

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 028106

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.10.31

(51) Int. Cl. C03B 19/10 (2006.01)
C03C 11/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201300432

(22) Дата подачи заявки
2011.12.13

(54) ПОЛЫЕ МИКРОСФЕРЫ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

(31) 61/424,960

(56) US-A-3838998

(32) 2010.12.20

JP-A-2002037636

(33) US

US-A-4257798

(43) 2013.09.30

EP-A1-0801037

(86) PCT/US2011/064581

US-A-4163637

(87) WO 2012/087656 2012.06.28

US-A-4391646

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ
КОМПАНИ (US)**

US-A-2838881

US-A1-2006122049

(72) Изобретатель:
Ки Ганг, Найар Сатиндер К. (US)

BUDOV V. V.: "HOLLOW GLASS
MICROSPHERES. ÖUSE, PROPERTIES, AND
TECHNOLOGY (REVIEW)", GLASS AND
CERAMICS, SPRINGER, NEW YORK, NY, US,
vol. 51, no. 7/08, 1 July 1994 (1994-07-01), pages
230-235, XP000496884, ISSN: 0361-7610, DOI:
10.1007/BF00680655 the whole document

(74) Представитель:
Безрукова О.М. (RU)

SODEYAMA K. ET AL.: "Preparation of
fine expanded perlite", JOURNAL OF MATERIALS
SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS,
BO, vol. 34, no. 10, 1 May 1999 (1999-05-01), pages
2461-2468, XP019209350, ISSN: 1573-4803, DOI:
10.1023/A:1004579120164 abstract; figure 2

(57) Раскрыт способ получения полых микросфер, полые микросфераы изготовлены с использованием способа и устройства для изготовления полых микросфер.

B1

028106

028106
B1

Заявка на изобретение относится к способам изготовления полых микросфер. В частности, настоящая заявка относится также к способу размельчения, используемому для изготовления полых микросфер.

Сущность изобретения

В настоящей заявке представляется способ формирования полых микросфер, заключающийся в размельчении материала при нагревании, достаточном для преобразования как минимум части материала в полые микросфера, причем размельчение осуществляется с помощью энергии вибрации. В настоящей заявке энергия вибрации реализуется в виде ультразвуковой энергии.

Заявляется также способ формирования полых микросфер, заключающийся в размельчении материала при нагревании, достаточном для преобразования как минимум части материала в полые микросфера, причем размельчение осуществляется с помощью ультразвуковой энергии, а материал состоит из: (a) от 50 до 90 вес.% SiO₂; (b) от 2 до 20 вес.% оксидов щелочных металлов; (c) от 1 до 30 вес.% B₂O₃; (d) от 0 до 0,5 вес.% серы; (e) от 0 до 25 вес.% оксидов двухвалентных металлов; (f) от 0 до 10 вес.% оксидов четырехвалентных металлов, отличающихся от SiO₂; (g) от 0 до 20 вес.% оксидов трехвалентных металлов; (h) от 0 до 10 вес.% оксидов пятивалентных атомов; и (i) от 0 до 5 вес.% фтора.

Кроме того, в настоящей заявке представляются полые микросфера, изготовленные способом, заключающимся в размельчении материала с использованием ультразвуковой энергии при нагревании, достаточном для преобразования как минимум части материала в полые микросфера.

В дополнение к этому в настоящей заявке представляется устройство для формирования полых микросфер, состоящее из: дробильной установки с корпусом и ультразвуковым устройством; системы нагревания; причем степень нагревания достаточна для преобразования как минимум части материала в полые микросфера, причем размельчение осуществляется с помощью ультразвуковой энергии.

Изложенный выше реферат настоящей заявки не предназначается для описания каждой реализации настоящей заявки. Подробные описания одной или более реализаций изобретения изложены ниже. Другие отличия, задачи и преимущества изобретения станут очевидными из описания и из пунктов формулы.

Краткое описание рисунков

На фиг. 1 показан вид заявляемого устройства (в разрезе), используемого для изготовления полых микросфер.

На фиг. 2 показано оптическое изображение полых стеклянных микросфер, изготовленных согласно примеру 1.

Подробное описание изобретения

Используемый в настоящей заявке термин "стекло" охватывает все твердые вещества аморфной структуры или расплавы, которые могут быть использованы для формирования твердых веществ аморфной структуры, причем сырье, используемое для формирования такого стекла, содержит различные оксиды и минералы. В число этих оксидов входят оксиды металлов.

Используемый в настоящей заявке термин "переработанное стекло" означает любые материалы, сформированные с использованием стекла в качестве сырья.

Используемый в настоящей заявке термин "вакуум" означает абсолютное давление ниже 101592 Па (30 дюймов ртутного столба при 0°C).

Используемый в настоящей заявке термин "ультразвуковая энергия" означает периодические изменения звукового давления с частотой в диапазоне от 20 кГц до 200 МГц.

Используемые в настоящей заявке термины "ультразвуковой рупор" или "сонотрод" означают устройство, предназначенное для передачи ультразвуковой энергии в жидкую среду.

Используемый в настоящей заявке термин "стеклянный фрит" означает подходящий стеклоподобный материал, обычно относительно легкоплавкое силикатное стекло. Составы силикатного стекла, пригодного для формирования фрита, приводятся, например, в патентах США №№. 2,978,340 (Veatch и соавторы); 3,030,215 (Veatch и соавторы); 3,129,086 (Veatch и соавторы); и 3,230,064 (Veatch и соавторы); 3,365,315 (Beck и соавторы); и 4,391,646 (Howell), изложения этих патентов приводятся в настоящей заявке со ссылкой на полный вариант патента.

Используемый в настоящей заявке термин "подача стекла" или "подача" означает перемолотый и дополнительно отсортированный стеклянный фрит, используемый для изготовления полых микросфер.

Полые микросфера, средний диаметр которых не превышает 500 мкм, широко используются для различных задач, в некоторых таких задачах требуются микросфера определенного размера, формы, плотности и прочности. Например, полые микросфера широко используются в промышленности как присадки полимерных компаундов, где они служат модификаторами, интенсификаторами, агентами затвердевания и/или наполнителями. Как правило, желательна стойкость полых микросфер к дополнительной обработке полимерного компаунда, такой, как распыление под высоким давлением, экструзионное прессование или литьё под давлением. Желательно предложить способ изготовления полых микросфер, позволяющий полностью регулировать размер, форму, плотность и прочность готовых полых микросфер.

Полые микросфера и способы их изготовления изложены в различных источниках. Например, в некоторых из этих источников заявляется процесс изготовления полых микросфер с использованием од-

новременного плавления компонентов стекла и увеличения расплавленной массы. В других источниках заявляется нагревание стеклянного состава, содержащего неорганический газоформирующий агент, или вспенивающий агент, и нагревание стекла до температуры, достаточной для высвобождения вспенивающего агента. В некоторых других источниках заявляется процесс, включающий в себя пульверизацию материала влажной пульверизацией для получения суспензии распыленного порошкообразного материала, разбрызгивание суспензии для формирования жидких капель и нагревание жидких капель для плавления или спекания порошкообразного материала в целях получения неорганических микросфер. Известны также источники, где заявляется процесс изготовления микросфер малой плотности путем обработки смесей материала точного состава в последовательном поточном реакторе в среде частичного окисления при тщательном регулировании времени и температуры. Однако ни в одном из этих источников не заявляется способ изготовления полых микросфер, обеспечивающий полное регулирование размера, формы, плотности и прочности готовых полых микросфер.

Полые микросфераe обычно изготавливаются нагреванием молотого фрита, известного под названием "материал", в котором содержится вспенивающий агент. К известным способам изготовления полых микросфер относятся плавление стекла, перемалывание стеклянного материала и формирование полых микросфер под воздействием пламени. Главным условием этого процесса является наличие в стеклянном составе, используемом для формирования полых микросфер, некоторого количества вспенивающего агента до формирования полых микросфер под воздействием пламени.

Как правило, вспенивающий агент представляет собой состав, распадающийся под воздействием высоких температур. В состав показательных вспенивающих агентов входит сера или компаунды серы и кислорода, причем вспенивающий агент может присутствовать в составе стекла в количестве, не превышающем 0,12 вес.% от общей массы заготовки стекла.

Согласно этим способам требуется двукратное расплавление стекла, один раз в процессе плавки исходной партии для растворения вспенивающего агента в стекле, и второй раз в процессе формирования полой микросфери. Ввиду летучести вспенивающего агента в составе заготовки стекла этап плавления исходной партии ограничивается относительно низкими температурами, в процессе чего партия заготовки стекла оказывает сильное корродирующее действие на футеровку плавильных резервуаров, используемых на этапе плавления исходной партии. Этап плавки исходной партии требует также относительно длительного времени, необходимо также выдерживать малый размер стеклянных частиц, используемых в плавке исходной партии. Эти проблемы приводят к увеличению затрат и возможным загрязнениям в готовых полых микросферах. Предпочтительно располагать таким способом изготовления полых микросфер, который, по существу, свободен от вспенивающего агента.

Материал, используемый в настоящей заявке можно готовить, например, дроблением и/или перемалыванием любого подходящего стекла. Состав материала настоящей заявки может быть любым, обеспечивающим формирование стекла, например, переработанное стекло, перлит, силикатное стекло и подобный материал. В некоторых реализациях, исходя из общего веса, материал состоит из 50-90 процентов SiO₂, от 2 до 20% оксидов щелочных металлов, от 1 до 30% B₂O₃, от 0 до 0,5% серы (например, свободной серы), от 0 до 25% оксидов двухвалентных металлов (например, CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO или PbO), от 0 до 10% оксидов четырехвалентных металлов, отличающихся от SiO₂ (например, TiO₂, MnO₂ или ZrO₂), от 0 до 20% оксидов трехвалентных металлов (например, Al₂O₃, Fe₂O₃ или Sb₂O₃, от 0 до 10% оксидов пятивалентных атомов; (например, P₂O₅ или V₂O₅), и от 0 до 5% фтора (в форме фторида), который может действовать как флюсующий агент для облегчения плавки стеклянного состава. В одной реализации материал состоит из 485 г SiO₂ (приобретенного в компании US Silica, West Virginia, USA), 114 г Na₂O·2B₂O₃, 90% меньше 590 мкм, 161 г CaCO₃, 90% меньше 44 мкм, 29 г Na₂CO₃, 3,49 г Na₂SO₄, 60% меньше 74 мкм и 10 г Na₄P₂O₇, 90% меньше 840 мкм.

В другой реализации материал состоит из 68,02% SiO₂, 7,44% Na₂O, 11,09% B₂O₃, 12,7% CaCO₃ и 0,76% P₂O₅.

В составах материала могут использоваться дополнительные ингредиенты, например, для придания конкретных свойств или характеристик (например, жесткости или цвета) готовым полым микросферам. Упомянутые выше составы материала, по существу, свободны от вспенивающего агента. Используемый здесь словесный оборот "по существу свободен от вспенивающего агента" означает наличие вспенивающего агента в составе материала, не превышающего 0,05 вес.% (относительно общего веса состава материала) или 0,12 вес.% относительно общего веса стекла.

Обычно материал перемалывается и дополнительно сортируется, чтобы обеспечить подходящий размер частицы для формирования полых микросфер желаемого размера. К способам, пригодным для перемалывания материала, относятся, например, использование шаровой мельницы, мельницы тонкого помола, вальцовой мельницы, дисковой мельницы, струйной мельницы или их сочетания. Например, материал с размером частиц, подходящим для формирования полых микросфер, можно подвергнуть грубому помолу (например, дроблению) на дисковой мельнице, а затем тонкому помолу на струйной мельнице.

Существуют три основных типа струйных мельниц: спиральные, с флюидизированным слоем и оппозитные, хотя возможно использование мельниц других типов.

Например, спиральные струйные мельницы продаются под торговыми марками "MICRONIZER JET MILL" компанией Sturtevant, Inc., Hanover, Massachusetts; "MICRON-MASTER JET PULVERIZER" компанией The Jet Pulverizer Co., Moorestown, New Jersey; и "MICRO-JET" компанией Fluid Energy Processing and Equipment Co., Plumsteadville, Pennsylvania. Спиральная струйная мельница состоит из цилиндрической камеры помола, окруженной кольцом сопел. Перемалываемый материал подается инжектором в виде частиц в кольцо сопел. Струи жидкости под давлением прокачиваются через сопла и ускоряют частицы, сокращая их размеры за счет взаимных соударений.

Струйные мельницы с флюидизированным слоем продаются, например, под торговыми марками "CGS FLUIDIZED BED JET MILL" компанией Netzsch Inc., Exton, Pennsylvania; "ROTO-JET" компанией Fluid Energy Processing and Equipment Co.; и "ALPINE MODEL 100 APG" компанией Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, New Jersey. Нижняя секция мельниц этого типа представляет собой зону помола. Кольцо мельничных сопел в зоне помола направлено в центр, и мельничная жидкость ускоряет частицы перемалываемого материала.

Размер частиц уменьшается во флюидизированном слое, и эта технология значительно сберегает энергию.

Конструкция оппозитных струйных мельниц аналогична струйным мельницам с флюидизированным слоем, за исключением того, что ускорение частиц производится как минимум двумя соплами, расположенным друг напротив друга, вызывая столкновение частиц в центре. Оппозитные струйные мельницы продаются, например, компанией CCE Technologies, Cottage Grove, Minnesota.

В некоторых ситуациях материал превращается в агломераты вследствие недостаточного рассеваания частиц, и не удается сформировать полые микросферы и/или агломераты. Формирование агломератов нежелательно, поскольку микросфера, формируемые из такого сырья, получаются обычно многоклеточными структурами увеличенной плотности. В некоторых ситуациях агломераты не плавятся на этапе нагревания, поскольку они гораздо больше отдельных частиц. Поэтому необходим способ изготовления полых микрочастиц, при котором формирование агломератов сводится к минимуму. Полые микросфера, изготовленные заявлением способом, обладают по существу однослойным строением. Термин "по существу", используемый в настоящей заявке, означает, что большинство полых микросфер, изготовленных заявлением способом, имеют однослойное строение. Используемый в настоящей заявке термин "однослойное строение" означает, что каждая полая микросфера ограничивается только одной внешней стенкой без дополнительных наружных стенок, полусфер, концентрических сфер или аналогичных образований, присутствующих в каждой отдельной микросфере. Показательное однослойное строение изображено на оптических изображениях фиг. 2. Существует также потребность в способе изготовления полых стеклянных микросфер, включающем в себя этап размельчения материала с помощью энергии вибрации.

Заявляемое устройство состоит из дробильной установки, системы нагревания и коллектора. Для работы дробильной установки используется энергия вибрации. В некоторых реализациях энергия вибрации реализуется шейкером. В некоторых реализациях энергия вибрации реализуется ультразвуковой энергией. При реализации энергии вибрации в виде ультразвуковой энергии в состав дробильной установки дополнительно входит ультразвуковое устройство, позволяющее размельчать материал в систему нагревания за счет ультразвуковой энергии. В некоторых реализациях ультразвуковое устройство представляет собой ультразвуковой рупор, подключенный через усилитель к пьезоэлектрическому преобразователю. Преобразователь запитывается источником питания. В настоящей заявке ультразвуковой рупор, усилитель и пьезоэлектрический преобразователь будет в дальнейшем изложении называться в общем "ультразвуковым каналом". В некоторых реализациях система нагревания реализована как газовоздушное пламя.

В некоторых реализациях система нагревания дополнительно включает в себя вакуумную систему. На фиг. 1 представлена показательная реализация заявляемого устройства 10.

Устройство 10, представленное на фиг. 1, включает в себя дробильную установку, состоящую из продолговатого корпуса 20. Продолговатый корпус 20 имеет вертикальные стенки 22, которые длиннее горизонтальных стенок 24. Размер и форма продолговатого корпуса 20 выбирается в зависимости от типа и объема материала, дозируемого через него. Например, продолговатый корпус 20 может быть сферическим. На фиг. 1 представлен показательный продолговатый корпус 20 сферической формы диаметром около 5,08 см. Продолговатый корпус 20 может быть изготовлен из любого материала, пригодного для размельчения материала 32, например, из металла, стекла, каучука и аналогичного, или из сочетания таких материалов.

В удлиненном корпусе 20 также имеется внутренняя труба 26, расположенная по оси удлиненного корпуса 20. Размер и форма полой внутренней трубы 26 выбираются в зависимости от типа и объема материала 32, который размельчается через эту трубу. Например, полая внутренняя труба 26 может быть сферической. Показательная полая внутренняя труба, изображенная на фиг. 1, сферической формы, диаметром около 2,54 см. Полая внутренняя труба 26 открыта с верхнего конца 28 и с нижнего конца 30, так что сквозь нее могут проходить частицы или материал 32. Полая внутренняя труба 26 может быть изготовлена из любого материала, пригодного для размельчения материала 32, например, из металла, стекла, каучука и аналогичного, или из сочетания таких материалов. Например, полая внутренняя труба 26 на

фиг. 1 изготовлена целиком из металла.

В удлиненном корпусе 20 также имеется горловина 34. Горловина 34 предназначена для загрузки материала 32 и/или газа-переносчика, используемого для флюидизации и перемещения материала в полую внутреннюю трубу устройства 10. Горловина 34 может располагаться рядом с горизонтальной стенкой 24 дробильной установки 12. Горловина 34 может также располагаться рядом с нижней частью вертикальной стенки 22 дробильной установки 12. Показательная горловина 34 на фиг. 1 расположена вдоль части горизонтальной стенки 24 и включает в себя отверстие 36 и удлиненные в вертикальной плоскости стенки 40. Дробильная установка 12, показанная на фиг. 1, оснащена двумя горловинами 34, дополнительные горловины могут быть смонтированы вдоль нижней части горизонтальной стенки 24. В показательной горловине на фиг. 1 имеются мелкие отверстия.

Ввод 35 для материала 32 может располагаться наверху горизонтальной стенки 24 продолговатого корпуса, как показано на фиг. 1.

Нижний конец 30 полой внутренней трубы 26 крепится в рабочем состоянии к вводу 44 к системе нагревания 14. Устройство 10 может содержать переход 42 между нижним концом 30 полой внутренней трубы 26 и вводом 44 к системе нагревания 14. Желательно герметизировать переход 42 между нижним концом 30 полой внутренней трубы 26 и вводом 44 к системе нагревания 14 во избежание проникновения окружающего воздуха в устройство 10. Например, переход 42 между нижним концом 30 полой внутренней трубы 26 и вводом 44 к системе нагревания 14 можно герметизировать уплотнительным кольцом или другим распространенным прокладочным материалом во избежание проникновения окружающего воздуха в работающее устройство.

В состав устройства 10 входит система нагревания 14. В некоторых реализациях система нагревания 14 представляет собой газовоздушное или газо-воздушно-кислородное пламя. Пламя может быть нейтральным, ослабленным или окислительным с регулированием пропорции газ-воздух или газ-воздух-кислород для формирования полых микросфер различной плотности и прочности. Допустимо использовать любые коммерческие системы нагревания, например, печь модели "Astro 1100-4080 MI", которую можно приобрести в компании Thermal Technology Inc., California, USA. Специалисту очевидно, что температура внутри системы нагревания 14 зависит от многих факторов, таких, например, как тип материала, используемого в качестве материала 32. В заявляемом способе температура внутри системы нагревания 14 должна поддерживаться выше или равной температуре размягчения стекла. В одной реализации температура внутри системы нагревания 14 поддерживается выше 1300°C. К показательным значениям температур относятся температуры выше 1300°C, температуры выше 1410°C, температуры выше 1550°C, температуры выше 1560°C, температуры выше 1575°C, температуры выше 1600°C и температуры выше 1650°C.

В состав устройства 10 может также входить система вакуума 16 (не показана), обеспечивающая вакуум внутри системы нагревания 14. Допускается использовать любую систему вакуума, имеющуюся в продаже.

Система вакуума 16 может быть автономной системой, соединенной с системой нагревания 14 трубопроводами, например, воздуховодами, трубопроводами для жидкости и тому подобным. Система вакуума 16 может быть также встроена в систему нагревания 14, коллектор 18 или и туда, и сюда. Например, в систему нагревания 14 могут быть непосредственно встроены охлаждающие воздуходувки, продаваемые под торговой маркой "Master Heat Gun" компанией Master Appliances Corp. Wisconsin, USA.

Эти охлаждающие воздуходувки могут подавать охлаждающий воздух на ввод системы нагревания 14, на вывод системы нагревания 14, на ввод коллектора 18 или на их сочетание. В некоторых реализациях предпочтительно поддерживать внутреннее давление заявляемой системы нагревания 14 ниже 6773 Па (2 дюйма ртутного столба) (абсолютное значение). Среди прочих преимуществ, поддержание внутреннего давления заявляемой системы нагревания 14 ниже 6773 Па (2 дюйма ртутного столба) (абсолютное значение) полезно для заявляемого способа изготовления полых микросфер при использовании материала 32, по существу, свободной от вспенивающего агента.

Устройство 10 также включает в себя коллектор 18, в котором накапливаются готовые полые микросфера. Ввод 48 коллектора 18 соединен в рабочем состоянии с выводом 46 системы нагревания 14. Предпочтительно герметизировать соединение между коллектором 18 и системой нагревания 14 во избежание проникновения окружающего воздуха в устройство 10. Например, соединение между коллектором 18 и системой нагревания 14 можно герметизировать уплотнительным кольцом или другим распространенным прокладочным материалом во избежание проникновения окружающего воздуха в работающее устройство.

Специалисту очевидно разнообразие вариантов конструкции коллектора 18 в зависимости от различных факторов, таких, как размер, форма и объем накапливаемых здесь полых микросфер, интеграции системы вакуума в систему нагревания 14, рабочей температуры устройства 10 и тому подобных.

Как показано на фиг. 1, в состав дозатора 12 устройства 10 входит подвижный ультразвуковой рупор 29, выступающий из верхней части продолговатого корпуса 20 почти над верхним концом 28 полой внутренней трубы 26 для обеспечения зазора 31 между подвижным ультразвуковым рупором 29 и верхним концом 28 полой внутренней трубы 26. Ультразвуковой рупор 29 соединен с усилителем (не пока-

зан). Усилитель, в свою очередь, соединен с ультразвуковым преобразователем. Имеется возможность регулирования зазора 31 перемещением ультразвукового рупора 29 относительно верхнего конца 28 полой внутренней трубы 26. Можно воспользоваться любым имеющимся в продаже ультразвуковым рупором или ультразвуковым каналом, таким, например, как цилиндрический алюминиевый ультразвуковой рупор диаметром 1,2 дюйма (3 см) с коэффициентом усиления 1:1 и усилителем с коэффициентом усиления 1,5 (продается компанией Dukane Corporation, St. Charles, IL). Для обеспечения энергии вибрации можно воспользоваться устройствами, альтернативными или дополняющими ультразвуковой рупор, такими, например, как шейкер.

На фиг. 1 показан цилиндрический ультразвуковой рупор 29, имеются также рупоры другой формы. Например, рупор 29 может быть прямоугольным или квадратным бруском (в сечении), круглым, конусным, быть выполненным в форме двойного конуса и т.д.

По заявляемому способу изготовления полых микросфер (фиг. 1), частицы или материал 32 поступают в устройство 10 с помощью газа-носителя, причем таким газом может служить любой инертный газ. Специалисту очевидно, что величина расхода газа-носителя определяется различными факторами, такими, например, как размер, форма и объем материала, поступающего в устройство 10, желаемым давлением внутри устройства 10 и подобными. Величина расхода газа-носителя должна быть достаточной для флюидизации материала 32 и ввода материала в верхний конец 28 полой внутренней трубы 26. В некоторых реализациях материал 32 поступает в систему нагревания 14 под воздействием силы гравитации. В некоторых реализациях материал 32 поступает в систему нагревания 14 за счет давления, создаваемого внутри системы нагревания 14 системой вакуума 16. В нагревательной системе 14 материал 32 превращается в полые микросфера. В одной реализации полые микросфера под воздействием сил гравитации свободно пролетают через систему нагревания 14 и вывод 46 в систему нагревания 14. В другой реализации полые микросфера могут проталкиваться сквозь вывод 46 в нагревательную систему 14 и в коллектор 18 под воздействием давления в коллекторе 18, превышающего давление, поддерживаемое в системе нагревания 14. Полые микросфера, накопленные в коллекторе 18, могут размельчаться из устройства 10 через вывод 50 в коллекторе 18. В качестве альтернативы, коллектор 18 может быть выполнен в виде съемной конструкции с устройства 10 для разгрузки полых микросфер, изготовленных в устройстве 10.

Заявляемый способ обеспечивает относительно высокий выход готовой продукции. Объемы готовой продукции будут изменяться в зависимости от размера печи, возрастая при использовании более крупных печей. В некоторых реализациях для печи с горячей зоной диаметром 2,5 дюйма (6,35 см) выход готовой продукции может превышать 2,1 г/мин. В некоторых реализациях заявляемый способ обеспечивает выход готовой продукции, превышающий 5,0 г/мин или 7,0 г/мин.

Заявляемым способом изготавливаются полые микросфера сравнительно низкой плотности. В некоторых реализациях плотность заявляемых микросфер составляет около 1,5 г/мл. В некоторых реализациях плотность заявляемых микросфер составляет около 0,8 г/мл. В других реализациях плотность заявляемых микросфер составляет менее 0,6 г/мл или менее 0,55 г/мл.

Полые микросфера настоящей заявки могут использоваться в широком диапазоне прикладных задач, например, для фильтрации, модификации, создания оболочек или в качестве подложки.

Синтетические микросфера согласно предпочтительных реализаций могут использоваться в качестве наполнителей композитных материалов, где они, по существу, способствуют снижению стоимости, снижению массы, улучшению обрабатываемости, улучшению свойств, улучшению механических параметров и/или улучшению эксплуатационных качеств. Более специализированное применение синтетические микросфера могут найти в качестве наполнителей полимеров (включая термоусаживаемые, термопластичные и неорганические геополимеры), неорганических цементирующих материалов (включая материал, содержащий портландский цемент, известняковый цемент, цементы на основе глинозема, штукатурку, цементы на основе фосфата, цементы на основе марганца и другие вяжущие материалы с гидроусадкой), бетонных систем (включая высокоточные бетонные конструкции, наклонные бетонные плиты, колонны, подвесные бетонные конструкции и т.д.), шпаклевки

(например, для заполнения пустот и кусочной заделки), древесных композитных материалов (включая древесностружечные плиты, древесноволокнистые плиты, древесно-полимерные композитные изделия и другие композитные древесные конструкции), глины и керамики. Особое предпочтение отдается использованию в волокнисто-бетонных строительных изделиях.

Полые микросфера могут использоваться также как модификаторы в сочетании с другими материалами. За счет соответствующего подбора размера и формы микросферы можно сочетать с определенными материалами для получения уникальных характеристик, например, увеличенной толщины пленки, улучшенного распределения, улучшенной текучести и т.д. К типовым применением в качестве модификатора относится изготовление светоотражателей (например, разметки и дорожных знаков автодорог), промышленные взрывчатые вещества, конструкции, поглощающие взрывную энергию (например, для поглощения энергии разрыва бомб и взрывчатых веществ), краски и порошковые покрытия, шлифовка и пескоструйная обработка, бурение земной поверхности (например, цементы для бурения нефтяных скважин), клеящие составы и прикладные задачи акустической и тепловой изоляции.

Полые микросфераы могут также применяться для формирования оболочек и/или хранения других материалов. К числу типовых задач формирования оболочек относятся медицинские задачи (например, микроконтейнеры для таблеток), микроконтейнеры для радиоактивных или токсичных материалов и микроконтейнеры для газов и жидкостей.

Полые микросфераы могут также использоваться для создания особой поверхностной активности в различных прикладных задачах, где используются поверхностные реакции, например, в качестве подложек. Поверхностные реакции могут быть дополнительно усовершенствованы дополнительной обработкой микросфер, такой, как металлическое или керамическое покрытие, кислотное травление и т.д. К числу типовых прикладных задач создания подложек относятся прикладные задачи ионного обмена для очистки жидкости, каталитические прикладные задачи, в которых поверхность микросферы обрабатывается для действия в качестве катализатора реакций синтеза, преобразования или декомпозиции, фильтрация, в процессе которой загрязнения удаляются из потоков газа или жидкости, электропроводные наполнители или наполнители, экранирующие от радиочастотного излучения для композитных полимеров и медицинских изображений.

Ниже приводятся показательные реализации настоящей заявки.

Реализация 1. Способ формирования полых микросфер, заключающийся в размельчении материала, нагревании материала при условиях, достаточных для преобразования как минимум части материала в полые микросфераы, причем размельчение осуществляется за счет энергии вибрации.

Реализация 2. Способ согласно реализации 1, где энергия вибрации реализуется в виде ультразвуковой энергии.

Реализация 3. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где полые микросфераы обладают однослойным строением.

Реализация 4. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где дробильная установка дополнительно включает в себя ультразвуковой рупор и шейкер.

Реализация 5. Способ в соответствии с реализацией 4, где ультразвуковой рупор дополнительно соединен с усилителем, который, в свою очередь, соединен с пьезоэлектрическим преобразователем.

Реализация 6. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где дробильная установка дополнительно включает в себя продолговатый корпус с полой внутренней трубой, расположенной соосно с продолговатым корпусом, и материал вводится в полую внутреннюю трубу посредством газа-носителя.

Реализация 7. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где нагревание производится в вакууме.

Реализация 8. Способ в соответствии с реализацией 7, где абсолютное значение давления поддерживается равным или меньше 6773 Па (2 дюйма ртутного столба).

Реализация 9. Способ в соответствии с реализацией 7, где абсолютное значение давления поддерживается равным или меньше 33864 Па (10 дюймов ртутного столба).

Реализация 10. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где как минимум одним ингредиентом материала выбирается стекло, переработанное стекло, перлит или их сочетание.

Реализация 11. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где материал состоит из:

- (a) от 50 до 90 вес.% SiO₂;
- (b) от 2 до 20 вес.% оксидов щелочных металлов;
- (c) от 1 до 30 вес.% B₂O₃;
- (d) от 0 до 0,5 вес.% серы;
- (e) от 0 до 25 вес.% оксидов двухвалентных металлов;
- (f) от 0 до 10 вес.% оксидов четырехвалентных металлов, отличающихся от SiO₂;
- (g) от 0 до 20 вес.% оксидов трехвалентных металлов;
- (h) от 0 до 10 вес.% оксидов пятивалентных атомов; и
- (i) от 0 до 5 вес.% фтора.

Реализация 12. Способ в соответствии с любой из предшествующих реализаций, где этап нагревания материала при условиях, достаточных для преобразования как минимум части материала в полые микросфераы, заключается в нагревании материала до температуры, превышающей 1300°C.

Реализация 13. Полые микросфераы, изготовленные способом, заключающимся в размельчении материала с применением энергии вибрации и нагревании материала при условиях, достаточных для преобразования как минимум части материала в полые микросфераы.

Реализация 14. Полые микросфераы в соответствии с реализацией 13, где энергия вибрации реализуется в виде ультразвуковой энергии.

Реализация 15. Полые микросфераы в соответствии с реализацией 13 или 14, где полые микросфераы обладают по существу однослойным строением.

Реализация 16. Полые микросфераы в соответствии с реализацией 13, 14 или 15, где нагревание производится в вакууме.

Реализация 17. Полые микросфераы в соответствии с реализацией 16, где абсолютное значение дав-

ления поддерживается равным или меньше 6773 Па (2 дюйма ртутного столба).

Реализация 18. Пустые микросфера в соответствии с реализацией 16, где абсолютное значение давления поддерживается равным или меньше 33864 Па (10 дюймов ртутного столба).

Реализация 19. Пустые микросфера в соответствии с реализацией 13, 14, 15, 16, 17 или 18, где как минимум одним ингредиентом материала выбирается стекло, переработанное стекло, перлит или их сочетание.

Реализация 20. Пустые микросфера в соответствии с реализацией 13, 14, 15, 16, 17, 18 или 19, где материал состоит из:

- (a) от 50 до 90 вес.% SiO_2 ;
- (b) от 2 до 20 вес.% оксидов щелочных металлов;
- (c) от 1 до 30 вес.% B_2O_3 ;
- (d) от 0 до 0,5 вес.% серы;
- (e) от 0 до 25 вес.% оксидов двухвалентных металлов;
- (f) от 0 до 10 вес.% оксидов четырехвалентных металлов, отличающихся от SiO_2 ;
- (g) от 0 до 20 вес.% оксидов трехвалентных металлов;
- (h) от 0 до 10 вес.% оксидов пятивалентных атомов; и
- (i) от 0 до 5 вес.% фтора.

Реализация 21. Пустые микросфера в соответствии с реализацией 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20, где дробильная установка дополнительно включает в себя продолговатый корпус с полой внутренней трубой, расположенной соосно с продолговатым корпусом, причем у полой внутренней трубы имеется верхний конец и нижний конец, и где дополнительно ультразвуковой рупор выступает за верх продолговатого корпуса почти до верхнего конца полой внутренней трубы.

Реализация 22. Пустые микросфера в соответствии с реализацией 21, дополнительно содержащие флюидизированный материал в продолговатый корпус и ввод материала в полую внутреннюю трубу посредством газа-носителя.

Реализация 23. Устройство для формирования пустых стеклянных микросфер, состоящее из дробильной установки с корпусом и ультразвуковым устройством; системы нагревания, причем условия нагревания достаточны для преобразования как минимум части материала в пустые микросфера; и дробление производится посредством ультразвуковой энергии.

Реализация 24. Устройство в соответствии с реализацией 23, где система нагревания дополнительно содержит систему вакуума.

Приведенные ниже конкретные, но не ограничительные примеры послужат для иллюстрации изобретения. В этих примерах все количественные показатели выражаются в весовых частях, если не оговаривается иное.

Устройство

В следующих примерах в качестве системы нагревания была использована печь модели "Astro 1100-4080 MI" (поставляемая в продажу компанией Thermal Technology Inc., California, USA), за исключением того, что внутренняя камера (внутренняя пластина) была доработана удалением верхнего и нижнего сердечника для того, чтобы частицы могли свободно падать сквозь систему нагревания. Три охладительных воздуходувки (поставляемые в продажу компанией Master Appliances Corp., Wisconsin, USA под торговым названием "Master Heat Gun") были прикреплены механическими скобами к конструкции системы нагревания: одна охладительная воздуходувка располагалась в верхней части системы нагревания рядом с отверстием материала, две охладительных воздуходувки располагались в нижней части системы нагревания, направляя воздух в сборное отверстие. Отверстие материала, расположенное в верхней части системы нагревания, было модернизировано добавлением уплотнительного кольца для удержания дробильной установки на месте.

Методика испытаний

Определение средней плотности частицы

Для определения плотности микросфер по методике ASTM D2840-69 "Средняя истинная плотность частицы пустых микросфер" был использован полностью автоматический газовый психрометр вытеснительного типа, приобретенный под торговым названием "Ассирис 1330 Руснометр" у компании Micromeritics, Norcross, Georgia.

Определение размера частицы

Распределение размера частиц определялось с помощью анализатора размера частиц, поставляемым на продажу под торговым названием "Coulter Counter LS-130" компанией Beckman Coulter, Fullerton, California.

Примеры

Сопоставительный пример A.

Пример 1 был подготовлен с использованием материала по описанию РСТ в публикации патента № WO2006/062566, включенной в список литературы настоящей заявки. Материал состоял из 485 г SiO_2 (приобретенного в компании US Silica, West Virginia, USA), 114 г $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, 90% меньше 590 мкм (приобретенного в компании US Borax, California, USA), 161 г CaCO_3 , 90% меньше 44 мкм (приобретен-

ного в компании Imerys, Alabama, USA), 29 г Na₂CO₃ (приобретенного в компании FMC Corp., Wyoming, USA), 3,49 г Na₂SO₄, 60% меньше 74 мкм (приобретенного в компании Searles Valley Mineral, California, USA), и 10 г Na₄P₂O₇, 90% меньше 840 мкм (приобретенного в компании Astaris, Missouri, USA). Общая концентрация серы в материале стекла была равна 0,12%.

Материал был перемолот на струйной мельнице с флюидизированным слоем (поставляемой в продажу под торговым названием "Alpine Model 100 APG" компанией Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, New Jersey) с размером частиц в результате материала был около 13 мкм. Материал размельчался в систему нагревания с помощью устройства 10, показанного на фиг. 1 и описанного в соответствующем текстовом фрагменте, за исключением того, что ультразвуковое устройство не использовалось. Материал размещался между продолговатым корпусом 20 и полой внутренней трубой 26, газ-носитель подавался через горловину 34 с расходом 6-8 кубических футов в час (CFH) при абсолютном значении давления 101591 Па (-30 дюймов ртутного столба). Материал приводился во взвешенное состояние в направлении ограниченного отверстия в верхней части полой внутренней трубы 26 и подавался в систему нагревания 14 через полую трубу 26 за счет созданного на этом участке давления.

Параметры процесса и плотность пузырьков, изготовленных в сопоставительном примере А, приведены в табл. 1 ниже.

Таблица 1. Параметры технологического процесса и плотность в сопоставительном примере А

Пример	Температура	Расход (куб. футов в час)	Степень давления (дюймов ртутного столба)	Выход (г/мин)	Плотность (г/мл)
Сопоставительный пример А	1400	6-8	-30	2,5	0,846

Измерение температуры производилось ручным пирометром (поставляемом на продажу под торговым названием "Mikron M90-31" компанией Mikron Infrared, California, USA).

Примеры 1-4.

Примеры с 1 по 4 были приготовлены по описанию сопоставительного примера А, за исключением того, что для распределения материала перед его размельчением в систему нагревания использовалась ультразвуковая энергия.

Материал 32 размельчался в систему нагревания 14 с помощью устройства 10, показанного на фиг. 1 и описанного в соответствующем текстовом фрагменте. Ультразвуковой горн 29, подключенный к усилителю с коэффициентом усиления 1,5 (поставляемому в продажу компанией Dukane Corporation) был смонтирован на дозаторе 12 с зазором от 0,3 до 0,5 мм между ультразвуковым горном 29 и полой внутренней трубой 26. Материал располагался между продолговатым корпусом 20 и полой внутренней трубой 26, газ-носитель подавался через горловину 34 с расходом 6-8 кубических футов в час (CFH) при наличии давления согласно данным, приведенным в табл. 2 ниже. Материал приводился во взвешенное состояние в направлении ограниченного отверстия в верхней части полой внутренней трубы 26 и подавался в систему нагревания 14 через полую трубу 26 за счет созданного на этом участке давления.

Измерение температуры производилось ручным пирометром. Параметры процесса и результаты испытания приведены в табл.2 ниже.

Таблица 2. Параметры технологического процесса и плотность в примерах 1-4

Пример	Температура (°C)	Расход (куб. футов в час)	Степень давления (дюймов ртутного столба)	Выход (г/мин)	Плотность (г/мл)
Пример 1	1400	6-8	-30	3,1	0,537
Пример 2	1400	6-8	-29	2,13	0,569
Пример 3	1450	6-8	-29	5,85	0,482
Пример 4	1450	8	-29	7,57	0,555

На фиг. 2 представлено оптическое изображение стеклянных полых микросфер, изготовленных по описанию примера 1 и сделанное оптическим микроскопом модели "DM LM", соединенным с цифровой фотокамерой модели HRD-060HMT, поставляемой в продажу компанией Leica Microsystems of Illinois, USA. Полые микросфера, показанные на фиг. 2, имеют существенное однослойное строение. В настоящую заявку могут быть внесены различные модификации и изменения без отступления от сферы рассмотрения и духа настоящей заявки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для формирования полых микросфер, имеющих однослойное строение, из материала, полученного дроблением или перемалыванием стекла, включающее дозатор для подготовки и подачи указанного материала в систему нагревания, имеющий продолговатый корпус, по меньшей мере, средства для загрузки материала и подачи газа-носителя в корпус, внутреннюю трубу, расположенную соосно с корпусом, и ультразвуковое устройство для размельчения материала, проходящего через внутреннюю трубу, а также систему нагревания, которая включает устройство поддержания давления ниже атмосферного в системе нагревания, причем внутренняя труба обеспечивает возможность переноса указанного материала из дозатора в систему нагревания посредством газа-носителя.

2. Устройство по п.1, где ультразвуковое устройство представляет из себя ультразвуковой рупор и шайкер.

3. Устройство по п.2, где ультразвуковой рупор дополнительно соединен с усилителем, который соединен с пьезоэлектрическим преобразователем.

4. Способ формирования полых микросфер, имеющих однослойное строение, посредством устройства по любому из пп.1-3, включающий подачу полученного дроблением или перемалыванием стекла и газа-носителя в дозатор, размельчение указанного материала ультразвуковым устройством с последующей подачей его в систему нагревания, где давление ниже атмосферного и температура превышает 1300°C.

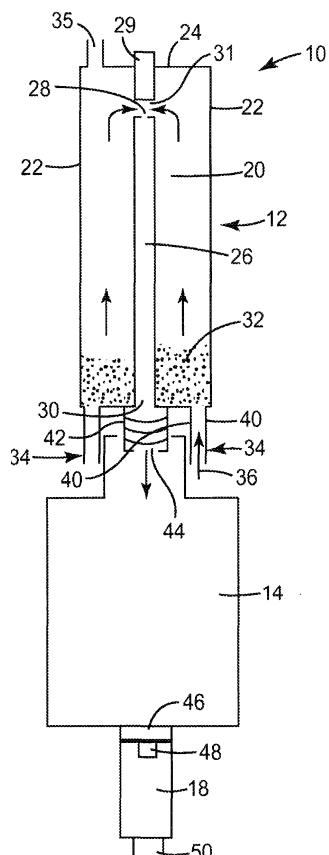
5. Способ в соответствии с п.4, где абсолютное значение давления поддерживается равным или меньше 6773 Па (2 дюйма ртутного столба).

6. Способ в соответствии с п.4, где абсолютное значение давления поддерживается равным или меньше 33864 Па (10 дюймов ртутного столба).

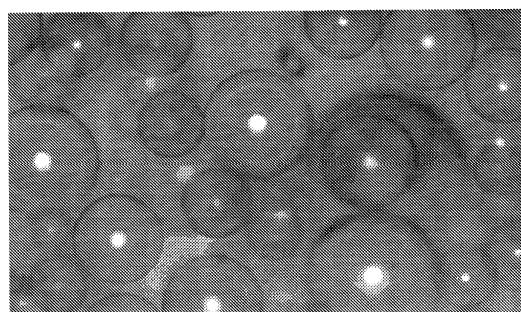
7. Способ в соответствии с любым из пп.4-6, где как минимум одним ингредиентом для материала, полученного дроблением или перемалыванием, выбирается стекло, переработанное стекло, перлит или их сочетание.

8. Способ в соответствии с любым из предшествующих пунктов, где материал, полученный дроблением или перемалыванием, состоит из:

- a) от 50 до 90 вес.% SiO₂;
- b) от 2 до 20 вес.% оксидов щелочных металлов;
- c) от 1 до 30 вес.% B₂O₃;
- d) от 0 до 0,5 вес.% серы;
- e) от 0 до 25 вес.% оксидов двухвалентных металлов;
- f) от 0 до 10 вес.% оксидов четырехвалентных металлов, отличающихся от SiO₂;
- g) от 0 до 20 вес.% оксидов трехвалентных металлов;
- h) от 0 до 10 вес.% оксидов пятивалентных атомов и
- i) от 0 до 5 вес.% фтора.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2