

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 071**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/083** (2006.01)

**C03C 3/085** (2006.01)

**C03C 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015 E 15201520 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 3184494**

54 Título: **Composición química para la producción de partículas de vidrio esféricas huecas con alta resistencia compresiva**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.05.2018**

73 Titular/es:

**ADF MATERIALS GMBH (100.0%)  
Maulbertschgasse 11  
1190 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**ISAEV, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 668 071 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

Composición química para la producción de partículas de vidrio esféricas huecas con alta resistencia compresiva

5 La invención se refiere a una partícula de vidrio esférica hueca.

Más aún, la invención se refiere a una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas.

10 Adicionalmente, la invención se refiere a un relleno que comprende una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas.

Adicionalmente, la invención se refiere al uso de un relleno de acuerdo con la invención en espumas sintácticas de matriz metálica.

15 Más aún, la invención se refiere a una espuma sintáctica de matriz metálica que comprende un relleno de acuerdo con la invención.

20 Las partículas de vidrio esféricas huecas, también conocidas en el estado de la técnica como "microesferas de vidrio sintéticas" o "microburbujas de vidrio" o "microglobos de vidrio", normalmente tienen baja gravedad específica, resistencia al calor satisfactoria, propiedades de aislamiento térmico, resistencia a la presión (por ejemplo, resistencia al aplastamiento) y resistencia al impacto, y puede alcanzar propiedades físicas superiores en comparación con los rellenos convencionales. Cada partícula de vidrio esférica hueca tiene una forma esencialmente esférica y un vacío interno esencialmente esférico.

25 Debido a sus propiedades ventajosas, las microesferas de vidrio esféricas huecas se utilizan en una variedad de áreas y aplicaciones. Por ejemplo, las microesferas de vidrio esféricas huecas se utilizan como rellenos livianos para materiales poliméricos compuestos de diferentes tipos o en tecnología criogénica, para la fabricación de materiales de aislamiento acústicos y térmicos o como objetivos para la síntesis termonuclear con láser. Se puede encontrar una descripción general del estado de la técnica con respecto al uso, propiedades y tecnología de las partículas de vidrio esféricas huecas, por ejemplo, en "Hollow glass microspheres. use, properties, and technology (Review)" by V.V. Budov in Science In Glass Production, Glass and Ceramics, July 1994, Volume 51, Issue 7, pp 230-235.

35 También se han desarrollado y se describen diversos métodos para producir partículas de vidrio esféricas huecas en la técnica anterior. Los primeros métodos para fabricar microesferas de vidrio huecas implican, por ejemplo, combinar silicato de sodio y ácido bórico con un agente de formación de espuma adecuado, secar (por ejemplo en un secador por pulverización) o triturar la mezcla con ingredientes adicionales (por ejemplo, en un molino de bolas con una suspensión de agua, arcilla china, feldspatos, metacaolín, silicato de sodio y/o silicato de potasio, zeolitas, carbonato de sodio y/o carbonato de potasio y/o carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio, etc.), ajustar el tamaño de las partículas trituradas y secar la mezcla en un secador por pulverización para obtener gránulos. Posteriormente se calientan los gránulos. La temperatura de cocción alcanza valores de entre aproximadamente 1200°C y 1800°C. Sin embargo, estos métodos tienen el inconveniente de que se requieren materiales de partida tales como ácido bórico que pueden dar como resultado la formación de compuestos tóxicos durante la producción y/o mientras que utiliza las partículas de vidrio esféricas huecas.

45 La Patente de los Estados Unidos número 7,666,505 B2 describe partículas de vidrio esféricas huecas que comprenden aluminosilicato y métodos para elaborarlas. Las microesferas de vidrio esféricas huecas descritas en esta comprenden 5.2% en peso a 30% en peso de óxido de calcio y más de 4% en peso a menos de aproximadamente 10% en peso de óxido de sodio, en el que las microesferas tienen un contenido total de óxido de metal alcalino de menos de aproximadamente 10% en peso. Adicionalmente, la Patente de los Estados Unidos número 7,666,505 B2 describe que la presencia de un porcentaje relativamente alto de óxido de sodio resulta en una durabilidad química deficiente de las partículas de vidrio esféricas huecas.

50 la solicitud de Patente de Estados Unidos número 09/858,571 (Pub. No: US 2001/0043996 A1) y la solicitud de Patente de Estados Unidos número 14/440,249 (Pub. No: US 2015/0315075 A1) describen microesferas de aluminosilicato de vidrio huecas y procesos para su producción. La durabilidad mecánica de estas microesferas es mayor debido al trióxido de boro ( $B_2O_3$ ). Sin embargo, como se describió anteriormente, la presencia de boro que puede llevar a compuestos tóxicos de boro no es deseable. Más aún, la presencia de trióxido de boro reduce la temperatura de fusión de las microesferas.

60 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición química libre de boro para la producción de partículas de vidrio esféricas huecas y materiales que comprenden dichas partículas con alta durabilidad mecánica y alta temperatura de fusión.

65 De acuerdo con la invención, se alcanza este objetivo al proporcionar partículas de vidrio esféricas huecas que comprenden óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) y por lo menos un óxido de metal, en las que el óxido de metal se selecciona del grupo que consiste de óxidos de metal alcalino y óxidos de metal alcalinotérreo, en las

que la relación de átomos de aluminio a átomos de metal alcalino es aproximadamente 1:1 y la relación de átomos de aluminio a átomos alcalinotérreos es aproximadamente 2:1, con la condición de que la partícula de vidrio esférica hueca esté libre de boro. La partícula de vidrio esférica hueca tiene un diámetro de partícula de entre 100 y 400 micras. Ventajosamente, la partícula de vidrio esférica hueca comprende óxido de sodio. En general, se entiende a partir del estado de la técnica que agregar óxido de sodio reduce la estabilidad química de la partícula de vidrio esférica hueca. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la presencia de óxido de sodio y en general óxidos de metales alcalinos, tales como óxido de potasio u óxidos de metales alcalinotérreos (tales como CaO y/o MgO) en una proporción correcta puede aumentar sorprendentemente la robustez mecánica (resistencia al aplastamiento del 80%) de la partícula de vidrio esférica hueca. En el estado de la técnica, la estabilidad mecánica (resistencia al aplastamiento del 80%) de la partícula de vidrio esférica hueca se proporciona usualmente al agregar algunos compuestos de boro. De acuerdo con la presente invención, sin embargo, no se necesita la adición de dichos compuestos potencialmente tóxicos.

En una realización preferida de la invención, la partícula de vidrio esférica hueca comprende entre aproximadamente 32% en peso y aproximadamente 40% en peso, preferiblemente aproximadamente 36% en peso, de  $Al_2O_3$ , entre aproximadamente 38% en peso y aproximadamente 46% en peso, preferiblemente aproximadamente 42% en peso, de  $SiO_2$  y entre aproximadamente 18% en peso y aproximadamente 26% en peso, preferiblemente aproximadamente 22% en peso, de por lo menos un óxido de metal alcalino.

En otra realización preferida de la invención, la partícula de vidrio esférica hueca comprende entre aproximadamente preferiblemente 18% en peso y aproximadamente 26% en peso, preferiblemente aproximadamente 22% en peso, de una mezcla de  $K_2O$  y  $Na_2O$ . La relación de % en peso entre los óxidos de potasio y de sodio se puede elegir arbitrariamente. En lugar de o además del óxido de potasio, también se puede elegir un óxido de litio  $Li_2O$ . Sin querer estar limitado a cierta teoría, se entiende que debido a la mezcla de por lo menos dos óxidos de metales alcalinos (por ejemplo de  $K_2O$  y  $Na_2O$ ) se consigue el denominado efecto de álcali mixto, que por ejemplo hace las partículas esféricas de vidrio químicamente más estables.

Como se demostrará por los ejemplos proporcionados a continuación, las partículas de diferente tamaño pueden tener diferentes fuerzas de aplastamiento al 80%. Generalmente y especialmente dentro del alcance de la presente invención, se entiende que "resistencia al aplastamiento del 80%" se refiere a una presión en la que se destruyen esencialmente aproximadamente 20% de partículas, es decir, pierden su forma esencialmente esférica.

En una realización preferida se puede proporcionar que la partícula de vidrio esférica hueca tiene una resistencia al aplastamiento del 80% de por lo menos 10000 psi, más preferiblemente por lo menos 12500 psi, especialmente por lo menos 15000 psi. Las partículas en esta invención se sometieron a una prueba de resistencia a la compresión isostática en un aparato de medición de la resistencia al aplastamiento (POREMASTER 60 GT de Quantachrome Instruments). Es importante observar que no se realizó endurecimiento (endurecimiento químico, endurecimiento por temperatura u otro tipo de endurecimiento) de las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención antes de la prueba de compresión isostática mencionada anteriormente. Normalmente, se agrega un recubrimiento de silano a las partículas de vidrio esféricas huecas convencionales antes de la prueba de resistencia a la compresión isostática, para aumentar su resistencia al aplastamiento del 80%. No se realizó dicho endurecimiento con las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención.

Más aún, en otras realizaciones, la partícula de vidrio esférica hueca tiene temperatura de fusión de por lo menos 1200°C.

De acuerdo con la invención, también se alcanza el objeto por medio de una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas como se describe en este documento. En realizaciones preferidas, la pluralidad de las partículas de vidrio esféricas huecas tienen una verdadera densidad, es decir la densidad de las partículas que componen un polvo o sólidos en partículas, de entre aproximadamente 0.4  $g/cm^3$  y aproximadamente 0.8  $g/cm^3$ , más preferiblemente de entre aproximadamente 0.45  $g/cm^3$  y aproximadamente 0.75  $g/cm^3$ , más preferiblemente una verdadera densidad de entre aproximadamente 0.5  $g/cm^3$  y aproximadamente 0.6  $g/cm^3$ .

De acuerdo con la invención también se logra el objeto por medio de una espuma sintáctica de matriz metálica que comprende un relleno, en la que el relleno comprende una pluralidad de las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención, en la que el metal en la espuma sintáctica de matriz metálica es aleación de aluminio o aluminio.

Las espumas sintácticas de matriz metálica, también conocidas como "materiales metálicos sintácticos" (véase, por ejemplo Patente de los Estados Unidos Número US 9,096,034 B2) o "espumas sintácticas de metal" (véase, por ejemplo Patente de los Estados Unidos Número US 8,815,408 B1), son conocidos por los expertos en la técnica principalmente debido a su resistencia excepcionalmente alta. Existen diferentes materiales conocidos en la técnica que se pueden utilizar como rellenos en dichas espumas. La Patente de los Estados Unidos número US 9,096,034 B2 describe microbalones cerámicos como un relleno. En la Patente de los Estados Unidos Número de US 8,815,408 B1 se utilizan cubiertas huecas para propósitos de llenado.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención se proporciona una espuma sintáctica de matriz metálica de aluminio al mezclar aluminio fundido o aleación de aluminio que tiene su temperatura de fusión de entre aproximadamente 600°C y aproximadamente 700°C, y una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención y descrita en este documento. En contraste a las partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención, las partículas de vidrio esféricas huecas convencionales ya sea una relativamente alta resistencia de aplastamiento y una baja temperatura de fusión o relativamente baja resistencia al aplastamiento y una alta temperatura de fusión.

La invención se explica adicionalmente mediante el siguiente ejemplo no limitante que describe un método para producir partículas de vidrio esféricas huecas de acuerdo con la invención.

Ejemplo:

Se prepararon tres muestras al mezclar ingredientes que contienen óxido de aluminio  $Al_2O_3$ , óxido de sodio  $Na_2O$ , dióxido de silicio  $SiO_2$  y óxido de potasio  $K_2O$  (por ejemplo, la mezcla resultante puede comprender arcilla china, feldespato, carbonato potásico, zeolitas, hidróxido de aluminio, silicato de potasio o de sodio, porcelana) con el fin de alcanzar una relación atómica de aluminio, silicio y ya sea sodio o potasio o ambos átomos de sodio y potasio de aproximadamente 1:1:1, es decir,  $A_{Al:Si:(Na+K)} = 1:1:1$ . Esto significa que para cada átomo de Al existe esencialmente un átomo de Si y esencialmente un átomo de Na o K en la mezcla. Para dos átomos de Al existen esencialmente dos átomos de Si y, o ya sea esencialmente un átomo de Na y esencialmente un átomo de K o esencialmente dos átomos de Na o esencialmente dos átomos de K. En particular, en este ejemplo, la mezcla comprendía aproximadamente 36% en peso de  $Al_2O_3$ , aproximadamente 42% en peso de  $SiO_2$ , aproximadamente 21% en peso de  $Na_2O$  y aproximadamente 1% de  $K_2O$ . Dependiendo de la pureza de estos ingredientes, puede haber impurezas, es decir, otros compuestos químicos, presentes. Sin embargo, la cantidad total de impurezas (otros compuestos químicos) no deben exceder el 3-4% en peso.

Después de mezclar los ingredientes anteriores, la mezcla se puede moler en un molino de bolas, con el fin de lograr un tamaño promedio de partículas de aproximadamente 5 micras como máximo. El molido puede ser seco o húmedo y se puede omitir si no es necesario ajustar el tamaño de partícula. A continuación, la mezcla se mezcló adicionalmente con agua y se mezcló con el fin de lograr una fluidez suficiente para secado por pulverización posterior. Después de secar en un secador por pulverización a la temperatura de aproximadamente 150-250°C, se logró un polvo con gránulos (partículas) que tenía un tamaño promedio de aproximadamente 80-400 micras. Los gránulos luego se separaron de acuerdo con su tamaño en tres fracciones: Fracción 1: aproximadamente 80-140 micras; Fracción 2: aproximadamente 140-200 micras; y Fracción 3: aproximadamente 200-400 micras; todas las fracciones tienen un contenido de humedad de por lo menos aproximadamente 1% y como máximo 10%. Después de la etapa de separación, cada fracción se cargó en un horno tubular con calentamiento por inducción a una velocidad de aproximadamente 1 gramos/min. Se utilizó un tubo de grafito como elemento de calentamiento y se utilizó argón como gas protector para proporcionar una atmósfera protegida en el horno. La temperatura en el horno estaba entre aproximadamente 1500° y aproximadamente 1800°C. El tiempo de residencia de las partículas en el horno era por lo menos 1 segundo. Después de procesar las respectivas fracciones de gránulos 1, 2 y 3 en el horno tubular, las partículas de vidrio esféricas huecas resultantes se recogieron 50 cm por debajo del horno.

Como resultado, se obtuvieron tres tipos de partículas de vidrio esféricas huecas. Sus propiedades se resumen a continuación.

Tipo 1 (que resulta de la Fracción 1): Las partículas de vidrio esféricas huecas del primer tipo tienen un color esencialmente blanco y exhibir una densidad aparente de aproximadamente  $0.43 \text{ g/cm}^3$ , una verdadera densidad de aproximadamente  $0.75 \text{ g/cm}^3$ , un diámetro de partícula de entre aproximadamente 100 micras y aproximadamente 150 micras, una temperatura de fusión de aproximadamente 1200°C y una resistencia al aplastamiento del 80% de aproximadamente 15000 psi (100Mpa).

Tipo 2 (que resulta de la Fracción 2): Las partículas de vidrio esféricas huecas del segundo tipo tienen un color esencialmente blanco y exhibir una densidad aparente de aproximadamente  $0.38 \text{ g/cm}^3$ , una verdadera densidad de aproximadamente  $0.6 \text{ g/cm}^3$ , un diámetro de partícula de entre aproximadamente 150 micras y aproximadamente 200 micras, una temperatura de fusión de aproximadamente 1200°C y una resistencia al aplastamiento del 80% de aproximadamente 12500 psi (85Mpa).

Tipo 3 (que resulta de la Fracción 3): Las partículas de vidrio esféricas huecas del tercer tipo tienen un color esencialmente blanco y exhibir una densidad aparente de aproximadamente  $0.32 \text{ g/cm}^3$ , una verdadera densidad de aproximadamente  $0.5 \text{ g/cm}^3$ , un diámetro de partícula de entre aproximadamente 200 micras y aproximadamente 400 micras, una temperatura de fusión de aproximadamente 1200°C y una resistencia al aplastamiento del 80% de aproximadamente 10000 psi (70Mpa).

En general, y especialmente dentro del alcance de la presente invención, se entiende que la densidad aparente no es una propiedad intrínseca de las partículas de vidrio esféricas huecas y puede cambiar esencialmente de forma

diferente dependiendo de cómo se manipulen las partículas. Dentro del alcance de esta invención, las partículas de vidrio esféricas huecas tienen una densidad aparente de entre aproximadamente  $0.3 \text{ g/cm}^3$  y aproximadamente  $0.45 \text{ g/cm}^3$ .

- 5 La Figura 1 muestra una imagen microscópica de las partículas de vidrio esféricas huecas del ejemplo anterior, en el que los gránulos no se separaron de acuerdo con su tamaño. Por lo tanto, los tres tipos (Tipo 1, Tipo 2 y Tipo 3) de las partículas esféricas de vidrio esféricas se representan en la Figura 1. El tamaño (diámetro) mínimo de las partículas de vidrio esféricas huecas en la Figura 1 es de aproximadamente 100 micras, el tamaño máximo (diámetro) es de aproximadamente 400 micras.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una partícula de vidrio esférica hueca, que comprende:

5      óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  y por lo menos un óxido de metal, en la que el óxido de metal se selecciona del grupo que consiste de óxidos de metal alcalino y óxidos de metal alcalinotérreo; en el que la relación de los átomos de aluminio con los átomos de metal alcalino es aproximadamente 1:1 y la relación de átomos de aluminio con los átomos de metal alcalinotérreo es aproximadamente 2:1;

10     en la que la partícula de vidrio esférica hueca tiene un diámetro de partícula de entre 100 y 400 micras;  
con la condición de que la partícula de vidrio esférica hueca está libre de boro.

15     2. La partícula de vidrio esférica hueca de la reivindicación 1, en la que la partícula de vidrio esférica hueca comprende entre aproximadamente 32% en peso y aproximadamente 40% en peso, preferiblemente aproximadamente 36% en peso, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre aproximadamente 38% en peso y aproximadamente 46% en peso, preferiblemente aproximadamente 42% en peso, de  $\text{SiO}_2$ , y entre aproximadamente 18% en peso y aproximadamente 26% en peso, preferiblemente aproximadamente 22% en peso, de por lo menos un óxido de metal alcalino.

20     3. La partícula de vidrio esférica hueca de la reivindicación 2, en la que la partícula de vidrio esférica hueca comprende entre aproximadamente preferiblemente 18% en peso y aproximadamente 26% en peso, preferiblemente aproximadamente 22% en peso, de una mezcla de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ .

25     4. La partícula de vidrio esférica hueca de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la partícula de vidrio esférica hueca tiene una resistencia al aplastamiento del 80% de por lo menos 10000 psi, más preferiblemente por lo menos 12500 psi, especialmente por lo menos 15000 psi.

30     5. La partícula de vidrio esférica hueca de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la partícula de vidrio esférica hueca tiene temperatura de fusión de por lo menos 1200°C.

6. Una pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

35     7. La pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de la reivindicación 6, en la que las partículas de vidrio esféricas huecas tienen una verdadera densidad de entre aproximadamente 0.4  $\text{g/cm}^3$  y 0.8  $\text{g/cm}^3$ , más preferiblemente entre aproximadamente 0.45  $\text{g/cm}^3$  y 0.75  $\text{g/cm}^3$ , más preferiblemente entre aproximadamente 0.5  $\text{g/cm}^3$  y 0.6  $\text{g/cm}^3$ .

40     8. Un relleno que comprende la pluralidad de partículas de vidrio esféricas huecas de la reivindicación 1 o 5.

9. Uso del relleno de la reivindicación 8 en espumas sintácticas de matriz metálica.

45     10. Una espuma sintáctica de matriz metálica que comprende el relleno de la reivindicación 8 y un metal y/o una aleación de metal.

11. La espuma sintáctica de matriz metálica de la reivindicación 10, en la que el metal es aluminio.

50     12. La espuma sintáctica de matriz metálica de la reivindicación 10 u 11, en la que la aleación de metal es una aleación de aluminio.

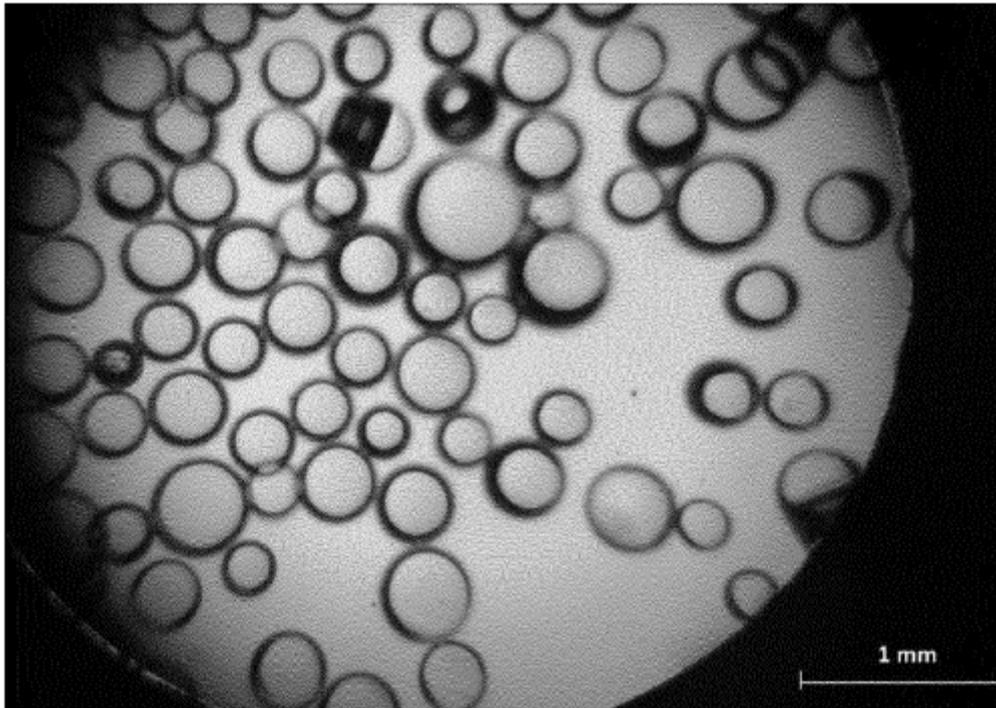


Fig.1