

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1651/86

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C03B 19/10**  
C03C 12/00

(22) Anmeldetag: 17. 6.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1993

(45) Ausgabetag: 27.12.1993

(30) Priorität:

21. 6.1985 GB 8515744 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS3030215

(73) Patentinhaber:

GLAVERBEL  
B-1170 BRÜSSEL (BE).

(72) Erfinder:

TOUSSAINT FRANCOIS  
MONTIGNIES-LE-TILLEUL (BE).  
GOELFF PIERRE  
NALINNES (BE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLASKÖRPERCHEN UND TEILCHEN EINER GLASBILDNERMASSE

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von Glaskörperchen wird angegeben, bei dem Beschickungsteilchen einer Glasbildnermasse, die weniger als 15 %, bezogen auf Trockengewicht, Natrium und Kalium, berechnet als deren jeweiligen Oxide, und chemisch gebundenes Wasser enthält, durch eine Heizzone, in der die Teilchen vitrifiziert und in kugelige Form überführt werden, geleitet und die erhaltenen Glaskörperchen abgekühlt werden. Die Beschickung ist als ein Gel oder Niederschlag auf Siliciumdioxidbasis hergestellt, wobei deren Zusammensetzung zur Vitrifizierung in ein Glas einer gewünschten Zusammensetzung, das aufgrund seines niedrigen Alkaligehaltes widerstandsfähig gegenüber hydrolytischem Angriff ist, geeignet ist. Durch Steuerung des Gehalts an Zellbildungsmittel (gebundenes Wasser und ggf. ein Gas-entwickelnder Salzrest wie Nitrat oder Sulfat) der Beschickung und deren Granulometrie können die relativen Anteile an Fest- und Hohlkörperchen, die in einem bestimmten, zur Kugelbildung führenden Ansatz erzeugt werden, gesteuert werden.

AT 396 925 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glaskörperchen aus Teilchen einer Glasbildnermasse, wobei die Teilchen durch eine Heizzone, in der die Teilchen vitrifiziert und in kugelige Form überführt werden, geleitet und die gebildeten Glaskörperchen gekühlt werden. Die Erfindung betrifft ferner Teilchen einer Glasbildnermasse, die durch Vitrifizierung und Überführung in eine kugelige Form in einem die Erzeugung von Kugeln bewirkenden Ofen in Glaskörperchen überführt werden.

Glaskörperchen sind grob in zwei Hauptkategorien unterteilbar, nämlich in Festkörperchen und Hohlkörperchen. Körperchen beider Kategorien finden weite Verbreitung als Füllstoffe für Kunststoffmaterialien für die verschiedensten Zwecke. Hohlkörperchen werden auch als Füllstoffe für bestimmte Sprengstoffe verwendet, insbesondere solche auf der Basis einer wäßrigen Emulsion, um deren Brisanz zu erhöhen. Mit Deuterium gefüllte Hohlkörperchen finden ferner Verwendung als Laserfusionstargets. Festkörperchen werden auch in Farben einverleibt zur Erzeugung von reflektierenden Kennzeichnungen, z. B. Straßenmarkierungen und zum Kugel- oder Sandstrahlen.

Es ist bekannt, Festglaskörperchen dadurch herzustellen, daß zerstoßene Glasscherben, die z. B. aus den Bruchabfällen einer Flachglaserzeugungsfabrik stammen, in eine kugelige Form überführt werden.

Im Gegensatz zu diesem einfachen Verfahren, das zur Bildung von Festglaskörperchen brauchbar ist, werden Hohlkörperchen in der Regel aus einer BeschickungschARGE gebildet, die Pellets aus einer Glasbildnermasse auf der Basis von Natriumsilicat, die mit irgendeiner anderen Komponente, z. B. Borsäure, umgesetzt worden sein kann, aufweist. Diese Partikel werden vitrifiziert und in kugelige Form in einem zur Kugelerzeugung geeigneten Ofen überführt. Die Glasbildnermasse enthält eine Substanz, die die Entwicklung von Gas in einem derartigen Ofen mit dem daraus resultierenden Zellenbildungseffekt bewirkt.

Auf die Herstellung von Hohlglaskörperchen zur Verwendung als Laserfusionstargets, ausgehend von einem zerkleinerten Siliciumdioxid oder auf Siliciumdioxid basierenden Gel, wird in "Processing of Gel Glasses" von Jerzy Zarzycki in "Glass Science and Technology" (Herausgeber D. P. Uhlmann & N. J. Kreidl, The Academic Press Inc. 1984), Band 2, Seiten 213 bis 245, Bezug genommen. Das Gel enthält eingeschlossenes Wasser, das verdampft, wenn die Partikel erhitzt werden, um deren Vitrifikation und Kugelbildung zu bewirken, so daß ein Dampfdruck erzeugt wird, der einen Ausdehnungs- und Zellenbildungseffekt auf die Glaskörperchen hat.

Die US-PS 3 030 215 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörperchen, bei welchem von einer wässrigen Natriumsilikatlösung ausgegangen wird, welcher Borsäure und ein Expansionsmittel, beispielsweise Harnstoff, zugesetzt werden. Diese Mischung wird teilweise getrocknet, gemahlen und in einer Siebung klassifiziert, worauf in einem Ofen einheitlich geformte Hohlkugeln bzw. Hohlkörperchen hergestellt werden. Dabei wird gemäß der US-PS 3 030 215 eine Silikatlösung als Ausgangsmittel verwendet, welche eine große Menge an  $\text{Na}_2\text{O}$  aufweist, welches für den flüssigen Zustand des Ausgangsproduktes als auch in weiterer Folge als Schmelzflußmittel notwendig ist. Die derart erhaltenen Glasperlen weisen somit eine Zusammensetzung auf, welche einen großen Anteil an Alkalioxiden aufweist, wodurch eine geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Hydrolyse besteht.

Die aufgezeigten bekannten Verfahren zur Herstellung von Glaskörperchen durch Vitrifizierung und Kugelbildung von Teilchen aus einer Glasbildnermasse führen zu Hohlglaskörperchen, die einen ziemlich hohen Natriumionengehalt haben. Wie auf dem Gebiete der Glasfabrikation wohl bekannt ist, wirken Natriumverbindungen als Schmelzflußmittel und fördern niedrige Schmelz- und Glasbildungstemperaturen, was die Herstellung des Glases erleichtert. Der hohe Alkalimetallionengehalt macht jedoch die Körperchen gegenüber einem Angriff durch Hydrolyse empfänglich. Dies hat zur Folge, daß die anfängliche Haftung zwischen den Körperchen und irgendwelchen Kunststoffmaterialien, in denen sie als Füllstoffe verwendet werden, rasch nachläßt und die Alterungseigenschaften eines Kunststoffmaterials oder eines Sprengstoffes, in denen die Körperchen als Füllstoffe dienen, demzufolge schlecht sind. Im Falle eines mit Füllstoff versehenen Sprengstoffs geht der Vorteil einer erhöhten Brisanz bald verloren. Die Hydrolyse kann eine Durchlöcherung der Wände der Körperchen bewirken und sie dadurch als einen Füllstoff für einen Sprengstoff oder als ein Laserfusionstarget unbrauchbar machen.

Um gute Lebensdauereigenschaften verschiedener Produkte, denen Hohlglaskörperchen einverleibt sind, zu fördern, ist es bekannt, die Körperchen einer Säureauslaugbehandlung zu unterwerfen, um deren Alkalimetallionengehalt zu vermindern, doch trägt eine derartige Desalkalisierungsbehandlung zum Kostenaufwand und zur Beschwerlichkeit des Herstellungsverfahrens bei.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem wirtschaftlicheren Verfahren, durch das Glaskörperchen mit guter Widerstandsfähigkeit gegenüber Hydrolyse erzeugt werden können. Es besteht ferner ein Bedürfnis nach Glaskörperchen mit speziellen Eigenschaften, welche den bekannten alkalireichen Körperchen nicht eigen sind, z. B. einem hohen mechanischen Festigkeit/Schüttgewichtverhältnis zum Einsatz als ein Füllstoff geringer Dichte, der dem Druck, welcher beim Spritzguß oder beim Extrudieren gefüllter Kunststoffmaterialien entwickelt wird, zu widerstehen vermag, oder einem hohen Refraktionsindex, wie er für Körperchen erforderlich ist, die in Lichtreflexionseinrichtungen verwendet werden sollen.

Vitrifizierbare Massen, die bei der Herstellung von Gläsern mit niedrigem Alkaligehalt verwendet werden, erfordern, weil sie arm an Schmelzflußmitteln sind, relativ hohe Ofentemperaturen zum

Aufschmelzen und Vitrifizieren. Dies ist der Grund, warum solche Massen nicht als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Hohlglaskörperchen in einem Glasbildungs- und Kugelbildungs-Ofen verwendet wurden. Auf den ersten Blick sollte eine erhöhte Ofentemperatur vermieden werden wegen des Erfordernisses zur Gasretention, wo dieses seinen Zellenbildungseffekt ausüben kann. Zur Herstellung von Hohlkörperchen aus alkaliarmem Glas diente bisher ein Verfahren, bei dem vorgeformtes Glas der erforderlichen speziellen Zusammensetzung gebrochen wurde, worauf die erhaltenen Partikel einer Behandlung unterworfen wurden, bei dem Gas dazu gebracht wurde, sich in dem Glas der Partikel zu lösen mit dem Ziele, daß beim nachfolgenden Überführen der Partikel in kugelige Form das Gas sich ausdehnt und die Körperchen porös macht. Ein derartiges Verfahren wird in der US-PS 3 365 315 beschrieben. Die Herstellung von Glas zur Verwendung als BeschickungschARGE in derartigen Verfahren erfordert selbstverständlich den Einsatz eines Glasschmelzofens, der bei hohen Temperaturen arbeitet, bei denen das feuerfeste Material des Ofens einer beträchtlichen Erosion unterworfen ist; auch die Brennstoffkosten zum Heizen des Ofens sind sehr hoch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, durch welches aus einer Glasbildnermasse in wirtschaftlicher und bequemer Weise Glaskörperchen herstellbar sind, die eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Hydrolyse als die nach den bekannten Verfahren dieses Typs gewonnenen haben und das gleichzeitig zur Herstellung von sowohl Fest- als auch Hohlkörperchen geeignet ist. Zur Lösung dieser Aufgabe ist das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Glasbildnermasse, welche als ein Gel auf Siliciumdioxidbasis oder als ein Niederschlag auf Siliciumdioxidbasis vorliegt, chemisch gebundenes Wasser und weniger als 15 % Natrium und Kalium, bezogen auf das Trockengewicht und berechnet aus deren entsprechenden Oxiden, enthält. Die Anwendung eines derartigen Verfahrens führt zur Erzeugung von Glaskörperchen, die aufgrund ihres geringen Gehalts an Natrium- und Kaliumoxiden gegenüber hydrolytischem Angriff widerstandsfähig sind. Wie im folgenden durch Beispiele belegt wird, kann die Glasbildnermasse jede eine Vielzahl von verschiedenen Formulierungen aufweisen, die so ausgewählt sind, daß die gebildeten Körperchen spezielle Eigenschaften, die für verschiedene Zwecke erforderlich sein können, haben, z. B. eine hohe Brechfestigkeit.

Überraschenderweise ist, ungeachtet der Tatsache, daß die Glasbildnermasse einen geringen Gehalt an Glasschmelzflußmitteln aufweist, dieses Verfahren leicht in solcher Weise durchführbar, daß ein hoher Anteil der gebildeten Glaskörperchen hohl ist. Es zeigte sich, daß bei Einhaltung gegebener Bedingungen im Kugelerzeugungs-Ofen die Produktionsrate an Körperchen merklich höher sein kann als dann, wenn die BeschickungschARGE ein vorvitrifiziertes Glas der gleichen Zusammensetzung wie derjenigen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Körperchen, ist. Ein weiterer Faktor, der zu dem überraschenden Ergebnis beitragen kann, dürfte die Tatsache sein, daß zumindest ein Teil des Wassers (potentiell ein Zellenbildungsmittel), das in der Glasbildnermasse vorliegt, sich in einem chemisch gebundenen Zustand befindet, wenn die Teilchen der Masse in den die Kugelerzeugung bewirkenden Ofen eintreten. Es verdient ferner betont zu werden, daß die Teilchen vitrifiziert werden, während sie durch die Heizzone wandern und demzufolge wird das diese Zone begrenzende feuerfeste Material nicht den gleichen Erosionsbedingungen ausgesetzt, wie es in einem Glasschmelzofen der Fall wäre.

Der hier verwendete Ausdruck "Hohlkörperchen" bezeichnet Körperchen mit einer relativen Dichte von weniger als 1,0, während der Ausdruck "Festkörperchen" Körperchen mit einer relativen Dichte gleich oder größer als 1,0 bezeichnet.

Die wichtigsten, die Körperchenstruktur beeinflussenden Faktoren sind der Gehalt an flüchtigen, Gas-entwickelnden Stoffen der in den die Kugelbildung bewirkenden Ofen eingespeisten Glasbildungsteilchen und die Granulometrie derartiger Teilchen.

Ein hoher Gehalt an flüchtiger Substanz trägt von sich aus zu einer vermehrten Tendenz zur Zellenbildung der Körperchen bei. Der Gehalt an flüchtigen Stoffen einer gegebenen Glasbildnermasse kann bis zu einem gewissen Grade durch eine einfache Trocknungsstufe eingestellt werden. Von Bedeutung ist ferner die Temperatur, bei der das Gas durch die Glasbildnermasse entwickelt wird. Zur Produktion von Hohlkörperchen ist es wünschenswert, daß Gas freigesetzt wird, während das die Körperchen bildende Material eine ausreichend geringe Viskosität zum Fließen hat, so daß es sich ausdehnen und dieses Gas einschließen kann. Da das in der Glasbildnermasse vorliegende Wasser chemisch gebunden ist, wird dessen Freisetzung verzögert und es steht daher als Zellenbildungsmittel zur Verfügung, ungeachtet der Tatsache, daß die Glasbildnermasse einen niedrigen Gehalt an Schmelzflußmitteln hat, und demzufolge weist das erhaltene Glas einen höheren Schmelzpunkt auf als übliche Massen von Körperchen bildendem Glas. Gemäß einiger bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung enthält die Glasbildnermasse mindestens ein Gas-freisetzendes Salz. Besonders bevorzugte Beispiele derartiger Salze sind Nitrate und Sulfate. Solche Salze tendieren so lange nicht zur Freisetzung von Gas, bis sie auf sogar noch höhere Temperaturen erhitzt werden, als zur Freisetzung von chemisch gebundenem Wasser erforderlich sind, und ihre Verwendung ist besonders empfehlenswert zur Bildung von Hohlkörperchen speziell niedriger Dichten und/oder in solchen Fällen, wo die Herstellung von Glaskörperchen aus einer Glasmasse gewünscht wird, die einen hohen Schmelzpunkt hat, z. B. von Glaskörperchen ausgehend von einer Glasbildnermasse auf Aluminosilicat-, Boro-silicat- oder Alumino-boro-silicat-Basis.

Die Glasbildnermasse weist vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, z. B. etwa 1 Gew.-% eines derartigen Gas-entwickelnden Salzes auf, berechnet als das Gewicht des entsprechenden Salzrestes.

Die Granulometrie spielt jedoch ebenfalls eine sehr wichtige Rolle. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß verschiedene Glasbildnermassen, die in Hohlkörperchen überführt werden, wenn Teilchen derartiger Massen bestimmten, zur Kugelbildung führenden Bedingungen unterworfen werden, trotz der Entwicklung von Gas aus dem Inneren der Teilchen unter den gleichen zur Kugelbildung führenden Bedingungen in Festkörperchen umgewandelt werden, wenn die Glasbildnermasse in den die Kugelerzeugung bewirkenden Ofen in Form von kleineren Teilchen eingespeist wird. Wie klein die Teilchen für diesen Zweck sein sollten, wenn eine gegebene Glasbildnermasse zum Einsatz gelangt, hängt von der Temperatur/Zeit-Kurve der Hitzebehandlung in dem die Kugelbildung erzeugenden Ofen ab. Die geeignete maximale Teilchengröße kann durch Tests leicht bestimmt werden.

Die Tatsache, daß ein- und derselbe Kugelerzeugungsofen unter den gleichen Betriebsbedingungen zur Herstellung von sowohl Hohl- als auch Festkörperchen verwendbar ist, hat wichtige Konsequenzen für die Bequemlichkeit und Wirtschaftlichkeit der Glaskörperchenproduktion in Fabriken, die mit der Herstellung beider Typen von Körperchen befaßt sind oder dies möchten. Es ist sogar möglich, Hohl- und Festkörperchen gleichzeitig im gleichen Ofen herzustellen durch Verwendung einer BeschickungschARGE, die Fraktionen von Partikeln unterschiedlicher Größenkategorien umfaßt.

In einigen besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird so vorgegangen, daß die Temperatur und Zeit des Erhitzens in der Heizzone in Abhängigkeit vom Größenbereich der Teilchen und dem Anteil an durch das Erhitzen entwickeltem Gas derart gewählt werden, daß mindestens 20 Gew.-% der gebildeten Körperchen eine relative Dichte von gleich oder größer als 1,0 aufweisen.

Ein besonderer Vorteil bei der Bildung von Festkörperchen durch das erfindungsgemäße Verfahren liegt darin begründet, daß in einem gegebenen, die Kugelbildung bewirkenden Ofen für eine gegebene Brennstoffbeschickungsrate und für eine gegebene Körperchenzusammensetzung die Produktionsausbeute an Körperchen 50 bis 100 % höher sein kann als bei Verwendung von zerkleinerten Glasscherben.

Die Erkenntnis, daß Teilchen aus einer Glasbildnermasse, die chemisch gebundenes Wasser enthält, in einem zur Kugelerzeugung befähigten Ofen in Festkörperchen überführt werden können, vorausgesetzt, daß die Granulometrie der Teilchen entsprechend abgestimmt wird auf die Ofentemperatur und die Verweilzeit der Teilchen im Ofen, hat ebenfalls wichtige potentielle Konsequenzen für die Produktion von Körperchen aus anderen Glasmassen, da dieses Phänomen nicht vom Alkaligehalt der Glasmasse abhängig ist.

Beispiele derartiger Verfahren sind in der österreichischen Anmeldung A 1650/86 (AT-PS ...) beschrieben, in der ein Verfahren zur Herstellung von Glaskörperchen beansprucht wird, bei welchem Teilchen einer Glasbildnermasse, die chemisch gebundenes Wasser enthält, durch eine Heizzone, in der die Teilchen vitrifiziert und in kugelige Form überführt werden, geleitet und die gebildeten Glaskörperchen gekühlt werden, und bei welchem der Größenbereich dieser Teilchen und deren Gehalt an Substanz, die während des Durchleitens der Teilchen durch die Heizzone gasförmig wird, so gewählt werden, daß mindestens 20 Gew.-% der gebildeten Körperchen eine relative Dichte von größer als 1,0 haben.

Gemäß der am meisten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Glasbildnermasse weniger als 10 Gew.-% Natrium und Kalium, berechnet als deren Gesamtgewicht an jeweiligen Oxiden. Es zeigte sich, daß dies zusätzlich die Widerstandsfähigkeit gegenüber Hydrolyse in den erzeugten Körperchen fördert. Es erweist sich auch als vorteilhaft, wenn die Glasbildnermasse praktisch unlöslich in Wasser ist.

Das Vorliegen von chemischen Bindungen zwischen den vitrifizierbaren, oxidbildenden Komponenten der Glasbildnermasse in dieser Masse trägt dazu bei, daß eine rasche Vitrifizierung der Körperchen in dem die Kugelerzeugung bewirkenden Ofen gefördert wird, so daß eine größere Brennstoffersparnis und eine höhere Produktionsausbeute erzielt werden.

Besonders wichtig erweist sich die Anwendung der Erfindung zur Erzeugung von Glaskörperchen mit speziellen Eigenschaften, z. B. einem relativ hohen mechanische Festigkeit/relative Dichte-Verhältnis, das dann wünschenswert ist, wenn die Körperchen als ein Füllstoff in Kunststoffmaterialien für den Spritzguß oder die Extrusion dienen sollen. Bisher wurden Hohlglaskörperchen zur Verwendung als ein derartiger Füllstoff mit relativ dicken Wänden gebildet, um ihnen eine entsprechende Brechfestigkeit zu verleihen. Erfindungsgemäß können Körperchen der gleichen Festigkeit mit niedrigerer relativer Dichte durch Auswahl einer geeigneten speziellen Glasbildnermasse hergestellt werden. Glaskörperchen mit anderen speziellen Eigenschaften können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls erzeugt werden, da die Wahl brauchbarer Glasbildnermassen nicht länger auf solche beschränkt ist, die gewöhnliches Natronkalkglas bilden.

Vorzugsweise ist die Glasbildnermasse auf Alumino-silicat-, Boro-silicat- oder Alumino-boro-silicat-Basis. Aus derartigen Glasbildnermassen vitrifizierende Gläser haben spezielle Eigenschaften, die für verschiedene Zwecke von praktischer Wichtigkeit sind. Zusätzlich zu ihrer guten Widerstandsfähigkeit gegenüber Hydrolyse haben Alumino-silicat-Gläser insbesondere eine hohe Härte; und Alumino-boro-silicat-Gläser weisen in der Regel einen hohen Young-Modul auf.

Die Anwendung vorliegender Erfindung ergibt spezielle Vorteile bei der Brennstoffeinsparung, wenn ihr Einsatz zur Herstellung von alkaliarmen Alumino-silicat-, Boro-silicat- oder Alumino-boro-silicat-Glaskörperchen erfolgt, da die zur Bildung derartiger Gläser verwendeten Beschickungsmaterialien in der Regel auf mindestens 1600 °C in einem Glasschmelzofen erhitzt werden müssen, um ein amorphes Glas für die nachfolgende Erzeugung von Glaskörperchen zu bilden. Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

wird eine derartige Vorvitrifizierung zusammen mit daraus folgenden Brennstoff- und Ofenwartungskosten vermieden.

Gemäß einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Glasbildnermasse Bor und/oder Aluminium in einer Menge von mindestens 10 und vorzugsweise mindestens 15 %, berechnet als die entsprechenden Oxide in getrockneten Partikeln. Besonders vorteilhafte Eigenschaften können den erzeugten Glaskörperchen bei Anwendung dieses Merkmals verliehen werden.

Als Beispiele können die folgenden speziellen Zusammensetzungen und Zusammensetzungsbereiche von Glaskörperchen angegeben werden.

10

ISiO<sub>2</sub> 53 bis 75 Gew.-%TiO<sub>2</sub> 3 bis 7 Gew.-%Li<sub>2</sub>O 3 bis 15 Gew.-%

15

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12 bis 36 Gew.-%

Wegen des Vorliegens von Titan können diese Körperchen unter Bildung von vitro-keramischen Materialien, welche ausgezeichnete thermische und mechanische Eigenschaften besitzen, behandelt werden.

20

IISiO<sub>2</sub> 65 Gew.-%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 Gew.-%

CaO 12,5 Gew.-%

25

MgO 4,2 Gew.-%

Derartige Körperchen bestehen aus einem Glas hoher Härte, was auf deren Aluminiumoxidgehalt zurückzuführen ist.

30

IIISiO<sub>2</sub> 52 bis 56 Gew.-%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9 bis 11 Gew.-%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12 bis 16 Gew.-%

35

CaO 16 bis 19 Gew.-%

MgO 3 bis 6 Gew.-%

Derartige Körperchen bestehen aus Glas mit einem hohen Young-Modul, was auf ihren Aluminium- und Borgehalt zurückzuführen ist.

40

Körperchen dieser verschiedenen Zusammensetzungen sind leicht herstellbar durch Einverleiben der verschiedenen oxidbildenden Komponenten in den erforderlichen relativen Endmengen in ein Gel oder einen Niederschlag, welche die Glasbildnermasse bilden, die in Teilchenform als Beschickungsscharge zur Einspeisung in den die Kugelerzeugung bewirkenden Ofen verwendet wird.

45

Es ist bekannt, daß die meisten Gläser mit guten mechanischen Eigenschaften relativ schlechte thermische Eigenschaften haben und umgekehrt, weshalb es bisher nicht möglich war, gute mechanische und thermische Eigenschaften in Glaskörperchen einer gegebenen Zusammensetzung zu kombinieren.

50

Gemäß bestimmten, besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weist die als Beschickungsscharge verwendete Glasbildnermasse Ionen auf, die als Entglasungs-Keimbildungsmittel für die Bildung von vitro-keramischen Körperchen dienen. Durch Auswahl einer geeigneten Glasbildnermasse, die diese Charakteristik aufweist, sind Glaskörperchen herstellbar, die tatsächlich ausgezeichnete mechanische und thermische Eigenschaften in sich vereinigen. Besonders geeignete Ionen, die als Entglasungs-Keimbildungsmittel dienen, sind Titan und/oder Zirkonium und deren Verwendung wird demzufolge bevorzugt. Bei Einsatz einer derartigen Beschickungsscharge erweist es sich als angebracht, die gebildeten Körperchen einer Entglasungsbehandlung zu unterwerfen, um sie in vitro-keramische Körperchen zu überführen.

55

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Glasbildnermassen sind recht leicht herstellbar. So besteht z. B. eine Verfahrensweise zur Herstellung eines Alumino-silicatgel-Glasbildners darin, Tetramethyl-ortho-silicat und Aluminiumisopropoxid in Lösung in Alkohol miteinander zu vermischen. Ein Natronkalk-Glasbildner-Niederschlag kann durch Vermischen von Lösungen aus Natriumsilicat und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in saurem Medium, Waschen des Niederschlags und anschließende Behandlung desselben in NaOH hergestellt werden. Ein Borosilicat-Glasbildner-Niederschlag ist herstellbar durch Zugabe

60

von Borsäure zu einer Lösung aus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in Methanol und Vermischen der erhaltenen Lösung mit einer Lösung von Natriumsilicat. Das Gel oder der ggf. erhaltene Niederschlag kann, nachdem das angefallene Produkt erforderlichenfalls gewaschen und getrocknet wurde, leicht zu der für den Einsatz als Beschickungscharge erforderlichen Teilchengröße zerkleinert werden.

5 Die Vitrifizierung und Überführung in kugelige Form der Glasbildnerteilchen kann in einer Weise erfolgen, die auf dem Gebiete der Glaskörperchenherstellung an sich bekannt ist. So können z. B. die Teilchen durch einen Gasstrom in einen Ofen eingeführt werden, in welchem die Teilchen in einem Aufwärtsstrom von brennendem Gas mitgerissen werden, worauf sie durch eine Kühlzone geleitet werden, in der diejenigen Teilchen, die in dem Ofen vitrifiziert und in Kugelform überführt wurden, ausreichend gekühlt werden, um ein gegenseitiges Aneinanderhaften beim Sammeln zu verhindern.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch Teilchen einer Glasbildnermasse, die durch Vitrifizierung und Überführung in kugelige Form in einem die Erzeugung von Kugeln bewirkenden Ofen in Glaskörperchen überführt werden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Glasbildnermasse als ein Gel auf Siliciumdioxidbasis oder als ein Niederschlag auf Siliciumdioxidbasis vorliegt und daß die Teilchen chemisch gebundenes Wasser und weniger als 15 % Natrium und Kalium, bezogen auf Trockengewicht und berechnet als das Gesamtgewicht aus deren entsprechenden Oxiden, enthalten.

Derartige Teilchen sind leicht herstellbar. Gemäß einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, die sich als besonders geeignet zur Herstellung von Hohlkörperchen erweisen, enthält die Glasbildnermasse mindestens ein Gas-entwickelndes Salz, insbesondere ein Nitrat und/oder ein Sulfat.

20 Vorzugsweise enthält die Glasbildnermasse weniger als 10 % Natrium und Kalium, bezogen auf Trockengewicht und berechnet als das Gesamtgewicht von deren entsprechenden Oxiden. Es zeigte sich, daß dies zusätzlich die Widerstandsfähigkeit gegenüber Hydrolyse der aus derartigen Teilchen gebildeten Körperchen fördert. Es erweist sich ferner als vorteilhaft, wenn diese Teilchen praktisch unlöslich in Wasser sind.

25 Das Vorliegen von chemischen Bindungen zwischen den Oxid-bildenden Komponenten zur Erzeugung des Glasmaterials in dieser Glasbildnermasse trägt dazu bei, daß eine rasche Vitrifizierung der Teilchen in einem die Kugelbildung bewirkenden Ofen gefördert wird, so daß eine größere Brennstoffeinsparung und eine höhere Produktionsausbeute erzielt wird.

30 Vorzugsweise liegt mindestens ein Teil dieser Teilchen aus Glasbildnermasse im Größenbereich von 20 bis 250  $\mu\text{m}$ . Und vorzugsweise umfassen diese Teilchen einen Anteil unterhalb dem unteren Teil dieses Größenbereichs. Teilchen mit so kleiner Größe können leicht in Festkörperchen durch eine Hitzebehandlung überführt werden, die in Bezug auf Zeit- und Temperaturbedingungen auch zur Bildung von Hohlglaskörperchen aus Teilchen der gleichen Zusammensetzung, jedoch von größerer Abmessung, geeignet sind.

35 In bestimmten, sehr vorteilhaften Ausführungsformen der Erfindung haben die Teilchen der Glasbildnermasse einen weiten Größenbereich, so daß beträchtliche Mengen an sowohl Hohl- als auch Festkörperchen daraus gebildet werden können. Zur Herstellung von sowohl Hohl- als auch Festkörperchen weisen die Teilchen vorzugsweise einen Anteil von Ausmaßen über 20  $\mu\text{m}$  auf.

40 Erfindungsgemäß werden Teilchen der oben angegebenen Definition geschaffen, wobei sie Ionen enthalten, die als Entglasungs-Keimbildungsmittel dienen können. Das Vorliegen dieses Merkmals in einer geeignet ausgewählten Glasbildnermasse führt zu dem Vorteil, daß die Teilchen in einem die Kugelerzeugung bewirkenden Ofen in Körperchen umgewandelt werden, die ausgezeichnete mechanische und thermische Eigenschaften in sich vereinigen. Besonders geeignete Ionen, die als Entglasungs-Keimbildungsmittel dienen, sind Titan und/oder Zirkonium und/oder Fluor und deren Einsatz wird daher bevorzugt. Bei Verwendung einer derartigen Beschickungscharge erweist es sich als zweckmäßig, die gebildeten Körperchen einer Entglasungsbehandlung zu unterwerfen, um sie in vitro-keramische Körperchen zu überführen.

45 Gemäß einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Teilchen eine Zusammensetzung, die Bor und/oder Aluminium in einer Menge von mindestens 10 % und vorzugsweise von mindestens 15 %, berechnet als die entsprechenden Oxide in getrockneten Teilchen, einschließt. Glaskörperchen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften können durch Vitrifizierung und Überführung derartiger Teilchen in kugelige Form hergestellt werden.

50 Gemäß einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung bestehen die Glasbildnermassen auf Alumino-silicat-, Boro-silicat- oder Alumino-boro-silicat-Basis mit den oben angegebenen besonders vorteilhaften Eigenschaften.

55 Die Erfindung betrifft jedes Verfahren zur Herstellung von Glaskörperchen, das wie oben angegeben definiert ist und bei dem die zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Teilchen aus Glasbildnermasse eine oder mehrere der o. a. Eigenschaften oder Merkmale, bezogen auf Teilchen aus Glasbildungsmasse an sich, besitzen.

Die Erfindung betrifft auch Glaskörperchen, die nach einem wie oben definierten, erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

60 Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Es sollen Glaskörperchen der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden:

	SiO <sub>2</sub>	51 Gew.-%
5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
	CaO	16
	MgO	4
	Na <sub>2</sub> O	4

10

Ein Glas dieser Zusammensetzung hat einen hohen Young-Elastizitätsmodul von über 7500 kg/mm<sup>2</sup>.

Es werden zwei Ausgangsflüssigkeiten zubereitet. Die erste wird durch Vermischen in flüssiger Phase von Tetraethoxysilan [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (welches vorhydrolysiert sein kann), Aluminiumbutylat [Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] und Borbutylat [B(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] hergestellt, und die zweite ist eine Lösung in Methanol von Methyllaten von Magnesium [Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Calcium [Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Natrium [NaOCH<sub>3</sub>]. Die Alkoholate werden in molaren Verhältnissen bezüglich der Mengen der oxidbildenden Komponenten in der Glasmasse angewandt. Diese Alkoholate werden hydrolysiert durch Zugabe von Wasser in einem molaren Verhältnis von [H<sub>2</sub>O]:[Alkoholate] = 3:1 in Gegenwart von Essigsäure. Durch Hydrolyse und Polykondensation des Gemisches der Ausgangsflüssigkeiten bildet sich ein Gel. Nach Erhitzen auf Temperaturen zwischen 80 und 250 °C zur Verminderung des Gehaltes an flüchtigen Substanzen in dem Gel auf etwa 5 Gew.-%, wobei der Gehalt an flüchtigen Stoffen hauptsächlich aus Wasser und Alkohol besteht, wird ein pulverförmiges Gel erhalten.

Dieses Pulver, dessen Körner eine mittlere Größe von etwa 9 µm haben, wird in die Flamme eines Brenners eingesprüht, um die Vitrifizierung und Kugelformbildung in einer Rate von 500 kg/h zu bewirken. Der Brenner wird mit Brennstoff (Naturgas) in einer Rate von 130 Nm<sup>3</sup>/h und mit Luft in einer Rate von 15000 Nm<sup>3</sup>/h gespeist. Der heißeste Teil des Ofens erreicht eine Temperatur von 1200 bis 1500 °C. Die erhaltenen Körperchen werden abgekühlt und unter Verwendung eines mit einem Manschettenfilter ausgestatteten Zyklons gesammelt, worauf sie in einen wasserhaltigen Absitztank geleitet werden zur Bewirkung einer Trennung durch Schwerkraft der Hohlkörperchen mit einer relativen Dichte von weniger als 1,0 von Festkörperchen mit einer relativen Dichte von größer als oder gleich 1,0. Etwa 70 Gew.-% der gebildeten Körperchen waren fest mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 9 µm und der restliche Anteil war hohl mit einem mittleren Durchmesser von etwa 20 µm.

Diese Körperchen sind als Füllstoff für Kunststoffmaterialien brauchbar.

35 Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit der Modifikation, daß das Gelpulver zur Verminderung des Gehalts an flüchtigen Stoffen auf unter 1 Gew.-% getrocknet wird. Dieses Trocknen wird in einem Fließbett durchgeführt. Praktisch die gesamten gewonnenen Körperchen haben eine relative Dichte von größer als 1,0.

40 Beispiel 3

Es sollen Glaskörperchen der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden:

	SiO <sub>2</sub>	60 Gew.-%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
	CaO	16
	MgO	4

Ein Glas dieser Zusammensetzung hat einen sehr hohen Young-Elastizitätsmodul und eine sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber hydrolytischem Angriff.

Wie in Beispiel 1 werden Ausgangsflüssigkeiten hergestellt unter Verwendung von Alkoholaten der Komponenten, die in dem Glasmaterial die Oxide bilden, in diesem Falle Silicium, Bor, Aluminium, Calcium und Magnesium. In diesem Beispiel erfolgt die Hydrolyse jedoch unter Zugabe von Wasser in einem molaren Verhältnis von [H<sub>2</sub>O]:[Alkoholate] = 6:1 in Abwesenheit von Essigsäure. Bei Beendigung der Reaktionen fällt ein Gel an mit einer solchen Viskosität, daß es sprühgetrocknet werden kann, was bei 250 °C geschieht, wobei Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 25 µm und einem Gehalt an flüchtigen Stoffen von etwa 5 Gew.-%, bei denen es sich praktisch ausschließlich um gebundenes Wasser handelt, erhalten werden.

Die angefallene Beschickung wird wie in Beispiel 1 in eine Flamme gesprüht, was zur Bildung von praktisch gleichen Gewichtsmengen an Hohl- und Festglaskörperchen führt. Die Festkörperchen haben einen mittleren

Durchmesser von weniger als 25 µm und die Hohlkörperchen einen mittleren Durchmesser von etwa 40 µm.

In Abwandlung dieses Beispiels wird das Gel einer Blitztrocknung unterworfen unter Bildung von Teilchen mit einem Gehalt an flüchtigen Substanzen von etwa 12 %, wobei die Teilchen wiederum einen mittleren Durchmesser von weniger als 25 µm aufweisen. Diese Modifikation führt dazu, daß die Menge an gebildeten Hohlkörperchen, die wiederum einen mittleren Durchmesser von etwa 40 µm haben, auf 80 Gew.-% erhöht wird. Die Hohl- und Festkörperchen sind als Füllstoff für Kunststoffe und ebenso für Sprengstoffe verwendbar.

#### Beispiel 4

Es sollen vitro-keramische Körperchen der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden:

	SiO <sub>2</sub>	65 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18
	TiO <sub>2</sub>	5
15	Li <sub>2</sub> O	10
	Na <sub>2</sub> O	2

Drei Ausgangslösungen werden hergestellt, wobei die erste eine kolloidale Lösung von Siliciumdioxid (mittlerer Teilchendurchmesser von etwa 15 nm), die zweite eine kolloidale Lösung von Ti(OH)<sub>4</sub> und die dritte eine wäßrige Lösung von LiNO<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und NaNO<sub>3</sub>, angesäuert mit Salpetersäure und mit einem Gehalt an Methanol, ist. Die erste und zweite Lösung werden vermischt und dann wird die dritte Lösung zugesetzt, und das alles erfolgt bei Umgebungstemperatur.

Dabei wird ein Gel gebildet und dieses wird bei einer Temperatur zwischen 100 und 250 °C getrocknet. Nach dem Vermahlen wird ein Pulver mit einem Restgehalt an flüchtigen Stoffen, die Wasser und Nitrat aufweisen, erhalten. Dieses Beschickungspulver mit einem mittleren Durchmesser von etwa 15 µm und 7 % Restgehalt an flüchtigen Stoffen wird in die Flamme eines Brenners (maximale Flammentemperatur etwa 1400 °C) in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 gesprüht.

Die Beschickung wird dadurch in ein Gemisch aus Glaskörperchen umgewandelt, das 60 Gew.-% Festkörperchen mit weniger als 15 µm mittlerem Durchmesser und 40 % Hohlkörperchen mit einem mittleren Durchmesser von 30 µm enthält. Die Fest- und Hohlkörperchen werden wiederum unter Verwendung eines Wasser enthaltenden Absetztanks getrennt.

Die beiden Typen der auf diese Weise erzeugten Glaskörperchen (Hohl- und Festkörperchen) werden sodann einer 2-stufigen Hitzebehandlung unterworfen, um eine kristalline Phase in dem Glas zu induzieren. Diese Behandlung umfaßt eine Keimbildungsstufe, die bei einer Temperatur zwischen 650 und 850 °C durchgeführt wird, und eine Phasentrennungsstufe bei einer Temperatur von 800 bis 1000 °C. Dies kann, muß aber nicht notwendigerweise eine kontinuierliche Behandlung sein, und sie wird zweckmäßigerweise in einem Fließbett durchgeführt.

Die erhaltenen vitro-keramischen Körperchen haben eine extrem hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Kompression.

Die auf diese Weise hergestellten Festkörperchen sind zur Finishbehandlung von Metalloberflächen nach den sog. Sandstrahltechniken verwendbar. Es zeigte sich, daß der Anteil an derartigen Körperchen, die zum wiederholten Gebrauch rezykliert werden können, wesentlich höher ist als im Falle von Natronkalkglaskörperchen, die üblicherweise für diesen Bearbeitungstyp verwendet werden.

Die auf diese Weise erzeugten Hohlkörperchen haben bei einer Wanddicke von 1 bis 2 µm eine Dichte von 0,20 bis 0,25 kg/l und eine Widerstandsfähigkeit gegenüber Kompression, die 2 bis 5 mal höher ist als diejenige ähnlich dimensionierter Körperchen aus einem gewöhnlichen Boro-silicatglas. In Vergleichsuntersuchungen derartiger Körperchen, bei denen diese Drücken von 50 bis 150 bar, wie sie z. B. während dem Spritzguß oder der Extrusion von gefüllten Kunststoffmaterial herrschen können, ausgesetzt werden, brechen etwa 10 bis 15 % der Glaskörperchen, wohingegen weniger als 5 % der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten vitro-keramischen Hohlkörperchen brechen, wenn sie denselben Drücken unterworfen werden.

#### Beispiel 5

Es sollen vitro-kristalline Körperchen der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden:

55	SiO <sub>2</sub>	53,5 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,6
	CaO	8,8
	MgO	6,3
	Li <sub>2</sub> O	5,7
60	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,1



Vier Ausgangslösungen werden hergestellt, von denen die erste eine wäßrige Lösung von Natriumtrisilicat, die zweite eine wäßrige Lösung von Natrium-ortho-phosphat, die dritte eine wäßrige Lösung von Nitraten von Lithium und Aluminium mit solchem Gehalt an Salpetersäure, daß deren pH-Wert auf unter 2 vermindert wird, und die vierte eine Lösung von Nitraten von Calcium und Magnesium, ebenfalls mit einem pH-Wert von unter 2 und mit einem Gehalt an Methanol, ist.

Die beiden nitrathaltigen Lösungen werden miteinander vermischt und die ersten beiden Lösungen werden zugesetzt, alles bei einer Temperatur von 50 °C unter Rühren in solcher Weise, daß das Gemisch das Silicium, Aluminium, Calcium, Magnesium, Lithium und den Phosphor in molaren Verhältnissen entsprechend der oben angegebenen Zusammensetzung enthält. Dies führt zur Bildung eines Gels, das bei einer Temperatur unter 100 °C getrocknet und danach zur Entfernung des Natriums gewaschen wird. Nach einer zweiten Trocknungsstufe, bei der der Gehalt an flüchtigen Stoffen, nämlich gebundenes Wasser und restliches Nitrat, des Produktes auf etwa 5 Gew.-% vermindert wird, fällt ein Pulver an, von dem eine Fraktion mit einer mittleren Korngröße von 15 µm aussortiert werden kann.

Dieser Pulveranteil wird durch einen die Bildung von Kugeln bewirkenden Brenner in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise geleitet unter Erzeugung von Hohlglaskörperchen mit einem mittleren Durchmesser von 30 µm und einer praktisch gleichen Gewichtsmenge an Festglaskörperchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 15 µm.

Die Körperchen werden sodann einer Hitzebehandlung bei einer Temperatur von 785 °C unterworfen zur Bildung einer oberflächlichen kristallinen Phase von β-Quarz. Auf diese Weise gebildete vitro-kristalline Fest- und Hohlkörperchen haben eine sehr hohe mechanische Widerstandsfähigkeit und ebenso eine sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber hydrolytischem Angriff. Tests, die an einer Platte aus vitro-kristallinem Material der gleichen Zusammensetzung durchgeführt wurden, zeigen, daß dieses eine Biegefestigkeit aufweist, die bis zu 70 kg/mm<sup>2</sup> betragen kann. Diese Körperchen sind sehr gut geeignet als Füllstoffe für Kunststoffmaterialien, die hohen Verformungs- oder Extrusionsdrücken unterworfen werden.

#### Beispiel 6

Es sollen vitro-kristalline Körperchen der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden:

SiO <sub>2</sub>	60 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
Li <sub>2</sub> O	10
Na <sub>2</sub> O	5

Es werden zwei Ausgangslösungen hergestellt, von denen die erste eine wäßrige Lösung von Natriumtrisilicat und die zweite eine saure wäßrige Lösung von Nitraten von Lithium und Aluminium mit einem Gehalt an Methanol ist.

Die beiden Lösungen werden in solcher Weise miteinander vermischt, daß ein Niederschlag gebildet wird, der sodann filtriert und gewaschen wird, so daß er das Silicium, Aluminium, Lithium und Natrium in Mengen enthält, die der oben angegebenen Zusammensetzung entsprechen. Der Niederschlag wird sodann getrocknet bis auf einen Restgehalt an flüchtigen Stoffen, nämlich gebundenes Wasser und restliches Nitrat, von 10 Gew.-%.

Teilchen mit einer mittleren Korngröße von 15 µm werden aussortiert und in die Flamme eines Brenners mit einer Temperatur von 1400 °C eingeführt, wie dies in Beispiel 4 beschrieben ist, unter Bildung von 60 Gew.-% Festglaskörperchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 15 µm und 40 Gew.-% Hohlglaskörperchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 20 µm.

Die Fest- und Hohlkörperchen werden einer Oberflächen-Entglasungsbehandlung bei 700 °C unterworfen unter Bildung einer Oberflächenphase von β-Eucryptit und β-Spodumen. Auf diese Weise hergestellte vitro-kristalline Fest- und Hohlkörperchen haben eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit. Tests, die an einer Platte aus vitro-kristallinem Material der gleichen Zusammensetzung durchgeführt wurden, zeigten, daß sie eine Biegefestigkeit von mindestens 20 kg/mm<sup>2</sup> aufwies. Diese Körperchen sind sehr gut brauchbar als Füllstoffe für Kunststoffmaterialien, die hohen Verformungs- oder Extrusionsdrücken ausgesetzt werden sollen.

In einer Abänderung dieses Beispiels wurde die Beschickung sehr rasch getrocknet unter Erzielung eines Restgehalts an flüchtigen Stoffen von 15 Gew.-%. Wird diese Beschickung der gleichen Kugelbildungsbehandlung unterworfen, so zeigt sich, daß der Anteil an Hohlkörperchen mit wiederum einem mittleren Durchmesser von etwa 20 µm auf 60 Gew.-% erhöht wird.

#### Beispiel 7

Gemäß einer Modifikation von Beispiel 6 werden ähnlich Ergebnisse erhalten, wenn die Natriumtrisilicatlösung ersetzt wird durch eine Lösung von Lithiumsilicat, die mit einer Lösung von Nitraten von Aluminium und Natrium vermischt wird, um das Lithium des Silicats teilweise durch Aluminium und Natrium zu

ersetzen. Erforderlichenfalls kann diese Ausfällungsstufe mehrere Male wiederholt werden unter Rezyklisierung der Lösungen in jeder Stufe.

#### Beispiel 8

Es sollen vitro-keramische Körperchen der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden:

	SiO <sub>2</sub>	54,7 Gew.-%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,9
	CaO	8,8
10	MgO	8,8
	TiO <sub>2</sub>	8,8
	Na <sub>2</sub> O	2
	Li <sub>2</sub> O	1

Solche Körperchen haben eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit, verbunden mit guter Beständigkeit gegen hydrolytischen Angriff.

Die folgenden Verbindungen werden in flüssiger Phase in molaren, der oben angegebenen Zusammensetzung entsprechenden Verhältnissen miteinander vermischt:

vorhydrolysiertes Tetraethoxysilan  
Aluminiumbutylat  
Titanbutylat und  
Methylate von Calcium, Magnesium, Natrium und Lithium, zuvor in Methanol gelöst.

Die Alkoholate werden durch Zugabe von Wasser in einem molaren Verhältnis von [H<sub>2</sub>O]:[Alkoholate] = 3:1 in Gegenwart von Essigsäure hydrolysiert. Durch Hydrolyse und Polykondensation des Gemisches wird ein Gel gebildet. Ein pulverförmiges Gel bildet sich nach dem Trocknen dieses Gels bei einer Temperatur, die so gesteuert wird, daß der Gehalt an flüchtigen Stoffen, nämlich gebundenes Wasser und Alkohol, auf etwa 5 Gew.-% vermindert wird.

Die erhaltene Beschickung hat eine mittlere Korngröße von 10 µm und sie wird in die Flamme eines Brenners mit einer Temperatur von 1400 °C, wie in Beispiel 4 beschrieben, eingeführt unter Bildung von etwa 70 Gew.-% Festglaskörperchen mit einem mittleren Durchmesser unter 10 µm und 30 Gew.-% Hohlglaskörperchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 15 und 20 µm.

Die auf diese Weise erzeugten beiden Typen von Glaskörperchen (Hohl- und Festkörperchen) werden sodann einer 2-stufigen Hitzebehandlung unterworfen unter Induzierung einer kristallinen Phase in dem Glas. Diese Behandlung umfaßt eine Keimbildungsstufe, die bei einer Temperatur zwischen 750 und 950 °C durchgeführt wird, und eine Phasentrennungsstufe bei einer Temperatur von 1000 bis 1200 °C. Dies kann, muß aber nicht notwendigerweise eine kontinuierliche Behandlung sein, und sie wird zweckmäßigerweise in einem Fließbett durchgeführt.

Die erhaltenen vitro-keramischen Körperchen haben eine extrem hohe Widerstandsfähigkeit gegen Kompression.

Die auf diese Weise gebildeten Festkörperchen sind für die Finishbehandlung von Metalloberflächen nach den sog. Sandstrahltechniken brauchbar.

Die auf diese Weise gebildeten Hohlkörperchen sind als Füllstoffe für Kunststoffmaterial geeignet.

#### Beispiele 9 bis 12

Es sollen Glaskörperchen der folgenden Zusammensetzungen hergestellt werden (Angaben in Gew.-%):

	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12
SiO <sub>2</sub>	71,3	68,3	67,3	67,2
Na <sub>2</sub> O	9,2	10,5	7,8	6,3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9	10,5	10,5	10,3
CaO	8,6	10,7	14,4	16,2

Eine wäßrige Lösung von Natriumsilicat mit einem Gehalt an Natriummetaborat wird unter Rühren mit einer sauren, wäßrigen Lösung von Calciumnitrat, die Methanol enthält, und mit einer Borsäurelösung vermischt.

Die Zusammensetzung des Natriumsilicats und die Mengen an verwendeten Reagenzien werden in jedem

Fälle so gewählt, daß ein Niederschlag gebildet wird, der eine molare Zusammensetzung aufweist, die der jeweiligen, oben angegebenen Zusammensetzung der Körperchen entspricht. Die Niederschläge werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet, wobei der folgende jeweilige Restgehalt an flüchtigen Substanzen (Angaben in Gew.-%) zurückbleibt:

	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12
5				
10	12,7	13,9	16,1	14,7
15	Dieses flüchtige Material ist hauptsächlich Wasser, mit einer geringen Menge an restlichem Nitrat. Die ausgefällte Beschickung wird erforderlichenfalls zerkleinert und zwei granulometrische Fraktionen werden ausgewählt. Fraktion A hat einen mittleren Korndurchmesser unter 45 µm und Fraktion B hat einen mittleren Korndurchmesser zwischen 45 und 90 µm.			
20	Die Beschickung wird der Flammenwirkung, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, unterworfen unter Bildung von in eine kugelige Form überführten Glaskörperchen. In jedem dieser Beispiele lieferte Fraktion A 70 Gew.-% Festkörperchen (relative Dichte größer als 1) mit einem mittleren Korndurchmesser von 20 µm und 30 Gew.-% Hohlkörperchen mit einer tatsächlichen relativen Dichte (nicht Schüttgewicht) zwischen 0,20 und 0,40.			
25	Fraktion B jeder dieser Beispiele lieferte 30 Gew.-% Festkörperchen (relative Dichte größer als 1) mit einem mittleren Korndurchmesser von 70 µm, und 70 Gew.-% Hohlkörperchen mit einer tatsächlichen relativen Dichte (nicht Schüttgewicht) zwischen 0,30 und 0,60. Alle diese Körperchen sind als Füllstoffe für Kunststoffmaterialien geeignet. Durch Abänderung der Verfahrensweise werden ähnliche Ergebnisse erhalten, wenn die Ausgangsflüssigkeit in zwei Stufen hergestellt wird, nämlich erstens durch Ausfällung von Calciumsilicat in einem sauren Medium und anschließend, in einem basischen Medium durchgeführten Ersatz eines Teils des Calciums durch Natrium, um die gewünschten Verhältnisse von SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O und CaO zu erhalten.			
30	Gemäß einer weiteren Abänderung wird Harnstoff den Ausgangslösungen in solchen Mengen zugesetzt, daß die gebildeten Niederschläge nicht mehr als 2 Gew.-% Harnstoff enthalten. Körperchen, die aus einer nach dieser modifizierten Verfahrensweise ausgefällten Beschickung gebildet sind, unterscheiden sich kaum von denjenigen der entsprechenden Beispiele 9 bis 12.			

#### Beispiel 13

Es wurden Glaskörperchen mit hohem Refraktionsindex der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

35	TiO <sub>2</sub>	55 Gew.-%
	PbO	35
	SiO <sub>2</sub>	9
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
40	Rest	Verunreinigungen oder verträgliche Begleitkomponenten.

Es wurden vier Lösungen hergestellt, nämlich (1) eine kolloidale SiO<sub>2</sub>-Lösung, in der die SiO<sub>2</sub>-Partikel einen mittleren Durchmesser von 15 nm haben, (2) eine kolloidale Lösung von Ti(OH)<sub>4</sub>, (3) eine wäßrige Lösung von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (4) eine Borsäurelösung.

Die vier Lösungen wurden bei Normaltemperatur miteinander vermischt, was zur Bildung eines Feststoffproduktes führte, das sodann durch Erhitzen bei einer Temperatur zwischen 100 und 250 °C, vorzugsweise einer Temperatur nahe 200 °C, getrocknet wurde. Das getrocknete Material wurde zerkleinert auf eine mittlere Teilchengröße von 15 µm. Dieses Material enthielt 7 % flüchtige Stoffe (H<sub>2</sub>O und Nitratreste). Diese Teilchen wurden in eine Brennerflamme mit einer Maximaltemperatur von 1200 °C eingesprüht zur Bewirkung von Vitrifizierung und Kugelformbildung. 70 Gew.-% der erhaltenen Körperchen waren Festkörperchen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 15 µm; 30 Gew.-% waren Hohlkörperchen mit einem mittleren Durchmesser von 30 µm. Die Körperchen wiesen eine gute Kugelform auf. Die Fest- und Hohlkörperchen wurden unter Verwendung eines Wasser enthaltenden Absitztanks getrennt.

#### Beispiele 14 und 15

Es sollen Glaskörperchen der folgenden Zusammensetzungen hergestellt werden (Angaben in Gew.-%):

	Bsp. 14	Bsp. 15	
5	SiO <sub>2</sub>	65,9	65,7
	Na <sub>2</sub> O	8,4	12,0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	12,2
	CaO	11,1	10,0

Die Reagenzien werden wie in den Beispielen 9 bis 12 hergestellt und die Zusammensetzung des Natriumsilicats und die Mengen an in jedem Falle eingesetzten Reagenzien werden so gewählt, daß sich ein Niederschlag bildet, der eine molare Zusammensetzung aufweist, die der jeweiligen, oben angegebenen Zusammensetzung der Körperchen entspricht. Die Niederschläge werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet, wobei der folgende jeweilige Restgehalt an flüchtigen Stoffen (Angaben in Gew.-%) zurückbleibt:

15	Bsp. 14	Bsp. 15
Wasser	2	2
Nitrat	1	4

Die ausgefällte Beschickung wird erforderlichenfalls zerkleinert und eine granulometrische Fraktion mit einem mittleren Korndurchmesser zwischen 45 und 90 µm wird aussortiert.

Diese Beschickung wird der Flammenwirkung wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen unter Bildung von kugelförmigen Glaskörperchen.

Im Beispiel 14 wurden 50 Gew.-% Festkörperchen (relative Dichte größer als 1) mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 70 µm und 50 Gew.-% Hohlkörperchen mit einer tatsächlichen relativen Dichte (nicht Schüttgewicht) zwischen 0,4 und 0,5 gebildet.

Im Beispiel 15 wurden 30 Gew.-% Festkörperchen (relative Dichte größer als 1) mit einem mittleren Korndurchmesser von etwa 70 µm und 70 Gew.-% Hohlkörperchen mit einer tatsächlichen relativen Dichte (nicht Schüttgewicht) zwischen 0,4 und 0,5 gebildet.

Alle diese Körperchen sind als Füllstoffe für Kunststoffmaterialien brauchbar.

Gemäß einer Abänderung dieser Beispiele wird der Gehalt an Nitrat der Beschickung durch ein entsprechendes Sulfat ersetzt. Die erzielten Ergebnisse sind sehr ähnlich, wenngleich die Dichte der gebildeten Hohlkörperchenfraktion geringfügig niedriger ist.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Glaskörperchen aus Teilchen einer Glasbildnermasse, wobei die Teilchen durch eine Heizzone, in der die Teilchen vitrifiziert und in kugelige Form überführt werden, geleitet und die gebildeten Glaskörperchen gekühlt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasbildnermasse, welche als ein Gel auf Siliciumdioxidbasis oder als ein Niederschlag auf Siliciumdioxidbasis vorliegt, chemisch gebundenes Wasser und weniger als 15 % Natrium und Kalium, bezogen auf das Trockengewicht und berechnet aus deren entsprechenden Oxiden, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasbildnermasse mindestens ein Gasentwickelndes Salz, insbesondere ein Nitrat und/oder Sulfat, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur und Zeit des Erhitzens in der Heizzone in Abhängigkeit vom Größenbereich der Teilchen und dem Anteil an durch das Erhitzen entwickeltem Gas derart gewählt werden, daß mindestens 20 Gew.-% der gebildeten Körperchen eine relative Dichte von gleich oder größer als 1,0 aufweisen.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasbildnermasse weniger als 10 Gew.-% Natrium und Kalium, berechnet als deren Gesamtgewicht an jeweiligen Oxiden, enthält.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasbildnermasse praktisch unlöslich in Wasser ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil der Teilchen im Größenbereich von 20 bis 250 µm liegt.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen innerhalb eines Größenbereichs vorliegen, so daß Anteile von sowohl Hohl- als auch Festkörperchen gebildet werden.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasbildnermasse Ionen enthält, die als Entglasungs-Keimbildungsmittel für die Erzeugung von vitro-keramischen Körperchen dienen, wobei gegebenenfalls die gebildeten Körperchen einer Entglasungsbehandlung unterworfen werden.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die als Entglasungs-Keimbildungsmittel dienenden Ionen Titan und/oder Zirkonium umfassen.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasbildnermasse Bor und/oder Aluminium in einer Menge von mindestens 10 % und vorzugsweise von mindestens 15 %, berechnet als die entsprechenden Oxide in getrockneten Teilchen, enthält.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasbildnermasse auf Aluminosilicat-, Boro-silicat- oder Alumino-boro-silicat-Basis besteht.
- 25 12. Teilchen einer Glasbildnermasse, die durch Vitrifizierung und Überführung in eine kugelige Form in einem die Erzeugung von Kugeln bewirkenden Ofen in Glaskörperchen überführt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasbildnermasse als ein Gel auf Siliciumdioxidbasis oder als ein Niederschlag auf Siliciumdioxidbasis vorliegt und daß die Teilchen chemisch gebundenes Wasser und weniger als 15 % Natrium und Kalium, bezogen auf Trockengewicht und berechnet als das Gesamtgewicht aus deren entsprechenden Oxiden, enthalten.
- 30 13. Teilchen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasbildnermasse mindestens ein Gasentwickelndes Salz, insbesondere ein Nitrat und/oder Sulfat, enthält.
- 35 14. Teilchen nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Glasbildnermasse weniger als 10 % Natrium und Kalium, bezogen auf Trockengewicht und berechnet als das Gesamtgewicht von deren entsprechenden Oxiden, enthält.
15. Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen praktisch unlöslich in Wasser sind.
16. Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest ein Teil dieser Teilchen im Größenbereich von 20 bis 250 µm liegt.
- 40 17. Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen innerhalb eines Größenbereichs vorliegen, so daß Anteile von sowohl Hohl- als auch Festkörperchen gebildet werden.
18. Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Ionen enthalten, welche als Entglasungs-Keimbildungsmittel dienen.
- 45 19. Teilchen nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ionen, welche als Entglasungs-Keimbildungsmittel dienen, Titan und/oder Zirkonium sind.
- 50 20. Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Zusammensetzung haben, die Bor und/oder Aluminium in einer Menge von mindestens 10 % und vorzugsweise von mindestens 15 %, berechnet als das entsprechende Oxid in getrockneten Partikeln, aufweist.
21. Teilchen nach einem der Ansprüche 12 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß deren Glasbildnermasse auf Alumino-silicat-, Boro-silicat- oder Alumino-boro-silicat-Basis besteht.

55