



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712516 B

(45) 授权公告日 2015.04.22

(21) 申请号 201080058694.4
 (22) 申请日 2010.12.14
 (30) 优先权数据
 12/643,606 2009.12.21 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012.06.21
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2010/060229 2010.12.14
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02011/084407 EN 2011.07.14
 (73) 专利权人 3M 创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
 (72) 发明人 威钢
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 张爽 郭国清
 (51) Int. Cl.
 C03B 19/10(2006.01)
 C03B 37/00(2006.01)
 C03B 9/00(2006.01)

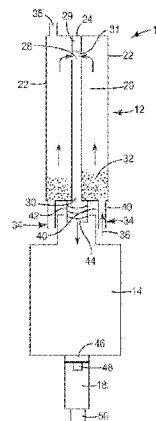
(56) 对比文件
 US 5501871 A, 1996.03.26,
 US 4661137 A, 1987.04.28,
 US 2005284630 A1, 2005.12.29,
 US 2009280328 A1, 2009.11.12,
 US 4257798 A, 1981.03.24,
 US 5501871 A, 1996.03.26,
 US 4133854 A, 1979.01.09,
 US 4142969 A, 1979.03.06,
 US 4698317 A, 1987.10.06,

审查员 赵华英

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称
 用于制备中空微球体的方法

(57) 摘要
 本发明提供一种用于制备中空微球体的方法,其包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热进料,其中所述加热在真空下进行。还提供使用此方法制备的中空微球体。



1. 一种形成中空微球体的方法,其包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,其中所述加热在真空下进行;该方法还包括使用分配系统提供所述进料,所述分配系统包括细长外壳,该细长外壳具有在其中竖直地保持居中的中空内管;该方法还包括在所述细长外壳中流化所述进料;和该方法还包括使用载气将所述进料引入到所述中空内管中。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述中空内管具有顶端和底端,其中所述顶端和底端完全敞开。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述中空内管具有顶端和底端,并且另外其中竖直延伸凸起从所述细长外壳的顶部延伸到恰好在所述中空内管的顶端上方。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其还包括在收集器中收集形成的中空微球体。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述真空维持在等于或小于 6,773Pa(2inHg) 的绝对压力下。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述真空维持在等于或小于 33,864Pa(10inHg) 的绝对压力下。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述进料包含选自玻璃和珍珠岩中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述玻璃是回收的玻璃。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述进料包含:

- (a) 介于 50 重量%和 90 重量%之间的 SiO_2 ;
- (b) 介于 2 重量%和 20 重量%之间的碱金属氧化物;
- (c) 介于 1 重量%和 30 重量%之间的 B_2O_3 ;
- (d) 介于 0 重量%至 0.5 重量%之间的硫;
- (e) 介于 0 重量%和 25 重量%之间的二价金属氧化物;
- (f) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的除 SiO_2 以外的四价金属氧化物;
- (g) 介于 0 重量%和 20 重量%之间的三价金属氧化物;
- (h) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的五价原子的氧化物;和
- (i) 介于 0 重量%和 5 重量%之间的氟。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其还包括将所述进料加热到大于或等于所述进料的软化温度的温度。

11. 一种中空微球体,其使用根据权利要求 1 所述的方法来制备。

12. 根据权利要求 11 所述的中空微球体,其中所述真空维持在等于或小于 6,773Pa(2inHg) 的绝对压力下。

13. 根据权利要求 11 所述的中空微球体,其中所述真空维持在等于或小于 33,864Pa(10inHg) 的绝对压力下。

14. 根据权利要求 11 所述的中空微球体,其中所述进料包含选自玻璃和珍珠岩中的至少一种。

15. 根据权利要求 14 所述的中空微球体,其中所述玻璃是回收的玻璃。

16. 根据权利要求 11 所述的中空微球体,其中所述进料包含:

- (a) 介于 50 重量%和 90 重量%之间的 SiO_2 ;
- (b) 介于 2 重量%和 20 重量%之间的碱金属氧化物;

- (c) 介于 1 重量%和 30 重量%之间的 B_2O_3 ;
- (d) 介于 0 重量%至 0.5 重量%之间的硫 ;
- (e) 介于 0 重量%和 25 重量%之间的二价金属氧化物 ;
- (f) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的除 SiO_2 以外的四价金属氧化物 ;
- (g) 介于 0 重量%和 20 重量%之间的三价金属氧化物 ;
- (h) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的五价原子的氧化物 ;和
- (i) 介于 0 重量%和 5 重量%之间的氟。

17. 根据权利要求 11 所述的中空微球体,其中所述进料通过包括分配系统的方法来提供。

18. 根据权利要求 17 所述的中空微球体,其中所述分配系统包括细长外壳,该细长外壳具有在其中竖直保持居中的中空内管,其中所述中空内管具有顶端和底端,并且另外其中竖直延伸的凸起从所述细长外壳的顶部延伸到恰好在所述中空内管的顶端上方。

19. 根据权利要求 18 所述的中空微球体,其还包括在所述细长外壳中流化进料和使用载气将进料引入到所述中空内管中。

用于制备中空微球体的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备中空微球体的方法。本发明还涉及可用于制备中空微球体的真空设备。

发明内容

[0002] 在一个方面,本发明提供一种形成中空微球体的方法,其包括:在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,其中所述加热在真空下进行。

[0003] 在另一方面,本发明提供一种形成中空微球体的方法,其包括在足以进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,其中所述加热在真空下进行,并且其中所述真空维持在等于或小于 6,773Pa(2inHg) 的绝对压力下。

[0004] 在另一方面,本发明提供一种形成中空微球体的方法,其包括在足以进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,并且其中所述真空维持在等于或小于 33,864Pa(10inHg) 的绝对压力下。

[0005] 在另一方面,本发明提供一种形成中空微球体的方法,其包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,其中所述进料包含选自玻璃、回收的玻璃和珍珠岩中的至少一种。

[0006] 在另一方面,本发明提供一种形成中空微球体的方法,其包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,其中所述进料包含:(a) 介于 50 重量%和 90 重量%之间的 SiO₂; (b) 介于 2 重量%和 20 重量%之间的碱金属氧化物;(c) 介于 1 重量%和 30 重量%之间的 B₂O₃; (d) 介于 0 重量%至 0.5 重量%之间硫;(e) 介于 0 重量%和 25 重量%之间的二价金属氧化物;(f) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的除 SiO₂ 以外的四价金属氧化物;(g) 介于 0 重量%和 20 重量%之间的三价金属氧化物;(h) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的五价原子的氧化物;和 (i) 介于 0 重量%和 5 重量%之间的氟。

[0007] 在另一方面,本发明提供一种形成中空微球体的方法,其包括在足以将进料的至少一部分转换为中空微球体条件下加热所述进料,并且还包含将所述进料加热到大于或等于所述进料的软化温度的温度。

[0008] 在又一方面,本发明提供一种中空微球体,其是使用包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料的方法来制备,其中所述加热在真空下进行。

[0009] 在另一方面,本发明提供一种中空微球体,其是使用包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料的方法来制备,其中所述加热在真空下进行,其中所述真空维持在等于或小于 6,773Pa(2inHg) 的绝对压力下。

[0010] 在另一方面,本发明提供一种中空微球体,其是使用包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料的方法来制备,其中所述加热在真空下进行,其中所述真空维持在等于或小于 33,864Pa(10inHg) 的绝对压力下。

[0011] 在另一方面,本发明提供一种中空微球体,其是使用包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料的方法来制备,其中所述加热在真空下进

行,其中所述进料包含选自玻璃、回收的玻璃和珍珠岩中的至少一种。

[0012] 在另一方面,本发明提供一种中空微球体,其是使用包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料的方法来制备,其中所述加热在真空下进行,其中所述进料包含:(a) 介于 50 重量%和 90 重量%之间的 SiO₂; (b) 介于 2 重量%和 20 重量%之间的碱金属氧化物;(c) 介于 1 重量%和 30 重量%之间的 B₂O₃; (d) 介于 0 重量%至 0.5 重量%之间硫;(e) 介于 0 重量%和 25 重量%之间的二价金属氧化物;(f) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的除 SiO₂ 以外的四价金属氧化物;(g) 介于 0 重量%和 20 重量%之间的三价金属氧化物;(h) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的五价原子的氧化物;和 (i) 介于 0 重量%和 5 重量%之间的氟。

[0013] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中给出。本发明的其他特征、目标和优点从描述和权利要求中将显而易见。

[0014] 附图简要说明

[0015] 图 1 为本发明公开的用于制备中空微球体的设备的一个实施例的前剖视图。

[0016] 图 2 为本发明公开的用于制备中空微球体的设备的一个实施例的前剖视图。

[0017] 图 3 为根据实例 1 制备的回收的玻璃中空微球体的光学图像。

[0018] 图 4 为根据实例 5 制备的玻璃中空微球体的光学图像。

[0019] 图 5 为按实例 8 中所述制备的珍珠岩中空微球体的光学图像。

具体实施方式

[0020] 如本文所用的术语“玻璃”包括所有无定形固体或可用于形成无定形固体的熔体,其中用于形成这种玻璃的原材料包括各种氧化物和矿物。这些氧化物包括金属氧化物。

[0021] 如本文所用的术语“回收的玻璃”是指使用玻璃作为原材料形成的任何材料。

[0022] 如本文所用的术语“真空”是指低于 101,592Pa(30inHg) 的绝对压力。

[0023] 平均直径小于约 500 微米的中空微球体对许多用途具有宽泛实用性,其中多个用途需要具体尺寸、形状、密度和强度特性。例如,中空微球体在工业中作为聚合物型化合物的添加剂广泛使用,其中它们可以用作调节剂、增强剂、硬化剂 (rigidifier) 和 / 或填料。通常,希望中空微球体强度较高从而不在聚合物型配混物的进一步加工期间例如被高压喷射、捏合、挤出或注模压碎或破裂。希望提供一种用于制备中空微球体的方法,其允许控制所得中空微球体的尺寸、形状、密度和强度。

[0024] 中空微球体和用于制备它们的方法已在各种参考文献中公开。例如,这些参考文献中的一些公开一种使用玻璃形成组分的同时熔融和熔融物质的伸展来制备中空微球体的方法。其他参考文献公开加热含有无机气体形成剂、或发泡剂混合物的玻璃组合物,和加热该玻璃至足以释放发泡剂混合物的温度。其他参考文献公开一种方法,包括通过湿粉碎来粉碎材料以获得粉末状粉末材料的浆液,喷射所述浆液以形成液滴,并加热所述液滴以熔合或烧结粉末材料以便获得无机微球体。其他参考文献公开一种用于通过在夹带流反应器中于部分氧化条件下采用谨慎控制的时间-温度过程处理精确配制的进料混合物来制备低密度微球体的方法。然而,这些参考文献没有提供这样一种用于制备中空微球体的方法,其提供对由其制备的中空微球体的尺寸、形状、密度和强度的控制。

[0025] 除了尺寸、密度和强度以外,中空微球体的实用性可能取决于水敏感性和成本,其意味着优选的是,用于制备中空微球体玻璃组合物包括相对高的二氧化硅含量。然而,玻璃组合物中较高的二氧化硅含量并不总是可取的,因为在初始玻璃制备中,较高二氧化硅玻璃所需的较高温度和较长熔化时间降低可保留的发泡剂混合物的量,其阻止低密度玻璃气泡的形成。为获得低密度(例如小于 0.2g/cc)的中空微球体,很难在初始玻璃熔化操作期间保留足够的发泡剂混合物。希望使用具有相对高的二氧化硅含量并同时产生低密度气泡的玻璃组合物。

[0026] 中空微球体通常通过加热研磨的熔块(常常称为“进料”,其含有发泡剂混合物)制备。用于制备中空微球体的已知方法包括玻璃熔化、玻璃进料研磨和使用火焰处理的中空微球体形成。该方法的关键在于,在用火焰处理形成中空微球体使之前用于形成中空微球体的玻璃组合物必须包含具体量的发泡剂混合物。发泡剂混合物通常为在高温下分解的组合物。示例性发泡剂混合物包括硫或硫和氧的化合物,其基于玻璃组合物的总重量计在玻璃组合物中以大于约 0.12 重量%的发泡剂混合物的量存在。

[0027] 在这些方法中,必要的是熔化玻璃两次,一次是在批料熔化以溶解玻璃中的发泡剂混合物期间,另一次是指形成中空微球体期间。因为玻璃组合物中发泡剂混合物的挥发性,批料熔化步骤限于相对较低温度,在此期间批料组合物变得对用于批料熔化步骤的熔化槽的耐火材料十分具有腐蚀性。批料熔化步骤还需要相对长的时间且必须保持用于批料熔化步骤的玻璃粒子尺寸很小。这些问题导致所得中空微球体的成本增加和潜在杂质增加。希望提供一种不需要使用发泡剂混合物来制备中空微球体的方法。

[0028] 可用于本发明的进料可以例如通过压碎和 / 或研磨任何合适玻璃来制备。本发明中的进料可以具有能够形成玻璃的任何组合物,例如回收的玻璃、珍珠岩、硅酸盐玻璃等等。在一些实施例中,基于总重量计,该进料包含 50 至 90% 的 SiO_2 , 2 至 20% 的碱金属氧化物, 1 至 30% 的 B_2O_3 , 0 至 0.5% 的硫(例如,作为元素性硫), 0 至 25% 的二价金属氧化物(例如, CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、或 PbO), 除 SiO_2 以外的 0 至 10% 的四价金属氧化物(例如, TiO_2 、 MnO_2 、或 ZrO_2), 0 至 20% 的三价金属氧化物(例如, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、或 Sb_2O_3), 0 至 10% 的五价原子的氧化物(例如, P_2O_5 或 V_2O_5), 和 0 至 5% 的氟(如氟化物), 所述氟可充当助熔剂以促进玻璃组合物熔化。在一个实施例中,进料包含 485g SiO_2 (可购自 US Silica, West Virginia, 美国), 114g Na_2O 、2B₂O₃ (90% 小于 590 μm), 161g CaCO_3 (90% 小于 44 μm), 29g Na_2CO_3 , 3.49g Na_2SO_4 (60% 小于 74 μm) 和 10g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (90% 小于 840 μm)。在另一个实施例中,进料包含 68.02% 的 SiO_2 , 7.44% 的 Na_2O , 11.09% 的 B_2O_3 , 12.7% 的 CaCO_3 和 0.76% 的 P_2O_5 。

[0029] 附加成分可用于进料组合物中并且可被包含在进料中(例如)以向所得中空微球体贡献特定性质或特性(例如,硬度或颜色)。在一些实施例中,上述进料组成基本上不含发泡剂混合物。如本文所用的短语“基本上不含发泡剂混合物”是指基于进料组合物的总重量计小于 0.12 重量%的发泡剂混合物。在一个实施例中,进料包含基于进料组合物的总重量计的小于或等于约 0.12 重量%的硫。在另一个实施例中,进料包含基于进料组合物的总重量计约 0 重量%的硫。

[0030] 该进料通常被研磨,并任选地被分类,以产生用于形成所需尺寸的中空微球体的合适粒度的进料。适用于研磨进料的方法包括(例如)使用珠磨机或球磨机、磨碎机、辊式开炼机、盘磨机、喷磨机、或它们的组合来研磨。例如,为制备用于形成中空微球体的合适粒度

的进料,进料可以使用盘磨机来粗研磨(例如压碎),并随后使用喷磨机来细研磨。喷磨机通常为三种类型:螺旋式喷磨机、流化床喷磨机和对冲式喷磨机,但也可使用其他的类型。

[0031] 螺旋式喷磨机包括,例如,可以商品名“MICRONIZER JET MILL”得自 Sturtevant, Inc., Hanover, Massachusetts; 商品名“MICRON-MASTER JET PULVERIZER”得自 The Jet Pulverizer Co., Moorestown, New Jersey; 和商品名“MICRO-JET”得自 Fluid Energy Processing and Equipment Co., Plumsteadville, Pennsylvania 的那些。在螺旋式喷磨机中,平面的圆柱研磨腔 (flat cylindrical grinding chamber) 被喷嘴环围绕。将待研磨的材料作为粒子被喷射器引入到喷嘴环内部。被压缩流体的射流膨胀通过喷嘴并加速所述粒子,其通过互相撞击导致尺寸下降。

[0032] 流化床喷磨机例如可以商品名“CGS FLUIDIZED BED JET MILL”得自 Netzsch Inc., Exton, Pennsylvania; 商品名“ROTO-JET”得自 Fluid Energy Processing and Equipment Co.; 和商品名“ALPINE MODEL 100APG”得自 Hosokawa Micron Powder 系统, Summit, New Jersey。这种类型的机器的下面部分为磨削区域。在所述磨削区域中的磨削喷嘴的环聚焦于中心点,并且所述磨削流体使被研磨的材料粒子加速。在材料的流化床内发生尺寸降低,并且这项技术可显著改进能量效率。

[0033] 对冲式喷磨机类似于流化床喷磨机,不同之处在于至少两个对冲的喷嘴加速粒子,这导致它们在中心点碰撞。对冲式喷磨机可例如商购于 CCE Technologies, Cottage Grove, Minnesota。

[0034] 一旦所述进料已研磨,则将其给料至本发明公开的设备中,所述设备包括分配系统、加热系统、真空系统和收集器。现参见图 1 和图 2,示出所公开设备 10 的两个示例性实施例。

[0035] 图 1 和图 2 中所示设备 10 包括具有细长外壳 20 的分配系统 12。细长外壳 20 具有比水平壁 24 更长的竖直壁 22。取决于其中将被分配的进料的类型和体积,选择细长外壳 20 的粒度和形状。例如,细长外壳 20 可以是球形的。图 1 中所示的示例性细长外壳 20 为球形并且具有约 3.81cm 的直径。图 2 中所示的示例性细长外壳 20 为球形并且具有约 5.08cm 的直径。细长外壳 20 可以由适用于分配进料 32 的任何材料制成,例如金属、玻璃、树脂等等和它们的组合的材料。例如,图 1 中所示细长外壳 20 完全由玻璃构造,并且图 2 中所示细长外壳 20 包括玻璃竖直壁 22 和金属水平壁 24。

[0036] 细长外壳 20 还包括在细长外壳 20 内竖直地保持居中的中空内管 26。取决于其中将被分配的进料 32 的类型和体积,选择中空内管 26 的粒度和形状。例如,中空内管 26 可以为球形。图 1 中所示的示例性中空内管 26 为球形并具有约 1.27cm 的直径。图 2 中所示的示例性中空内管 26 为球形并具有约 2.54cm 的直径。中空内管 26 在顶端 28 和底端 30 处开口,使得粒子或进料 32 可以从中通过。如图 2 所示,细长外壳 20 还可以包括竖直延伸的凸起 29,其从细长外壳 20 的顶部恰好延伸至中空内管 26 的顶端 28 上方,以便在竖直延伸凸起 29 和中空内管 26 的顶端 28 之间提供间隙 31。中空内管 26 可以由适用于分配进料 32 的任何材料制成,例如,金属、玻璃、树脂等等和它们的组合的材料。例如,图 1 中所示中空内管 26 完全由玻璃构造并且图 2 中所示中空内管 26 完全由金属构造。

[0037] 细长外壳 20 还包括颈状物 34。颈状物 34 定义图 1 中的接纳进料 32 和用于将进料 32 流化和移动至设备 10 中的中空内管内的载气的入口。颈状物 34 可以设置在分配系

统 12 的竖直壁 22 或分配系统 12 的水平壁 24 的底部附近。例如,图 1 中所示颈状物 34 沿着最靠近加热系统 14 的竖直壁 22 的一部分设置并且包括开口 36 和水平延伸壁 38。图 2 中所示的示例性颈状物 34 沿着水平壁 24 的一部分设置并且包括开口 36 和竖直延伸壁 40。图 2 中所示的分配系统 12 具有两个颈状物 34 或可以沿着底部水平壁 24 的一部分具有更多颈状物。图 2 中所示的示例性颈状物 34 很小,类似小孔。用于接纳图 2 所示进料 32 的入口 35 位于顶部水平壁 24。

[0038] 中空内管 26 的底端 30 操作性地连接到加热系统 14 的入口 44。设备 10 可以包括介于中空内管 26 的底端 30 和加热系统 14 的入口 44 之间的过渡部 42。希望介于中空内管 26 的底端 30 和加热系统 14 的入口 44 之间的过渡部 42 被密封以避免环境空气引入至设备 10 中。例如,介于中空内管 26 的底端 30 和加热系统 14 的入口 44 之间的过渡部 42 可以用 O 形环或任何其他类型的常规垫圈材料密封以避免环境空气在操作期间进入设备。

[0039] 设备 10 包括加热系统 14。可以使用任何市售的加热系统,例如可商购自 Thermal Technology Inc. (California, 美国) 的“Astro 1100-4080MI”型炉。本领域技术人员可了解,加热系统 14 内的温度取决于各种因素,例如进料 32 中所用材料的类型。在本发明公开的方法中,加热系统 14 内的温度应维持在大于或等于玻璃软化温度的温度下。在实施例中,加热系统 14 内的温度维持在大于约 1300°C。示例性温度包括大于约 1300°C、大于约 1410°C、大于约 1550°C、大于约 1560°C、大于约 1575°C、大于约 1600°C 和大于约 1650°C 的温度。

[0040] 设备 10 也包括在加热系统 14 内提供真空的真空系统 16 (未示出)。可以使用任何市售的真空系统。真空系统 16 可以为经由管件线例如空气线、液体线等等连接至加热系统 14 的独立系统。真空系统 16 还可以整合到加热系统 14、收集器 18 或这两者中。例如,以商品名“Master Heat Gun”商购自 Master Appliances Corp. (Wisconsin, 美国) 的冷空气鼓风机可以直接结合到加热系统 14 中。这些冷空气鼓风机可以在加热系统 14 的入口处、加热系统 14 的出口处、收集器 18 的入口处、或多个这些位置处提供冷却空气。希望将本发明公开的加热系统 14 的内部压力保持在约小于 6, 773Pa (2inHg) 的绝对压力下。在其他有益效果中,当使用基本上不含发泡剂混合物的进料 32 时,在本发明公开的制备中空微球体方法中将加热系统 14 的绝对内部压力维持在约小于 6, 773Pa (2inHg) 是有用的。

[0041] 设备 10 可以也包括其中收集形成的中空微球体的收集器 18。收集器 18 的入口 48 操作性地连接到加热系统 14 的出口 46。希望介于收集器 18 和加热系统 14 之间的连接被密封以避免环境空气引入到设备 10 中。例如,介于收集器 18 和加热系统 14 之间的连接可以用 O 形环或任何其他类型的常规垫圈材料密封以避免环境空气在操作期间进入设备。本领域技术人员可了解,收集器 18 可以许多方式设计,取决于各种因素,例如尺寸、其中正在收集的中空微球体的形状和体积、真空系统 14 的整合、设备 10 的操作温度等等。

[0042] 仍参见图 1 和图 2,在本发明公开的用于制备中空微球体方法期间,使用载气将粒子或进料 32 给料至设备 10 中,其中所述载气可以是任何惰性气体。本领域技术人员可以了解,载气的流速根据各种因素来选择,例如正被给料至设备 10 中的进料 32 的尺寸、形状和体积,设备 10 内的所需压力等等。载气的流速应足以将进料 32 引入在中空内管 26 的顶端 28 处的开口中。然后,因为真空系统 16 在加热系统 14 内产生的真空,进料 32 被牵引至加热系统 14。一旦处于加热系统 14 内,则进料 32 变成中空微球体。在一个实施例中,使

得所述中空微球体可以经由重力穿过加热系统 14 自由下落并且离开加热系统 14 中的出口 46。在另一个实施例中，中空微球体可以被比加热系统 14 中所维持的真空更高的收集器 18 中的真空牵引穿过加热系统 14 中的出口 46 并进入收集器 18。收集器 18 所收集的中空微球体可以从设备 10 穿过收集器 18 中的出口 50 分配。或者，收集器 18 可以可从设备 10 拆除以便从设备 10 排放形成的中空微球体。

[0043] 使用本发明公开的方法制备的中空微球体具有相对低的密度。在一些实施例中，本发明公开的中空微球体的密度小于约 1.3g/ml。在一些实施例中，本发明公开的中空微球体的密度小于约 0.8g/ml。在其它实施例中，本发明公开的中空微球体的密度小于约 0.5g/ml，小于约 0.4g/ml，小于约 0.3g/ml，或小于约 0.2g/ml。

[0044] 使用本发明公开的方法制备的中空微球体具有相对高的强度。在一些实施例中，本发明公开的中空微球体的强度大于约 350psi。在一些实施例中，本发明公开的中空微球体的强度大于约 1500psi。在其它实施例中，本发明公开的中空微球体的强度大于约 2500psi，大于约 5000psi，大于约 10,000psi，或大于约 15,000psi。

[0045] 使用本发明公开的方法制备的中空微球体具有基本上单一的单元结构。如本文所用的术语“基本上”是指使用本发明公开的方法制备的绝大多数中空微球体具有单一单元结构。如本文所用的术语“单一单元结构”是指各中空微球体仅由一个外壁定义，并在各单独中空微球体中不存在其他外部壁、部分球面、同心球面、等等。示例性单一单元结构示于图 3 和图 4 中所示的光学图像中。

[0046] 如下为本发明的一些示例性实施例：

[0047] 1. 一种形成中空微球体的方法，其包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料，其中所述加热在真空下进行。

[0048] 2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述进料通过包括分配系统的方法来提供。

[0049] 3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述分配系统包括细长外壳，该细长外壳具有在其中竖直保持居中的中空内管。

[0050] 4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述中空内管具有顶端和底端，其中顶端和底端完全敞开。

[0051] 5. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法，其中所述中空内管具有顶端和底端，并且另外其中竖直延伸凸起从所述细长外壳的所述顶部延伸到恰好在所述中空内管的所述顶端上方。

[0052] 6. 根据权利要求 3、4 或 5 中任一项所述的方法，其还包括在所述细长外壳中流化进料和使用载气将进料引入到所述中空内管中。

[0053] 7. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其还包括在收集器中收集形成的中空微球体。

[0054] 8. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中所述真空维持在等于或小于绝对的 6,773Pa(2inHg)。

[0055] 9. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中所述真空维持在等于或小于绝对的 33,864Pa(10inHg)。

[0056] 10. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中所述进料包含选自玻璃、回收的玻璃和珍珠岩中的至少一种。

- [0057] 11. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其中所述进料包含:
- [0058] (a) 介于 50 重量%和 90 重量%之间的 SiO_2 ;
- [0059] (b) 介于 2 重量%和 20 重量%之间的碱金属氧化物;
- [0060] (c) 介于 1 重量%和 30 重量%之间的 B_2O_3 ;
- [0061] (d) 介于 0 重量%至 0.5 重量%之间的硫;
- [0062] (e) 介于 0 重量%和 25 重量%之间的二价金属氧化物;
- [0063] (f) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的除 SiO_2 以外的四价金属氧化物;
- [0064] (g) 介于 0 重量%和 20 重量%之间的三价金属氧化物;
- [0065] (h) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的五价原子的氧化物;和
- [0066] (i) 介于 0 重量%和 5 重量%之间的氟。
- [0067] 12. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其还包括将所述进料加热到大于或等于所述进料的软化温度的温度。
- [0068] 13. 一种中空微球体,其使用下述方法制造,所述方法包括在足以将进料的至少一部分转换成中空微球体的条件下加热所述进料,其中所述加热在真空下进行。
- [0069] 14. 根据权利要求 13 所述的中空微球体,其中所述真空维持在等于或小于绝对的 6,773Pa(2inHg)。
- [0070] 15. 根据权利要求 13 所述的中空微球体,其中所述真空维持在等于或小于绝对的 33,864Pa(10inHg)。
- [0071] 16. 根据权利要求 13、14、或 15 中任一项所述的中空微球体,其中所述进料包括选自玻璃、回收的玻璃和珍珠岩中的至少一种。
- [0072] 17. 根据权利要求 13、14、15、或 16 所述的中任一项所述的中空微球体,其中所述进料包含:
- [0073] (a) 介于 50 重量%和 90 重量%之间的 SiO_2 ;
- [0074] (b) 介于 2 重量%和 20 重量%之间的碱金属氧化物;
- [0075] (c) 介于 1 重量%和 30 重量%之间的 B_2O_3 ;
- [0076] (d) 介于 0 重量%至 0.5 重量%之间的硫;
- [0077] (e) 介于 0 重量%和 25 重量%之间的二价金属氧化物;
- [0078] (f) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的除 SiO_2 以外的四价金属氧化物;
- [0079] (g) 介于 0 重量%和 20 重量%之间的三价金属氧化物;
- [0080] (h) 介于 0 重量%和 10 重量%之间的五价原子的氧化物;和
- [0081] (i) 介于 0 重量%和 5 重量%之间的氟。
- [0082] 18. 根据权利要求 13、14、15、16、或 17 中任一项所述的中空微球体,其中所述进料通过包括分配系统的方法来提供。
- [0083] 19. 根据权利要求 18 所述的中空微球体,其中所述分配系统包括细长外壳,该细长外壳具有在其中竖直保持居中的中空内管,其中所述中空内管具有顶端和底端,并且另外其中竖直延伸凸起从所述细长外壳的顶部延伸到恰好在所述中空内管的顶端上方。
- [0084] 20. 根据权利要求 19 所述的中空微球体,其还包括在所述细长外壳中流化进料和使用载气将进料引入到所述中空内管中。
- [0085] 以下特定(但非限制性)实例将用于说明本发明。除非另外明确指出,否则在这些

实例中,所有量均以重量份表示。

[0086] 设备

[0087] 在以下实例中使用“Astro 1100-4080MI”型炉(通过 Thermal Technology Inc. (California, 美国) 商购)作为外加热系统,不同的是通过移除上炉床和下炉床来改进内室(inplate) 以使粒子或进料自由下落穿过加热系统。使用机械夹具将三个冷却空气鼓风机(通过 Master Appliances Corp. (Wisconsin, 美国) 以商品名“Master Heat Gun”商购)固定至加热系统的结构:一个冷却空气鼓风机靠近给料开口位于加热系统的顶部,并且两个冷却空气鼓风机位于加热系统的底部,在收集开口处吹出空气。位于加热系统的顶部的给料开口通过添加 O 形环密封而被改进以将分配系统保持在适当的位置。

[0088] 测试方法

[0089] 平均粒子密度测定

[0090] 使用以商品名“Accupyc 1330Pycnometer”得自 Micromeritics (Norcross, Georgia) 的完全自动化的气体置换比重瓶,根据 ASTM D2840-69,“中空微球的平均真颗粒密度”(Average True Particle Density of Hollow Microspheres),测定微球体的密度。

[0091] 由经过水漂浮步骤的以移除任何较重微球体、或“沉降物(sinker)”的样品测量漂浮密度。

[0092] 粒度测定

[0093] 使用以商品名“Coulter Counter LS-130”得自 Beckman Coulter (Fullerton, California) 的粒度分析器测定粒度分布。

[0094] 强度测试

[0095] 中空微球体的强度使用 ASTM D3102-72,“中空玻璃微球体的流体静力学破裂强度”(Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres)进行测定,不同的是中空微球体的样本尺寸是 10mL,中空微球体分散于甘油(20.6g)中,并且使用计算机软件自动进行数据整理。记录的数值是按原始产品体积计 10% 破裂时的静水压力。

[0096] 实例

[0097] 实例 1 至 4

[0098] 将回收的玻璃粒子(得自 Strategic Materials Inc., Texas, 美国)在流化床喷磨机(可以商品名“Alpine Model 100APG”得自 Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, New Jersey)中研磨,提供平均粒度约 20 μm 的进料。使用在图 2 中所示并于对应文本中描述的设备将该进料分配到加热系统中。在进料置于细长外壳和中空内管之间的情况下,以 4 立方英尺每小时(CFH)的流速和 6,773Pa (2inHg) 的绝对压力将载气喷射穿过颈状物。使进料朝中空内管的顶端处的缩窄开口悬浮并且由于施加于此处的真空压力而被朝加热系统牵引穿过中空管。

[0099] 原材料和处理条件列于表 1 中。

[0100] 图 3 为按实例 1 中所述制备的回收的玻璃中空微球体的光学图像,其由连接至 HRD-060HMT 型数字照相机(得自 Leica Microsystems, Illinois, 美国)的“DM LM”型显微镜获取。图 3 中所示中空微球体具有基本上单一的单元结构。

[0101] 在成形中空微球体之后,测量密度和强度。结果同样示于表 1 中。对于实例 1,测

量漂浮密度。

[0102] 表 1

实施例	回收的 玻璃	商品名称	温度 (°C)	密度 (g/ml)	强度 90% (psi)
实例 1	白色	Flint	1575	0.2386	2800
[0103] 实例 2	白色	Flint	1600	0.3328	1692
实例 3	绿色	Emerald Green	1650	0.8095	3769
实例 4	褐色	Amber	1650	0.7539	>15000

[0104] 实例 5 和 6

[0105] 实例 5 和 6 使用按 PCT 专利申请 W02006062566 (以引用方式并入本文中) 中描述获得的进料来制备。该进料包含: 485g SiO₂ (可购自 US Silica, West Virginia, 美国), 114g Na₂O·2B₂O₃ (90% 小于 590 μm, 可购自 US Borax, California, 美国), 161g CaCO₃ (90% 小于 44 μm, 可购自 Imerys, Alabama, 美国), 29g Na₂CO₃ (可购自 FMC Corp., Wyoming, 美国), 3.49g Na₂SO₄ (60% 小于 74 μm, 可购自 Searles Valley Mineral, California, 美国), 和 10g Na₄P₂O₇ (90% 小于 840 μm, 可购自 Astaris, Missouri, 美国)。玻璃进料的总硫浓度为 0.12%。

[0106] 将该进料在实例 1-4 中所述流化床喷磨机中研磨, 提供平均粒度约 13 μm 的进料。如实例 1-4 中所述并使用图 2 中所示并于对应文本中所述的设备, 将进料分配至加热系统中。图 4 为按实例 5 所述制备的玻璃微球体的光学图像。

[0107] 使用手持式高温计(可以商品名 Mikraon M90-31 得自 Mikron Infrared, California, 美国)测量温度。

[0108] 处理条件和测试结果示于下表 2 中。

[0109] 表 2

[0110]

实施例	温度 (°C)	密度 (g/ml)	强度 (psi)	气泡尺寸(目)
实例 5	1300	0.40	大于 5000	200
实例 6	1560	0.15	380	未测量

[0111] 实例 7

[0112] 按实例 5 中所述制备进料, 不同的是不使用硫酸钠。基于总重量计进料的组成为: 68.02%SiO₂、7.44%Na₂O、11.09%B₂O₃、12.7%CaCO₃ 和 0.76%P₂O₅。该进料是通过在流化床喷磨机中研磨进料直至平均粒度为大约 20 μm 而制备。按实例 7 中所述制备的中空微球体具有 0 重量% 的硫浓度。

[0113] 使用在图 1 中所示并于对应文本中描述的设备将该进料分配到加热系统中。在进料置于细长外壳内部的情况下, 以 4 立方英尺每小时 (CFH) 的流速和 6,773Pa (2inHg) 的绝

对压力将载气喷射穿过颈状物。使进料朝中空内管的顶端悬浮并且由于施加于此处的真空压力而被朝加热系统牵引穿过中空管。处理条件和测试结果示于下表 3 中。

[0114] 表 3

[0115]

实施例	温度 (°C)	真空 (Pa), 绝对	密度 (g/ml)	强度 (psi)
实例 7	1550	6, 773(2inHg)	0. 73	>10, 000

[0116] 实例 8

[0117] 使用实例 1-4 中所述流化床喷磨机研磨珍珠岩的粒子(得自 Redco II, California, 美国)直至平均粒度为约 25 μ m。使用 400 目和 200 目不锈钢筛网(得自 McMaster-Carr, of Illinois, 美国)分类研磨粒子。将平均粒度介于 200 目和 400 目之间的粒子与气相二氧化硅(可以商品名“Cab-0-Sil TS-530”得自 Cabot Corporation, Massachusetts, 美国)以 1% 的重量比混合。使用图 2 中所示并于对应文本中描述的设备将珍珠岩和热解法二氧化硅粒子分配至加热系统,不同的是使用绝对压力 33, 864Pa(10inHg)。

[0118] 图 5 为按实例 8 所述制备的珍珠岩中空微球体的光学图像。处理条件和测试结果示于下表 4 中。

[0119] 表 4

[0120]

实施例	温度 (°C)	真空 (Pa, 绝对)	密度 (g/ml)
实例 8	1410	33, 864(10inHg)	1. 26

[0121] 比较例 A

[0122] 比较例 A 包括可以商品名“3M Glass Bubbles K1”商购自 3M 公司的中空微球体,其为使用火焰形成方法来制备。火焰形成方法之前进料中总硫含量为基于进料的总重量计 0. 47 重量 % 的硫。中空微球体的性质示于下表 5 中。中空微球体的粒度分布示于下表 6 中。

[0123] 表 5

[0124]

实施例	密度 (g/ml)	强度 (psi)
比较例 A	0. 125	250

[0125] 表 6

[0126]

粒子的百分比 (%)	尺寸 (mm)
10	30. 0

50	65.0
50	115.0

[0127] 在不脱离本发明范围和精神的前提下,对本发明进行的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。

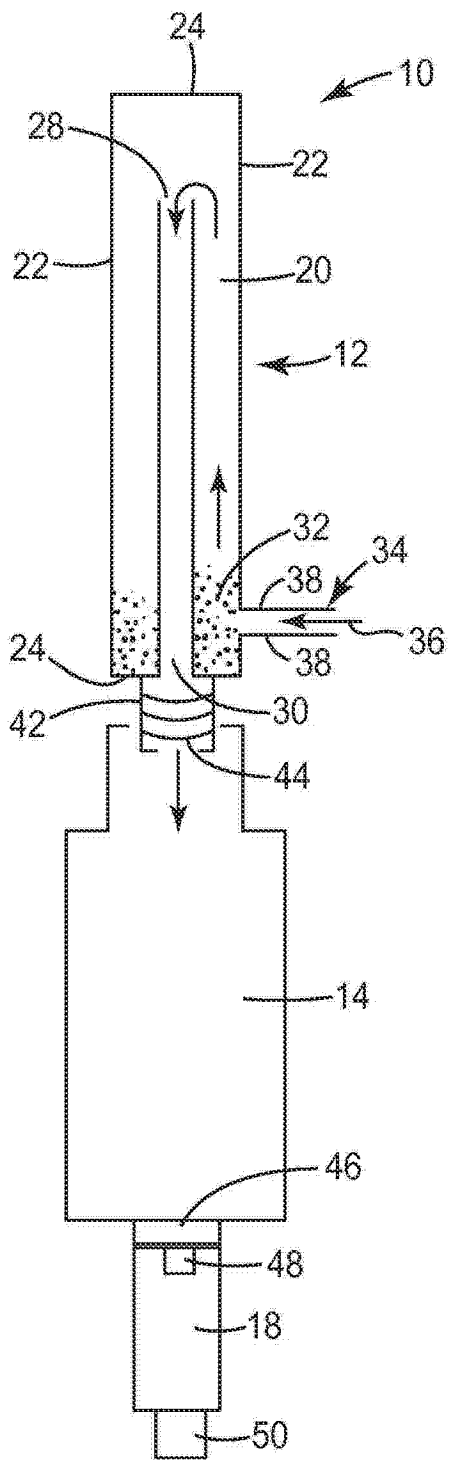


图 1

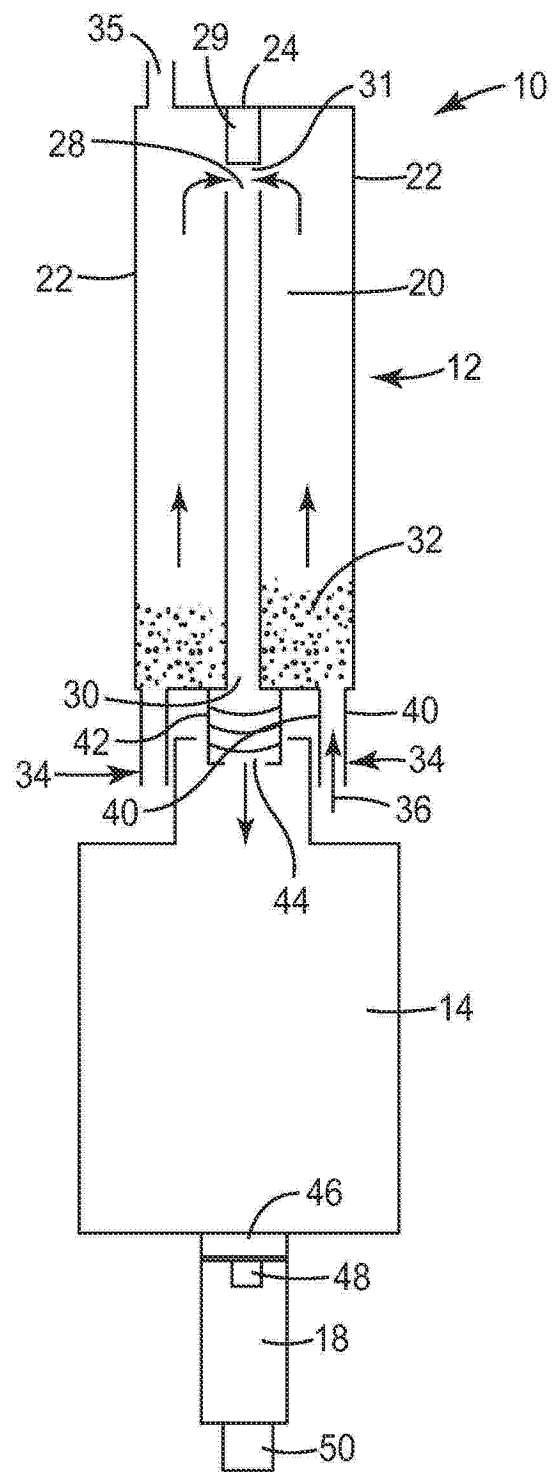


图 2

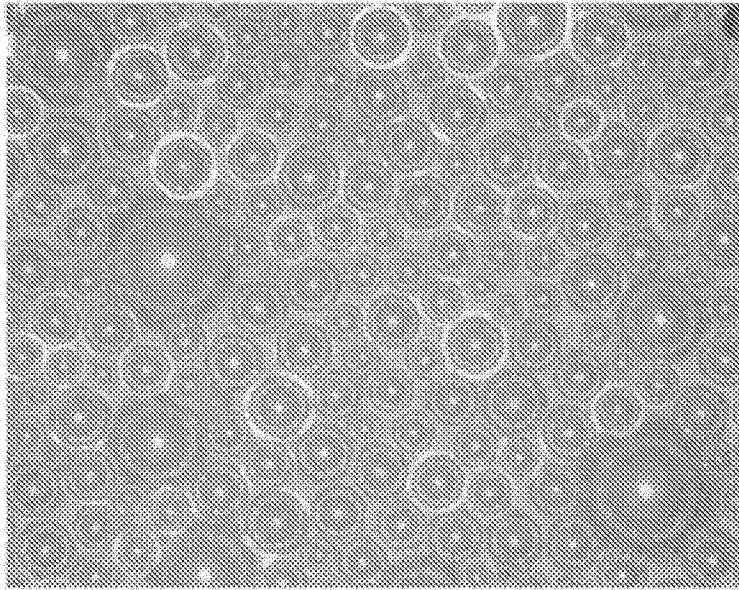


图 3

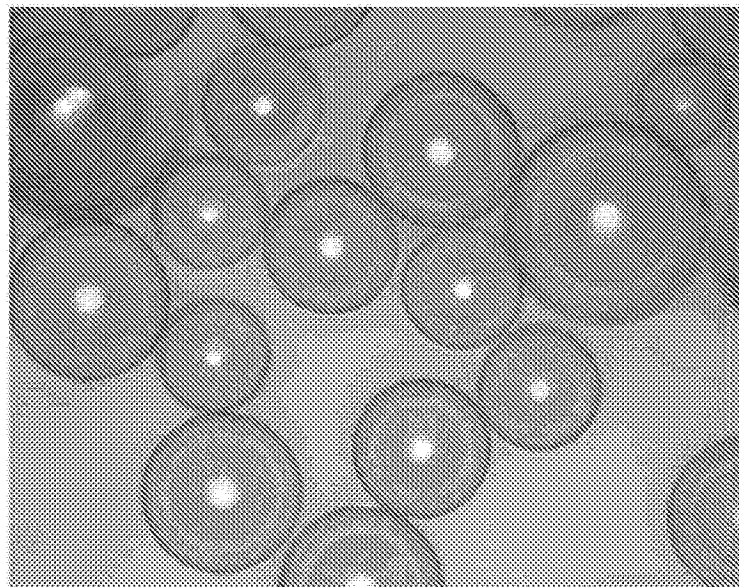


图 4

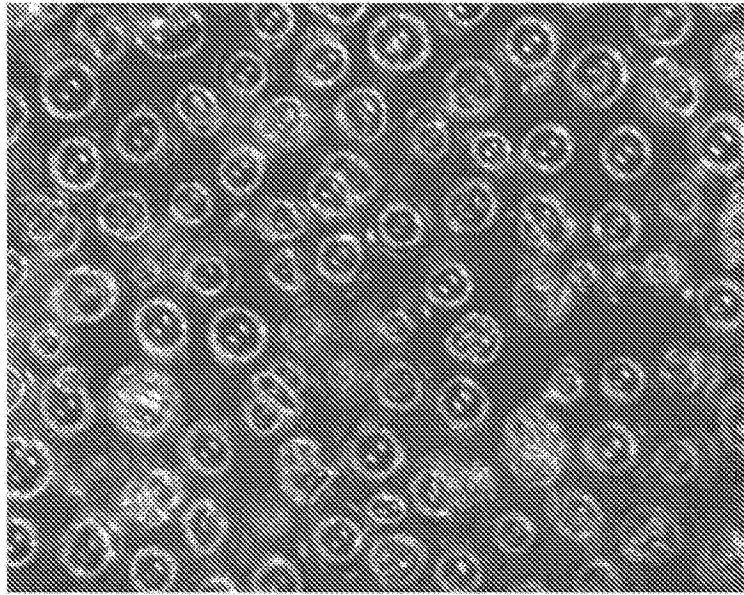


图 5