

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 859 103**

51 Int. Cl.:

**C03C 1/00** (2006.01)

**C03C 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2018 E 18200866 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 3480176**

54 Título: **Microesferas de vidrio huecas y método para producir las mismas**

30 Prioridad:

**06.11.2017 DE 102017219693**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.10.2021**

73 Titular/es:

**DENNERT PORAYER GMBH (100.0%)  
Gewerbegebiet Ost 17  
92353 Postbauer-Heng, DE**

72 Inventor/es:

**NEIDHARDT, WOLFRAM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 859 103 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Microesferas de vidrio huecas y método para producir las mismas

La invención se refiere a microesferas de vidrio huecas y a un método para producirlas.

5 Las microesferas de vidrio huecas, que son partículas esféricas huecas que tienen diámetros típicos en el intervalo submilimétrico (de alrededor de 1 a 1000 micrómetros), se usan mucho como agregados ligeros en materiales compuestos y hormigón ligero. Otras áreas de uso de estas microesferas de vidrio huecas ("*hollow glass microspheres*", HGM) incluyen medicina, la industria de bienes de consumo y la industria del gas y el petróleo. Las microesferas huecas están al menos sustancialmente en un estado de expansión monocelular, lo que significa que tienen una pared de vidrio que es delgada (en comparación con el diámetro de la esfera) y que rodea a una única cavidad grande, central y esférica (siendo el diámetro de esta cavidad central solo ligeramente menor que el diámetro de la esfera). La pared de vidrio de una microesfera hueca de esta clase, sin embargo, puede incluir cavidades adicionales (burbujas) con un diámetro sustancialmente más pequeño.

15 Deben distinguirse de las partículas de vidrio expandido, que asimismo se emplean frecuentemente como agregados ligeros. Las partículas de vidrio expandido pueden tener asimismo un contorno externo esférico o esferoidal, pero difieren de manera crítica de las microesferas huecas mencionadas anteriormente en su estructura multicelular. El volumen de partículas de vidrio expandido se rellena por tanto mediante una matriz de vidrio similar a espuma que rodea una multiplicidad de cavidades, siendo cada una de estas cavidades pequeña en comparación con el tamaño de partícula.

20 Habitualmente, se producen partículas de vidrio expandido mediante expansión de gránulos de partículas sin cocer (o material combustible), formados a partir de vidrio finamente triturado, vidrio soluble y un agente de expansión, en un horno de tubo giratorio. Para impedir que las partículas de material de cocción fundidas se peguen a la pared del horno o a otras partículas de material de cocción, se introduce generalmente un agente de liberación en el horno junto con el material combustible. Los ejemplos de agentes de liberación usados incluyen caolín y arcilla finamente triturada.

25 En principio, pueden producirse microesferas de vidrio huecas y partículas de vidrio expandido a partir de los mismos materiales de partida o similares. Desde un punto de vista de la ingeniería del proceso, sin embargo, la producción de microesferas de vidrio huecas es sustancialmente más difícil de gestionar que la producción de partículas de vidrio expandido. Esto es así en particular porque, con el fin de producir microesferas huecas, las partículas sin cocer tienen que fundirse en un grado mucho mayor que para la producción de vidrio expandido, de modo que las burbujas que se forman al inicio del proceso de expansión se unen formando la cavidad central grande y son por tanto capaces de desplazar la matriz de vidrio al margen externo de la esfera.

30 Sin embargo, con la mayor fusión de la matriz de vidrio, existe un considerable aumento en la propensión de las partículas a pegarse. Además, el riesgo aumenta para las partículas fundidas que van a triturarse o desgastarse por contacto con otras partículas o con la pared del horno durante el proceso de expansión. Hasta la fecha, por tanto, no ha sido posible generalmente, o al menos no a escala industrial, usar hornos de tubo giratorio con el fin de producir microesferas de vidrio huecas, a pesar del hecho de que el uso de hornos de tubo giratorio sería en sí mismo ventajoso, debido a su robustez, el alto rendimiento alcanzable y el coste y esfuerzo comparativamente bajos de su funcionamiento. En particular, la tendencia de las partículas a pegarse no puede gestionarse habitualmente de manera adecuada usando los agentes de liberación convencionales.

40 Hasta la fecha, por tanto, se han producido habitualmente microesferas de vidrio huecas en hornos verticales (también denominados a continuación "hornos de cuba"), en los que o bien las partículas sin cocer se expanden en un flujo dirigido hacia arriba de gas caliente, y luego se descargan con el flujo de gas desde el extremo superior del horno vertical (según, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 3.230.064 A), o bien las partículas sin cocer se expanden al caer (según, por ejemplo, la publicación de patente estadounidense US 2007/0275335 A1).

Con el documento DE 10 2015 003 398 A1 se propone fabricar microesferas de vidrio mediante expansión de partículas de polvo de vidrio en un reactor de pulsación.

45 Se dan a conocer métodos adicionales para la fabricación de microesferas de vidrio huecas en los documentos US 4.778.502 A y DE 26 03 534 A1.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar una producción eficaz de microesferas de vidrio huecas.

50 Con respecto a un método de producción de microesferas de vidrio huecas, el objetivo se soluciona con las características según la reivindicación 1. Con respecto a las microesferas de vidrio huecas, el objetivo se soluciona según la invención con las características según la reivindicación 8.

55 Según el método, para la producción de microesferas de vidrio huecas, se prepara una suspensión acuosa de materiales de partida que comprende vidrio finamente triturado y vidrio soluble, denominándose esta suspensión a continuación "suspensión de partida". La suspensión de partida se mezcla opcionalmente con un agente de expansión (también denominado "agente de soplado"; por ejemplo, nitrato de sodio, glicerol o azúcar). A partir de la suspensión de partida, se producen partículas de material de cocción ("partículas sin cocer"), con diámetros de preferiblemente entre 1 micrómetro

- y 700 micrómetros, más particularmente entre 20 micrómetros y 200 micrómetros. El límite inferior de las cifras del intervalo anterior se refiere en este caso, por ejemplo, al  $d_{10}$  de la respectiva distribución de tamaño de partícula. El límite superior se refiere, por ejemplo, al  $d_{90}$  de la respectiva distribución de tamaño de partícula. La “ $d_x$ ”, (donde  $x = 10, 50, 90$ , etc.) de la indicación de tamaño de partícula, en este caso y a continuación en el presente documento, significa que el  $x\%$  de las partículas tienen un tamaño de no más de  $d_x$ . Por ejemplo, entonces, la  $d_{50}$  indica el tamaño de partícula medio con respecto al cual el 50% de las partículas son más pequeñas. Las partículas de material de cocción se mezclan con un agente de liberación pulverulento, tras lo cual la mezcla de partículas de material de cocción y agente de liberación se introducen en una cámara de cocción de un horno.
- En la cámara de cocción, donde la temperatura de cocción prevalente excede la temperatura de ablandamiento del vidrio finamente triturado, las partículas de material de cocción, finalmente, experimentan expansión para formar las microesferas huecas. En este caso, en una manifestación típica del método, las partículas de material de cocción experimentan un aumento en su diámetro, o expansión, del 25% al 70%. En total, el diámetro de las microesferas huecas que resulta del proceso de expansión, en el dimensionamiento típico, es de entre alrededor de 2 y 1000 micrómetros, preferiblemente entre 7 micrómetros y 600 micrómetros.
- Se emplea, según la invención, un agente de liberación que comprende hidróxido de aluminio, es decir,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , y caolín deshidroxilado. El término “caolín deshidroxilado” se usa como término genérico, abarcando metacaolín y caolín calcinado (anhidro). El metacaolín se produce habitualmente calentando caolín hasta temperaturas de entre 650°C y 750°C. El caolín calcinado (anhidro) se obtiene calentando caolín hasta temperaturas por encima de 900°C (véase, por ejemplo, el documento EP 1 715 009 A2).
- La invención se basa en experimentos extensos que han mostrado que el uso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como agente de liberación suprime eficazmente la tendencia de las partículas de granos sin cocer, y también de las microesferas huecas resultantes, a pegarse, permitiendo por tanto que se produzcan las microesferas huecas al menos en un horno de tubo giratorio pequeño, calentado indirectamente (escala piloto). Sin embargo, ha resultado que, cuando se usa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  puro como agente de liberación, el proceso es difícil y en última instancia insatisfactorio en cuanto a su aumento a escala hasta la escala industrial (escala de producción). Cuando se utilizaron hornos de tubo giratorio industriales, especialmente hornos de tubo giratorio calentados directamente, a escala de producción, no fue posible lograr experimentalmente una supresión satisfactoria de la aglomeración de las partículas de granos y de las microesferas huecas resultantes, y por tanto se observó producto de calidad insatisfactoria o fue necesaria la interrupción prematura de la producción con el fin de que se limpiaran los hornos. Como resultado de esto, en experimentos adicionales con composiciones de agentes de liberación modificadas, se encontró que el mezclado de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con caolín deshidroxilado permite la producción de agentes de liberación que tienen un efecto de liberación mejorado en comparación con  $\text{Al}(\text{OH})_3$  puro, aumentando de ese modo de manera crítica la eficiencia del proceso, incluyendo y especialmente cuando se usa un horno de tubo giratorio industrial.
- En realizaciones ventajosas del agente de liberación mezclado, las fracciones de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y caolín deshidroxilado se seleccionan preferiblemente de manera que,
- la fracción de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la mezcla de partículas de material de cocción y agente de liberación es de entre el 7% en peso y el 30% en peso, preferiblemente entre el 10% en peso y el 25% en peso, y
- la fracción de caolín deshidroxilado en la mezcla de partículas de material de cocción y agente de liberación es de entre el 2% en peso y el 15% en peso, preferiblemente entre el 5% en peso y el 10% en peso.
- El agente de liberación consiste preferiblemente de manera exclusiva en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y caolín deshidroxilado, aparte de impurezas habituales del orden de magnitud de como máximo del 1 al 2% en peso.
- En un desarrollo útil de la invención, el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  usado opcionalmente para el agente de liberación se selecciona o se condiciona de tal modo que al menos el 90% de las partículas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en el agente de liberación tienen un diámetro de partícula de menos de 4 micrómetros ( $d_{90} = 4 \mu\text{m}$ ), preferiblemente menos de 3,5 micrómetros ( $d_{90} = 3,5 \mu\text{m}$ ).
- En un desarrollo útil de la invención, el caolín deshidroxilado usado opcionalmente para el agente de liberación se selecciona o se condiciona de tal modo que al menos el 90% de las partículas de caolín deshidroxilado en el agente de liberación tienen un diámetro de partícula de menos de 5 micrómetros, preferiblemente menos de 4 micrómetros. Habiendo encontrado experimentalmente que es particularmente adecuado, y por tanto también preferido, en este caso son productos en los que las partículas de caolín deshidroxilado tienen un tamaño de partícula medio de 3  $\mu\text{m}$ .
- Las partículas de material de cocción se producen preferiblemente mediante granulación por pulverización. Alternativamente, las partículas de material de cocción se producen mediante granulación en una mezcladora intensiva, más particularmente en una mezcladora intensiva Eirich.
- En una realización útil del método, las partículas de material de cocción, antes de alimentarse a la cámara de cocción, se mezclan con el agente de liberación pulverulento en una mezcladora intensiva. Este mezclado en la mezcladora intensiva produce una distribución particularmente densa y homogénea del agente de liberación sobre la superficie de las partículas de material de cocción, y por tanto, en comparación con otras clases de mezclado de partículas de material de cocción y agente de liberación, permite un ahorro en el agente de liberación, sin ninguna necesidad de aceptar un aumento en la aglomeración durante el proceso de cocción.

Una mezcladora intensiva es una mezcladora en la que el procedimiento de mezclado se lleva a cabo a una entrada de potencia de al menos aproximadamente 2 kilovatios por 100 kilogramos de mezcla, o una cuya herramienta de mezclado en el procedimiento de mezclado se mueve a una velocidad periférica de al menos 15 metros por segundo en relación con el recipiente de mezclado. La mezcladora intensiva usada según la invención presenta preferiblemente una entrada de potencia de al menos 5 kilovatios por 100 kilogramos de mezcla, más particularmente al menos 10 kilovatios por 100 kilogramos. Una realización preferida usa una mezcladora intensiva Eirich para mezclar las partículas de material de cocción con el agente de liberación. Dentro del contexto de la invención, sin embargo, también es posible en principio llevar a cabo el método usando una mezcladora de reja de arado Lödige "horizontal" o con una mezcladora Ekato, que se caracteriza por un recipiente de mezclado cónico. Antes de introducirse en la cámara de cocción, la mezcla de partículas de material de cocción y agente de liberación se mezcla preferiblemente de manera intensiva durante un tiempo de mezclado de 1 a 10 minutos, más particularmente durante alrededor de 5 minutos.

El horno empleado para el proceso de expansión es preferiblemente un horno de tubo giratorio. Se emplea más particularmente en este caso un horno de tubo giratorio que se calienta directamente (es decir, desde el interior) mediante flameado, y que, debido a su modo de funcionamiento racional y de las altas temperaturas de cocción (que son comparativamente fáciles de lograr) es ventajoso para la producción de microesferas de vidrio huecas. Una etapa decisiva a continuación en el presente documento es que, con el método de la invención, es posible utilizar las ventajas del horno de tubo giratorio calentado directamente sin ningún sobrecalentamiento de las partículas de material de cocción y de las microesferas huecas formadas a partir de ellas. Una alternativa a esto es usar un horno de tubo giratorio calentado indirectamente (de nuevo, preferiblemente, mediante flameado). En este último caso, el suministro de calor a la cámara de cocción se logra desde el exterior por medio de la superficie externa del tubo giratorio. Una alternativa adicional dentro del método de la invención es usar un horno de cuba (horno vertical), en el que las partículas de material de cocción se expanden en una corriente ascendente de gas caliente. En este método variante también, se ha encontrado que el uso del agente de liberación de la invención da como resultado una reducción sustancial en la tendencia a pegarse, y hace una contribución ventajosa a la formación de las esferas huecas.

El proceso de cocción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de cocción de entre 800°C y 980°C, preferiblemente entre 830°C y 940°C.

Una realización especial de la invención son las microesferas de vidrio huecas obtenibles mediante el método de la invención descrito anteriormente.

Otra realización de la invención es el uso de un agente de liberación que comprende  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en una mezcla con caolín deshidroxilado (en particular, metacaolín o caolín calcinado (anhidro)), en la producción de microesferas de vidrio huecas.

A continuación se describen en más detalle ejemplos de realizaciones de la invención con referencia a un dibujo. Se muestra en el mismo:

la figura 1 es una ilustración esquemática simplificada en gran medida de una planta para producir microesferas de vidrio huecas según la invención; y que tiene una mezcladora para mezclar partículas de material de cocción con un agente de liberación pulverulento compuesto por  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en una mezcla con caolín deshidroxilado, y que tiene también un horno de combustión, implementado como un horno de tubo giratorio, en el que se introduce la mezcla de partículas de material de cocción y agente de liberación, de modo que las partículas de material de cocción se expanden formando las microesferas huecas deseadas.

La figura 2, en una representación según la figura 1, muestra una realización alternativa de la planta, en la que el horno de combustión está implementado como un horno de cuba.

A las partes y estructuras correspondientes se les da siempre el mismo signo de referencia en todas las figuras.

La figura 1 muestra una planta 1 para producir microesferas de vidrio huecas M, es decir, para producir esferas de vidrio huecas cuyos diámetros típicos están predominantemente, por ejemplo, en un intervalo de entre 40 y 350 micrómetros.

La planta 1 comprende un primer silo 2, que forma un recipiente de depósito para partículas de material de cocción G, y también un segundo silo 3, que forma un recipiente de depósito para agente de liberación pulverulento T. Adicionalmente, la planta 1 comprende una mezcladora 5 para mezclar las partículas de material de cocción G con el agente de liberación T, y también un horno de combustión, implementado como un horno de tubo giratorio 6, para expandir las partículas de combustión G formando las microesferas huecas deseadas M.

Las partículas de material de cocción G almacenadas en el primer silo 2 son partículas aproximadamente esféricas cuyos diámetros están, preferiblemente, en el intervalo de entre 20 micrómetros y 200 micrómetros (µm) aproximadamente. Las partículas de material de cocción G se producen preferiblemente mediante granulación por pulverización. Se usan materiales de partida para ese proceso, que comprenden vidrio finamente triturado, vidrio soluble y un expansor (por ejemplo, nitrato de sodio, azúcar o glicerol), para preparar una suspensión altamente móvil (barbotina) con agua, y esta suspensión se pulveriza en una torre de pulverización con el fin de formar las partículas de material de cocción G. Las partículas de material de cocción G se secan posteriormente. El secado va seguido opcionalmente por clasificación, donde la fracción que tiene los diámetros deseados se selecciona y se suministra al silo 2.

En la realización de la planta 1 que se muestra, la mezcladora 5 está implementada como una mezcladora intensiva Eirich. La mezcladora 5, en este caso, comprende un recipiente de mezclado sustancialmente con forma de taza 10, que está montado de manera giratoria alrededor de su eje longitudinal 11, que está inclinado en relación con la vertical. Una herramienta de mezclado 12, que puede girar en sentido contrario al recipiente de mezclado 10, está dispuesta excéntricamente en el recipiente de mezclado 10, en paralelo al eje longitudinal 11. El recipiente de mezclado 10 puede cargarse por medio de una abertura con tapa cerrable 15 y puede vaciarse por medio de una abertura de base dispuesta centralmente y cerrable asimismo 16. En el dimensionamiento a modo de ejemplo, la mezcladora 5 en esta realización tiene una entrada de potencia de 10 a 20 kilovatios por 100 kg de mezcla (preferiblemente 15 kilovatios por 100 kg de mezcla aproximadamente) y una velocidad periférica en el punto más externo de la herramienta de agitación de al menos 30 metros por segundo. En realizaciones alternativas, sin embargo, la planta 1 puede incluir también una clase diferente de mezcladora, tal como una mezcladora de tambor, por ejemplo.

El horno de tubo giratorio 6 comprende convencionalmente un tubo giratorio alargado, cilíndrico y hueco 20 hecho de acero que es resistente a altas temperaturas, con una cámara de cocción 21 formada en el interior del tubo. El tubo giratorio 20 está montado de manera giratoria alrededor de su eje longitudinal 23, que está dispuesto con una ligera inclinación en relación con la horizontal. Tal como se muestra, el horno de tubo giratorio está diseñado como un horno de tubo giratorio calentado directamente. La cámara de cocción 21 en este caso se enciende directamente con un quemador de gas 26, que está dispuesto en el extremo de salida del tubo giratorio 20.

En el funcionamiento de la planta 1, se dosifican partículas de material de cocción G y agente de liberación T desde los dos silos 2, 3 sobre un conducto de mezclado 30 que está dispuesto por debajo de los silos 2, 3, de modo que en ese punto hay una premezcla compuesta por partículas de material de cocción G y agente de liberación T, con una fracción de agente de liberación especificada. La razón en masa deseada se ajusta por medio de una balanza, por ejemplo. Alternativamente, el ajuste se realiza volumétricamente, por medio de tornillos de transporte o ruedas de estrella asignados a los silos 2, 3, por ejemplo. Por medio del conducto de mezclado 30, la premezcla de partículas de material de cocción G y agente de liberación T se transporta al recipiente de mezclado 10 de la mezcladora 5.

Alternativamente a la representación a modo de ejemplo, puede no existir conducto de mezclado 30, en cuyo caso las partículas de material de cocción G y agente de liberación T se dosifican cada una por separado en la mezcladora 5, de modo que se genera allí la razón de mezclado deseada.

El procedimiento de mezclado tiene lugar por lotes, sometiéndose un lote de la premezcla a un procedimiento de mezclado en cada caso. La premezcla de agente de liberación T y partículas de material de cocción G se homogeneiza en la mezcladora 5 durante un tiempo de mezclado de 1 a 10 minutos. Después del final del procedimiento de mezclado, la mezcla de partículas de material de cocción G y agente de liberación T se descarga del recipiente de mezclado 10 por medio de la abertura de base 16. La mezcla se almacena opcionalmente en un recipiente intermedio (no mostrado explícitamente) que se coloca entre la mezcladora 5 y el horno de tubo giratorio 6.

Desde el conducto de mezclado 30 o el recipiente intermedio aguas abajo opcional, la mezcla de partículas de material de cocción G y agente de liberación T se suministra continuamente, por medio de una instalación de carga que no se muestra explícitamente en el presente documento, a la cámara de cocción 21 del horno de tubo giratorio 6 (indicado mediante una flecha 31). En la cámara de cocción 21, en el funcionamiento de la planta 1, se usa el quemador 26 para generar una temperatura de cocción especificada, a la que las partículas de material de cocción G experimentan expansión sucesiva para formar las microesferas huecas deseadas M en el plazo de un periodo de alrededor de 1 a 15 minutos.

Las microesferas huecas M producidas se descargan de la cámara de cocción 21 y, después de una etapa de enfriamiento y clasificación, se suministran a un depósito de producto (no mostrado en el presente documento). El agente de liberación T se separa de las microesferas huecas M mediante tamizado o clasificación neumática. Opcionalmente, de nuevo mediante tamizado o clasificación neumática, las microesferas huecas M se separan de las partículas que han experimentado expansión multicelular (similar a la espuma) (es decir, partículas que tienen una pluralidad de cavidades grandes), que pueden formarse durante el proceso de cocción junto con las microesferas huecas M. Estas partículas expandidas multicelularmente o bien se desechan como partículas defectuosas o bien se suministran para un uso alternativo.

La figura 2 muestra una realización alternativa de la planta 1. En contraposición a la primera realización, el proceso de expansión se lleva a cabo en este caso no en un horno de tubo giratorio sino en su lugar en un horno de cuba 40.

El horno de cuba 40 comprende una cámara de cocción 41 que se extiende de la manera de una cuba y alineada verticalmente con respecto al eje longitudinal, estando esta cámara 41 rodeada por una camisa doble 42 de acero que está aislada térmicamente con respecto al exterior. Se guía aire de enfriamiento K en un hueco de enfriamiento 43 que se forma mediante la camisa doble 42. Hacia la parte superior, la cámara de cocción 41 se ensancha de una manera gradual.

Al horno de cuba 40 se le asigna un quemador de gas 45, que se usa para generar una corriente de gas caliente H, dentro de la cámara de cocción 41, que se dirige desde la parte inferior hasta la superior. Para este fin, el gas caliente generado mediante el quemador 45 se suministra por medio de una línea de gas caliente 46 a la cámara de cocción 41 como

corriente de gas caliente H. A aproximadamente la mitad de la altura de la cámara de cocción 41, específicamente en la región del ensanchamiento de la sección transversal descrito anteriormente, hay varios (seis, por ejemplo) quemadores de gas adicionales 47, que están situados en una distribución similar a una corona alrededor de la periferia de la cámara de cocción 41.

5 Contigua a la cámara de cocción 41 en la parte superior, según la figura 2, está una región que sirve como trampa fría 50 y que tiene una sección transversal ensanchada adicionalmente en relación con la sección transversal de la porción superior de la cámara de cocción 41. Alternativamente, la cámara de cocción 41 y también la trampa fría opcional 50 pueden implementarse con una sección transversal uniforme a lo largo de la totalidad de su altura.

10 El horno de cuba 40, finalmente, comprende una instalación de carga, formada en este caso por una línea de combustible 55. La línea de combustible 55 pasa a través de la camisa doble 42 y se abre en la porción inferior de la cámara de cocción 41. La línea de combustible 55 se alimenta a partir de la mezcladora 5 o de un recipiente intermedio opcionalmente aguas abajo (indicado por la flecha 56). La línea de combustible 55 discurre en particular hacia abajo en la dirección de carga, de modo que, sin transporte activo (simplemente bajo la acción de la gravedad), el material combustible se desliza al interior de la cámara de cocción 41. Opcionalmente, sin embargo, la instalación de carga puede comprender también  
15 medios para el transporte activo del material combustible, por ejemplo, un sistema de aire comprimido o un tornillo de transporte.

En el funcionamiento de la planta 1, en la realización a modo de ejemplo anterior, la mezcla homogénea de partículas de material de cocción G y agente de liberación T se transporta continuamente por medio de la línea de combustible 55 al interior de la cámara de cocción 41, donde la captura la corriente de gas caliente H y la transporta hacia arriba.

20 En la porción inferior de la cámara de cocción 41, se genera una temperatura de alrededor de 650°C, por ejemplo, a la que las partículas de material de cocción G se precalientan en primer lugar. La cámara de cocción 41 se calienta adicionalmente mediante los quemadores 47, y de ese modo la temperatura en la porción superior de la cámara de cocción 41 se aumenta hasta la temperatura de cocción que excede la temperatura de ablandamiento del vidrio finamente triturado. La expansión de las partículas de material de cocción G para formar las microesferas huecas M tiene lugar en este caso  
25 con un contacto breve con la llama a aproximadamente 1400°C.

Las microesferas huecas expandidas M se suministran, finalmente, a la trampa fría 50, donde se enfrían rápidamente mediante suministro de aire de enfriamiento K. Finalmente, las microesferas huecas M se aíslan de la corriente de gas caliente por medio de un separador de sólidos y, opcionalmente tras una etapa de clasificación, se suministran a un depósito de producto (de nuevo no mostrado en el presente documento). El agente de liberación T arrastrado se separa  
30 a su vez de las microesferas huecas M por medio de un ciclón.

#### Ejemplo 1 (invención):

Se mezclaron el 91% en peso de vidrio usado finamente triturado ( $d_{97} 50 \mu\text{m}$ ), el 7% en peso de silicato de sodio y el 2% en peso de nitrato de sodio con agua para producir una barbotina altamente móvil, que se granuló posteriormente en una  
35 torre de pulverización. Para el presente ejemplo, se empleó la fracción de partículas finas de los gránulos pulverizados, descargándose esta fracción de la torre de pulverización con la corriente de aire y depositándose en un ciclón aguas abajo. Las partículas de material de cocción así obtenidas tienen una distribución de tamaño de partícula de  $d_{10} 30 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} 80 \mu\text{m}$  y  $d_{90} 175 \mu\text{m}$ .

Las partículas de material de cocción secadas se mezclaron durante cinco minutos en una mezcladora intensiva Eirich con el agente de liberación, compuesto por  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (distribución de tamaño de partícula:  $d_{10} = 0,6 \mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 3,2 \mu\text{m}$ ; pureza: 99,5% y metacaolín (distribución de tamaño de partícula:  $d_{10} = 1 \mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 2 \mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 10 \mu\text{m}$ ) en las  
40 siguientes proporciones:

el 70% en peso de partículas de material de cocción

el 30% en peso de agente de liberación (el 20% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y el 10% en peso de metacaolín)

45 Esta mezcla se expandió posteriormente en un horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción). En este y todos los experimentos descritos a continuación, se varió la temperatura de cocción durante el progreso del experimento, hasta que se produjeron microesferas huecas (a las temperaturas de cocción establecidas; en el caso del ejemplo de la invención 1, a una temperatura de cocción de 816°C).

Este experimento produjo microesferas huecas con buena calidad del producto en las fracciones que tienen diámetros de esfera en los intervalos de 40-90  $\mu\text{m}$  y 90-180  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, no se espumaron completamente microesferas huecas  
50 de la fracción que tenía diámetros de esfera en el intervalo de 180-300  $\mu\text{m}$ . No se observó aglomeración.

#### Ejemplo 2 (invención):

Las partículas de material de cocción producidas del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1 se mezclaron de nuevo durante cinco minutos en una mezcladora Eirich con el agente de liberación, que consistía de nuevo en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (como en el ejemplo de la invención 1) y metacaolín (como en el ejemplo de la invención 1) en las siguientes proporciones:

el 70% en peso de partículas de material de cocción

el 30% en peso de agente de liberación (el 25% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y el 5% en peso de metacaolín)

Esta mezcla se expandió posteriormente en un horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción) a una temperatura de cocción de 780-840°C.

5 En este experimento, pudieron obtenerse microesferas huecas con buena calidad del producto en las fracciones que tenían diámetros de esfera en los intervalos de 40-90 pm, 90-180  $\mu\text{m}$  y 180-300  $\mu\text{m}$ . No se observó aglomeración.

**Ejemplo 3 (invención):**

10 Las partículas de material de cocción producidas del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1 se mezclaron de nuevo durante cinco minutos en una mezcladora Eirich con el agente de liberación, que consistía de nuevo en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (como en el ejemplo de la invención 1) y metacaolín (como en el ejemplo de la invención 1) en las siguientes proporciones:

el 70% en peso de partículas de material de cocción

el 30% en peso de agente de liberación (el 10% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y el 20% en peso de metacaolín)

Esta mezcla se expandió posteriormente en un horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción) a una temperatura de cocción de 814°C.

15 En este experimento, pudieron obtenerse microesferas huecas con buena calidad del producto en las fracciones que tenían diámetros de esfera en los intervalos de 40-90 pm y 90-180  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, no se espumaron completamente microesferas huecas de la fracción que tenía diámetros de esfera en el intervalo de 180-300 pm. Además, se observó aglomeración.

**Ejemplo 4 (invención):**

20 Las partículas de material de cocción producidas del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1 se mezclaron de nuevo durante cinco minutos en una mezcladora Eirich con el agente de liberación, que consistía de nuevo en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (como en el ejemplo de la invención 1) y caolín calcinado ( $d_{10} = 1 \mu\text{m}$ ;  $d_{50} = 2 \mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 10 \mu\text{m}$ ) en las siguientes proporciones:

el 70% en peso de partículas de material de cocción

25 el 30% en peso de agente de liberación (el 25% en peso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y el 5% en peso de caolín calcinado)

Esta mezcla se expandió posteriormente en un horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción) a una temperatura de cocción de 838°C.

30 En este experimento, pudieron obtenerse microesferas huecas con buena calidad del producto en las fracciones que tenían diámetros de esfera en los intervalos de 40-90 pm, 90-180 pm y 180-300  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, se observó aglomeración.

**Ejemplo comparativo 1:**

Las partículas de material de cocción producidas del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1 se mezclaron en este caso durante 5 minutos en la mezcladora Eirich con el agente de liberación, que en este caso consistía solo en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (como en el ejemplo 1), en las siguientes proporciones:

35 el 75% en peso de partículas de material de cocción

el 25% en peso de agente de liberación ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

Del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1, se expandió esta mezcla en el horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción) a una temperatura de cocción de 720°C.

40 En este experimento, no fue posible obtener ninguna calidad de producto satisfactoria. Además de microesferas huecas, el material expandido incluía una alta fracción de partículas defectuosas (partículas que habían experimentado expansión multicelular).

**Ejemplo comparativo 2:**

45 Las partículas de material de cocción producidas del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1 se mezclaron en este caso durante 5 minutos en la mezcladora Eirich con el agente de liberación, que en este caso consistía asimismo solo en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (como en el ejemplo de la invención 1), en las siguientes proporciones:

el 76% en peso de partículas de material de cocción

el 24% en peso de agente de liberación (Al(OH)<sub>3</sub>)

Del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1, se expandió esta mezcla en el horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción) a una temperatura de cocción de 800°C.

5 En este experimento, no fue posible mantener una producción estable de microesferas huecas. Tras la producción inicial de microesferas huecas de alta calidad, hubo cada vez más aglomerados y partículas defectuosas (partículas que habían experimentado expansión multicelular).

**Ejemplo comparativo 3:**

10 Las partículas de material de cocción producidas del mismo modo que para el ejemplo de la invención 1 se mezclaron en este caso durante 5 minutos en la mezcladora Eirich con el agente de liberación, que en este caso consistía en metacaolín, en las siguientes proporciones:

el 75% en peso de partículas de material de cocción

el 25% en peso de agente de liberación (metacaolín)

Del mismo modo que para el ejemplo de la invención 3, se expandió esta mezcla en el horno de tubo giratorio calentado directamente (escala de producción) a una temperatura de cocción de 862°C a 930°C.

15 El producto resultante de este experimento consistía casi exclusivamente en partículas que habían experimentado expansión multicelular. No se observaron aglomerados.

Lista de símbolos de referencia

- 1 planta
- 2 silo
- 20 3 silo
- 5 mezcladora
- 6 horno de tubo giratorio
- 10 recipiente de mezclado
- 11 eje longitudinal
- 25 12 herramienta de mezclado
- 15 abertura con tapa
- 16 abertura de base
- 20 tubo giratorio
- 21 cámara de cocción
- 30 23 eje longitudinal
- 25 revestimiento
- 26 quemador
- 30 conducto de mezclado
- 31 flecha
- 35 40 horno de cuba
- 41 cámara de cocción
- 42 camisa
- 43 hueco de enfriamiento
- 45 quemador
- 40 46 línea de gas caliente

	47	quemador
	50	trampa fría
	55	línea de combustible
	56	flecha
5	60	cavidad
	61	pared de vidrio
	62	capa (externa)
	63	partículas de óxido de aluminio
	64	región (interna)
10	G	partículas de material de cocción
	H	corriente de gas caliente
	K	aire de enfriamiento
	M	microesferas huecas
	T	agente de liberación

15

**REIVINDICACIONES**

1. Método para producir microesferas de vidrio huecas (M)
- en el que se prepara una suspensión acuosa de materiales de partida que comprende vidrio finamente triturado y vidrio soluble,
- 5
- en el que se producen partículas de material de cocción (G) a partir de la suspensión,
  - en el que las partículas de material de cocción (G) se mezclan con un agente de liberación pulverulento (T),
  - en el que la mezcla de partículas de material de cocción (G) y agente de liberación (T) se introduce en una cámara de cocción (21, 41) de un horno (6, 40), y
- 10
- en el que las partículas (G) del material de cocción se expanden en la cámara de cocción (21, 41) a una temperatura de cocción, que excede la temperatura de ablandamiento del vidrio finamente triturado, formando las microesferas huecas (M),
- caracterizado porque
- el agente de liberación (T) contiene  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y caolín deshidroxilado.
2. Método según la reivindicación 1,
- 15
- en el que la fracción de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la mezcla de partículas de material de cocción (G) y agente de separación (T) es de entre el 7% y el 30% en peso, preferiblemente entre el 10% en peso y el 25% en peso, y
  - en el que la fracción de caolín deshidroxilado en la mezcla de partículas de material de cocción (G) y agente de separación (T) es de entre el 2% en peso y el 15% en peso, preferiblemente entre el 5% en peso y el 10% en peso.
3. Método según la reivindicación 1 o 2,
- 20
- en el que al menos el 90% de las partículas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en el agente de liberación (T) tienen un diámetro de partícula de menos de 4 micrómetros, preferiblemente menos de 3,5 micrómetros.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3,
- en el que al menos el 90% de las partículas de caolín deshidroxilado en el agente de liberación (T) tienen un diámetro de partícula de menos de 5 micrómetros, preferiblemente menos de 4 micrómetros.
- 25
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4,
- en el que las partículas de material de cocción (G) se mezclan con el agente de liberación pulverulento (T) en una mezcladora intensiva.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5,
- 30
- en el que, como horno, se usa un horno de tubo giratorio (6), en particular un horno de tubo giratorio calentado directamente.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6,
- en el que la temperatura de cocción se ajusta a un valor de entre 800°C y 980°C, preferiblemente entre 830°C y 940°C.
8. Microesferas huecas de vidrio (M) que comprenden una pared de vidrio que rodea una cavidad central, obtenibles mediante el método según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35
9. Uso de un agente de liberación (T), que contiene  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y caolín deshidroxilado, en la producción de microesferas huecas de vidrio.

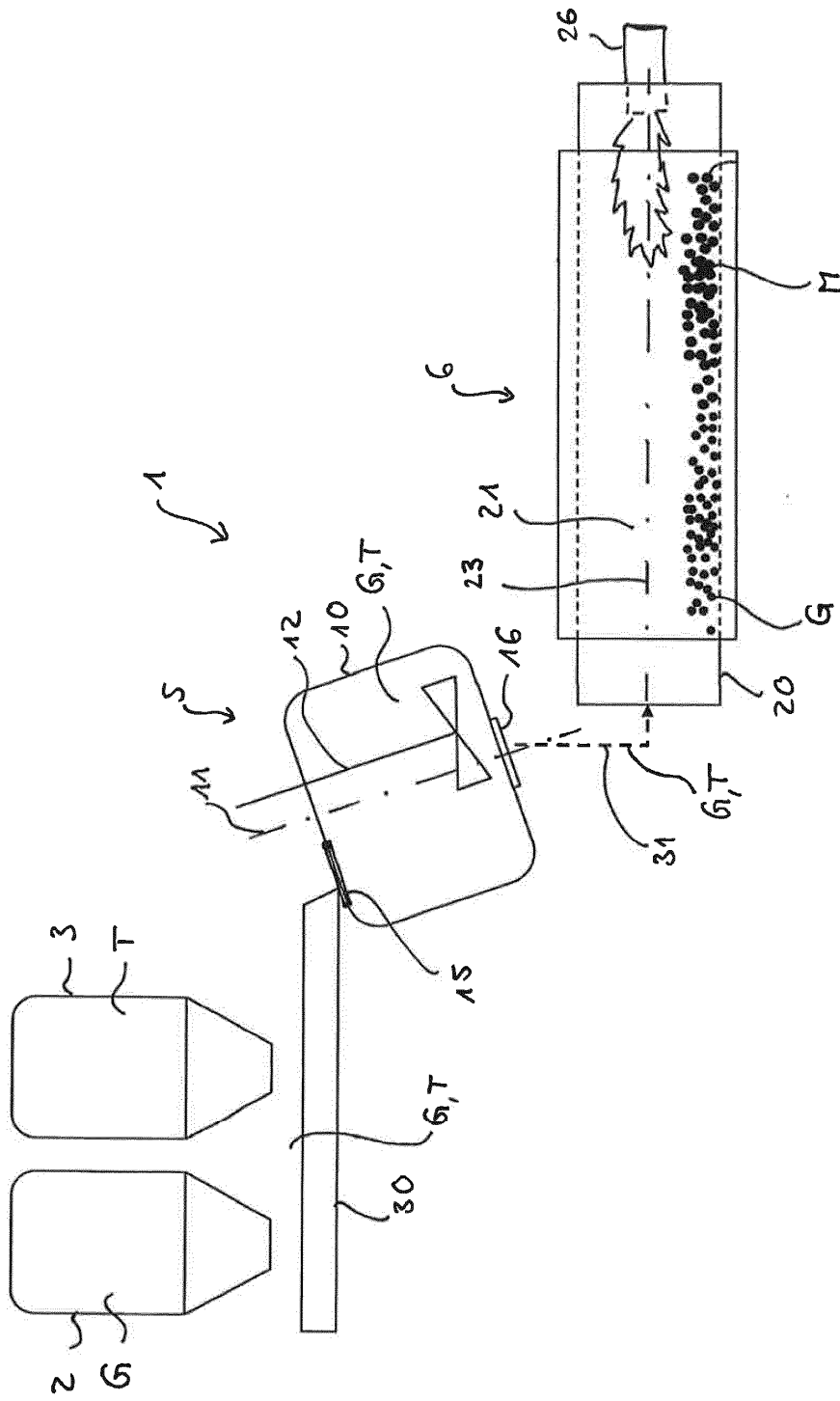


Fig. 1

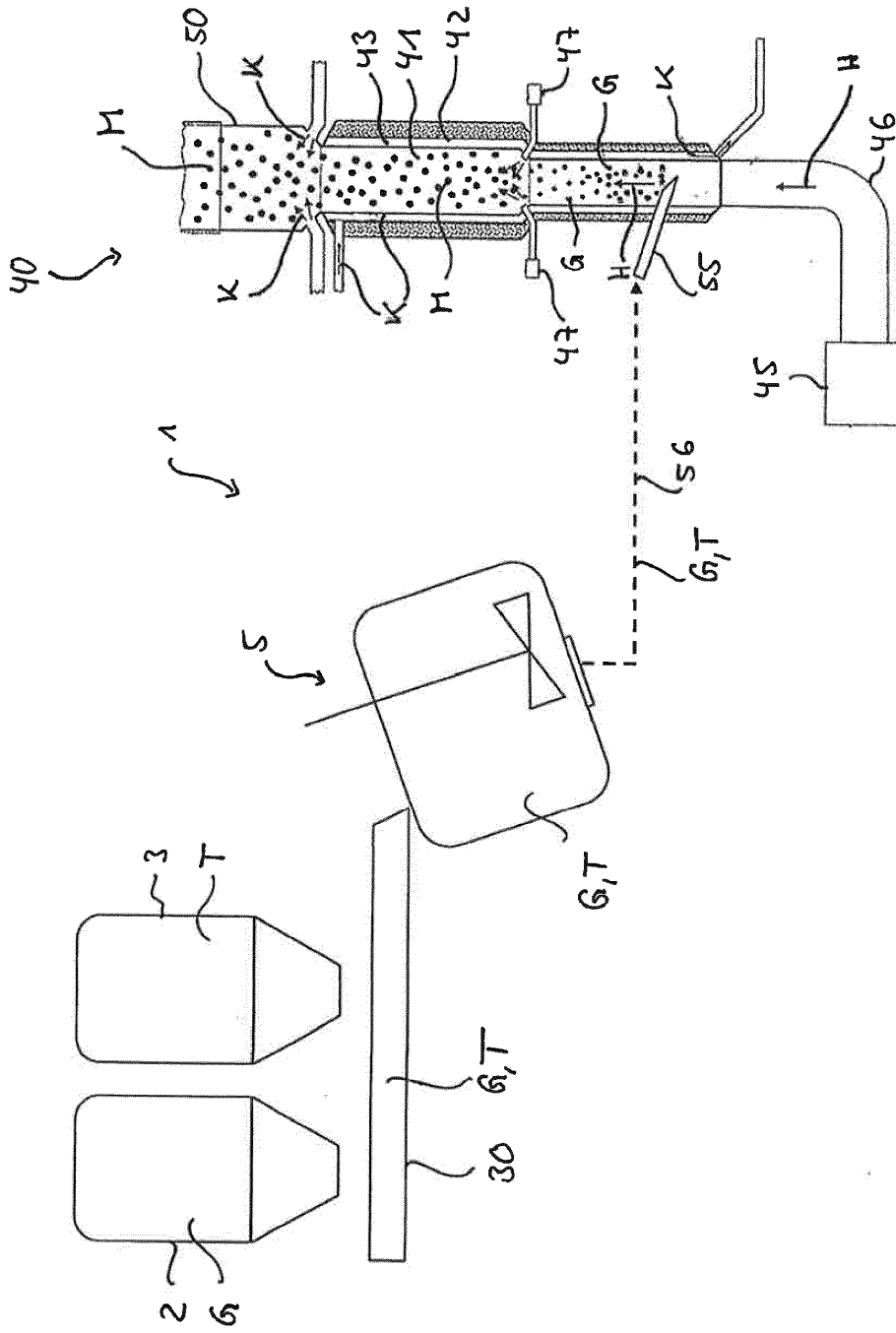


Fig. 2