



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013141023/03, 24.02.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.02.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.03.2011 US 61/449,808

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2015 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 10.06.2016 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 101781083 A, 21.07.2010. CN 101781083 A, 21.07.2010. US 4059423 A, 22.11.1977. SU 812780 A1, 15.03.1981. US 20010043996 A1, 22.11.2001.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 07.10.2013

(86) Заявка РСТ:  
US 2012/026434 (24.02.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/134679 (04.10.2012)

Адрес для переписки:

125009, Москва, Романов пер., 2, стр. 1, Сквайр  
Паттон Боггз Москва ЛЛС, Безруковой О.М.

(72) Автор(ы):

КИ Ганг (US),  
БАДД Кентон Д. (US),  
СТАЙДЖЕР Майкл Дж. (US),  
ТАНДЖЕМАН Жан А. (US),  
ВИССЕР Ларри Р. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ Инновейтив Пропертиз Компани (US)

**(54) ПОЛЫЕ МИКРОСФЕРЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к полым микросферам. Технический результат изобретения заключается в повышении прочности и снижении плотности микросфер. Полые микросферы имеют плотность менее 1,25 г/см<sup>3</sup>, прочность свыше 20 МПа при сокращении объема на 20%. Способ изготовления полых микросфер включает обеспечение состава исходного сырья, включающего частицы

вторичного стекла, формирование водной дисперсии частиц вторичного стекла и как минимум оксида бора или борной кислоты, сушку распылением водной дисперсии для формирования сферических стеклянных агломератов с последующим нагревом агломератов для формирования полых микросфер. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 1 ил., 11 табл., 18 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 586 128** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

**C03B 19/10** (2006.01)

**C03B 19/08** (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2013141023/03, 24.02.2012**

(24) Effective date for property rights:  
**24.02.2012**

Priority:

(30) Convention priority:  
**07.03.2011 US 61/449,808**

(43) Application published: **20.04.2015** Bull. № 11

(45) Date of publication: **10.06.2016** Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: **07.10.2013**

(86) PCT application:  
**US 2012/026434 (24.02.2012)**

(87) PCT publication:  
**WO 2012/134679 (04.10.2012)**

Mail address:

**125009, Moskva, Romanov per., 2, str. 1, Skvajr  
Patton Boggz Moskva LLS, Bezrukovoj O.M.**

(72) Inventor(s):

**KI Gang (US),  
BADD Kenton D. (US),  
STAJDZHER Majkl Dzh. (US),  
TANDZHEMAN ZHan A. (US),  
VISSER Larri R. (US)**

(73) Proprietor(s):

**3M Innovejtiv Propertiz Kompani (US)**

## (54) HOLLOW MICROSPHERES

(57) Abstract:

FIELD: instrument making.

SUBSTANCE: invention relates to hollow microspheres. Hollow microspheres have density less than 1.25 g/cm<sup>3</sup>, strength over 20 MPa at 20 % volume decrease. Method of producing hollow microspheres includes provision of initial raw material composition, containing particles of secondary glass, formation of

aqueous dispersion of particles of secondary glass and at least of boron oxide or boric acid, spray drying an aqueous dispersion for formation of spherical glass agglomerates with further heating of agglomerates to form hollow microspheres.

EFFECT: technical result is improved strength and decreased density of microspheres.

7 cl, 1 dwg, 11 tbl, 18 ex

## ПОЛЫЕ МИКРОСФЕРЫ

Сущность данного изобретения относится к полым микросферам. Сущность данного изобретения также относится к процессу высушивания распылением, используемому для выработки полых микросфер.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте сущность изобретения представлена полыми микросферами, состоящими минимум на 45 вес. % из вторичного стекла от общего веса состава исходного сырья, из которого полые микросферы вырабатываются, причем полые микросферы обладают плотностью менее  $1,25 \text{ г/см}^3$ , пределом прочности при сокращении объема на 20% свыше 20 МПа и фактически одноклеточной структурой.

В другом аспекте, кроме этого, описываются полые микросферы, состоящие из смеси вторичного стекла и стекломассы, причем полые микросферы обладают плотностью менее  $1,25 \text{ г/см}^3$  и изготавливаются из состава исходного сырья, который фактически не содержит добавок эффективного порообразующего компонента.

В третьем аспекте, описывается способ выработки полых микросфер, а именно: если состав исходного сырья включает в себя частицы вторичного стекла, образующие водную дисперсию частиц вторичного стекла, и минимум одной части борной кислоты и оксида бора, высушивание распылением водной дисперсии для формирования сферических агломератов стекла и подогрев агломератов для получения полых микросфер, причем полые микросферы обладают структурой с одной внешней стенкой.

Приведенный выше реферат сущности настоящего изобретения не описывает каждый частный случай осуществления настоящего изобретения. Также ниже приведено подробное описание одного или более частных случаев осуществления изобретения. Иные отличительные признаки, цели и преимущества изобретения станут очевидны из описания и формулы изобретения.

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг. 1 приведено изображение полых микросфер с одноклеточной структурой под оптическим микроскопом в соответствии с Примером 6.

### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Термин «стекло» в целях настоящего документа включает в себя любое аморфное вещество или расплав, который можно использовать для формирования аморфных веществ, если сырье, используемое для формирования такого стекла, состоит из различных оксидов и минералов. Такие оксиды включают в себя оксиды металлов.

Термин «вторичное стекло» в целях настоящего документа означает любые общедоступные отходы стекла. Вторичное стекло, применяемое в сущности данного изобретения, включает в себя ранее произведенное и использованное силикатное стекло такое, как, например, известково-натриевое силикатное стекло, которое обычно используется при производстве бутылочного, оконного и подобного стекла.

Термин «стеклянная фритта» в целях настоящего документа означает соответствующих стекловидный материал, в качестве типовых примеров которого можно привести стекло, описанное в патентах США за номерами 2,978,340 (Veatch et al.); 3,030,215 (Veatch et al.); 3,129,086 (Veatch et al.) и 3,230,064 (Veatch et al.); 3,365,315 (Beck et al.); и 4,391,646 (Howell), раскрытие которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

Термин «стекломасса» означает вторичный, измельченный и не подлежащий разглашению в отдельных случаях стеклоприпой и/или их комбинации, используемые для производства полых микросфер.

Термин «состав исходного сырья» означает стекломассу в сочетании со всеми другими

компонентами шихты такими, как порошки оксидов металлов и небольшие количества таких добавок, как связующие вещества.

5 Определенные типы полых микросфер и способы их производства уже раскрывались в различных ссылках. Например, в некоторых из таких ссылок раскрывается процесс изготовления полых микросфер с использованием одновременного сплавления  
10 стеклообразующих компонентов и расширения сплавленной массы. В других - технология нагрева состава стекла, содержащего неорганический газообразователь или порообразователь, и нагрев стекла до температуры, достаточной для высвобождения порообразователя. В третьих - процесс, включающий в себя измельчение материала  
15 способом влажного размолла для получения шликера измельченного порошкообразного материала, распыление шликера для формирования капелек жидкости и нагрева капелек жидкости для сплавления или спекания порошкообразного материала для получения неорганических микросфер. В остальных ссылках раскрывается процесс изготовления низкоплотностных микросфер в результате обработки смеси сырья с точной формулой  
20 в реакторе с перемещающимся потоком в частично окислительной среде с тщательно контролируемой временно-температурной историей.

Полые микросферы можно изготавливать с использованием целого ряда процессов и материалов, включая, например, перлит, высушенный распылением силикат натрия и выработанные под воздействием пламени частицы стекла. Часто продукт,  
25 изготовленный в результате подобных процессов и с использованием подобных материалов, является многоклеточным, слабым, химически неустойчивым или обладает другими ограничительными характеристиками. В некоторых целях необходимо применение микросфер, имеющих структуры с одной внешней стенкой, существенно более высокого качества. Особенно желательно добиться высокого соотношения между  
30 прочностью и плотностью, для достижения чего используются тщательным образом подобранные составы стекла, пенетранты и/или порообразователи и определенные этапы процесса такие, как предварительная плавка состава шихты. Ни один из этих процессов не дает в результате полых микросфер высокого качества, например, с высокой прочностью при низкой плотности, если использовать стекломассу с высоким содержанием вторичного стекла.

Раскрытие сущности данного изобретения покажет возможность выработки высококачественных полых микросфер из состава исходного сырья с содержанием вторичного стекла. Термин «высококачественный» в целях настоящего документа означает полые микросферы с фактически одноклеточной структурой, плотностью  
35 менее  $1,25 \text{ г/см}^3$  и плотностью более 20 МПа при сокращении объема на 20%. В некоторых вариантах осуществления изобретения высококачественные полые микросферы изготавливаются из массы, как правило, не содержащей добавок эффективного порообразователя. Как уже описывалось выше, полые микросферы обычно вырабатываются из тщательно выбранного состава стекломассы. Таким  
40 образом, маловероятно, что можно получить высококачественные полые микросферы с использованием состава исходного сырья, включающие минимум 45 вес. % вторичного стекла, изначально предназначавшегося для иных целей, а не для выработки полых микросфер.

45 Полые микросферы (вспученные микросферы) со средним диаметром менее 100 микрон, которые обладают широким спектром применения в различных областях, некоторые из которых требуют наличия определенных характеристик в отношении размера, формы, плотности и прочности. Например, полые микросферы часто применяются в промышленности в качестве присадок в полимерах, когда они могут

служить модификаторами, усилителями, веществами, добавляющими жесткости и/или заполнителями. Как правило, желательно, чтобы полые микросферы были прочными во избежание их разрушения или раздавливания при последующей обработке полимеров такой, как под воздействием распыления под высоким давлением, перемешивания, 5  
экструзии или литьевого формования. Желательно, чтобы имелся способ выработки полых микросфер, который бы позволял контролировать размер, форму, плотность и прочность конечных полых микросфер.

Полые микросферы обычно вырабатываются путем нагрева измельченной стеклянной фритты, которую обычно называют «стекломассой», содержащей порообразователь.

10 Порообразователь, как правило, присутствует в составе стекла в количестве свыше 0,12 вес. % от общей массы состава стекла. Известные способы выработки полых микросфер включают в себя следующие шаги: плавление стекла, измельчение стекломассы и формование полых микросфер под воздействием пламени. Ключевым моментом в данном процессе является то, что состав стекла, используемый при 15  
формовании полых микросферы, должен включать в себя определенное количество порообразователя до формования полых микросферы с помощью пламени.

Порообразователь обычно является компонентом или элементом состава некоего вещества, который под воздействием тепла высвобождает порообразователь посредством одного или более эпизода сжигания, выпаривания, сублимации,

20 термального разложения, газификации или диффузии. Порообразователи также относятся к веществам-пенообразователям или вспенивателям. Приводились описания связанной структурно или химически воды в качестве порообразователя; тем не менее, без необходимости привязки к теории предполагается, что при использовании относительно более тугоплавких составов стекла, структурно/химически связанная

25 вода слишком быстро удаляется в данном процессе, чтобы стать эффективным порообразователем. Применение порообразователей, не являющихся эффективными порообразователями, может привести к неправильно сформированным пузырям и/или сплошным шарикам. В результате не все компоненты или компоненты,

высвобождающие газ, являются эффективными порообразователями в целях 30  
формирования высококачественных полых стеклянных микросфер. Эффективные порообразователи высвобождают газ в определенном объеме и при определенной температуре для взаимодействия с расплавленным стеклом и создания в нем полостей, чтобы сформировать полые микросферы. Предварительно растворенная сера или сульфат является известным порообразователем, однако, данное вещество требует

35 тщательной обработки специальным образом расплавленного стекла. Также описывается добавление сульфатов к тонко измельченной смеси компонентов стекла, где, как правило, требуются очень особенные, точно подобранные составы стекла для успешного формования пузыря. Низкотемпературные газообразователи, такие компоненты, как содержащие структурно / химически связанную воду, горючие 40  
органические вещества и углеродосодержащие вещества, потенциально могут использоваться, но могут также быть относительно неэффективными или даже противоречить философии плавления и гомогенизации стекла в пламени, что приводит в результате к формированию низкокачественных пузырей.

В некоторых из этих способов необходимо дважды расплавить состав стекла: один 45  
раз при плавлении шихты для растворения порообразователя в стекле, а затем при образовании полых микросферы. Из-за летучести порообразователя в составе стекла стадия плавления шихты ограничена относительно низкими температурами, при которых состав шихты становится очень коррозионным по отношению к огнеупорам плавящихся

резервуаров, используемых на стадии плавления шихты. Стадия плавления шихты также требует относительно длительного времени, а размер частиц сырья, используемого на стадии плавления шихты, должен быть небольшим. Такие проблемы приводят к увеличению затрат и потенциальному загрязнению конечных полых микросфер.

5 Желательно разработать методику формирования полых микросфер практически без использования порообразователя. Как таковое, раскрытие сущности настоящего изобретения предоставляет методику формирования микросфер с полостями, в которой не прибегают к добавлению эффективного порообразователя, такого как  
10 предварительно растворенная сера или сульфат, горючая органика и углеродсодержащие материалы, на стадии плавления стекломассы и измельчения стеклоприпоя.

Стеклоанная фритта, используемая в раскрытии сущности настоящего изобретения, может быть подготовлен, например, путем измельчения и/или помола вторичного известково-натриевого силикатного стекла. В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклоанная фритта содержит вторичное стекло, смешанное с другими  
15 типами подходящих компонентов, таких как, например, другие типы подходящего стекла и/или отдельных оксидных компонентов. Примерами иных типов стекла, подходящего для смешивания со вторичным стеклом в целях получения в настоящее время раскрытого состава стеклоанной фритты, могут служить 50-90 процентов  $\text{SiO}_2$ ,  
2-20 процентов оксида щелочного металла, 1-30 процентов  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0-0,12 процентов серы  
20 (например, в элементарной форме), 0-25 процентов оксидов двухвалентных металлов (например,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZnO}$  или  $\text{PbO}$ ), 0-10 процентов оксидов четырехвалентных металлов, отличных от  $\text{SiO}_2$  (например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ ),  
0-20 процентов оксидов трехвалентных металлов (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ),  
25 0-10 процентов оксидов пятивалентных атомов (например,  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и 0-5 процентов фтора (в форме фторида), который может выступать в качестве флюса для облегчения плавления состава стекла. В некоторых вариантах осуществления изобретения иные составы стекла, подходящие для смешивания со вторичным стеклом в целях получения в настоящее время раскрытой стеклоанной фритты, могут  
30 изготавливаться из 485 г  $\text{SiO}_2$ , 90% менее 68 мк (полученного из американского кремнезема, Западная Виргиния, США), 114 г  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , 90% менее 590 мк, 161 г  $\text{CaCO}_3$ , 90% менее 44 мк, 29 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3,49 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 60% менее 74 мк и 10 г  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 90% менее 840 мк. В некоторых вариантах осуществления изобретения иные составы  
35 стекла, подходящие для смешивания со вторичным стеклом в целях получения в настоящее время раскрытой стеклоанной фритты, могут быть получены из 68,02%  $\text{SiO}_2$ , 7,44%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11,09%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 12,7%  $\text{CaCO}_3$  и 0,76%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Оксид бора представляет собой структурообразующий компонент стекла с точкой плавления  $450^\circ\text{C}$ , а также хорошо известный флюс. Таким образом, оксид бора плавится  
40 при температуре, при которой образуются полые стеклянные микросферы, позволяя им создавать корочку (или покрытие) на внешней поверхности осушаемого распылением агломерата, из которого формируются полые микросферы. Безотносительно к теории предполагается, что, поскольку оксид бора при его добавлении к вторичному стеклу понижает точку плавления агломерата и формирует такую корочку, захваченные газы  
45 и вода запаяны в высушенном распылении агломерате при образовании полых микросфер. Получающиеся в итоге из практически не содержащего эффективного порообразователя стеклоанной фритты полые микросферы обладают фактически структурой с одной внешней стенкой и плотностью менее  $1,25 \text{ г/см}^3$ .

Дополнительные ингредиенты улучшают свойства составов припоя и могут быть включены в него, например, для придания определенных свойств или характеристик (например, твердости или цвета) получающимся в итоге полым микросферам. В некоторых вариантах осуществления изобретения указанные выше составы стеклянной фритты практически не содержат добавок эффективного порообразователя. Фраза «практически не содержат добавок эффективного порообразователя» в контексте настоящего документа означает менее 0,05 вес. % > (от общего веса состава припоя) или менее 0,12 вес. %, в некоторых вариантах осуществления изобретения менее 0,14 вес. % или даже менее 0,16 вес. % эффективного порообразователя, добавленного в составу стеклянной фритты от общего веса стекла.

Стеклянная фритта обычно измельчается и иногда классифицируется для образования сырья с подходящим размером частиц для формирования полых микросфер желаемого размера. Способы, подходящие для измельчения стеклянной фритты, включают в себя, например, измельчение с помощью бисерной или шаровой мельницы, истирателя, роликовой мельницы, дисковой мельницы, вихревой мельницы или их комбинаций. Например, для подготовки стеклянной фритты с соответствующим размером частиц для образования полых микросфер стеклянную фритту можно грубо измельчить (например, дроблением) с помощью дисковой мельницы, а затем тонко измельчить с помощью вихревой мельницы. Вихревые мельницы бывают, как правило, трех типов: спирально-вихревые, струйные псевдооживленного слоя и струйные противоточные мельницы, хотя могут использоваться и другие типы.

В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянная фритта для образования полых микросфер можно изготавливать путем сочетания первичного компонента и иногда связующего вещества (заделки) в водной дисперсии или шламе. Связующие вещества, используемые в раскрытии настоящего изобретения, необходимы для тесного связывания отдельных частиц фритты в агломерат. Примерами связующих веществ, используемых в раскрытии настоящего изобретения, может являться продукция, реализуемая под торговым обозначением «CELLGUM» от компании Ashland Aqualon, Вильмингтон, Делавер. Данная водная дисперсия затем осушается для производства агломерированной стеклянной фритты. Как описано выше, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения раскрывают способ получения стеклянной фритты, включающий стадии смешивания и сушки. Получающаяся в результате стеклянная фритта, как правило, представляет собой преимущественно твердую агломератную смесь ингредиентов.

Как правило, смешивание обеспечивает образование водной дисперсии или шлама, которые затем осушаются. Смешивание можно выполнять любыми традиционными способами, применяемыми для составления керамических пудр. Примерами предпочтительных способов смешивания являются, но не ограничиваются гасители с мешалками, шаровые мельницы, одно- и двухшнековые смесители и истиратели. Определенные способы смешивания, такие как с помощью поверхностно-активных веществ, могут дополнительно применяться на стадии смешивания, если это требуется. ПАВы, например, можно использовать для облегчения смешивания, взвешивания и диспергирования частиц.

Сушка, как правило, выполняется при температуре примерно от 30°C до 300°C. Можно применять любой тип осушителя, обычно используемого в промышленности для сушки шлама и паст. В некоторых вариантах осуществления изобретения сушка может выполняться в распыляющем осушителе, сушилке в кипящем слое, вращательной сушилке, вращательно-центробежной сушилке, сушилке с мешалкой или кольцевой

сушилке. Предпочтительно, чтобы сушка выполнялась с помощью распыляющего осушителя. Описание распыляющих осушителей приводится в большом числе стандартных учебников (например, Промышленное сушильное оборудование, С.М.

ванн Ланд; Настольная книга по промышленной сушке 2<sup>ое</sup> издание, Арун С. Муджумбар) и должно быть хорошо знакомо квалифицированному персоналу.

В дополнение к уже указанным преимуществам, как правило, желательно синтезировать вспученные микросферы с заранее заданным средним размером частиц и заранее заданным, предпочтительно узким распределением размера частиц.

Установлено, что использование распыляющего осушителя в определенных предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения сокращает необходимость какой-либо сортировки/классификации стеклянной фритты или, в конечном итоге, полых микросфер. Сушка распылением обладает дополнительным преимуществом, позволяющим добиться высокой пропускной способности материала и короткого периода сушки. Так, в особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения сушка осуществляется с помощью распыляющего осушителя.

Размер частиц и распределение размера частиц может находиться под влиянием одного или более параметров в процессе сушки распылением, а именно: давление и скорость на входе шлама (размер частиц стремится к сокращению при повышении давления); конструкция распылителя (вращающийся распылитель, нагнетательное сопло, двухжидкостное сопло или подобное ему), конструкция газовпускного сопла; объемный расход газа и структура потока газа, а также вязкость шлама и поверхностное напряжение эффективного шлама.

Предпочтительно, чтобы осушенные частицы загружаемого материала имели размер в среднем от 5 до 100 микрон, но лучше от 8 до 50 микрон, а еще лучше от 10 до 30 микрон. Размер частиц загружаемого материала будет связан с размером частиц получающейся в результате полых микросферы, хотя степень соответствия будет, несомненно, только приблизительной. Если необходимо, для достижения предпочтительного среднего размера частиц можно применять стандартные способы измельчения/сортировки/классификации.

В дополнение к указанным выше ингредиентам водная дисперсия может содержать дополнительные технологические добавки или присадки для улучшения смешивания, текучести или формирования капелек в распылительном осушителе. В сушке распылением хорошо известны соответствующие присадки.

В процессе сушки распылением водный шлам обычно закачивается в распылитель при заранее заданном давлении и температуре для образования капелек шлама. Распылитель может быть одним или в сочетании со следующими компонентами: распылитель, основанный на вращении (центробежное распыление), нагнетательное сопло (гидравлическое распыление) или двухжидкостное нагнетательное сопло, в котором шлам смешивается с другим флюидом (пневматическое распыление).

Для обеспечения того, чтобы сформированные капли имели соответствующий размер, распылитель можно также подвергнуть циклическому воздействию механическим и звуковым импульсам. Распыление можно выполнять сверху или снизу сушильной камеры. Горячий сушильный газ можно инжектировать в проток или противоток осушителя в направлении распыления.

Контролируя условия сушки распылением можно контролировать средний размер частиц стеклянной фритты и распределение размера ее частиц припоя. Например, вращательный распылитель можно использовать для производства более однородного распределения размера частиц агломерата скорее, чем нагнетательное сопло. Более



того, вращательные распылители позволяют достичь более высоких показателей периодичности загрузки стеклянной фритты, подходящих для абразивных материалов при ничтожно малой блокировке или закупоривании. В некоторых вариантах осуществления изобретения можно использовать гибриды известных способов распыления для достижения желаемых характеристик стеклянной фритты агломерата.

Распыленные капельки шлама высушиваются в распылительном осушителе в течение заранее заданного времени воздействия процесса. Такое время может влиять на средний размер частиц, распределение размера частиц и влажность результирующей стеклянной фритты. Время воздействия процесса предпочтительно контролируется для достижения предпочтительных характеристик фритты, см. описание выше. Время воздействия процесса можно контролировать содержанием воды в шламе, размером капелек шлама (общая площадь поверхности), температурой на входе сушильного газа и структурой потока газа в распылительном осушителе, а также траекторией потока частиц в распылительном осушителе. Предпочтительно, чтобы температура на входе в распылительный осушитель была в диапазоне примерно от 120°C до 300°C, а температура на выходе - примерно от 90°C до 150°C.

Предпочтительно, чтобы количественно вторичного стекла было минимум 45 вес. %, в некоторых вариантах осуществления изобретения - минимум 50 вес. %, в некоторых вариантах осуществления изобретения - минимум 60 вес. %, в некоторых вариантах осуществления изобретения - минимум 70 вес. %, в некоторых вариантах осуществления изобретения - до или включительно 90 вес. %, а в некоторых вариантах осуществления изобретения - до или включительно 95 вес. % или даже 100 вес. %, если весовые проценты рассчитываются от общего веса состава сырья, из которого изготавливаются полые микросферы.

Полые микросферы, изготовленные с помощью раскрытого в настоящей работе способа, обладают относительно низкой плотностью. В некоторых вариантах осуществления изобретения раскрытые в настоящей работе полые микросферы обладают плотностью менее 1,25 г/мл. В других вариантах раскрытые в настоящей работе полые микросферы обладают плотностью менее 1,0 г/мл, менее 0,9 г/мл, менее 0,8 г/мл или менее 0,7 г/мл.

Полые микросферы, изготовленные с помощью раскрытого в настоящей работе способа, обладают относительно высокой прочностью. В некоторых вариантах осуществления изобретения раскрытые в настоящей работе полые микросферы обладают прочностью более 20 МПа при сокращении объема полых микросфер на 20 процентов. В некоторых вариантах осуществления изобретения раскрытые в настоящей работе полые микросферы обладают прочностью более 30 МПа при сокращении объема полых микросфер на 20 процентов. В некоторых других вариантах осуществления изобретения раскрытые в настоящей работе полые микросферы обладают прочностью более 50 МПа при сокращении объема полых микросфер на 20 процентов, более 80 МПа при сокращении объема полых микросфер на 20 процентов, более 90 МПа при сокращении объема полых микросфер на 20 процентов или более 100 МПа при сокращении объема полых микросфер на 20 процентов.

Полые микросферы, изготовленные с помощью раскрытого в настоящей работе способа, обладают фактически одноэлементной структурой. Термин «фактически», используемый в целях настоящего документа, означает, что большинство полых микросфер, изготовленных с помощью раскрытого в настоящем документе способа, обладают одноэлементной структурой. Термин «одноэлементная структура», используемый в целях настоящего документа, означает, что каждая полая микросфера

определяется только одной внешней стенкой без дополнительных внешних стенок, неполными сферами, концентрическими сферами или подобным, присутствующим в каждой отдельной полый микросфере. Примеры одноэлементной структуры с одной внешней стенкой показаны в оптических изображениях на фиг. 1.

5       Стеклянная фритта, изготовленная указанным выше способом, подается в источник тепла (например, пламя из природного газа/воздуха или природного газа/воздуха/кислорода) для производства полых микросфер (вспененных микросфер). Пламя может быть нейтральным, восстановительным или окислительным. Отношение природного газа/воздуха и/или природного газа/воздуха/кислорода может регулироваться для  
10       получения полых микросфер различной плотности и прочности. Стеклянная фритта нагревается до температуры нагрева, при которой она плавится в расплав, сокращается вязкость расплава, закупоривает поверхность стеклянной фритты и способствует образованию газа расширением в расплаве для формирования микросфер. Предпочтительно, чтобы температура нагревания также поддерживала расплав при  
15       температуре на протяжении такого периода времени, которого достаточно для связывания внутренних пузырей и формирования одной первичной внутренней полости в микросферах. Затем микросферы охлаждаются, образуя, таким образом, полые стеклянные микросферы.

Согласно настоящему раскрытию сущности изобретения полые микросферы имеют  
20       широкий спектр применения, например, в качестве заполнителя, модифицирующей добавки, защитной оболочки или субстрата. Согласно предпочтительным вариантам осуществления изобретения полые микросферы могут использоваться в качестве заполнителей в композитных материалах, когда они передают свойства сокращения стоимости, веса, облегчения обработки, увеличения производительности, облегчения  
25       механообработки и/или улучшения технологичности. Точнее сказать, полые микросферы могут применяться в качестве заполнителей в полимерах (включая отверждаемый материал, термопластик и неорганические геополимеры), неорганические цементирующие материалы (включая материал, включающий в своем составе портландцемент, гидравлическую известь, цементы на основе алюминия, шпаклевка,  
30       цементы на основе фосфатов, цементы на основе магния и иные гидравлически застывающие связующие материалы), бетонными системами (включая точные бетонные конструкции, бетонные панели, колонны, изготовленные способом «тилт-ап», бетонные перекрытия и т.д.), шпаклевки (например, для заполнителей пустот и заделки), древесные композиты (включая ДСП, ДВП, ДПК и иные комбинированные древесные  
35       конструкции), глины и керамика. Одной явно предпочтительной областью применения является фиброцементные строительные материалы.

Полые микросферы могут также использоваться в качестве модифицирующих добавок в сочетании с иными материалами. При соответствующем выборе размера и геометрии микросферы можно сочетать с определенными материалами для достижения уникальных  
40       характеристик, таких как увеличенная толщина пленки, улучшенное распределение, повышенная текучесть и т.д. Типовое применение в качестве модифицирующих добавок включает в себя светоотражающие материалы (например, дорожные указатели и знаки), промышленные взрывчатые вещества, структуры поглощения энергии взрыва (например, для поглощения энергии бомб и взрывчатых веществ), краски и порошковые покрытия,  
45       измельчение и взрывные работы, бурение почвы (например, цементы для бурения нефтяных скважин), рецептуры клея и шумопоглотители и термоизоляторы.

Полые микросферы могут также использоваться для содержания и/или хранения иных материалов. Типовое применение в качестве оболочек включает в себя

медицинскую и лекарственную сферу (например, микроконтейнеры для лекарств), микрооболочки для радиоактивных или токсичных материалов и микрооболочки для газов и жидкостей.

Полые микросферы могут также использоваться для обеспечения особой обработки поверхностью в различных областях применения, когда поверхностные реакции используются в качестве субстрата. Обработка поверхности может далее совершенствоваться, если подвергнуть микросферы вторичной обработке, такие как металлическое или керамическое покрытие, кислотное выщелачивание и т.д. Типовое применение в качестве субстрата включает в себя ионный обмен для удаления загрязняющих веществ из жидкости, применение в качестве катализатора при обработке поверхности микросферы в реакциях синтеза, конверсии и разложения, фильтрации, когда загрязняющие вещества удаляются из потоков газа или жидкости, проводящих наполнителей или наполнителей радиочастотной защиты для полимерных композитов и медицинской визуализации.

Примерные варианты осуществления изобретения включают следующие:

Вариант осуществления 1. Полые микросферы состоят минимум из 45 вес.% вторичного стекла от общего веса состава исходного сырья, из которого получают полые микросферы, причем полые микросферы характеризуются плотностью менее  $1,25 \text{ г/см}^3$ , прочностью свыше 20 МПа при сокращении объема на 20% и фактически одноклеточной структурой.

Вариант осуществления 2. Полые микросферы в соответствии с Вариантом осуществления 1, в которой полые микросферы изготавливаются из состава исходного сырья фактически без добавления эффективного порообразователя.

Вариант осуществления 3. Полые микросферы в соответствии с Вариантом осуществления 2, в которой фактически без добавления эффективного порообразователя означает менее 0,05 вес.% добавки эффективного порообразователя от общего веса состава исходного сырья, из которого получают полые микросферы.

Вариант осуществления 4. Полые микросферы в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в которых полые микросферы характеризуются плотностью менее  $1,0 \text{ г/см}^3$ .

Вариант осуществления 5. Полые микросферы в соответствии с любым из предшествующих вариантов осуществления, в которых состав исходного сырья также включает как минимум оксид бора или борную кислоту.

Вариант осуществления 6. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 1, 2, 3, 4 или 5, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 30 МПа.

Вариант осуществления 7. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 1, 2, 3, 4 или 5, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 50 МПа.

Вариант осуществления 8. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 1, 2, 3, 4 или 5, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 80 МПа.

Вариант осуществления 9. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 1, 2, 3, 4 или 5, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 90 МПа.

Вариант осуществления 10. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 1, 2, 3, 4 или 5, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 100 МПа.

Вариант осуществления 11. Полые микросферы состоят из смеси вторичного стекла и стеклянной фритты, в котором полые микросферы характеризуются плотностью менее  $1,25 \text{ г/см}^3$  и изготовлены из сырья, фактически не содержащего добавления эффективного порообразователя.

Вариант осуществления 12. Полые микросферы в соответствии с формулой 11, в которой полые микросферы характеризуются плотностью менее  $1,0 \text{ г/мл}$ .

Вариант осуществления 13. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11 или 12, в которых фактически отсутствие эффективного порообразователя означает менее 0,12 вес. % добавка эффективного порообразователя от общего веса состава исходного сырья, из которого получают полые микросферы.

Вариант осуществления 14. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12 или 13, в которых массовая доля вторичного стекла выше или равна 45 вес. % от общего веса состава исходного сырья, из которого получают полые микросферы.

Вариант осуществления 15. Полые микросферы в соответствии с любым вариантом осуществления 11, 12, 13 или 14, в котором полые микросферы характеризуются фактически одноэлементной структурой.

Вариант осуществления 16. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12, 13, 14 или 15, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 20 МПа.

Вариант осуществления 17. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12, 13, 14 или 15, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 30 МПа.

Вариант осуществления 18. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12, 13, 14 или 15, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 50 МПа.

Вариант осуществления 19. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12, 13, 14 или 15, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 80 МПа.

Вариант осуществления 20. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12, 13, 14 или 15, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 90 МПа.

Вариант осуществления 21. Полые микросферы в соответствии с вариантами осуществления 11, 12, 13, 14 или 15, в которых полые микросферы характеризуются прочностью более 100 МПа.

Вариант осуществления 22. Способ изготовления полых микросфер включает в себя:  
Обеспечение состава исходного сырья с включениями частиц вторичного стекла,  
Формирование водной дисперсии частиц вторичного стекла и как минимум оксида бора или борной кислоты,

Сушка распыление водной дисперсии для формирования сферических стеклянных агломератов и

Нагрев агломератов для формирования полых микросфер, в которых полые микросферы характеризуются фактически одноэлементной структурой.

Вариант осуществления 23. Способ изготовления полых микросфер в соответствии с вариантом осуществления 22, в котором полые микросферы характеризуются плотностью менее  $1,25 \text{ г/см}^3$  и прочностью свыше 20 МПа при сокращении объема на 20%.

Вариант осуществления 24. Способ изготовления полых микросфер в соответствии

с вариантами осуществления 22 или 23, в котором состав исходного сырья фактически не содержит добавок эффективного порообразователя.

Вариант осуществления 25. Способ изготовления полых микросфер в соответствии с вариантами осуществления 22 или 23, в которой состав исходного сырья содержит минимум 45 вес. % вторичного сырья от общего веса состава исходного сырья.

Следующие специальные, но неограниченные примеры могут продемонстрировать изобретение. В данных примерах все количества выражены в весовых долях, если только не определено иначе. Материалы:

Вторичное стекло: Трехцветное вторичное тарное стекло (80 меш) или вторичное стекло белого (бесцветное), янтарного и изумрудного (зеленое) цвета от поставщика Strategic Materials Inc., Техас, США.

Стеклоплавильная фритта: стеклоплавильная фритта получается при соединении следующих компонентов:  $\text{SiO}_2$  (60,32 весовых процентов (вес. %)),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (14,21 вес. %),  $\text{CaCO}_3$  (20,1 вес. %),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3,53 вес. %),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,59 вес. %) и  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (1,25 вес. %). Смесь плавилась при температуре примерно 1350°C в стекольной ванне. Затем расплавленное стекло перетекало из ванны в перемешанную охлажденную воду.

Стеклоплавильная масса подготавливалась путем частичного измельчения стеклоплавильной массы с помощью дисковой мельницы (поставляемого под торговым обозначением «PULVERIZING DISC MILL» от компании Bico, Inc., Бербанк, Калифорния), оборудованной керамическими дисками со внешним промежутком 0,030 дюймов (0,762 мм).

Оксид бора: поставщик - компания Merck & Co, Уайтхаус Стэйшн, Нью-Джерси.

Борная кислота: поставщик - компания EMD Chemicals, Гиббстаун, Нью-Джерси.

«CELLGUM»: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) - поставщик - компания Ashland Aqualon, Уильмингтон, Делавер.

Портландцемент: поставщик - компания Lafarge Canada Inc., Альберта, Канада.

Сахар: поставщик - компания Domino Food Inc., Йонкерс, Нью-Йорк.

Зола: поставщик - компания Boral Material Technologies Inc., Сан-Антонио, Техас.

## МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ

### Определение средней плотности частиц

Для определения плотности микросфер в соответствии со стандартом ASTM D2840-69 «Средняя абсолютная плотность частиц полых микросфер» применялся полностью автоматизированный газовый пикнометр объемного типа, полученный под торговым обозначением «пикнометр Ассирус 1330» от компании Micromeritics, Норкросс, Грузия.

### Определение размера частиц

Распределение размера частиц определялось с помощью анализатора размера частиц, предоставленного под торговым обозначением «счетчик Коултера LS-130» от компании Beckman Coulter, Фуллертон, Калифорния.

### Испытание на прочность

Прочность полых микросфер определялась согласно ASTM D3102-72 «Гидростатическое сопротивление разрушению полых стеклянных микросфер», за исключением размера образца полых микросфер, равна 10 мЛ, полые микросферы помещаются в глицерин (20,6 г), и обработка данных автоматизировалась с помощью компьютерного программного обеспечения. Отчетными данными являются гидростатическое давление, при котором разрушается 20 объемных процентов сырья.

### Примеры

В некоторых из следующих Сравнительных примеров и Примеров использовалось белое (бесцветное), янтарное и изумрудное (зеленое) вторичное стекло. Предоставленный

поставщиком состав вторичного стекла приведен в весовых процентах (вес.%) в Таблице 1 ниже.

Таблица 1.			
Состав белого, янтарного и изумрудного вторичного стекла			
Компоненты	Белое вторичное стекло (вес.%)	Янтарное вторичное стекло (вес.%)	Зеленое вторичное стекло (вес.%)
SiO <sub>2</sub>	73,21	72,45	72,26
Na <sub>2</sub> O	13,45	13,01	13,11
CaO	10,32	10,48	10,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,34	1,95	2,05
MgO	1,04	0,68	0,78
K <sub>2</sub> O	0,4	0,44	0,93
SO <sub>3</sub>	0,16	0,08	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,081	0,31	0,205
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0026	0	0,12

### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ A1-A15

Сравниваемые полые стеклянные микросферы подготовлены в соответствии со следующим описанием: частицы вторичного стекла (белого, янтарного или зеленого цвета) измельчались в навеске 700 гр со средним размером частиц примерно 20 микрон с помощью струйной мельницы псевдооживленного слоя (имеющегося под торговым обозначением «Alpine Model 100 APG» от компании Hosokawa Micron Powder Systems, Саммит, Нью-Джерси). К водному раствору измельченных частиц (30-50 вес.% твердой фазы) добавили эффективный порообразователь (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и как минимум оксид бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или борную кислоту (B(OH)<sub>3</sub>) и смешали с помощью пневматического миксера.

Смесь измельчалась с помощью измельчителя среды (доступного в продаже под торговым обозначением «LABSTAR» от компании NETZSCH Fine Particle Technology, Exton, Пенсильвания) и дробилки из стабилизированного иттрием оксида циркония размером 1 мм (доступной в продаже от компании NETZSCH Fine Particle Technology) в течение 2 часов. Скорость измельчения была равна примерно 2000 об/мин. Затем смесь высушили посредством сухого распыления с помощью распылительной сушилки, доступной в продаже под торговым обозначением «NIRO MOBILE MINOR» (от компании GEA Process Engineering, Хадсон, Висконсин), для формирования сферических агломератов. Условия применения распылительной сушилки: подводимый воздух, нагретый примерно до 250°C, давление воздуха до напора примерно 4,5-5,5 бар (450-550 кПа) и скорость насоса примерно 65-80 мл/мин. После этого высушенные распылением агломераты пропускались через пламя природного газа/воздуха или природного газа/воздуха/кислорода, как обычно описывается в публикации Патента РСТ №WO 2006/062566 (Marshall), включенной в данный документ посредством ссылок. Расход воздуха, газа и кислорода в литрах в минуту (л/мин) указан в Таблице 2 ниже. Сформированные под воздействием пламени полые стеклянные микросферы собирались, и их плотность и прочность измерялись в соответствии с указанными выше методиками испытаний.

Состав (в весовых процентах (вес.%) и условия процесса воспламенения для сравниваемых полых стеклянных микросфер, подготовленные в Сравнительных примерах A1-A15, показаны ниже в Таблице 2.

Таблица 2.			
Состав и условия процесса для Сравнительных примеров A1-A15.			
Сравнительные примеры	Тип вторичного стекла	Состав	Условия обработки

		Вторичное стек- ло (вес.%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (вес.%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (вес.%)	В(ОН) <sub>3</sub> (вес.%)	Воздух(л/мин)	Газ (л/мин)	Кисло- род (л/ мин)	
	Сравн. Пр. А1	Белое	89,29	1,79	8,93	0,00	265	30	0
	Сравн. Пр. А2	Белое	93,46	1,87	4,67	0,00	265	30	0
	Сравн. Пр. А3	Белое	92,31	3,07	4,62	0,00	265	30	0
	Сравн. Пр. А4	Белое	88,24	2,94	8,82	0,00	265	30	0
	Сравн. Пр. А5	Зеленое	89,29	1,79	8,93	0,00	241	30	5
	Сравн. Пр. А6	Зеленое	89,29	1,79	8,93	0,00	265	30	0
	Сравн. Пр. А7	Зеленое	89,29	1,79	8,93	0,00	285	30	0
	Сравн. Пр. А8	Зеленое	89,29	1,79	8,93	0,00	300	30	0
	Сравн. Пр. А9	Янтарное	89,29	1,79	8,93	0,00	241	30	5
	Сравн. Пр. А10	Янтарное	89,29	1,79	8,93	0,00	265	30	0
	Сравн. Пр. А11	Янтарное	89,29	1,79	8,93	0,00	285	30	0
	Сравн. Пр. А12	Янтарное	89,29	1,79	8,93	0,00	300	30	0
	Сравн. Пр. А13	Белое	82,92	1,66	0,00	15,42	241	30	5
	Сравн. Пр. А14	Белое	82,92	1,66	0,00	15,42	265	30	0
	Сравн. Пр. А15	Белое	82,92	1,66	0,00	15,42	285	30	0

Значения плотности и прочности показаны ниже в Таблице 3.

Таблица 3.		
Плотность и прочность сравниваемых полых стеклянных микросфер.		
Сравнительные примеры	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Прочность (МПа)
Сравнительный пример А1	0,65	9,36
Сравнительный пример А2	1,16	Не измерялась
Сравнительный пример А3	1,40	Не измерялась
Сравнительный пример А4	1,26	Не измерялась
Сравнительный пример А5	0,69	7,26
Сравнительный пример А6	0,63	5,52
Сравнительный пример А7	0,59	4,20
Сравнительный пример А8	0,54	4,00
Сравнительный пример А9	0,79	7,33
Сравнительный пример А10	0,70	4,83
Сравнительный пример А11	0,66	3,82
Сравнительный пример А12	0,63	3,51
Сравнительный пример А13	0,52	6,11
Сравнительный пример А14	0,46	8,34
Сравнительный пример А15	0,49	12,69

### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ В1-В9

Сравниваемые полые стеклянные микросферы подготавливались в соответствии с описанием в Сравнительных примерах А1-А15 с использованием частиц вторичного стекла, кроме того, что добавлялась как минимум одна из следующих примесей: портландцемент, сахар и зола.

Состав (в вес.%) и условия применения процесса воспламенения для сравниваемых полых стеклянных микросфер, подготовленных в Сравнительных примерах В1-В9, показаны ниже в Таблице 4.

Таблица 4.								
Состав и условия процесса для Сравнительных примеров В1-В9.								
Сравнительные при- меры	Тип вторич- ного стекла	Состав				Условия обработки		
		Вторичное стек- ло (вес.%)	Цемент (вес.%)	Сахар (вес.%)	Зола (вес.%)	Воздух (л/м)	Газ (л/м)	Кислород (л/м)
Сравн. Пр. В1	Трехцв.	90,91	9,09	0,00	0,00	265	30	0
Сравн. Пр. В2	Трехцв.	90,91	9,09	0,00	0,00	285	30	0
Сравн. Пр. В3	Трехцв.	90,91	9,09	0,00	0,00	241	30	5
Сравн. Пр. В4	Трехцв.	98,04	0,00	1,96	0,00	265	30	0

Сравн. Пр. В5	Трехцв.	98,04	0,00	1,96	0,00	285	30	0
Сравн. Пр. В6	Трехцв.	98,04	0,00	1,96	0,00	241	30	5
Сравн. Пр. В7	Трехцв.	90,09	0,00	0,90	9,01	265	30	0
Сравн. Пр. В8	Трехцв.	90,09	0,00	0,90	9,01	285	30	0
Сравн. Пр. В9	Трехцв.	90,09	0,00	0,90	9,01	241	30	5

Была измерена плотность сравниваемых полых стеклянных микросфер, см. Таблицу 5 ниже.

Таблица 5.	
Плотность сравниваемых полых стеклянных микросфер.	
Сравнительные примеры	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
Сравнительный пример В1	1,8828
Сравнительный пример В2	2,0500
Сравнительный пример В3	1,9265
Сравнительный пример В4	1,8309
Сравнительный пример В5	1,8189
Сравнительный пример В6	1,9578
Сравнительный пример В7	2,2754
Сравнительный пример В8	2,2460
Сравнительный пример В9	2,2401

### ПРИМЕРЫ 1-8

Полые стеклянные микросферы Примеров 1-8 подготовлены в соответствии с описанием Сравнительных примеров А1-А15, кроме того, что не добавлялось эффективного порообразователя к составу припоя. Состав и условия применения процесса воспламенения для полых стеклянных микросфер, подготовленных в Примерах 1-8, показаны ниже в Таблице 6.

Таблица 6.							
Состав и условия процесса для Примеров 1-8.							
Примеры	Тип вторичного стекла	Состав			Условия обработки		
		Вторичное стекло (вес.%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (вес.%)	B(OH) <sub>3</sub> (вес.%)	Воздух (л/ мин)	Газ (л/мин)	Кислород(л/мин)
Пример 1	Белое	90,91	9,09	0,00	265	30	0
Пример 2	Белое	90,91	9,09	0,00	241	30	5
Пример 3	Белое	90,91	9,09	0,00	217	30	10
Пример 4	Белое	90,91	9,09	0,00	194	30	15
Пример 5	Белое	90,91	9,09	0,00	170	30	20
Пример 6	Белое	84,32	0,00	15,68	285	30	0
Пример 7	Белое	84,32	0,00	15,68	265	30	0
Пример 8	Белое	84,32	0,00	15,68	241	30	5

Была измерена плотность и прочность, см. Таблицу 7 ниже.

Таблица 7.		
Плотность и прочность полых стеклянных микросфер, подготовленных согласно Примерам 1-8.		
Примеры	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Прочность (МПа)
Пример 1	1,23	62,23
Пример 2	1,08	111,31
Пример 3	1,03	148,52
Пример 4	0,89	126,35
Пример 5	0,92	174,22
Пример 6	0,64	82,74
Пример 7	0,63	91,16
Пример 8	0,64	100,92

Размер полых микросфер Примера 6 измерялся с помощью указанного выше способа



определения размера частиц, диаметр частиц полых микросфер выражается в качестве функции суммарного объема. В Примере 6 90% подготовленных полых микросфер характеризуются диаметром частиц равным или менее 39,8 микрон; 75% полых микросфер характеризуются диаметром частиц равным или менее 33,2 микрон; 50% полых микросфер характеризуются диаметром частиц равным или менее 26,4 микрон; 25% полых микросфер характеризуются диаметром частиц равным или менее 18,4 микрон и 10% полых микросфер характеризуются диаметром частиц равным или менее 18,4 микрон.

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ C1-C9

Сравниваемые полые микросферы подготовлены в соответствии со следующим описанием: частицы вторичного стекла измельчались с помощью струйной мельницы псевдоожиженного слоя, как описано в Сравнительных примерах A1-A15, до среднего размера частиц примерно 20 микрон. К водной смеси частиц вторичного стекла добавили стеклоприпой, подготовленный согласно описанию выше, и связующее вещество CELLGUM. Затем смесь высушивали распылением для формирования высушенных распылением агломератов, как описано в Сравнительных примерах A1-A15, кроме того, что добавляли эффективный порообразователь, оксид бора или борную кислоту. Агломераты проходили через пламя природного газа/воздуха или природного газа/воздуха/кислорода для формирования сравниваемых полых стеклянных микросфер. Микросферы собирались, и измерялась их плотность и прочность в соответствии с указанными выше методиками испытаний.

Состав (в весовых процентах) и условия применения процесса воспламенения для сравниваемых полых стеклянных микросфер, подготовленных в Сравнительных примерах C1-C9, показаны в Таблице 8 ниже.

Таблица 8.								
Состав и условия процесса для Сравнительных примеров C1-C9.								
Сравнительные примеры	Тип частиц	Тип вторичного стекла	Состав			Условия обработки		
			Вторичное стекло (вес.%)	Стекломасса (вес.%)	Вязущее вещество (вес.%)	Воздух (л/мин)	Газ (л/мин)	Кислород (л/мин)
Сравн. Пр. C1	Смесь	Белое	89,11	9,90	0,99	285	30	23
Сравн. Пр. C2	Смесь	Белое	89,11	9,90	0,99	285	30	0
Сравн. Пр. C3	Смесь	Белое	89,11	9,90	0,99	176	30	0
Сравн. Пр. C4	Смесь	Белое	89,11	9,90	0,99	340	30	0
Сравн. Пр. C5	Смесь	Белое	69,31	29,70	0,99	340	30	0
Сравн. Пр. C6	Смесь	Белое	69,31	29,70	0,99	285	30	0
Сравн. Пр. C7	Смесь	Белое	69,31	29,70	0,99	176	30	0
Сравн. Пр. C8	Смесь	Белое	69,31	29,70	0,99	228	30	12
Сравн. Пр. C9	Смесь	Зеленое	49,50	49,50	0,99	176	30	23

Плотность и прочность измерялись для сравниваемых полых стеклянных микросфер, подготовленных в соответствии с описанием Сравнительных примеров C1-C9 по указанным выше способам испытания. Результаты измерений приведены ниже в Таблице 9.

Таблица 9.	
Плотность сравниваемых полых стеклянных микросфер	
Сравнительные примеры	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
Сравнительный пример C1	1,6647
Сравнительный пример C2	1,6030
Сравнительный пример C3	2,1507
Сравнительный пример C4	1,6163

Сравнительный пример С5	1,6952
Сравнительный пример С6	1,6124
Сравнительный пример С7	1,9536
Сравнительный пример С8	1,6579
Сравнительный пример С9	1,7741

### ПРИМЕР 9-18

Полые микросферы, описанные в Примерах 9-18, подготовлены в соответствии с описанием в Сравнительных примерах С1-С9, кроме того, что использовались смеси частиц вторичного стекла и стеклоприпоя. Состав (в вес.%) и условия применения процесса воспламенения полых стеклянных микросфер, подготовленных в Примерах 9-18, показаны ниже в Таблице 10.

Таблица 10.								
Состав и условия процесса для Примеров 9-18								
Примеры	Тип частиц	Тип вторичного стекла	Состав			Условия обработки		
			Вторичное стекло (вес.%)	Стекломасса (вес.%)	Вязущее вещество (вес.%)	Воздух (л/мин)	Газ (л/мин)	Кислород (л/мин)
Пример 9	Смесь	Белое	49,50	49,50	0,99	340	30	0
Пример 10	Смесь	Белое	49,50	49,50	0,99	285	30	0
Пример 11	Смесь	Белое	49,50	49,50	0,99	285	30	0
Пример 12	Смесь	Белое	49,50	49,50	0,99	228	30	12
Пример 13	Смесь	Зеленое	49,50	49,50	0,99	340	30	0
Пример 14	Смесь	Зеленое	49,50	49,50	0,99	285	30	0
Пример 15	Смесь	Зеленое	49,50	49,50	0,99	285	30	0
Пример 16	Смесь	Янтарное	49,50	49,50	0,99	340	30	0
Пример 17	Смесь	Янтарное	49,50	49,50	0,99	285	30	0
Пример 18	Смесь	Янтарное	49,50	49,50	0,99	285	30	0

Плотность и прочность измерялись для полых стеклянных микросфер, подготовленных в соответствии с описанием в Примерах 9-18 по указанным выше способам испытания. Результаты измерений приведены ниже в Таблице 11.

Таблица 11.		
Плотность и прочность полых стеклянных микросфер, подготовленных в соответствии с описанием в Примерах 9-18.		
Примеры	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Прочность (МПа)
Пример 9	0,8151	24,18
Пример 10	0,7737	32,78
Пример 11	0,8131	48,97
Пример 12	1,0703	24,18
Пример 13	0,8806	73,37
Пример 14	0,9208	62,46
Пример 15	0,9541	84,52
Пример 16	0,9655	35,30
Пример 17	0,9364	30,77
Пример 18	0,9529	38,07

Различные модификации и изменения данного изобретения станут очевидными для специалистов в данной области без отступления от существа и объема настоящего изобретения.

### Формула изобретения

1. Полые микросферы, состоящие из: минимум 45 вес. % вторичного стекла от общего веса состава исходного сырья, из которого получают полые микросферы, причем полые микросферы имеют плотность менее 1,25 г/см<sup>3</sup>, прочность свыше 20 МПа при

сокращении объема на 20% и по существу одноклеточную структуру, причем дополнительно состав исходного сырья включает менее чем 0,05 вес. % добавленного эффективного порообразователя от общего веса состава исходного сырья.

2. Полые микросферы в соответствии с п. 1, где полые микросферы имеют плотность  
5 менее 1,0 г/см<sup>3</sup>.

3. Полые микросферы в соответствии с п. 1, где состав исходного сырья также включает как минимум оксид бора или борную кислоту.

4. Полые микросферы в соответствии с п. 1, где полые микросферы имеют прочность  
10 более 100 МПа.

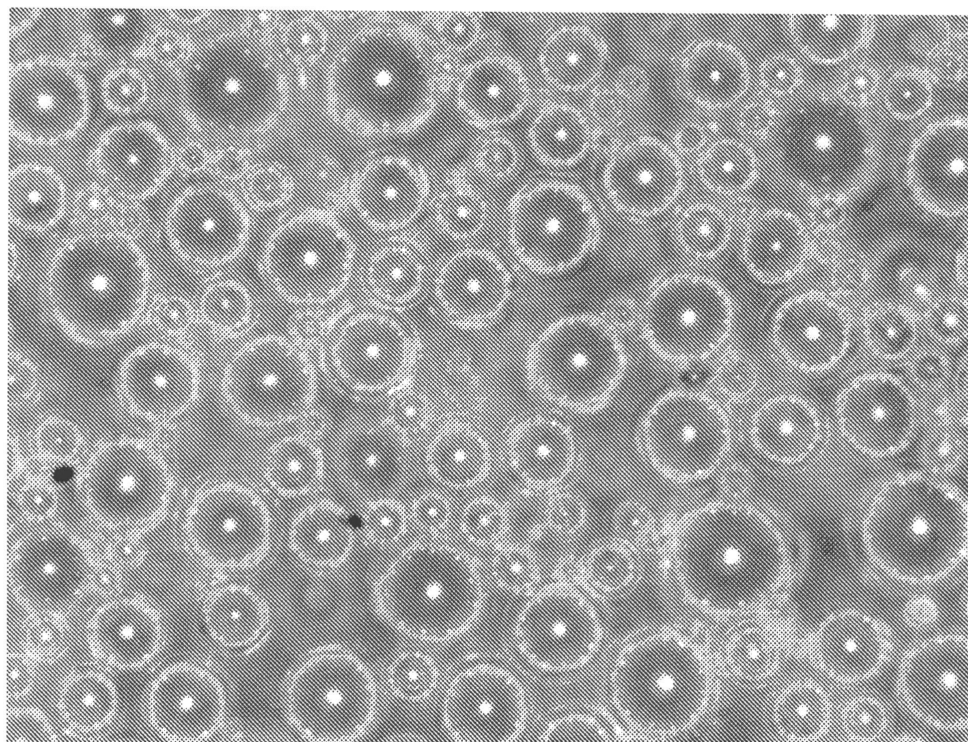
5. Способ изготовления полых микросфер, включающий:  
обеспечение состава исходного сырья, включающего частицы вторичного стекла,  
формирование водной дисперсии частиц вторичного стекла и как минимум оксида  
бора или борной кислоты,

15 сушку распылением водной дисперсии для формирования сферических стеклянных  
агломератов и нагрев агломератов для формирования полых микросфер,  
причем полые микросферы имеют по существу структуру с одной внешней стороной.

6. Способ изготовления полых микросфер в соответствии с п. 5, где полые микросферы  
имеют плотность менее 1,25 г/см<sup>3</sup> и прочность свыше 20 МПа при сокращении объема  
20 на 20%.

7. Способ изготовления полых микросфер в соответствии с п. 5 или 6, где состав  
исходного сырья содержит минимум 45 вес. % вторичного сырья от общего веса состава  
исходного сырья.

1/1



ФИГ 1