

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 433**

51 Int. Cl.:

**C03B 19/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2017 PCT/EP2017/060961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17194485**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2017 E 17726844 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3455177**

54 Título: **Procedimiento para la producción de microesferas huecas de vidrio**

30 Prioridad:

**11.05.2016 DE 102016208141**

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

**23.08.2024**

73 Titular/es:

**M. SWAROVSKI GESELLSCHAFT M.B.H. (100.0%)  
Wipark, 14. Straße 11  
3363 Neufurth, AT**

72 Inventor/es:

**WEINBERGER, KARL y  
NEIDHARDT, WOLFRAM**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 977 433 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de microesferas huecas de vidrio

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de microesferas huecas de vidrio.

10 Las microesferas huecas de vidrio, es decir partículas expandidas esencialmente monocelulares con una pared de vidrio que rodea un espacio hueco y diámetros típicos en el intervalo submilimétrico (aproximadamente de 1 a 1.000 micrómetros) se utilizan a menudo como agregados ligeros en materiales compuestos y hormigón ligero. Estas microesferas huecas, también conocidas como "microesferas (de vidrio)", también se utilizan en las industrias médica y de bienes de consumo, entre otras.

15 Un procedimiento para la producción de microesferas huecas de este tipo se conoce por ejemplo por el documento US 3.230.064 A. A continuación, se utiliza un horno vertical (en lo sucesivo también denominado "horno de cuba") para producir las microesferas huecas, en cuya cámara de combustión se genera un flujo ascendente de gas caliente mediante un quemador. En la cámara de combustión de este horno vertical se introduce un combustible compuesto por micropartículas mezcladas con un propulsor. Las micropartículas se funden en el flujo de gas caliente. Además, el agente expansor genera gas en las micropartículas fundidas, lo que infla (expande) las micropartículas para formar las microesferas huecas deseadas. Debido a su reducida densidad, las microesferas huecas flotan en el flujo de gas y se descargan de la cámara de combustión junto con el flujo de gas a través de una salida de gas situada en la parte superior del horno vertical. Las microesferas huecas descargadas se separan del flujo de gas en un separador ciclónico o un filtro de manga situado a continuación del horno vertical.

20 Se conocen procedimientos para la producción de partículas de vidrio celular expandidas multicelulares asimismo por los documentos DE 2 156 303 A, EP 0 207 668 A1, WO 2011/086024 A1, DE 10 2010 034 083 A1, US 3 532 480 A y US 3 354 024 A.

25 En el documento CN 104 891 813 A se describe un procedimiento para la producción de microperlas de vidrio huecas en el que se mezclan vidrio roto, feldespatos, vidrio soluble y otros componentes con agua, se producen partículas a partir de la pasta y éstas se calientan en un horno.

30 Uno de los principales problemas que hay que superar en la producción de microesferas huecas es la tendencia de las partículas fundidas o fusionadas durante el proceso de combustión a pegarse entre sí, lo que provoca, por un lado, la aglomeración (apelmazamiento) de las partículas entre sí y, por otro, que las partículas se peguen a la pared interior del horno. Por regla general, cuanto más elevadas sean las temperaturas de combustión y menor la granulometría de las partículas expandidas, más difícil será dominar este problema.

35 Para evitar que las partículas se adhieran entre sí y a la pared del horno, a menudo se añade un agente antiadherente al material de calcinación. En la actualidad, el caolín o metacaolín, la piedra caliza en polvo, el talco o el corindón se utilizan principalmente como agentes antiadherentes para la producción de microesferas huecas. Sin embargo, las partículas de grano extremadamente fino, como las microesferas huecas que se van a producir, tienen una fuerte tendencia a aglomerarse a pesar del uso de estos agentes antiadherentes, por lo que se requiere un esfuerzo relativamente elevado para separar las microesferas huecas resultantes entre sí y del agente antiadherente.

40 El efecto del hidróxido de aluminio como agente antiadherente en la producción de microesferas huecas de vidrio se conoce generalmente a partir del documento US 5 614 255 A.

45 Por el documento DE 43 44 994 A1 se conoce asimismo el uso de una mezcladora intensiva en forma de mezcladora de alta velocidad en contracorriente según Eirich para mezclar un lote de polvo de vidrio, vidrio soluble, harina de arcilla, polisacárido y agua para granular en la producción de granulado de vidrio expandido.

50 La invención se basa en el objetivo de indicar un procedimiento efectivo para la producción de microesferas huecas de vidrio.

55 Con respecto al procedimiento, el objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante las características de las reivindicación 1.

60 Según el procedimiento, para la producción de microesferas huecas de vidrio se prepara una suspensión acuosa de materiales de partida, que comprende polvo de vidrio y vidrio soluble, que en adelante se denomina "suspensión de partida". Opcionalmente se añade un a la suspensión de partida un agente expansionante ("agente expansor"). A partir de la suspensión de partida se producen partículas de material de calcinación ("grano verde"), cuyos diámetros se encuentran entre 5 micrómetros y 300 micrómetros, en particular entre 5 y 100 micrómetros.

65 De acuerdo con la invención, las partículas de material de calcinación se mezclan en una mezcladora intensiva con un agente antiadherente en forma de polvo de hidróxido de aluminio, antes de introducirse la mezcla de partículas de material de calcinación y agente antiadherente en una cámara de combustión de un horno. Se denomina mezcladora

intensiva una mezcladora en la que el proceso de mezclado se lleva a cabo con una entrada de potencia de al menos aproximadamente 2 kilovatios por 100 kilogramos de material de mezcla, y/o cuya herramienta de mezclado se mueve durante el proceso de mezclado con una velocidad circunferencial de al menos 15 metros por segundo. Preferentemente la mezcladora intensiva utilizada de acuerdo con la invención presenta una entrada de potencia de al menos 5 kilovatios por 100 kilogramos de material de mezcla, en particular al menos 10 kilovatios por 100 kilogramos. La velocidad circunferencial de la herramienta de mezclado de la mezcladora intensiva utilizada de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en al menos 30 metros por segundo.

En la cámara de combustión, en la que prevalece una temperatura de calcinación que supera la temperatura de reblandecimiento del polvo de vidrio se expanden por último las partículas de material de calcinación para formar las microesferas huecas. Las partículas de material de calcinación se agrandan o expanden (soplan) en este sentido en una expresión típica del procedimiento en cuanto a su diámetro en un 25 % a un 70 %, en donde normalmente en el caso de partículas de material de calcinación más grandes se consiguen grados de expansión mayores. El diámetro de las microesferas huecas resultantes del proceso de expansión ("proceso de soplado") se encuentra por lo tanto en un dimensionado típico entre aproximadamente 7 y 500 micrómetros.

El agente antiadherente utilizado de acuerdo con la invención se compone preferentemente de hidróxido de aluminio con un grado de pureza de al menos el 95 % en masa, en particular más del 99,5 % en masa. La proporción de otras sustancias (impurezas) en el agente antiadherente se encuentra, en otras palabras, por debajo del 5 % en masa, preferentemente por debajo del 0,5 % en masa. En una forma de realización preferida, el agente antiadherente en forma de polvo de hidróxido de aluminio está presente además con una finura de  $D_{90} \leq 35 \mu\text{m}$  (micrómetros), en particular  $D_{90} \leq 5 \mu\text{m}$ , preferentemente  $D_{90} \leq 3,5 \mu\text{m}$ . Esto significa que el 90 % de los granos de polvo presentan un diámetro que es inferior o igual a  $35 \mu\text{m}$ , en particular inferior o igual a  $5 \mu\text{m}$ , preferentemente inferior o igual a  $3,5 \mu\text{m}$ . Como agente antiadherente se recurre por ejemplo al agente ignífugo comercialmente disponible Apyral 40CD de la empresa Nabaltec, que satisface las indicaciones anteriores en cuanto al grado de pureza y a la finura.

Sorprendentemente, los experimentos han demostrado que el procedimiento descrito anteriormente, es decir, el uso de hidróxido de aluminio como agente antiadherente y la mezcla intensiva del agente antiadherente con las partículas de material de calcinación antes del proceso de combustión, puede lograr un efecto antiadherente esencialmente mejorado en la producción de microesferas de vidrio huecas en comparación con los procedimientos convencionales. A este respecto se ha mostrado en particular que el efecto antiadherente mejorado es selectivo para el uso de hidróxido de aluminio en combinación con el mezclado intensivo. Con otros agentes antiadherentes o sin el mezclado intensivo no se observa el efecto antiadherente mejorado o solo se observa en una medida esencialmente menor. Una ventaja esencial del procedimiento consiste además en que el mezclado intensivo se necesita solo relativamente poco agente antiadherente. Además se estableció sorprendentemente que el uso de hidróxido de aluminio como agente antiadherente favorece la formación de esferas huecas.

Las microesferas huecas producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan en una manifestación típica un espacio hueco esférico central que está rodeado por una pared de esfera hueca. Las microesferas huecas producidas según el procedimiento presentan normalmente una superficie rugosa. La superficie rugosa es ventajosa en este sentido en particular para el uso de las microesferas huecas como agregados ligeros en un material compuesto, dado que con ello se consigue una unión especialmente fuerte entre las microesferas huecas y el material de matriz circundante. Además, en particular en el caso de microesferas huecas grandes, con frecuencia en la pared de esfera hueca está incorporada una pluralidad de burbujas, cuyos diámetros son inferiores a los diámetros del volumen hueco central no obstante en un múltiplo (en particular en al menos un factor de 10).

Una ventaja particular del uso de hidróxido de aluminio como agente antiadherente y del mezclado intensivo del agente antiadherente con el material de calcinación consiste en que con ello se puede dominar desde el punto de vista de la técnica de procedimiento la producción de las microesferas huecas en un horno rotativo tubular, dado que se contrarresta eficazmente la tendencia a la adherencia que en este caso se produce de manera especialmente intensa de las partículas en el proceso de combustión. En consecuencia, en una realización preferida del procedimiento para el proceso de expansión se recurre a un horno rotativo tubular. En el caso del horno rotativo tubular se trata en particular de un horno rotativo tubular calentado indirectamente (es decir, desde el exterior) mediante flameado. El aporte de calor a la cámara de combustión del horno rotativo tubular tiene lugar en este sentido por lo tanto desde el exterior a través de una superficie lateral del tubo rotativo. La temperatura de calcinación en la cámara de combustión del horno rotativo tubular está ajustada en esta variante de procedimiento en dimensiones convenientes a un valor entre 700 °C y 1150 °C.

En una forma de realización alternativa, el proceso de expansión se lleva a cabo en un horno de cuba (horno vertical), en el que en una cámara de combustión alargada, orientada aproximadamente en vertical en la extensión longitudinal, se conduce un flujo de aire caliente, en el que tiene lugar el proceso de expansión. La temperatura de calcinación en la cámara de combustión, en esta realización del procedimiento se encuentra preferentemente entre 700 °C y 1400 °C.

La producción de las partículas de material de calcinación tiene lugar preferentemente mediante secado por pulverización de la suspensión de partida, dado que en este sentido se consigue ventajosamente una distribución de tamaño de grano especialmente estrecha (distribución de tamaño de partícula) con una calidad especialmente alta en

cuanto a la esfericidad de las partículas de material de calcinación. En particular, en este caso puede realizarse ventajosamente de manera adecuada la producción de partículas de material de calcinación con los diámetros extremadamente pequeños deseados entre 5 micrómetros y 100 micrómetros. Como alternativa las partículas de material de calcinación se producen mediante granulación por medio de un plato granulador y secado posterior. A su vez, como alternativa, la suspensión de partida se compacta para formar un granulado previo que se seca y se tritura para formar las partículas de material de calcinación del tamaño deseado.

Convenientemente el polvo de vidrio, que se usa para la producción de la suspensión de partida, se pulveriza hasta una finura de  $D_{97} \leq 47 \mu\text{m}$ . Esto significa que el 97 % de los granos de vidrio molidos tienen un diámetro que es inferior o igual a  $47 \mu\text{m}$ . Para la producción de las partículas de material de calcinación especialmente pequeñas (por ejemplo para partículas de material de calcinación menor de  $50 \mu\text{m}$ ) se usa de manera especialmente preferente polvo de vidrio fino con un valor de  $D_{97}$  de  $35 \mu\text{m}$ . El polvo de vidrio se encuentra a este respecto en cada caso con una distribución de tamaño de partícula determinada, de modo que también las partículas de material de calcinación preparadas a partir de polvo de vidrio se someten a una distribución de tamaño.

Preferentemente la mezcla de partículas de material de calcinación y agente antiadherente se mezcla de manera intensiva antes de la introducción en la cámara de combustión durante una duración de mezclado de 10 segundos a 10 minutos, en particular durante aproximadamente 5 minutos.

Una relación de mezcla ventajosa de agente antiadherente y partículas de material de calcinación se encuentra en una proporción del 5 % al 25 %, en particular del 17 % de la masa del agente antiadherente con respecto a la masa total de la mezcla.

En una forma de realización preferida, para mezclar las partículas de material de calcinación con el agente antiadherente se usa una mezcladora intensiva según Eirich. Una mezcladora intensiva según Eirich comprende un recipiente de mezclado rotativo, inclinado, en el que un agitador dispuesto de manera excéntrica agita el material de mezcla en sentido contrario a la dirección de giro del mezclador agitador, mediante lo cual se consigue una calidad de mezcla especialmente alta. En principio, en el marco de la invención es, sin embargo, también posible llevar a cabo el procedimiento con una mezcladora de reja de arado "tumbada" según Lódige o con una mezcladora caracterizada por un recipiente de mezclado cónico según Ekato.

Una instalación (no reivindicada) para la producción de microesferas huecas de vidrio comprende un horno con una cámara de combustión.

Además, la instalación comprende una mezcladora intensiva, preferentemente una mezcladora intensiva según Eirich. La mezcladora intensiva está configurada para mezclar un agente antiadherente en forma de polvo de hidróxido de aluminio con partículas de material de calcinación que se producen a partir de una suspensión acuosa de materiales de partida que comprende polvo de vidrio y vidrio soluble, así como un agente expansionante, en donde las partículas de material de calcinación presentan diámetros que se encuentran entre 5 micrómetros y 300 micrómetros, en particular entre 5 micrómetros y 100 micrómetros. La instalación comprende para ello preferentemente conducciones de alimentación a través de las que se han alimentado a la mezcladora intensiva los componentes mencionados anteriormente (es decir, el agente antiadherente y las partículas de material de calcinación). El agente antiadherente y las partículas de material de calcinación se han alimentado a la mezcladora intensiva por ejemplo por separado entre sí. Como alternativa a esto, como conducción de entrada está previsto un canal de mezclado, a través del cual se ha alimentado a la mezcladora intensiva una premezcla de partículas de material de calcinación y agente antiadherente.

Por último, la instalación comprende un equipo de alimentación por medio del cual se puede alimentar la cámara de combustión del horno con la mezcla de partículas de material de calcinación y agente antiadherente, en donde en la cámara de combustión se puede generar una temperatura de calcinación que supera la temperatura de reblandecimiento del polvo de vidrio, a la que las partículas de material de calcinación se expanden para formar las microesferas huecas.

El horno de la instalación está formado preferentemente por un horno rotativo tubular cuya cámara de combustión está calentada en particular indirectamente. E una forma de realización alternativa, el horno de la instalación está formado por un horno de cuba.

A continuación se explican en detalle ejemplos de realización de la invención por medio de un dibujo. Aquí muestran:

- la figura 1 en representación simplificada de manera muy esquemática una instalación para la producción de microesferas huecas de vidrio con una mezcladora intensiva para mezclar partículas de material de calcinación con un agente antiadherente en forma de polvo de hidróxido de aluminio, así como con un horno de calcinación realizado como horno rotativo tubular, en el que se introduce la mezcla de partículas de material de calcinación y agente antiadherente, de modo que las partículas de material de calcinación se expanden para formar las microesferas huecas deseadas,
- la figura 2 en representación de acuerdo con la figura 1 una instalación alternativa en la que el horno de calcinación está realizado como horno de cuba, y

la figura 3 a la figura 5 fotografías microscópicas de microesferas huecas que se han producido según el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 Partes y estructuras correspondientes entre sí están dotadas en todas las figuras con los mismos números de referencia.

La figura 1 muestra una instalación 1 para la producción de microesferas huecas M de vidrio, es decir para la producción de esferas de vidrio huecas, cuyos diámetros típicos se encuentran en un intervalo entre 7 y 500 micrómetros.

10 La instalación 1 comprende un primer silo 2 como recipiente de almacenamiento para partículas de material de calcinación G, así como un segundo silo 3 como recipiente de almacenamiento para agente antiadherente en polvo T de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Además la instalación 1 comprende una mezcladora intensiva 5 para mezclar las partículas de material de calcinación G con el agente antiadherente T, así como un horno de calcinación realizado como horno rotativo tubular 6 para la expansión de las partículas de material de calcinación G para formar las microesferas huecas M deseadas.

20 En el caso de las partículas de material de calcinación G almacenadas en el primer silo 2 se trata de partículas aproximadamente esféricas, cuyos diámetros se encuentran en el intervalo entre 5 micrómetros y 300 micrómetros. Las partículas de material de calcinación G se han producido en este caso mediante un proceso de secado por pulverización. Para ello se preparan como materiales de partida polvo de vidrio (usado), vidrio soluble y un agente expansionante con agua para formar una suspensión (barro fino).

25 Para la producción de una fracción inferior de las partículas de material de calcinación G (es decir para la producción de partículas de material de calcinación G con diámetros tendencialmente más pequeñas) se usó en ensayos para la preparación un polvo de vidrio especialmente fino, que está presente por ejemplo con una distribución de tamaño de partícula que se caracteriza por los siguientes valores de D:  $D_{10} = 2,274 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 9,342 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 24,13 \mu\text{m}$  y  $D_{97} = 34,95 \mu\text{m}$ , en donde para cada valor de D, en cuanto al volumen, en cada caso el 10, 50, 90 o 97 % de las partículas presentan un diámetro que es inferior o igual al valor indicado en cada caso. Un polvo de vidrio utilizado a modo de ensayo para la producción de una fracción superior de las partículas de material de calcinación G (para la producción de partículas de material de calcinación G tendencialmente más grandes) se caracterizó por los siguientes valores de D:  $D_{10} = 3,195 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 14,44 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 35,63 \mu\text{m}$  y  $D_{97} = 46,60 \mu\text{m}$ . Las distribuciones de tamaño de partícula anteriores se determinaron en cada caso mediante medición de una muestra al azar del polvo de vidrio respectivo con un aparato de medición del tamaño de partícula de la empresa Beckman Coulter.

35 La suspensión se forma en partículas en una torre pulverizadora para formar las partículas de material de calcinación G con los diámetros deseados y se seca. Opcionalmente, después del proceso de pulverización tiene lugar también una separación granulométrica, en donde se selecciona la fracción con los diámetros deseados y se alimenta al silo 2. Sin embargo, las partículas de material de calcinación G pueden producirse también de otra manera, por ejemplo con ayuda de un plato granulador y posterior secado del granulado o con ayuda de un dispositivo de compactación, en donde el granulado generado se machaca después del secado hasta el tamaño deseado. También en las formas de realización alternativas está prevista normalmente una etapa de separación granulométrica posterior.

45 En el caso del agente antiadherente T almacenado en el segundo silo 3 se trata por ejemplo del producto en forma de polvo comercializado como agente ignífugo Apyral 40CD de la empresa Nabaltec. El agente antiadherente T se caracteriza por un contenido de hidróxido de aluminio del 99,5 %. La distribución de tamaño de partícula del polvo se caracteriza por los valores  $D_{10} = 0,6 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$  y  $D_{90} = 3,2 \mu\text{m}$ .

50 La mezcladora intensiva 5 está realizada como una mezcladora intensiva según Eirich. La mezcladora intensiva 5 comprende un recipiente de mezclado 10 esencialmente en forma de vaso, que está montado de manera giratoria alrededor de su eje longitudinal 11 inclinado con respecto a la vertical. Una herramienta de mezclado 12 que puede girar en sentido contrario al recipiente de mezclado 10 está dispuesta en paralelo al eje longitudinal 11 de manera excéntrica en el recipiente de mezclado 10. El recipiente de mezclado 10 se puede alimentar a través de una abertura de tapa 15 cerrable y se puede vaciar a través de una abertura de base 16 dispuesta en el centro, igualmente cerrable. Se utiliza por ejemplo una mezcladora intensiva según Eirich que presenta una entrada de potencia de 10 a 20 kilovatios por 100 kg de material de mezcla (preferentemente de manera aproximada 15 kilovatios por 100 kg de material de mezcla) y una velocidad circunferencial en el punto más externo de la herramienta de agitación de al menos 30 metros por segundo.

60 El horno rotativo tubular 6 comprende convencionalmente un tubo rotativo 20 cilíndrico hueco alargado de acero resistente a altas temperaturas, en cuyo espacio interior está diseñada una cámara de combustión 21. El tubo rotativo 20 está montado de manera giratoria alrededor de su eje longitudinal 23 dispuesto de manera ligeramente inclinada con respecto a la horizontal. El tubo rotativo 6 está rodeado en su mayor parte por un revestimiento estacionario 25, de modo que entre el tubo rotativo 20 y el revestimiento 25 está formada una hendidura anular. La hendidura anular está calentada por medio de varios quemadores 26 dispuestos de manera distribuida a lo largo de la longitud del tubo rotativo 20, de modo que la cámara de combustión 21 se calienta indirectamente a través de la superficie lateral del

tubo rotativo 20.

5 Durante el funcionamiento de la instalación 1 se dosifican desde los dos silos 2,3 partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T a un canal de mezclado 30 dispuesto por debajo de los silos 2,3, de modo que allí está presente una premezcla de partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T con una proporción de agente antiadherente del 10 % en masa. El ajuste de la relación en masa deseada puede tener lugar por ejemplo por medio de una balanza, sin embargo, igualmente es posible que el ajuste tenga lugar volumétricamente por ejemplo por medio de esclusas de rueda o transportadores de tornillo asociados a los silos 2,3. A través del canal de mezclado 30 se transporta la premezcla de partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T al recipiente de mezclado 10 de la mezcladora intensiva 5.

15 Como alternativa a la representación a modo de ejemplo, puede suprimirse también el canal de mezclado 30, dosificándose en este caso partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T en cada caso por separado a la mezcladora intensiva 5, de modo que se genera allí la relación de mezcla deseada.

20 El proceso de mezclado tiene lugar por lotes, en donde en cada caso un lote de la premezcla se somete a un proceso de mezclado. La premezcla de agente antiadherente T y partículas de material de calcinación G se homogeneiza durante una duración de mezclado de 5 minutos en la mezcladora intensiva 5. Después de finalizar el proceso de mezclado se descarga la mezcla de partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T a través de la abertura de base 16 desde el recipiente de mezclado 10. La mezcla se almacena en un recipiente intermedio dispuesto entre la mezcladora intensiva 5 y el horno rotativo tubular 6 (no representado explícitamente).

25 Desde el recipiente intermedio se alimenta la mezcla de partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T de manera continua por medio de un equipo de alimentación no representado explícitamente en este caso a la cámara de combustión 21 del horno rotativo tubular 6 (indicado mediante una flecha 31). En la cámara de combustión 21 se genera durante el funcionamiento de la instalación 1 por medio del quemador 26 una temperatura de calcinación que supera la temperatura de reblandecimiento del polvo de vidrio de por ejemplo 960 °C, a la que se hinchan las partículas de material de calcinación G en un periodo de tiempo de aproximadamente 4 a 10 minutos sucesivamente para formar las microesferas huecas M deseadas. Las microesferas huecas M generadas se descargan de la cámara de combustión 21 y, después de una etapa de enfriamiento y clasificación, se alimentan a un depósito de producto (no representado en este caso). El agente antiadherente T se separa de las microesferas huecas M mediante tamizado o separación por aire. El agente antiadherente oxidado durante el proceso de combustión a óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ , corindón) opcionalmente se usa posteriormente en parte, en donde el agente antiadherente se añade a las partículas de material de calcinación G entonces en particular convencionalmente al comienzo del proceso de combustión. Además las microesferas huecas M se separan a su vez mediante tamizado o separación por aire de partículas expandidas multicelulares (espumosas) (es decir, partículas con varias cavidades), que se generan durante el proceso de combustión en pequeña medida junto a las microesferas huecas M. Estas partículas expandidas multicelulares o bien se desechan como partes defectuosas o bien se alimentan a otro uso.

40 La figura 2 muestra una forma de realización alternativa de la instalación 1. A diferencia de la primera forma de realización, en este caso el proceso de expansión no se lleva a cabo en un horno rotativo tubular, sino en un horno de cuba 40.

45 El horno de cuba 40 comprende una cámara de combustión 41 alargada, de tipo cuba, orientada verticalmente con respecto a la extensión longitudinal, que está rodeada por una camisa doble 42 de acero aislada térmicamente hacia el exterior. En una hendidura de refrigeración 43 formada por la camisa doble 42 se conduce aire de refrigeración K. La cámara de combustión 41 está ensanchada de manera escalonada hacia arriba.

50 Al horno de cuba 40 está asociado un quemador 45 que funciona con gas, que sirve para generar una corriente de gas caliente H dirigida de abajo arriba en la cámara de combustión 41. Para ello se alimenta el gas caliente generado por el quemador 45 a través de una conducción de gas caliente 46 a la cámara de combustión 41 como corriente de gas caliente H. Por ejemplo a la mitad de la altura de la cámara de combustión 41, en concreto en la zona del ensanchamiento de sección transversal descrito anteriormente, está dispuesto un número de (por ejemplo seis) quemadores 47 que funcionan con gas adicionales, que están colocados distribuidos a modo de corona alrededor de la circunferencia de la cámara de combustión 41.

55 Por encima de la cámara de combustión 41 sigue de acuerdo con la figura 2 una zona que sirve como trampa fría 50 y que presenta una sección de nuevo ensanchada con respecto a la sección transversal de la sección superior de la cámara de combustión 41. Como alternativa la cámara de combustión 41 así como la trampa fría 50 prevista opcionalmente pueden estar realizadas con una sección transversal uniforme a lo largo de toda la altura.

60 Por último, el horno de cuba 40 comprende un equipo de alimentación que en este caso está formado por una conducción de material de calcinación 55. La conducción de material de calcinación 55 está guiada a través de la camisa doble 42 y desemboca en la sección inferior de la cámara de combustión 41. La conducción de material de calcinación 55 está alimentada desde el recipiente intermedio posterior a la mezcladora intensiva 5 (indicado por la flecha 56). La conducción de material de calcinación 55 discurre en particular hacia abajo en la dirección de

alimentación, de modo que el material de calcinación resbala sin transporte activo (únicamente bajo la acción de la fuerza de la gravedad) hacia la cámara de combustión 41. No obstante, opcionalmente, el equipo de alimentación puede comprender también medios para el transporte activo del material de calcinación, por ejemplo, un sistema de aire comprimido o un tornillo de transporte.

5 Durante el funcionamiento de la instalación 1, en el presente ejemplo de realización, se transporta la mezcla homogénea de partículas de material de calcinación G y agente antiadherente T por medio de la conducción de material de calcinación 55 de manera continua a la cámara de combustión 41, donde se captan por la corriente de gas caliente H y se transportan hacia arriba.

10 A este respecto, en la sección inferior de la cámara de combustión 41 se genera una temperatura de por ejemplo aproximadamente 650 °C, a la que en primer lugar se precalientan las partículas de material de calcinación G. Mediante el quemador 47 se calienta adicionalmente la cámara de combustión 41, de modo que se aumenta la temperatura en la sección superior de la cámara de combustión 41 hasta la temperatura de calcinación que supera la temperatura de reblandecimiento del polvo de vidrio. La expansión de las partículas de material de calcinación G para formar las microesferas huecas M tiene lugar en este caso en el breve contacto con la llama a aproximadamente 1400 °C.

20 Las microesferas huecas M expandidas se alimentan por último a la trampa fría 50 y allí se enfrían bruscamente mediante alimentación de aire de refrigeración K. Por último las microesferas huecas M se separan de la corriente de gas caliente a través de un separador de sólidos y se alimentan dado el caso tras una etapa de clasificación a un depósito de producto (tampoco representado en este caso). El agente antiadherente T descargado conjuntamente, así como posibles partes defectuosas (en particular partículas expandidas multicelulares), se separan por medio de un ciclón a su vez de las microesferas huecas M.

25 Ensayos han demostrado que el efecto antiadherente esencialmente mejorado en comparación con procedimientos convencionales puede atribuirse tanto al uso de hidróxido de aluminio como agente antiadherente T como al mezclado intensivo de las partículas de material de calcinación G con el agente antiadherente T, y en particular solo se consigue mediante la combinación de ambas características de procedimiento.

30 En las figuras 3 a 5 están representadas en cada caso fotografías microscópicas de microesferas huecas M producidas de acuerdo con la invención en diferentes aumentos. El aumento respectivo se puede apreciar en la escala representada en cada caso en la figura abajo a la derecha. Estas microesferas huecas M se produjeron en una instalación 1 de acuerdo con la figura 1, en donde como mezcladora intensiva 5 se recurrió a una mezcladora intensiva según Eirich en la escala técnica. El proceso de mezclado tuvo lugar a este respecto durante 5 minutos a una velocidad de agitador máxima de aproximadamente 31,4 metros por segundo (en este sentido está indicada la velocidad circunferencial de la herramienta de mezclado 12 en su diámetro mayor) a una velocidad de contrarrotación del recipiente de mezclado 10 de 35 revoluciones por minuto. La mezcladora presentaba a este respecto una entrada de potencia de 2,4 kilovatios en 10 litros de material de mezcla.

40 En la figura 3 y la figura 4 se puede apreciar en particular la excelente esfericidad de las microesferas huecas M. Además, en la figura 3 y la figura 4 se puede ver que las partículas expandidas producidas según el procedimiento presentado están presentes casi exclusivamente como esferas huecas, es decir en forma de esferas en las que una cavidad central individual está rodeada por una pared relativamente delgada. Prácticamente no se generan partículas multicelulares que presentan en su núcleo varias cavidades de tamaño comparable. En la figura 4 se puede ver a este respecto que también las partículas más pequeñas están presentes como esferas huecas, lo que se muestra en este caso a modo de ejemplo mediante dos microesferas huecas M dimensionadas con diámetros de 10,6 µm o 9,5 µm. Por otro lado, con el procedimiento descrito anteriormente se obtuvieron también microesferas huecas grandes con diámetros entre 300 y 500 micrómetros.

50 La figura 5 muestra la superficie rugosa de la pared de esfera hueca 60 típica para las microesferas huecas M producidas de acuerdo con la invención. Además, se pueden apreciar burbujas 61 incluidas en la pared de esfera hueca 60 o burbujas 61 fijadas a la pared de esfera hueca 60, cuyos diámetros son inferiores en un múltiplo a los diámetros de la cavidad central.

55 La invención se ilustra especialmente en los ejemplos de realización descritos anteriormente, pero no está limitada a los mismos.

Lista de referencias

- 60
- 1 instalación
  - 2 silo
  - 3 silo
  - 5 mezcladora intensiva
  - 6 horno rotativo tubular
  - 10 recipiente de mezclado

11	eje longitudinal
12	herramienta de mezclado
15	abertura de tapa
16	abertura de base
20	tubo rotativo
21	cámara de combustión
23	eje longitudinal
25	revestimiento
26	quemador
30	canal de mezclado
31	flecha
40	horno de cuba
41	cámara de combustión
42	camisa doble
43	hendidura de refrigeración
45	quemador
46	conducción de gas caliente
47	quemador
50	trampa fría
55	conducción de material de calcinación
56	flecha
60	pared de esfera hueca
61	burbujas
G	partículas de material de calcinación
H	corriente de gas caliente
K	aire de refrigeración
M	microesferas huecas
T	agente antiadherente

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de microesferas huecas (M) de vidrio

- 5 - en donde se prepara una suspensión acuosa de materiales de partida, que comprende polvo de vidrio y vidrio soluble,  
- en donde a partir de la suspensión se producen partículas de material de calcinación (G), cuyos diámetros se encuentran entre 5 micrómetros y 300 micrómetros, en particular entre 5 micrómetros y 100 micrómetros,  
10 - en donde las partículas de material de calcinación (G) se mezclan con un agente antiadherente (T) en forma de polvo de hidróxido de aluminio en una mezcladora intensiva (5), en donde
- = el proceso de mezclado se lleva a cabo con una entrada de potencia de al menos 2 kilovatios, en particular al menos 5 kilovatios, por 100 kilogramos de material de mezcla y/o  
15 = una herramienta de mezclado de la mezcladora intensiva (5) se mueve durante el proceso de mezclado con una velocidad circunferencial de al menos 15 metros, en particular al menos 30 metros, por segundo,
- en donde a continuación la mezcla de partículas de material de calcinación (G) y agente antiadherente (T) se introduce en una cámara de combustión (21, 41) de un horno (6, 40), y  
20 - en donde las partículas de material de calcinación (G) se expanden en la cámara de combustión (21, 41) a una temperatura de calcinación que supera la temperatura de reblandecimiento del polvo de vidrio para formar las microesferas huecas (M).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polvo de vidrio, que se usa para la producción de la suspensión, se muele hasta una finura de  $D_{97} \leq 47 \mu\text{m}$ , en particular de  $D_{97} \leq 35 \mu\text{m}$ .

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el agente antiadherente en forma de polvo (T) de hidróxido de aluminio está presente con una finura de  $D_{90} \leq 35 \mu\text{m}$ , en particular  $D_{90} \leq 5 \mu\text{m}$ , preferentemente  $D_{90} \leq 3,5 \mu\text{m}$ .

30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la mezcla de partículas de material de calcinación (G) y agente antiadherente (T) se mezcla de manera intensiva durante una duración de mezclado de 10 segundos a 10 minutos, en particular durante aproximadamente 5 minutos.

35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la mezcla de partículas de material de calcinación (G) y agente antiadherente (T) se produce con una proporción de agente antiadherente del 5 % en masa al 25 % en masa, en particular del 17 % en masa.

40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** para mezclar las partículas de material de calcinación (G) con el agente antiadherente (T) se usa una mezcladora intensiva (5) según Eirich.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el proceso de expansión se lleva a cabo en un horno rotativo tubular (6).

45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el proceso de expansión se lleva a cabo en un horno de cuba (40).

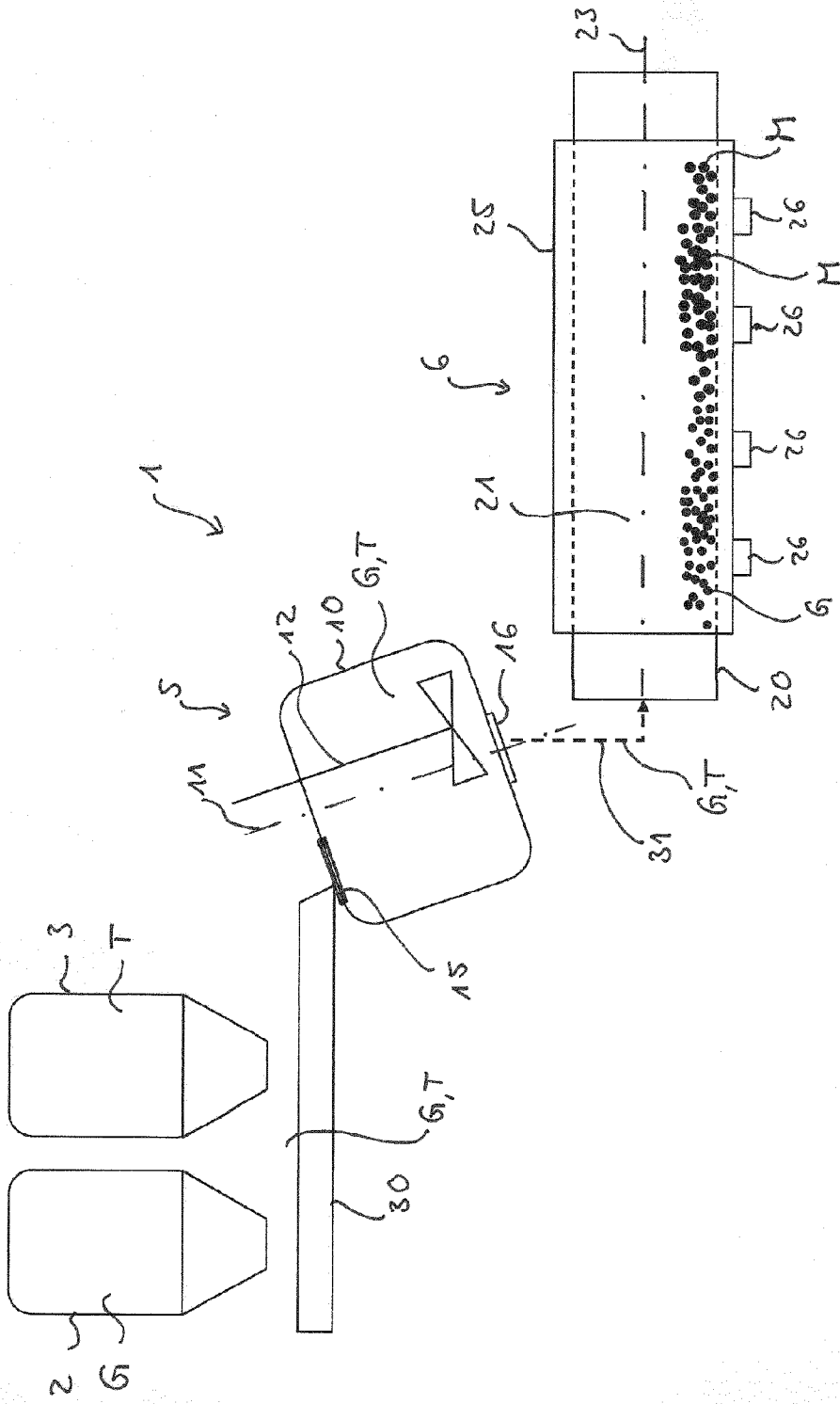


Fig. 1

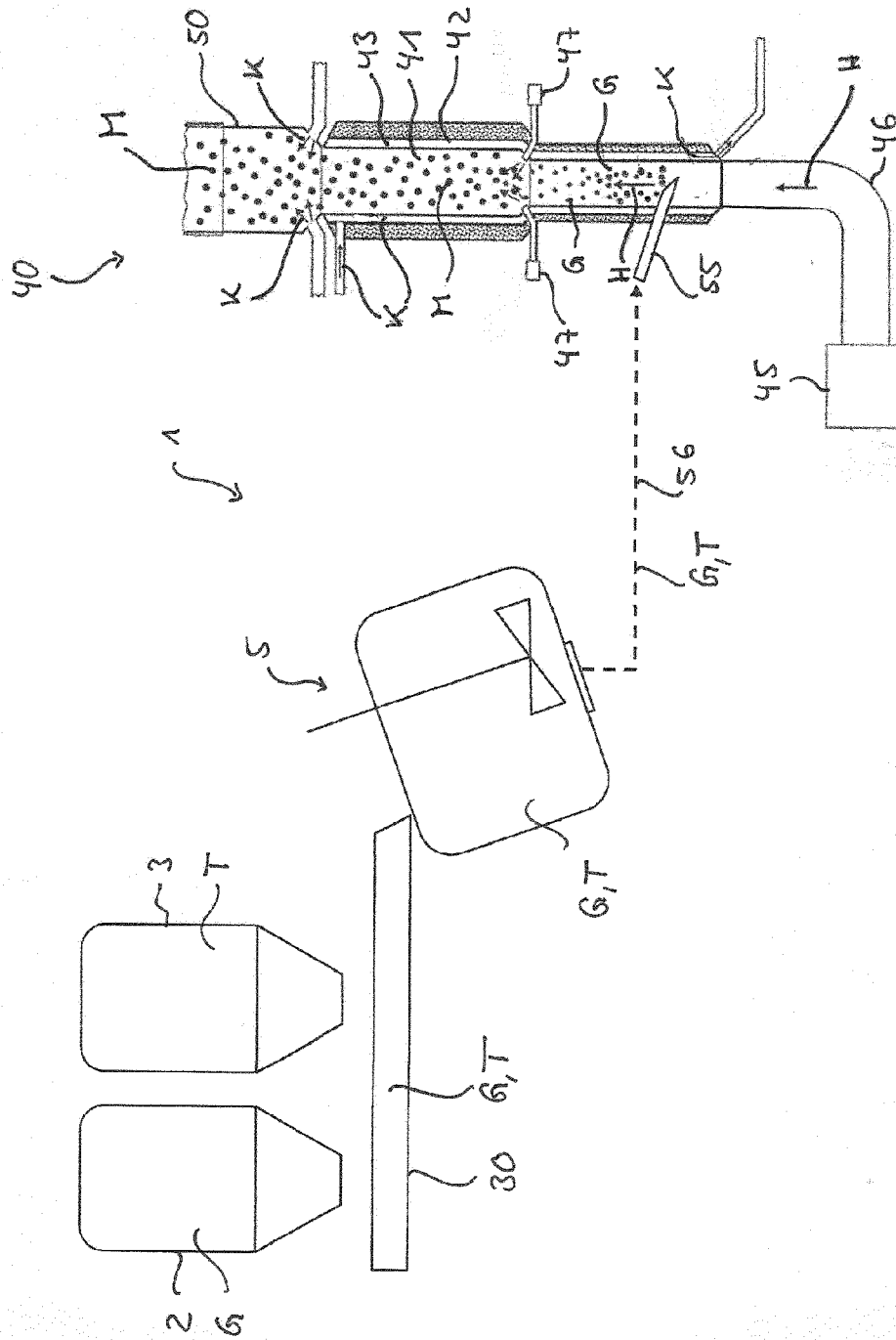


Fig. 2

Fig. 3

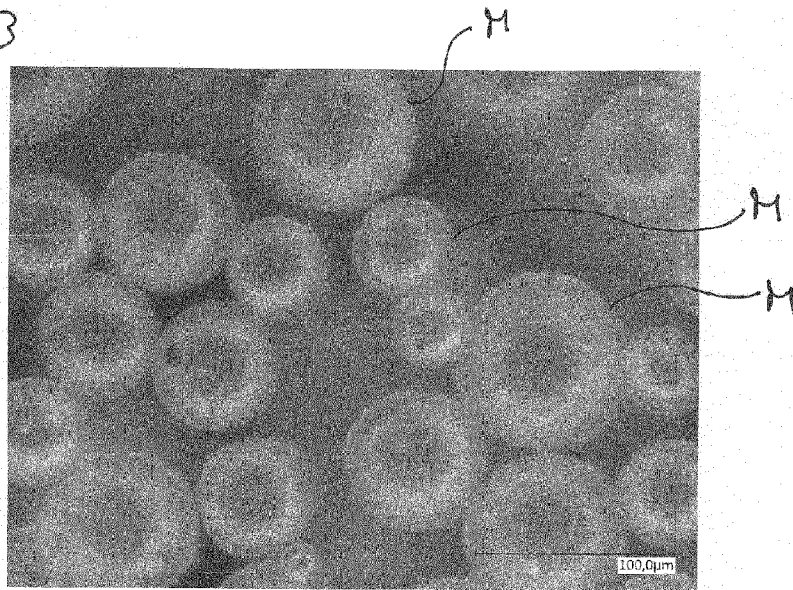


Fig. 4

