 3,5$ μm vor. Das bedeutet, dass 90% der Pulverkörner einen Durchmesser aufweisen, der kleiner
10 oder gleich 35 μm , insbesondere kleiner oder gleich 5 μm , vorzugsweise kleiner oder gleich 3,5 μm ist. Als Trennmittel wird beispielsweise das kommerziell erhältliche Flammenschutzmittel Apyral 40CD der Firma Nabaltec herangezogen, das den vorstehenden Angaben zum Reinheitsgrad und zur Feinheit genügt.

15 Überraschenderweise wurde in Experimenten festgestellt, dass sich durch das vorstehend beschriebene Verfahren, also bei Verwendung von Aluminiumhydroxid als Trennmittel und bei Intensivmischung des Trennmittels mit den Brenngutpartikeln vor dem Brennprozess, bei der Herstellung von Glas-Mikrohohlkugeln im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren eine wesentlich verbesserte Trennwirkung
20 erzielen lässt. Dabei hat sich insbesondere gezeigt, dass die verbesserte Trennwirkung selektiv für die Verwendung von Aluminiumhydroxid in Kombination mit der Intensivmischung ist. Mit anderen Trennmitteln oder ohne die Intensivmischung wird die verbesserte Trennwirkung nicht oder nur in wesentlich geringerem Maße beobachtet. Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens liegt weiterhin darin,
25 dass durch die Intensivmischung nur vergleichsweise wenig Trennmittel benötigt wird. Außerdem wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Verwendung von Aluminiumhydroxid als Trennmittel die Bildung von Hohlkugeln fördert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mikrohohlkugeln weisen
30 in typischer Ausprägung einen zentralen kugelförmigen Hohlraum auf, der von einer Hohlkugelwand umgeben ist. Die verfahrensgemäß hergestellten Mikrohohlkugeln weisen typischerweise eine raue Oberfläche auf. Die raue Oberfläche ist hierbei insbesondere für die Verwendung der Mikrohohlkugeln als Leichtzu-

schlagstoff in einem Verbundwerkstoff von Vorteil, da hierdurch eine besonders starke Bindung zwischen den Mikrohohlkugeln und dem umgebenden Matrixmaterial erzielt wird. Weiterhin sind – insbesondere bei größeren Mikrohohlkugeln – häufig in der Hohlkugelwand eine Vielzahl von Bläschen eingelagert, deren
5 Durchmesser den Durchmesser des zentralen Hohlvolumens allerdings um ein Vielfaches (insbesondere um mindestens einen Faktor 10) unterschreiten.

Ein besonderer Vorteil der Verwendung von Aluminiumhydroxid als Trennmittel und der Intensivmischung des Trennmittels mit dem Brenngut besteht darin, dass
10 hierdurch die Herstellung der Mikrohohlkugeln in einem Drehrohrofen verfahrenstechnisch beherrschbar wird, da der hier typischerweise besonders stark auftretenden Klebeigung der Partikel beim Brennprozess effektiv entgegengewirkt wird. Entsprechend wird in einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens für den Expansionsprozess ein Drehrohrofen herangezogen. Bei dem Drehrohrofen handelt es sich insbesondere um einen durch Beflammung indirekt (also von außen)
15 beheizten Drehrohrofen. Die Wärmezufuhr in die Brennkammer des Drehrohrofens erfolgt hierbei somit von außen über die Mantelfläche des Drehrohrs. Die Brenntemperatur in der Brennkammer des Drehrohrofens ist bei dieser Verfahrensvariante in zweckmäßiger Dimensionierung auf einen Wert zwischen 700 °C und 1150 °C eingestellt.
20

In einer alternativen Ausführungsform wird der Expansionsprozess in einem Schachtofen (Vertikalofen) durchgeführt, bei dem in einer länglichen, in der Längsausdehnung in etwa vertikal ausgerichteten Brennkammer eine Heißgasströmung geführt ist, in der der Expansionsprozess stattfindet. Die Brenntemperatur in der Brennkammer liegt bei dieser Ausführung des Verfahrens vorzugsweise zwischen 700 °C und 1400 °C.
25

Das Herstellen der Brenngutpartikel erfolgt bevorzugt durch Sprühtrocknen der Ausgangs-Suspension, da hierbei vorteilhafterweise eine besonders enge Korngrößenverteilung (Partikelgrößenverteilung) bei besonders hoher Qualität hinsichtlich der Sphärizität der Brenngutpartikel erzielt wird. Insbesondere die Herstellung von Brenngutpartikeln mit den gewünschten extrem kleinen Durchmessern zwi-
30

schen 5 Mikrometern und 100 Mikrometern ist hier vorteilhafterweise gut zu bewerkstelligen. Alternativ werden die Brenngutpartikel durch Granulieren mittels eines Granuliertellers und anschließendem Trocknen hergestellt. Wiederum alternativ wird die Ausgangs-Suspension zu einem Vorgranulat kompaktiert, das getrocknet und zu den Brenngutpartikeln der gewünschten Größe zerkleinert wird.

Zweckmäßigerweise wird das Glasmehl, das zur Herstellung der Ausgangs-Suspension verwendet wird, auf eine Feinheit von $D_{97} \leq 47 \mu\text{m}$ zermahlen. Das bedeutet, dass 97% der gemahlene Glaskörner einen Durchmesser haben, der kleiner oder gleich $47 \mu\text{m}$ ist. Zur Herstellung der besonders kleinen Brenngutpartikel (beispielsweise für Brenngutpartikel kleiner $50 \mu\text{m}$) wird vorzugsweise besonders feines Glasmehl mit einem D_{97} -Wert von $35 \mu\text{m}$ verwendet. Das eingesetzte Glasmehl liegt dabei jeweils mit einer bestimmten Partikelgrößenverteilung vor, so dass auch die aus dem Glasmehl gefertigten Brenngutpartikel einer Größenverteilung unterliegen.

Vorzugsweise wird das Gemenge aus Brenngutpartikeln und Trennmittel vor dem Einbringen in die Brennkammer für eine Mischdauer von 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere für ca. 5 Minuten intensiv gemischt.

Ein vorteilhaftes Mischungsverhältnis von Trennmittel und Brenngutpartikeln liegt bei einem Anteil von 5% bis 25%, insbesondere 17% der Masse des Trennmittels bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zum Mischen der Brenngutpartikel mit dem Trennmittel ein Intensivmischer nach Eirich verwendet. Ein Intensivmischer nach Eirich umfasst einen schräg stehenden, rotierenden Mischbehälter, in dem ein exzentrisch angeordneter Rührer das Mischgut gegenläufig zur Drehrichtung des Rührbehälters rührt, wodurch eine besonders hohe Mischqualität erzielt wird. Prinzipiell ist es im Rahmen der Erfindung jedoch auch möglich, das Verfahren mit einem „liegenden“ Pflugscharmischer nach Lödige oder mit einem durch einen konischen Mischbehälter gekennzeichneten Mischer nach Ekato durchzuführen.

Eine erfindungsgemäße Anlage zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas umfasst einen Ofen mit einer Brennkammer. Weiterhin umfasst die Anlage einen Intensivmischer, vorzugsweise einen Intensivmischer nach Eirich. Der Intensivmischer ist dazu eingerichtet, ein pulverförmiges Trennmittel aus Aluminiumhydroxid mit Brenngutpartikeln zu vermischen, die aus einer wässrigen Suspension aus Ausgangsstoffen umfassend Glasmehl und Wasserglas, sowie optional ein Blähmittel, hergestellt sind, wobei die Brenngutpartikel Durchmesser aufweisen, die zwischen 5 Mikrometer und 300 Mikrometer, insbesondere zwischen 5 Mikrometer und 100 Mikrometer, liegen. Die Anlage umfasst hierzu vorzugsweise Zuleitungen, über die dem Intensivmischer die oben genannten Komponenten (d.h. das Trennmittel und die Brenngutpartikel) zugeführt sind. Das Trennmittel und die Brenngutpartikel sind dem Intensivmischer beispielsweise separat voneinander zugeführt. Alternativ hierzu ist als Zuleitung eine Mischrinne vorgesehen, über die dem Intensivmischer ein Vor-Gemisch aus Brenngutpartikeln und Trennmittel zugeführt ist.

Schließlich umfasst die Anlage eine Beschickungseinrichtung mittels derer die Brennkammer des Ofens mit dem Gemisch aus Brenngutpartikeln und Trennmittel beschickbar ist, wobei in der Brennkammer eine die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitende Brenntemperatur erzeugbar ist, bei der die Brenngutpartikel zu den Mikrohohlkugeln expandieren.

Der Ofen der Anlage ist vorzugsweise durch einen Drehrohrofen gebildet, dessen Brennkammer insbesondere indirekt beheizt ist. In einer alternativen Ausführungsform ist der Ofen der Anlage durch einen Schachtofen gebildet.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Darin zeigen:

Fig. 1 in grob schematisch vereinfachter Darstellung eine Anlage zur Herstellung von Mikrohohlkugeln aus Glas mit einem Intensivmischer zur Vermischung von Brenngutpartikeln mit einem pulverförmigen Trennmittel aus Aluminiumhydroxid, sowie mit einem als Drehrohr-

ofen ausgeführten Brennofen, in den das Gemisch aus Brenngutpartikeln und Trennmittel eingebracht wird, so dass die Brenngutpartikel zu den gewünschten Mikrohohlkugeln expandiert werden,

Fig. 2 in Darstellung gemäß Fig. 1 eine alternative Ausführungsform der Anlage, in der der Brennofen als Schachtofen ausgeführt ist, und Fig. 3 bis Fig. 5 mikroskopische Aufnahmen von Mikrohohlkugeln, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind.

Einander entsprechende Teile und Strukturen sind in allen Figuren stets mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Fig. 1 zeigt eine Anlage 1 zur Herstellung von Mikrohohlkugeln M aus Glas, d.h. zur Herstellung von hohlen Glaskugeln, deren typische Durchmesser in einem Bereich zwischen 7 und 500 Mikrometern liegen.

Die Anlage 1 umfasst einen ersten Silo 2 als Vorlagebehälter für Brenngutpartikel G, sowie einen zweiten Silo 3 als Vorlagebehälter für pulverförmiges Trennmittel T aus Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Weiterhin umfasst die Anlage 1 einen Intensivmischer 5 zur Vermischung der Brenngutpartikel G mit dem Trennmittel T, sowie einen als Drehrohrofen 6 ausgeführten Brennofen zur Expansion der Brenngutpartikel G zu den gewünschten Mikrohohlkugeln M.

Bei den in dem ersten Silo 2 gelagerten Brenngutpartikeln G handelt es sich um annähernd kugelförmige Partikel, deren Durchmesser im Bereich zwischen 5 Mikrometer und 300 Mikrometer liegen. Die Brenngutpartikel G sind hier durch einen Sprühtrocknungsprozess hergestellt. Hierzu werden als Ausgangsstoffe (Alt-)Glasmehl, Wasserglas und ein Blähmittel mit Wasser zu einer Suspension (Schlicker) angesetzt.

Zur Herstellung einer unteren Fraktion der Brenngutpartikel G (d.h. zur Herstellung von Brenngutpartikeln G mit tendenziell kleineren Durchmessern) wurde in Versuchen für den Ansatz ein besonders feines Glasmehl verwendet, das beispielsweise mit einer Partikelgrößenverteilung vorliegt, die durch folgende D-Werte gekenn-

zeichnet ist: $D_{10} = 2,274 \mu\text{m}$, $D_{50} = 9,342 \mu\text{m}$, $D_{90} = 24,13 \mu\text{m}$ und $D_{97} = 34,95 \mu\text{m}$, wobei für jeden D-Wert volumenmäßig jeweils 10, 50, 90 bzw. 97 % der Partikel einen Durchmesser aufweisen, der kleiner oder gleich dem jeweils angegebenen Wert ist. Ein versuchsweise zur Herstellung einer oberen Fraktion der Brenngutpartikel G (zur Herstellung von tendenziell größeren Brenngutpartikeln G) eingesetztes Glasmehl war durch folgende D-Werte gekennzeichnet: $D_{10} = 3,195 \mu\text{m}$, $D_{50} = 14,44 \mu\text{m}$, $D_{90} = 35,63 \mu\text{m}$ und $D_{97} = 46,60 \mu\text{m}$. Die vorstehenden Partikelgrößenverteilungen wurden jeweils durch Vermessen einer Stichprobe des jeweiligen Glasmehls mit einem Partikelgrößenmessgerät der Fa. Beckman Coulter bestimmt.

Die Suspension wird in einem Sprühturm zu den Brenngutpartikeln G mit den gewünschten Durchmessern partikuliert und getrocknet. Optional erfolgt nach dem Sprühprozess noch eine Klassierung, wobei die Fraktion mit den gewünschten Durchmessern ausgewählt und dem Silo 2 zugeführt wird. Die Brenngutpartikel G können jedoch auch auf andere Weise hergestellt sein, etwa mit Hilfe eines Granuliertellers und anschließender Trocknung des Granulats oder mit Hilfe einer Kompaktiervorrichtung, wobei das entstehende Granulat nach der Trocknung auf die gewünschte Größe zerstoßen wird. Auch in den alternativen Ausführungsformen ist typischerweise ein nachgeschalteter Klassierschritt vorgesehen.

Bei dem in dem zweiten Silo 3 gelagerten Trennmittel T handelt es sich beispielsweise um das als Flammenschutzmittel vertriebene pulverförmige Produkt Apyral 40CD der Firma Nabaltec. Das Trennmittel T zeichnet sich durch einen Aluminiumhydroxid-Gehalt von 99,5 % aus. Die Partikelgrößenverteilung des Pulvers ist durch die Werte $D_{10} = 0,6 \text{ Mikrometer}$, $D_{50} = 1,3 \text{ Mikrometer}$ und $D_{90} = 3,2 \text{ Mikrometer}$ charakterisiert.

Der Intensivmischer 5 ist als ein Intensivmischer nach Eirich ausgeführt. Der Intensivmischer 5 umfasst einen im Wesentlichen becherförmigen Mischbehälter 10, der um seine gegenüber der Vertikalen schräg stehende Längsachse 11 rotierbar gelagert ist. Ein gegenläufig zu dem Mischbehälter 10 rotierbares Mischwerkzeug 12 ist parallel zur Längsachse 11 exzentrisch in dem Mischbehälter 10

angeordnet. Der Mischbehälter 10 ist über eine verschließbare Deckelöffnung 15 beschickbar und über eine ebenfalls verschließbare zentral angeordnete Bodenöffnung 16 entleerbar. Es wird beispielsweise ein Intensivmischer nach Eirich eingesetzt, der einen Leistungseintrag von 10 bis 20 Kilowatt pro 100 kg Mischgut (vorzugsweise etwa 15 Kilowatt pro 100 kg Mischgut) und eine Umfangsgeschwindigkeit an der äußersten Stelle des Rührwerkzeugs von mindestens 30 Metern pro Sekunde aufweist.

Der Drehrohrofen 6 umfasst in herkömmlicher Weise ein lang ausgedehntes hohlzylindrisches Drehrohr 20 aus hochtemperaturfestem Stahl, in dessen Innenraum eine Brennkammer 21 ausgebildet ist. Das Drehrohr 20 ist um seine gegenüber der Horizontalen leicht geneigt angeordnete Längsachse 23 rotierbar gelagert. Das Drehrohr 6 ist größtenteils von einer feststehenden Ummantelung 25 eingehaust, so dass zwischen dem Drehrohr 20 und der Ummantelung 25 ein Ringspalt gebildet ist. Der Ringspalt ist mittels mehrerer, über die Länge des Drehrohrs 20 verteilt angeordneter gasbetriebener Brenner 26 befeuert, so dass die Brennkammer 21 über die Mantelfläche des Drehrohres 20 indirekt beheizt wird.

Im Betrieb der Anlage 1 werden aus den beiden Silos 2,3 Brenngutpartikel G und Trennmittel T auf eine unterhalb der Silos 2,3 angeordnete Mischrinne 30 dosiert, so dass dort ein Vor-Gemisch aus Brenngutpartikeln G und Trennmittel T mit einem Trennmittel-Anteil von 10 Massen-% vorliegt. Die Einstellung des gewünschten Massenverhältnisses kann beispielsweise mittels einer Waage erfolgen, es ist jedoch ebenso möglich, dass die Einstellung volumetrisch beispielsweise mittels den Silos 2,3 zugeordneter Zellenradschleusen oder Förderschnecken erfolgt. Über die Mischrinne 30 wird das Vor-Gemisch aus Brenngutpartikeln G und Trennmittel T in den Mischbehälter 10 des Intensivmischers 5 gefördert.

Alternativ zu der beispielhaften Darstellung kann die Mischrinne 30 auch entfallen, wobei in diesem Fall Brenngutpartikel G und Trennmittel T jeweils separat in den Intensivmischer 5 dosiert werden, so dass dort das gewünschte Mischungsverhältnis erzeugt wird.

Der Mischvorgang erfolgt satzweise, wobei jeweils eine Charge des Vor-Gemischs einem Mischvorgang unterzogen wird. Das Vor-Gemisch aus Trennmittel T und Brenngutpartikel G wird für eine Mischdauer von 5 Minuten in dem Intensivmischer 5 homogenisiert. Nach Abschluss des Mischvorgangs wird das Gemisch aus Brenngutpartikeln G und Trennmittel T über die Bodenöffnung 16 aus dem Mischbehälter 10 ausgetragen. Das Gemisch wird in einem dem Intensivmischer 5 und dem Drehrohren 6 zwischengeschalteten Pufferbehälter gespeichert (nicht explizit dargestellt).

Aus dem Pufferbehälter wird das Gemisch aus Brenngutpartikeln G und Trennmittel T kontinuierlich mittels einer hier nicht explizit dargestellten Beschickungseinrichtung der Brennkammer 21 des Drehrohrens 6 zugeführt (angedeutet durch einen Pfeil 31). In der Brennkammer 21 wird bei Betrieb der Anlage 1 mittels der Brenner 26 eine die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitende Brenntemperatur von beispielsweise 960 °C erzeugt, bei der die Brenngutpartikel G in einem Zeitraum von etwa 4 bis 10 Minuten sukzessive zu den gewünschten Mikrohohlkugeln M aufblähen. Die erzeugten Mikrohohlkugeln M werden aus der Brennkammer 21 ausgetragen und nach einem Kühl- und Sortierschritt einem Produktreservoir zugeführt (hier nicht dargestellt). Das Trennmittel T wird durch Sieben oder Windsichten von den Mikrohohlkugeln M getrennt. Das bei dem Brennprozess zu Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Korund) oxidierte Trennmittel wird optional teilweise weiterverwendet, wobei das Trennmittel dann insbesondere in herkömmlicher Weise zu Beginn des Brennprozesses den Brenngutpartikeln G zugemischt wird. Des Weiteren werden die Mikrohohlkugeln M, wiederum durch Sieben oder Windsichten, von multizellulär (schaumartig) expandierten Partikeln (also Partikeln mit mehreren Hohlräumen) getrennt, die bei dem Brennprozess in geringem Umfang neben den Mikrohohlkugeln M entstehen. Diese multizellulär expandierten Partikel werden entweder als Schlechttteile verworfen oder einer anderweitigen Verwendung zugeführt.

Fig. 2 zeigt eine alternative Ausführungsform der Anlage 1. Im Unterschied zur ersten Ausführungsform wird hier der Expansionsprozess nicht in einem Drehrohren durchgeführt, sondern in einem Schachtofen 40.

Der Schachtofen 40 umfasst eine schachtartig langgestreckte, hinsichtlich der Längserstreckung vertikal ausgerichtete Brennkammer 41, die von einem nach außen hin thermisch isolierten Doppelmantel 42 aus Stahl umgeben ist. In einem durch den Doppelmantel 42 gebildeten Kühlspalt 43 ist Kühlluft K geführt. Nach oben hin ist die Brennkammer 41 stufenartig erweitert.

Dem Schachtofen 40 ist ein gasbetriebener Brenner 45 zugeordnet, der dazu dient, in der Brennkammer 41 einen von unten nach oben gerichteten Heißgasstrom H zu erzeugen. Hierzu wird das durch den Brenner 45 erzeugte Heißgas über eine Heißgasleitung 46 der Brennkammer 41 als Heißgasstrom H zugeführt. Etwa auf halber Höhe der Brennkammer 41, nämlich in dem Bereich der vorstehend beschriebenen Querschnittserweiterung, ist eine Anzahl von (beispielsweise sechs) zusätzlichen, gasbetriebenen Brennern 47 angeordnet, die kranzartig um den Umfang der Brennkammer 41 verteilt positioniert sind.

Oberhalb der Brennkammer 41 schließt gemäß Fig. 2 ein Bereich an, der als Kühlfalle 50 dient und der einen gegenüber dem Querschnitt des oberen Abschnitts der Brennkammer 41 nochmals erweiterten Querschnitt aufweist. Alternativ können die Brennkammer 41 sowie die optional vorgesehene Kühlfalle 50 über die gesamte Höhe mit einem einheitlichen Querschnitt ausgeführt sein.

Schließlich umfasst der Schachtofen 40 eine Beschickungseinrichtung, die hier durch eine Brenngutleitung 55 gebildet ist. Die Brenngutleitung 55 ist durch den Doppelmantel 42 hindurch geführt und mündet in den unteren Abschnitt der Brennkammer 41. Die Brenngutleitung 55 ist aus dem dem Intensivmischer 5 nachgeschalteten Pufferbehälter gespeist (angedeutet durch den Pfeil 56). Die Brenngutleitung 55 verläuft insbesondere in Beschickungsrichtung fallend, so dass das Brenngut ohne aktive Förderung (lediglich unter Wirkung der Schwerkraft) in die Brennkammer 41 rutscht. Optional kann die Beschickungseinrichtung allerdings auch Mittel zur aktiven Förderung des Brennguts umfassen, z.B. ein Druckluftsystem oder eine Förderschnecke.

Im Betrieb der Anlage 1 wird in dem vorliegenden Ausführungsbeispiel das homogene Gemisch aus Brenngutpartikeln G und Trennmittel T mittels der Brenngutleitung 55 kontinuierlich in die Brennkammer 41 gefördert, wo sie von dem Heißgasstrom H erfasst und nach oben getragen werden.

5

Dabei wird in dem unteren Abschnitt der Brennkammer 41 eine Temperatur von beispielsweise etwa 650 °C erzeugt, bei der die Brenngutpartikel G zunächst vorgewärmt werden. Durch die Brenner 47 wird die Brennkammer 41 zusätzlich beheizt, so dass die Temperatur im oberen Abschnitt der Brennkammer 41 auf die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitende Brenntemperatur erhöht wird. Die Expansion der Brenngutpartikel G zu den Mikrohohlkugeln M erfolgt hier im kurzzeitigen Flammenkontakt bei ca. 1400 °C.

10

Die expandierten Mikrohohlkugeln M werden schließlich der Kühlfalle 50 zugeführt und dort durch Zufuhr von Kühlluft K abgeschreckt. Schließlich werden die Mikrohohlkugeln M über einen Feststoffabscheider von dem Heißgasstrom abgetrennt und gegebenenfalls nach einem Sortierschritt einem Produktreservoir zugeführt (hier wiederum nicht dargestellt). Das mit ausgetragene Trennmittel T sowie etwaige Schlechteile (insbesondere multizellulär expandierte Partikel), werden mittels eines Zyklons wiederum von den Mikrohohlkugeln M getrennt.

15

20

Versuche haben ergeben, dass die im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren wesentlich verbesserte Trennwirkung sowohl auf die Verwendung von Aluminiumhydroxid als Trennmittel T als auch auf die Intensivmischung der Brenngutpartikel G mit dem Trennmittel T zurückzuführen ist, und insbesondere nur durch die Kombination beider Verfahrensmerkmale erzielt wird.

25

In den Fig. 3 bis 5 sind jeweils Mikroskopaufnahmen von erfindungsgemäß hergestellten Mikrohohlkugeln M in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die jeweilige Vergrößerung ist aus dem jeweils in der Figur unten rechts eingezeichneten Maßstab erkennbar. Diese Mikrohohlkugeln M wurden in einer Anlage 1 gemäß Fig. 1 hergestellt, wobei als Intensivmischer 5 ein Intensivmischer nach Eirich im Technikumsmaßstab herangezogen wurde. Der Mischvorgang erfolgte dabei

30

für 5 Minuten bei einer maximalen Rührergeschwindigkeit von etwa 31,4 Meter pro Sekunde – angegeben ist hierbei die Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeugs 12 an dessen größten Durchmesser – bei einer gegenläufigen Drehzahl des Mischbehälters 10 von 35 Umdrehungen pro Minute. Der Mischer wies dabei
5 einen Leistungseintrag von 2,4 Kilowatt auf 10 Liter Mischgut auf.

Aus Fig. 3 und Fig. 4 ist insbesondere die herausragende Sphärizität der Mikro-
hohlkugeln M erkennbar. Weiterhin ist aus Fig. 3 und Fig. 4 ersichtlich, dass die
nach dem vorgestellten Verfahren hergestellten expandierten Partikel nahezu aus-
10 schließlich als Hohlkugeln vorliegen, d.h. in Form von Kugeln bei denen ein ein-
zelner zentraler Hohlraum von einer vergleichsweise dünnen Wand umgeben ist.
Es werden so gut wie keine multizellulären Partikel erzeugt, die in ihrem Kern
mehrere Hohlräume vergleichbarer Größe aufweisen. Aus Fig. 4 ist dabei ersicht-
lich, dass auch kleinste Partikel als Hohlkugeln vorliegen, was hier exemplarisch
15 durch zwei bemaßte Mikrohohlkugeln M mit Durchmessern von 10,6 µm bzw. 9,5
µm gezeigt ist. Andererseits wurden mit dem vorstehenden beschriebenen Verfah-
ren auch große Mikrohohlkugeln mit Durchmessern zwischen 300 und 500 Mikro-
metern erhalten.

Fig. 5 zeigt die für erfindungsgemäß hergestellte Mikrohohlkugeln M typische ver-
20 gleichsweise raue Oberfläche der Hohlkugelwand 60. Zudem sind in die Hohlku-
gelwand 60 eingeschlossene Bläschen 61 oder an die Hohlkugelwand 60 angela-
gerte Bläschen 61 erkennbar, deren Durchmesser den Durchmesser des zentra-
len Hohlraums um ein Vielfaches unterschreiten.

25 Die Erfindung wird an den vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispielen be-
sonders deutlich, ist auf diese gleichwohl aber nicht beschränkt. Vielmehr können
weitere Ausgestaltungsformen der Erfindung aus den Ansprüchen und der vorste-
henden Beschreibung abgeleitet werden.

Bezugszeichenliste

	1	Anlage
	2	Silo
5	3	Silo
	5	Intensivmischer
	6	Drehrohrofen
	10	Mischbehälter
	11	Längsachse
10	12	Mischwerkzeug
	15	Deckelöffnung
	16	Bodenöffnung
	20	Drehrohr
	21	Brennkammer
15	23	Längsachse
	25	Ummantelung
	26	Brenner
	30	Mischrinne
	31	Pfeil
20	40	Schachtofen
	41	Brennkammer
	42	Doppelmantel
	43	Kühlspalt
	45	Brenner
25	46	Heißgasleitung
	47	Brenner
	50	Kühlfalle
	55	Brenngutleitung
	56	Pfeil
30	60	Hohlkugelwand
	61	Bläschen
	G	Brenngutpartikel

- H Heißgasstrom
- K Kühlluft
- M Mikrohohlkugeln
- T Trennmittel

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mikrohohlkugeln (M) aus Glas
 - wobei eine wässrige Suspension aus Ausgangsstoffen, umfassend Glasmehl und Wasserglas angesetzt wird,
 - wobei aus der Suspension Brenngutpartikel (G) hergestellt werden, deren Durchmesser zwischen 5 Mikrometer und 300 Mikrometer, insbesondere zwischen 5 Mikrometer und 100 Mikrometer liegen,
 - wobei die Brenngutpartikel (G) mit einem pulverförmigen Trennmittel (T) aus Aluminiumhydroxid in einem Intensivmischer (5) vermischt werden,
 - wobei das Gemisch aus Brenngutpartikeln (G) und Trennmittel (T) in eine Brennkammer (21, 41) eines Ofens (6, 40) eingegeben wird, und
 - wobei die Brenngutpartikel (G) in der Brennkammer (21, 41) bei einer die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitenden Brenntemperatur zu den Mikrohohlkugeln (M) expandieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
wobei das Glasmehl, das zur Herstellung der Suspension verwendet wird, auf eine Feinheit von $D_{97} \leq 47 \mu\text{m}$, insbesondere von $D_{97} \leq 35 \mu\text{m}$ gemahlen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
wobei das pulverförmige Trennmittel (T) aus Aluminiumhydroxid mit einer Feinheit von $D_{90} \leq 35 \mu\text{m}$, insbesondere $D_{90} \leq 5 \mu\text{m}$, vorzugsweise $D_{90} \leq 3,5 \mu\text{m}$ vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
wobei das Gemenge aus Brenngutpartikeln (G) und Trennmittel (T) für eine Mischdauer von 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere für ca. 5 Minuten intensiv gemischt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

wobei das Gemenge aus Brenngutpartikeln (G) und Trennmittel (T) mit einem Trennmittel-Anteil von 5 Massen-% bis 25 Massen-%, insbesondere 17 Massen-% hergestellt wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
wobei zum Mischen der Brenngutpartikel (G) mit dem Trennmittel (T) ein Intensivmischer (5) nach Eirich verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
10 wobei der Expansionsprozess in einem Drehrohrofen (6) durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei der Expansionsprozess in einem Schachtofen (40) durchgeführt wird.
- 15 9. Anlage zur Herstellung von Mikrohohlkugeln (M) aus Glas,
 - mit einem Ofen (6, 40), der eine Brennkammer (21, 41) umfasst,
 - mit einem Intensivmischer (5), der zur Vermischung eines pulverförmigen Trennmittels (T) aus Aluminiumhydroxid mit Brenngutpartikeln (G) eingerichtet ist, wobei die Brenngutpartikel (G) aus einer wässrigen Suspension
20 aus Ausgangsstoffen, umfassend Glasmehl und Wasserglas hergestellt sind und deren Durchmesser zwischen 5 Mikrometer und 300 Mikrometer, insbesondere zwischen 5 Mikrometer und 100 Mikrometer liegen, sowie
 - mit einer Beschickungseinrichtung (55), mittels welcher die Brennkammer (21, 41) des Ofens (6, 40) mit dem Gemisch aus Brenngutpartikeln (G)
25 und Trennmittel (T) beschickbar ist,wobei in der Brennkammer (21, 41) eine die Erweichungstemperatur des Glasmehls überschreitende Brenntemperatur erzeugbar ist, bei der die Brenngutpartikel (G) zu den Mikrohohlkugeln (M) expandieren.
- 30 10. Anlage nach Anspruch 9,
mit mindestens einer Zuleitung, über die dem Intensivmischer (5) das Trennmittel (T) und die Brenngutpartikel (G) zugeführt sind.

11. Anlage nach Anspruch 10,
wobei als Zuleitung eine Mischrinne (30) vorgesehen ist, über die dem Intensivmischer (5) ein Vor-Gemisch aus Brenngutpartikeln (6) und Trennmittel (T) zugeführt ist.

5

12. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
wobei der Intensivmischer (5) durch einen Intensivmischer nach Eirich gebildet ist.

10

13. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
wobei der Ofen durch einen Drehrohrofen (6) gebildet ist.

14. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
wobei der Ofen durch einen Schachtofen (40) gebildet ist.

1/4

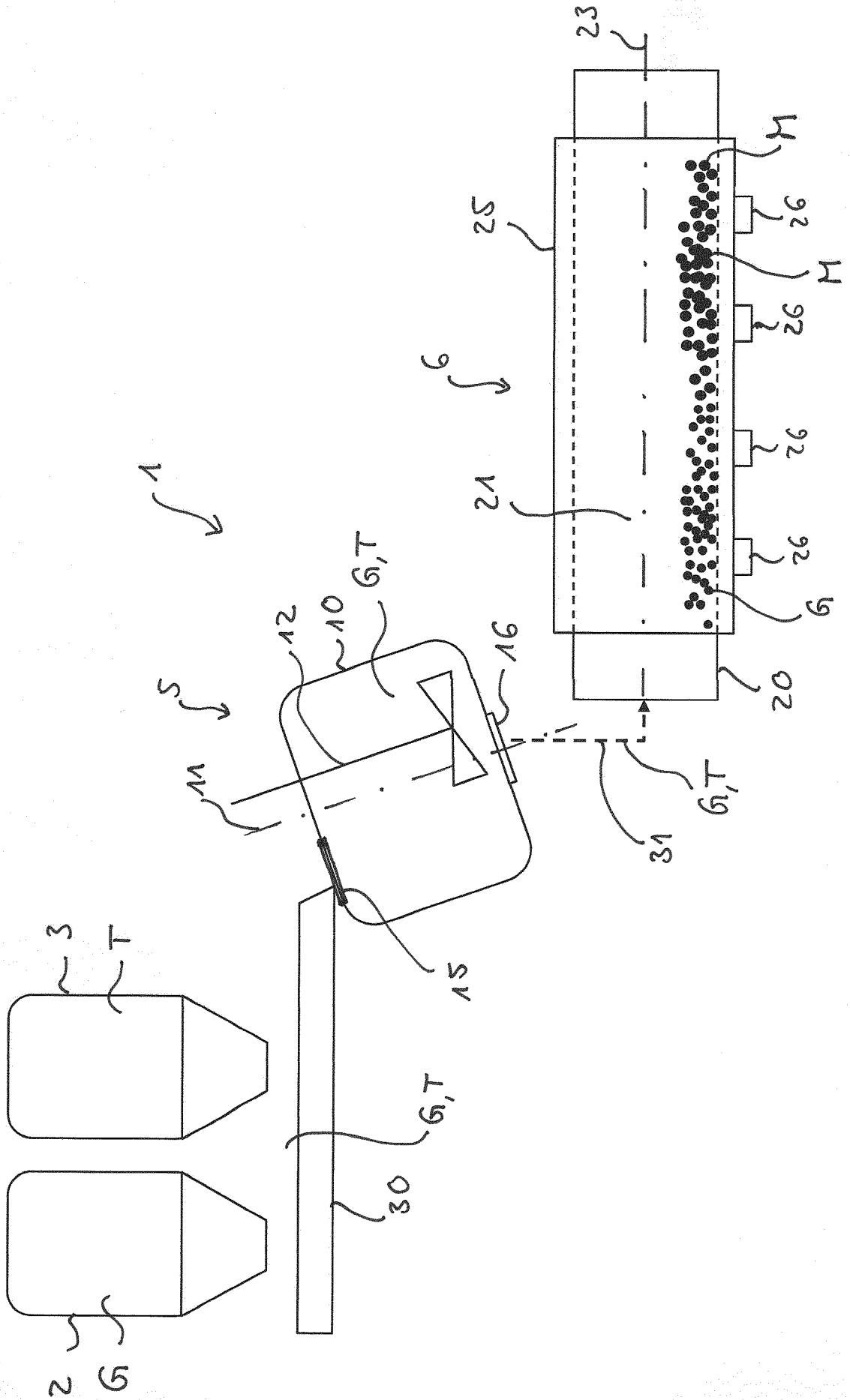


Fig. 1

Fig. 3

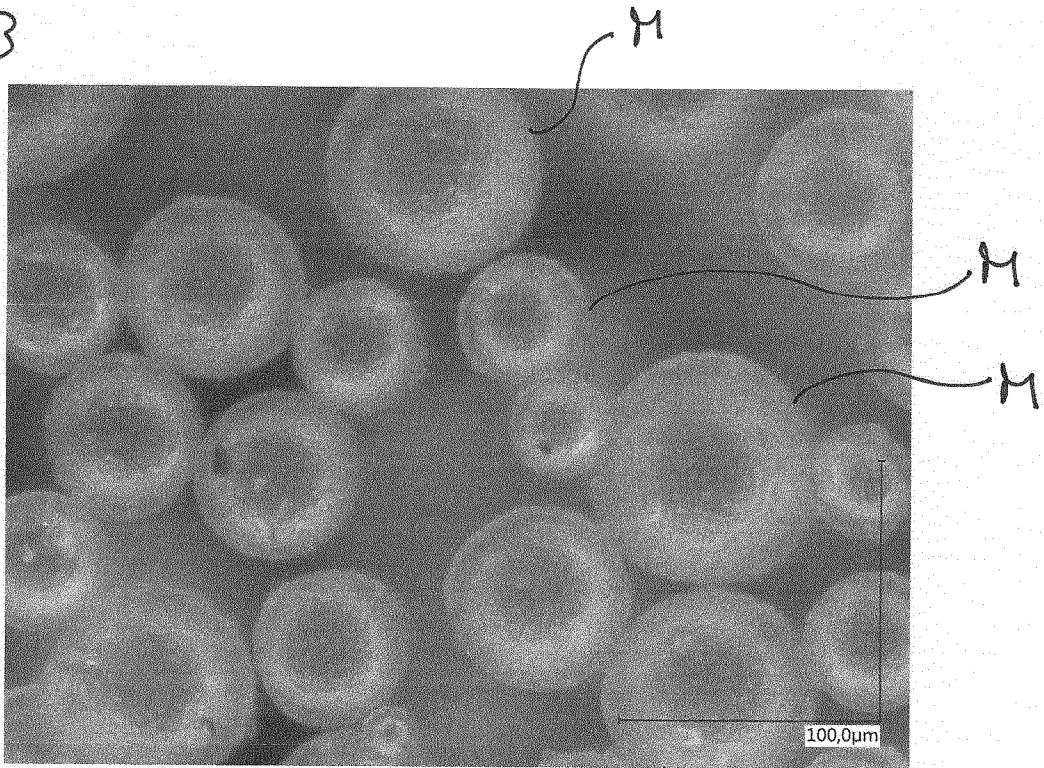


Fig. 4

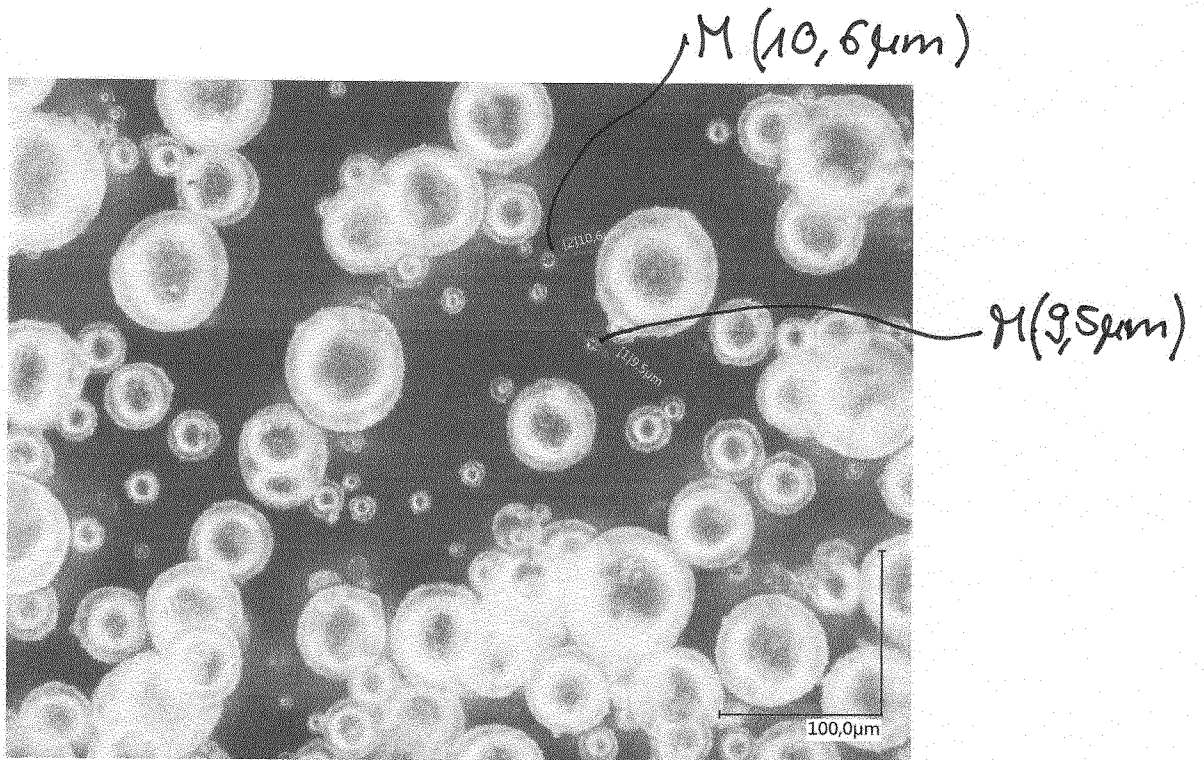
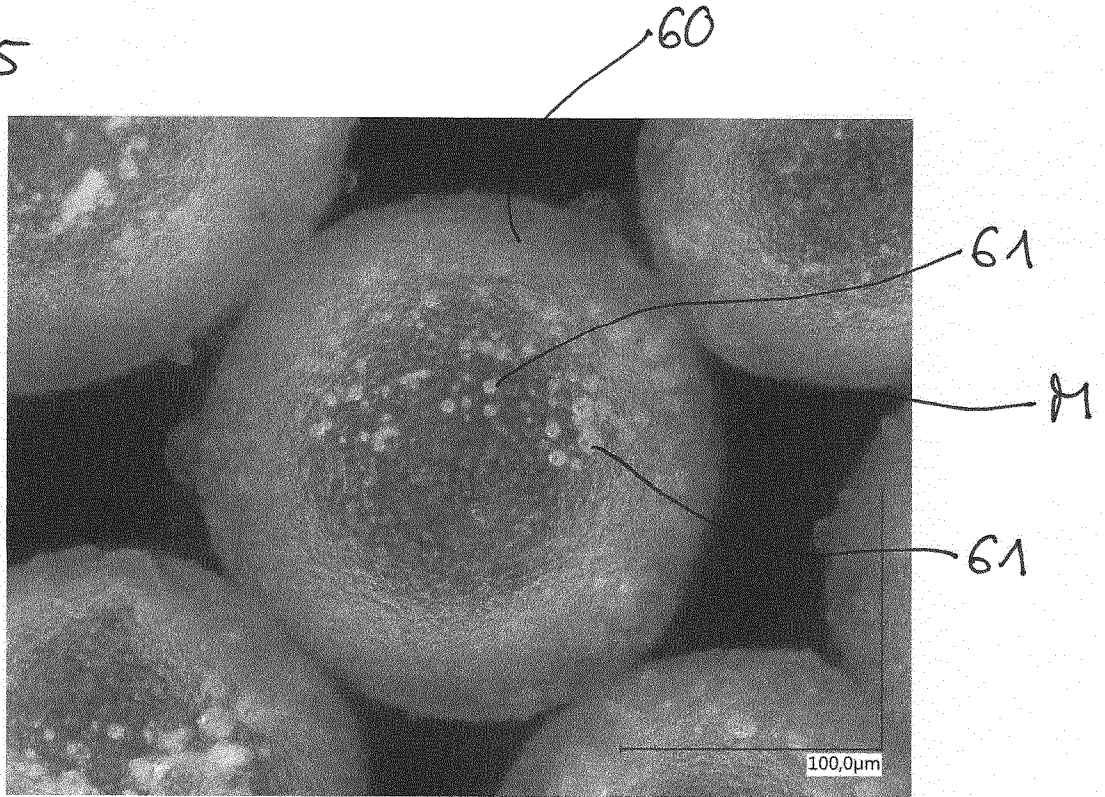


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03B19/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03B C03C C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 56 303 A1 (TOLNA MEGYEI ALLAMI EPIT; SZILIKAT KOEZPONTI KUTATO) 19 October 1972 (1972-10-19) examples 3,4 -----	9,12,13
X	EP 0 207 668 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 7 January 1987 (1987-01-07) page 6, line 17 - page 7, line 9; example 1 -----	9-14
Y		1-8
X	WO 2011/086024 A1 (LIAVER GMBH & CO KG [DE]; TSCHIER SCH RONALD [DE]; STIEBERT MONIKA [DE]) 21 July 2011 (2011-07-21) page 11, lines 1-32 -----	9,13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 August 2017	Date of mailing of the international search report 22/08/2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Creux, Sophie
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/060961

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2010 034083 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 16 February 2012 (2012-02-16) 1. Verfahrensvariante auf Seite 28; 2. und 3. Verfahrensvarianten auf Seite 29. -----	1-8
X	US 3 532 480 A (EUSTACHIO DOMINIC D) 6 October 1970 (1970-10-06)	9-14
Y	column 4, line 43 - column 5, line 14; figure 1 -----	1-8
X	US 3 354 024 A (DOMINIC D EUSTACHIO ET AL) 21 November 1967 (1967-11-21)	9-14
Y	column 4, lines 10-60; figure 1 -----	1-8
A	EP 2 022 768 A2 (VEIT DENNERT KG BAUSTOFFBETR [DE]) 11 February 2009 (2009-02-11) example 1 -----	1-14
A	EP 0 678 482 A2 (DENNERT PORAVER GMBH [DE]) 25 October 1995 (1995-10-25) column 4, line 56 - column 5, line 13; claim 7.8 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/060961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 2156303	A1	19-10-1972	CS 161655 B2	10-06-1975
			DE 2156303 A1	19-10-1972
			FR 2132436 A1	17-11-1972
			HU 162658 B	28-03-1973
			IT 950947 B	20-06-1973
			SU 1056894 A3	23-11-1983

EP 0207668	A1	07-01-1987	AU 584207 B2	18-05-1989
			CA 1251223 A	14-03-1989
			DE 3662680 D1	11-05-1989
			EP 0207668 A1	07-01-1987
			JP S61286278 A	16-12-1986
			NO 861847 A	15-12-1986
			US 4632876 A	30-12-1986
			ZA 8603391 B	25-02-1987

WO 2011086024	A1	21-07-2011	CA 2786941 A1	21-07-2011
			DE 102010000049 A1	14-07-2011
			EP 2523912 A1	21-11-2012
			RU 2012134279 A	20-02-2014
			US 2013029885 A1	31-01-2013
			WO 2011086024 A1	21-07-2011

DE 102010034083	A1	16-02-2012	BR 112013002618 A2	07-06-2016
			CN 103097515 A	08-05-2013
			DE 102010034083 A1	16-02-2012
			EP 2603577 A1	19-06-2013
			LT 2603577 T	10-07-2017
			US 2013224823 A1	29-08-2013
WO 2012020121 A1	16-02-2012			

US 3532480	A	06-10-1970	NONE	

US 3354024	A	21-11-1967	NONE	

EP 2022768	A2	11-02-2009	DE 102007036812 A1	05-02-2009
			EP 2022768 A2	11-02-2009

EP 0678482	A2	25-10-1995	AT 159701 T	15-11-1997
			DE 4413907 A1	26-10-1995
			EP 0678482 A2	25-10-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C03B19/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03B C03C C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 56 303 A1 (TOLNA MEGYEI ALLAMI EPIT; SZILIKAT KOEZPONTI KUTATO) 19. Oktober 1972 (1972-10-19) Beispiele 3,4 -----	9,12,13
X	EP 0 207 668 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 7. Januar 1987 (1987-01-07)	9-14
Y	Seite 6, Zeile 17 - Seite 7, Zeile 9; Beispiel 1 -----	1-8
X	WO 2011/086024 A1 (LIAVER GMBH & CO KG [DE]; TSCHIER SCH RONALD [DE]; STIEBERT MONIKA [DE]) 21. Juli 2011 (2011-07-21) Seite 11, Zeilen 1-32 -----	9,13
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. August 2017		22/08/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Creux, Sophie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2010 034083 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 16. Februar 2012 (2012-02-16) 1. Verfahrensvariante auf Seite 28; 2. und 3. Verfahrensvarianten auf Seite 29. -----	1-8
X	US 3 532 480 A (EUSTACHIO DOMINIC D) 6. Oktober 1970 (1970-10-06)	9-14
Y	Spalte 4, Zeile 43 - Spalte 5, Zeile 14; Abbildung 1 -----	1-8
X	US 3 354 024 A (DOMINIC D EUSTACHIO ET AL) 21. November 1967 (1967-11-21)	9-14
Y	Spalte 4, Zeilen 10-60; Abbildung 1 -----	1-8
A	EP 2 022 768 A2 (VEIT DENNERT KG BAUSTOFFBETR [DE]) 11. Februar 2009 (2009-02-11) Beispiel 1 -----	1-14
A	EP 0 678 482 A2 (DENNERT PORAVER GMBH [DE]) 25. Oktober 1995 (1995-10-25) Spalte 4, Zeile 56 - Spalte 5, Zeile 13; Anspruch 7.8 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/060961

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2156303	A1	19-10-1972	CS 161655 B2 10-06-1975
			DE 2156303 A1 19-10-1972
			FR 2132436 A1 17-11-1972
			HU 162658 B 28-03-1973
			IT 950947 B 20-06-1973
			SU 1056894 A3 23-11-1983
EP 0207668	A1	07-01-1987	AU 584207 B2 18-05-1989
			CA 1251223 A 14-03-1989
			DE 3662680 D1 11-05-1989
			EP 0207668 A1 07-01-1987
			JP S61286278 A 16-12-1986
			NO 861847 A 15-12-1986
			US 4632876 A 30-12-1986
			ZA 8603391 B 25-02-1987
WO 2011086024	A1	21-07-2011	CA 2786941 A1 21-07-2011
			DE 102010000049 A1 14-07-2011
			EP 2523912 A1 21-11-2012
			RU 2012134279 A 20-02-2014
			US 2013029885 A1 31-01-2013
			WO 2011086024 A1 21-07-2011
DE 102010034083	A1	16-02-2012	BR 112013002618 A2 07-06-2016
			CN 103097515 A 08-05-2013
			DE 102010034083 A1 16-02-2012
			EP 2603577 A1 19-06-2013
			LT 2603577 T 10-07-2017
			US 2013224823 A1 29-08-2013
WO 2012020121 A1 16-02-2012			
US 3532480	A	06-10-1970	KEINE
US 3354024	A	21-11-1967	KEINE
EP 2022768	A2	11-02-2009	DE 102007036812 A1 05-02-2009
			EP 2022768 A2 11-02-2009
EP 0678482	A2	25-10-1995	AT 159701 T 15-11-1997
			DE 4413907 A1 26-10-1995
			EP 0678482 A2 25-10-1995