(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 733 047**

(51) Int. CI.:

C03B 19/10 (2006.01)
C03C 12/02 (2006.01)
G02B 5/128 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2007 PCT/US2007/075770**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2008 WO08024647**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2007 E 07814014 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2059485**

(54) Título: **Método de fabricación de esferas inorgánicas de óxido metálico utilizando moldes con microestructuras**

(30) Prioridad:

21.08.2006 US 465848

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2019

(73) Titular/es:

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (100.0%)
3M Center, P.O.Box 33427
St. Paul, MN 55133-3427, US

(72) Inventor/es:

KRAMLICH, DAVID C.;
VANDENBERG, JOHN L.;
FREY, MATTHEW H.;
CULLER, SCOTT R. y
SCHAKEL-CARLSON, KATHLEEN M.

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Método de fabricación de esferas inorgánicas de óxido metálico utilizando moldes con microestructuras

Campo técnico

La invención se refiere a la formación de esferas inorgánicas de óxido metálico a partir de micropartículas moldeadas.

Antecedentes

En US-5.984.988 se describe un método de preparación de una partícula abrasiva adecuada para usar como arenilla abrasiva en un artículo abrasivo, comprendiendo dicho método las etapas de: (a) proporcionar partículas que contienen una dispersión que se pueden convertir en alfa alúmina en un líquido, cuyo líquido comprende un componente volátil; (b) proporcionar un molde que tiene una primera superficie y una segunda superficie opuesta a dicha primera superficie, teniendo dicha primera superficie una abertura a una cavidad de molde que tiene una forma específica; (c) introducir dicha dispersión en dicha cavidad de molde; (d) retirar una parte suficiente de dicho componente volátil de dicho líquido desde dicha dispersión mientras dicha dispersión está en dicha cavidad de molde para formar un precursor de una partícula abrasiva que tiene una forma correspondiente aproximadamente a la forma de dicha cavidad de molde; (e) retirar dicho precursor de dicha partícula abrasiva de dicho molde; (f) calcinar dicho precursor retirado de dicha partícula abrasiva; y (g) sinterizar dicho precursor calcinado de dicha partícula abrasiva para formar dicha partícula abrasiva; y esos artículos abrasivos pueden contener una mezcla de dichas partículas abrasivas preparada junto con granos abrasivos o granos diluyentes convencionales, donde los ejemplos representativos de materiales de granos diluyentes incluyen mármol, yeso y vidrio.

En US-6.009.724 se describe un proceso para la fabricación de vidrio, que comprende: triturado y mezclado de precursores de vidrio que incluyen una fuente de óxido de silicio y una fuente de al menos uno de óxido de sodio y óxido de calcio, y opcionalmente una fuente de fósforo, para obtener una mezcla molida de precursores de vidrio; (1a) compactar dicha mezcla molida mediante prensado isostático en frío para obtener un cuerpo compactado y romper dicho cuerpo compactado en partículas, o (1b) calcinar dicha mezcla molida, seguido de (2a) trituración y fraccionamiento de las partículas molidas resultantes, o (2b) sinterización y granulación, proporcionando de este modo (3) una mezcla granulada o polvo sustancialmente homogéneo de flujo libre de material principalmente cristalino, dichos precursores de vidrio en forma de polvo o granulada sustancialmente homogénea; y convertir dichos precursores de vidrio sustancialmente homogéneos en forma de polvo o granular en vidrio en una antorcha de plasma alimentando dicha mezcla en polvo o granular a dicha antorcha de plasma.

Actualmente se utilizan diversos métodos para producir perlas de vidrio, que también se denominan microesferas de vidrio. Estos procesos frecuentemente requieren etapas repetidas de pulverización y clasificación de material en forma de partículas en un esfuerzo por obtener perlas de vidrio que presentan una distribución de tamaños de partículas relativamente estrecha. Algunos procesos de fabricación de perlas de vidrio incluyen generar un material de alimentación en forma de partículas, seguido de conversión del material de alimentación en forma de partículas en un vidrio mediante fusión. Los materiales de alimentación en forma de partículas pueden formarse mediante pulverización de partículas de vidrio (o componentes que forman vidrio cuando se calientan a una temperatura suficientemente elevada) y mezclado íntimamente, p. ej., mediante molienda, las partículas pulverizadas con un líquido volátil tal como agua. A veces se añade un aglutinante tal como dextrina o almidón para aglutinar las partículas de materia prima molida. La suspensión acuosa de material molido se seca a continuación, p. ej., a granel o pulverizando la composición en una atmósfera seca mantenida a una temperatura elevada para producir material de alimentación seco. En el caso del secado por pulverización, los aglomerados secos pueden convertirse a continuación directamente en vidrio. El material de alimentación secado a granel frecuentemente adopta la forma de una torta. Una torta seca puede convertirse en aglomerados útiles por pulverización. Opcionalmente, la torta puede ser sinterizada antes de la pulverización para llevar a cabo una reacción previa de algunos componentes de la torta. En el caso del secado a granel, los aglomerados pulverizados deben clasificarse para obtener un intervalo de tamaños lo suficientemente estrecho de perlas acabadas. La clasificación de los aglomerados no es deseable debido al costo y uso de energía añadidos.

Una vez generados los aglomerados clasificados, se pueden formar microesferas de vidrio utilizando diversos métodos de fusión. En un método de fusión, los aglomerados de materia prima se hacen pasar a través de una llama que tiene una temperatura suficiente para fundir las partículas y a través de una distancia suficiente para esferizar las partículas fundidas. Para muchas materias primas, es suficiente la exposición a una llama que tiene una temperatura de aproximadamente 1.500 °C a aproximadamente 2.000 °C. A continuación, las partículas fundidas se templan, p. ej., en aire o agua, para formar perlas sólidas. Las partículas templadas pueden aplastarse de forma opcional para formar partículas de menor tamaño deseado para las perlas finales y a continuación ser procesadas de forma adicional. En otros métodos, la materia prima se funde y el material fundido se vierte continuamente a un chorro de aire de alta velocidad. Las gotículas fundidas se forman a medida que el chorro impacta sobre la corriente líquida. La velocidad del aire y la viscosidad del material fundido se ajustan para controlar el tamaño de las gotículas. A continuación, las gotículas fundidas se templan rápidamente, p. ej., en aire o agua, para formar perlas sólidas. Las perlas formadas mediante dichos métodos de fusión están normalmente compuestas por un material vítreo que es esencialmente completamente amorfo (es decir, no

cristalino). Las perlas se denominan frecuentemente perlas o microesfera "vítreas," "amorfas," o simplemente "de vidrio". Las perlas formadas por atomización de vidrio líquido frecuentemente presentan una amplia distribución de tamaños, requiriendo clasificación (p. ej., cribado) del producto, lo que conduce a un costo y uso de energía excesivos.

Estos procesos frecuentemente requieren muchas etapas de pulverización, clasificación o sinterización para obtener partículas con un tamaño y una distribución de tamaño deseados.

Resumen

En un aspecto, la invención presenta un proceso de preparación de esferas inorgánicas de óxido metálico, incluyendo el proceso:

(a) rellenar una pluralidad de cavidades de micromolde con una composición precursora de vidrio;

(b) solidificar la composición precursora de vidrio para formar micropartículas moldeadas;

(c) retirar del molde las micropartículas moldeadas solidificadas que comprenden una composición precursora de vidrio de la pluralidad de cavidades de molde;

(d) exponer las micropartículas moldeadas solidificadas, después de retirarlas del molde, a una temperatura suficiente para transformar las micropartículas moldeadas en gotículas fundidas haciendo pasar las micropartículas moldeadas a través de una llama y a través de una distancia;

(e) templar las gotículas fundidas para formar esferas inorgánicas endurecidas de óxido metálico; y

(f) recoger las esferas inorgánicas endurecidas de óxido metálico.

La invención presenta un proceso que facilita la producción de esferas inorgánicas de óxido metálico (p. ej., vidrio, vitrocerámica, cerámica unida a vidrio y perlas de cerámica cristalina) que tienen una distribución de tamaño estrecha. El proceso también permite obtener la capacidad de formar esferas inorgánicas de óxido metálico que tienen un tamaño de partículas predeterminado y de ajustar el tamaño de partículas de las esferas del modo deseado.

La distribución del tamaño relativamente más estrecha de las micropartículas moldeadas permite que la llama utilizada transforme las micropartículas moldeadas en gotículas fundidas para su ajuste para optimizar el rendimiento en función del tamaño deseado de la esfera formada a partir de estas. En el caso de perlas de vidrio, la distribución de tamaño estrecha de las micropartículas moldeadas permite la optimización de la energía de vitrificación requerida, dando como resultado un índice de refracción más constante de las perlas de vidrio producidas de este modo. En algunos casos, el proceso permite reducir o eliminar la necesidad de la etapa posterior de tratamiento con calor que a veces se realiza para mejorar las propiedades de las microesferas.

La invención proporciona un proceso que permite un cambio rápido de un tamaño de esfera, química de esfera o ambos a otro con respecto a procesos de fabricación de perlas de vidrio existentes, lo que en algunas realizaciones puede aumentar la velocidad del proceso, disminuir los residuos asociados con el cambio, y mejorar la tasa de utilización general y el porcentaje de rendimiento de sistema.

Otras características y ventajas resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas, los dibujos, y las reivindicaciones.

Glosario

Con referencia a la invención, estos términos tienen los significados definidos a continuación:

La expresión "esfera de óxido metálico inorgánico" significa esferas de vidrio, vitrocerámica, cerámica unida a vidrio, cerámica cristalina o una combinación de estas.

El término "vidrio" se refiere a un producto inorgánico de óxido metálico de fusión que se ha enfriado a una condición rígida sin cristalizarse de manera que es esencialmente amorfo, es decir, al menos 95 % en volumen, determinado mediante difracción de rayos X.

El término "vitrocerámica" significa un óxido inorgánico de metal formado inicialmente como un vidrio que posteriormente se desvitrifica de manera que presenta una fase al menos parcialmente cristalina y, opcionalmente, una cierta cantidad de fase de vidrio residual.

El término "desvitrificar" significa convertir, al menos, parcialmente de un estado vítreo a un estado cristalino.

La expresión “cerámica unida a vidrio” significa un óxido inorgánico de metal que incluye una fase vítrea y una fase cristalina.

La expresión “cerámica cristalina” significa un óxido inorgánico de metal que es esencialmente cristalino que tiene menos de 1 % en volumen de fase vítrea.

La expresión “precursor de vidrio” significa un material capaz de formar al menos uno de vidrio, vitrocerámica, cerámica unida a vidrio y cerámica cristalina cuando se calienta a una temperatura suficiente y a continuación se enfría.

La expresión “micropartícula moldeada manejable” significa una micropartícula moldeada que se ha solidificado de manera suficiente de modo que mantiene su forma moldeada cuando se retira del molde.

El término “esfera” significa una partícula que es sustancialmente, aunque tal vez no exactamente, esférica y se refiere además a perlas y burbujas.

El término “perla” se refiere a una partícula sólida que es sustancialmente, aunque no exactamente, esférica.

El término “burbuja” se refiere a una partícula hueca que es sustancialmente, aunque no exactamente, esférica.

El término “fusionado” se refiere a preparación mediante un proceso de fusión.

El término “microesfera” se refiere a esferas que tienen un diámetro inferior a 1 milímetro.

El término “microesfera” se refiere a esferas que tienen un diámetro inferior a 1 milímetro.

El término “microburbuja” se refiere a esferas que tienen un diámetro inferior a 1 milímetro.

La expresión “micropartícula moldeada” se refiere a una partícula que tiene una forma predeterminada como resultado de haber sido formada en una cavidad de molde y que tiene un volumen no superior a 8.000.000.000 μm^3.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de un proceso de preparación de esferas inorgánicas de óxido metálico usando herramientas de micromoldeo según una realización ilustrativa de la invención.

La figura 2 es una vista esquemática de un proceso de preparación de esferas inorgánicas de óxido metálico usando herramientas de micromoldeo según otra realización ilustrativa de la invención.

La figura 3 es una vista esquemática de un proceso de preparación de esferas inorgánicas de óxido metálico usando herramientas de micromoldeo según otra realización ilustrativa adicional de la invención.

La figura 4 es una vista en perspectiva de una parte de una herramienta de producción.

Descripción detallada

El proceso de preparación de esferas inorgánicas de óxido metálico incluye la formación de una composición precursora de vidrio, el llenado de un número de cavidades de micromolde con la composición precursora de vidrio, solidificar (p. ej., secar, curar o una combinación de estos) la composición precursora de vidrio para formar micropartículas moldeadas, retirar del molde las micropartículas moldeadas de las cavidades de molde, hacer pasar las micropartículas moldeadas a través de una llama para fundir las micropartículas moldeadas, que a continuación forman gotículas fundidas a medida que continúan pasando a través de una distancia, templar las gotículas fundidas para formar esferas endurecidas y recoger las esferas inorgánicas de óxido metálico resultantes. El tiempo de permanencia en la llama y la longitud del trayecto que el material fundido viaja son suficientes para que el material fundido forme partículas esféricas. El proceso es útil para formar esferas inorgánicas de óxido metálico, incluidas, p. ej., perlas, burbujas, microesferas (p. ej. microperlas y microburbujas), y combinaciones de estas.

El proceso puede ser utilizado para formar esferas que tienen diferentes dimensiones. El proceso es especialmente útil para formar esferas que son esféricas o sustancialmente esféricas, es decir, una mayoría de las perlas son redondas en lugar de tener un circunferencia no lineal o ser ovaladas o tener forma ovoide. Las esferas pueden tener diversas propiedades lo que incluye, p. ej., ser sólidas, tener al menos un hueco interno, ser huecas, tener imperfecciones superficiales, p. ej., un hueco de superficie, y combinaciones de estos. Para muchas aplicaciones se prefieren esferas sólidas. En otras aplicaciones, son útiles las esferas huecas. Las esferas pueden tener cualquier diámetro deseable. Preferiblemente, el diámetro medio de esfera es de 10 µm a 2 mm, al menos 10 µm, al menos 20 µm, al menos 50 µm, al menos 55 µm, no superior a 2 mm, no superior a 1 mm, no superior a 500 µm, no superior a 300 µm, no superior a 250 µm, no superior a 100 µm, no superior a 75 µm, o incluso 60 µm. El proceso también puede formar esferas que tienen una distribución de tamaños relativamente estrecha. Preferiblemente, la distribución de tamaños de las esferas

resultantes es tal que las esferas tienen una desviación absoluta promedio de la media no superior a 20 %, o incluso no superior a 10 %. Opcionalmente, las esferas pueden tamizarse para lograr una distribución de tamaños deseada.

El diámetro de una esfera es función de diversos parámetros de proceso incluidos, p. ej., el tamaño de las micropartículas moldeadas, los componentes presentes en la composición precursora de vidrio y el grado de densificación de la composición precursora de vidrio.

La composición precursora de vidrio utilizada para formar las esferas incluye partículas precursoras de vidrio y, opcionalmente, un vehículo que incluye al menos uno de agua, líquido orgánico volátil y aglutinante fugitivo es decir, un aglutinante que se disipa durante el procesamiento a alta temperatura utilizado para formar las esferas. Las partículas precursoras de vidrio se dispersan preferiblemente en el vehículo de forma que la composición forme una dispersión (p. ej., una suspensión acuosa). Un ejemplo de una composición precursora de vidrio útil es una que incluye partículas precursoras de vidrio y agua y está en forma de una suspensión acuosa.

Las partículas precursoras de vidrio pueden formar al menos uno de vidrio, vitrocerámica, cerámica unida a vidrio y cerámica cristalina cuando se calienta a una temperatura suficiente. Los compuestos formadores de vidrio, vitrocerámica, cerámica unida a vidrio y cerámica cristalina útiles incluyen óxidos metálicos. Los óxidos metálicos útiles se forman a partir de diversos metales incluidos, p. ej., aluminio, silicio, torio, estaño, titanio, itrio, circonio, boro, fósforo, germanio, plomo, bismuto, tántalo, niobio, antimonio, arsénico, lantano, gadolinio, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, y mezclas de estos. Los óxidos metálicos útiles incluyen, p. ej., Al_2O_3, SiO_2 ThO_2, SnO_2, TiO_2, Y_2O_3, ZrO_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, PbO, Bi_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5, Sb_2O_5, As_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, SrO, BaO, y ZnO, y mezclas de estos. Un ejemplo de un metal cuyos óxidos pueden servir como material útil en mezcla con los óxidos arriba mencionados es el berilio. Los óxidos metálicos útiles que son a menudo incoloros o solo ligeramente coloreados son BaO, BeO, Bi_2O_3, B_2O_3, CaO, PbO, Sb_2O_5, SrO, Ta_2O_5, MgO, y ZnO y mezclas de estos. La composición precursora de vidrio también puede incluir pequeñas cantidades de diversos metales incluidos, p. ej., hierro, manganeso, cobalto, vanadio, cobre, níquel, tungsteno, molibdeno, praseodimio, neodimio, europio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, samario y combinaciones de los mismos. Otros precursores de perlas de vidrio útiles incluyen, p. ej., compuestos de óxido metálico que incluyen más de una especie metálica, incluida, p. ej., $BaTiO_3$, wollastonita (es decir, $CaSiO_3$) y combinaciones de las mismas. La composición precursora de vidrio también puede incluir un agente de color. Los agentes de color útiles incluyen, p. ej., CeO_2, Fe_2O_3, CoO, Cr_2O_3, NiO, CuO, MnO_2, y mezclas de estos. La composición precursora de vidrio también puede incluir, opcionalmente, elementos de tierras raras, incluido, p. ej., el europio, con fines de fluorescencia.

El precursor de vidrio puede proporcionarse en diversas formas, incluidas, p. ej., de partículas (es decir, polvo). El precursor de vidrio está preferiblemente en forma de partículas que tienen una dimensión transversal no superior a 20 µm, no superior a 10 µm, preferiblemente no superior a 5 µm, o incluso de 1 µm a 10 µm.

El precursor de vidrio está preferiblemente presente en la composición precursora de vidrio en una cantidad de 10 % en peso a 100 % en peso, de 20 % en peso a 90 % en peso, o incluso de 50 % en peso a 85 % en peso. Ejemplos de mezclas de partículas precursoras de vidrio útiles se describen en las patentes US-3.294.558, US-3.493.403, US-4.065.916, US-4.349.456, US-4.385.917, US-4.564.556, US-4.837.069, US-6.245.700, US-6.335.083 y US-6.914.024, y en la publicación de patente de los EE. UU. n.° 2004/0259713.

El vehículo está preferiblemente presente en la composición precursora de vidrio en una cantidad no superior a 90 % en peso, no superior a 70 % en peso, no superior a 60 % en peso, al menos 5 % en peso, de 0 % en peso a 50 % en peso, de 5 % en peso a 50 % en peso, de 10 % en peso a 40 % en peso, o incluso de 20 % en peso a 30 % en peso.

Las composiciones precursoras de vidrio de base acuosa pueden incluir otros aditivos, incluidos, p. ej., polisacáridos hidrocoloides (p. ej., goma xantano, maltodextrina, galactomanano y tragacanto), gomas naturales (p. ej., goma arábiga), derivados de almidón, tensioactivos (p. ej., catiónico, aniónico, no iónico y de ion híbrido) incluidos, p. ej., laurilsulfato de sodio, y 2-etilhexilsulfato de sodio, y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de líquidos orgánicos volátiles útiles incluyen metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol butílico, heptano, y tolueno.

Los aglutinantes fugitivos útiles incluyen aglutinantes solubles en agua y dispersables en agua incluidos, p. ej., dextrina, almidón, celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carragenano, escleroglucano, goma xantano, goma guar, goma hidroxipropilguar y combinaciones de los mismos.

Otros aglutinantes adecuados incluyen, p. ej., ceras, polímeros termoplásticos, resinas curables por radiación, es decir, resinas que pueden ser curadas por energía de radiación o energía térmica, y combinaciones de las mismas. Los ejemplos de ceras adecuadas incluyen ceras naturales (p. ej., cera de abejas y ceras vegetales (p. ej., carnauba y candelilla)), ceras sintéticas, ceras minerales, p. ej., ceras de petróleo, incluida cera de parafina, cera microcristalina, ceras de Fischer-Tropsch y mezclas de las mismas.

Los polímeros termoplásticos útiles incluyen, p. ej., polialquilenos, p. ej., poliolefinas (polietileno, polipropileno y polibutileno), poliamidas, poliimidas, poli(fenilendiamina tereftalamida), poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, acetato de viniletileno, homopolímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, y combinaciones de los mismos.

Los aglutinantes curables son aquellos aglutinantes que experimentan reticulación cuando se exponen a energía de radiación, energía térmica y combinaciones de las mismas. Las fuentes de energía de radiación útiles incluyen, p. ej., energía de haz de electrones, luz ultravioleta, luz visible y luz láser. Si se utiliza luz ultravioleta o visible, preferiblemente se incluye un fotoiniciador en la composición. El fotoiniciador es opcional cuando se utiliza una fuente de energía de haz de electrones.

Los ejemplos de aglutinantes curables por radiación útiles incluyen uretanos acrilados, epoxis acrilados, compuestos etilénicamente insaturados, derivados de aminoplasto que tienen grupos carbonilo insaturados colgantes, derivados de isocianurato que tienen al menos un grupo acrilato colgante, derivados de isocianato que tienen al menos un grupo acrilato colgante, éteres de vinilo, resinas epoxi y combinaciones de los mismos. El término "acrilato" incluye tanto acrilatos como metacrilatos.

Los ejemplos de uretanos acrilados útiles incluyen ésteres de diacrilato de poliésteres y poliéteres extendidos de isocianato con terminaciones hidroxilo.

Los epoxis acrilados útiles incluyen, p. ej., ésteres de diacrilato de resinas epoxídicas incluidos, p. ej., ésteres de diacrilato de resina epoxi de bisfenol A.

Los compuestos etilénicamente insaturados útiles incluyen, p. ej., compuestos monoméricos y poliméricos que contienen átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, y opcionalmente nitrógeno, halógeno, y combinaciones de los mismos. Al menos uno de los átomos de oxígeno y nitrógeno están generalmente presentes en grupos éter, éster, uretano, amida y urea. Algunos compuestos etilénicamente insaturados útiles tienen un peso molecular menor inferior a 4.000 y son el producto de reacción de éster de al menos uno de los grupos monohidroxi alifáticos y grupos polihidroxi alifáticos y un ácido carboxílico insaturado (p. ej., ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido maleico y combinaciones de los mismos). Los acrilatos útiles incluyen, p. ej., metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, diacrilato de etilenglicol, metacrilato de etilenglicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, metacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

Otros compuestos etilénicamente insaturados útiles incluyen, p. ej., ésteres y amidas de monoalilo, polialilo y polimetilalilo de ácidos carboxílicos, incluidos, p. ej., ftalato de dialilo, adipato de dialilo y N,N-dialiladipamida. Otros compuestos etilénicamente insaturados útiles incluyen estireno, divinil benceno, y vinil tolueno. Otros compuestos etilénicamente insaturados que contienen nitrógeno incluyen tris(2-acriloil-oxietil)isocianurato, 1,3,5-tri (2-metiacriloxietil)-s-triazina, acrilamida, metilacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilpiperidona.

Los aminoplastos adecuados incluyen aminoplasto monomérico y oligomérico. Las resinas aminoplásticas útiles tienen al menos un grupo carbonilo, α,β-insaturado colgante por molécula. Estos grupos carbonilo α,β-insaturados pueden ser grupos acrilato, metacrilato o acrilamida. Los ejemplos de dichas resinas incluyen N-hidroximetil-acrilamida, N, N'-oxidimetilenbisacrilamida, fenol acrilamidometilado orto y para, novolaca fenólica acrilamidometilada, y combinaciones de los mismos. Estos materiales se describen en más detalle en las patentes US-4.903.440 y US-5.236.472.

Ejemplos de derivados de isocianurato que tienen al menos un grupo acrilato colgante y derivados de isocianato que tienen al menos un grupo de acrilato colgante se describen en la patente US-4.652.274.

Ejemplos de éteres vinílicos adecuados incluyen oligómeros de uretano funcionalizados con vinil éter.

Los epoxis tienen un anillo de oxirano y son polimerizados mediante apertura de anillo. Las resinas epoxi incluyen resinas epoxi monoméricas y resinas epoxi poliméricas. Estas resinas pueden variar ampliamente en la naturaleza de sus cadenas principales y grupos sustituyentes. La cadena principal, por ejemplo, puede ser de cualquier tipo normalmente asociado con las resinas epoxi y los grupos sustituyentes sobre ellos pueden ser cualquier grupo libre de un átomo de hidrógeno activo que sea reactivo con un anillo de oxirano a temperatura ambiente. Los ejemplos representativos de grupos sustituyentes para las resinas epoxi incluyen halógenos, grupos éster, grupos éter, grupos sulfonato, grupos siloxano, grupos nitro y grupos fosfato. Los ejemplos de resinas epoxi incluyen 2,2 bis[4-(2,3-epoxipropoxi)fenil]propano (diglicidil éter de bisfenol A). Otras resinas epoxi adecuadas incluyen éteres glicidílicos de novolaca de fenol formaldehido. Las resinas epoxídicas se pueden polimerizar mediante un mecanismo catiónico con la adición de uno o varios fotoiniciador(es) apropiado(s). Estas resinas se describen en más detalle en las patentes US-4.318.766 y US-4.751.138.

Los ejemplos de fotoiniciadores útiles que generan una fuente de radicales libres cuando se exponen a luz ultravioleta incluyen, p. ej., peróxidos orgánicos, compuestos azoicos, quinonas, benzofenonas, compuestos nitrosos, haluros de acilo, hidrazonas, compuestos de tipo mercapto, compuestos de pirilio, triacrilimidazoles, bisimidazoles, cloroalquiltriazinas, éteres de benzoína, cetales de bencilo, tioxantonas, y derivados de

acetofenona, y mezclas de estos. Ejemplos de fotoiniciadores que generan una fuente de radicales libres cuando se exponen a radiación visible se describen en la patente US-4. 735.63.

Los fotoiniciadores catiónicos generan una fuente ácida para iniciar la polimerización de una resina epoxi o un uretano. Los fotoiniciadores catiónicos pueden incluir una sal que tiene un catión onio y un anión de complejo que contiene halógeno de un metal o metaloide. Otros fotoiniciadores catiónicos incluyen una sal que tiene un catión de complejo organometálico y un anión de complejo que contiene halógeno de un metal o metaloide. Los fotoiniciadores útiles se describen en las patentes US-4.751.138 y US-4.985.340 y en las solicitudes de patente europea n.° 306.161 y 306.162. Otros fotoiniciadores catiónicos incluyen una sal iónica de un complejo organometálico en el cual el metal se selecciona de los elementos de los grupos periódicos IVB, VB, VIB, VIIB y VIIIB.

La composición precursora de vidrio utilizada para formar burbujas de óxido inorgánico de metal puede opcionalmente incluir un agente de soplado. Los agentes de soplado útiles incluyen, p. ej., azufre y compuestos de oxígeno y azufre. Se describen composiciones precursoras de microburbujas especialmente útiles en las patentes US-4.391.646, US-4.767.726 y US-5.691.059.

La composición precursora de vidrio puede prepararse combinando los diversos componentes de la composición utilizando cualquier técnica adecuada, incluido, p. ej., mezclado (p. ej. mezclado de alta cizalla), agitación con aire, agitación y combinaciones de los mismos. Durante el mezclado se puede utilizar vacío para minimizar el atrapamiento de aire en la composición precursora de perlas de vidrio.

Las cavidades de micromolde están configuradas para tener un volumen proporcional al tamaño deseado de la esfera formada a partir de las micropartículas moldeadas. Diversos factores influyen en la selección de un volumen apropiado para la cavidad de micromolde incluidos, p. ej., el tamaño deseado de la esfera resultante, las dimensiones de las cavidades de micromolde, el porcentaje de sólidos en la composición precursora de vidrio y el porcentaje de densificación esperado (es decir, contracción) resultante del proceso de fusión y/o fusionado. Para obtener una perla esférica que tiene un diámetro de D, por ejemplo, se puede determinar un volumen de cavidad útil según la siguiente ecuación:

$$V = 4/3(\pi)(D/2)^3 \div (\%\ \text{de sólidos}) \div (\%\ \text{de densificación}),$$

en donde D es el diámetro deseado de la perla, % de sólidos se refiere al % de sólidos presentes en la composición precursora de vidrio y % de densificación es la cantidad de encogimiento de volumen esperado de la composición precursora de vidrio. Volúmenes de cavidad útiles incluyen, p. ej., al menos 50.000 μm^3, al menos 100.000 μm^3, al menos 200.000 μm^3, no superior a 500.000 μm^3, no superior a 300.000 μm^3, no superior a 1.000.000 μm^3, no superior a 8.000.000.000 μm^3, o incluso de 10.000 μm^3 a 500.000 μm^3.

La cavidad de micromolde puede presentar cualquier forma incluida, p. ej., de poliedro (p. ej., cubo, prisma, pirámide, tetraedro, pentaedro, hexaedro, octahedero, decaedro, paralelepípedo (p. ej., romboedro), y diamante), hemisferio, cilindro, arqueada, cilindro con terminación arqueada, cónica, cono truncado, un cuerpo delgado que tiene caras opuestas poligonales incluidas, p. ej., caras triangulares, cuadradas, rectangulares, romboidales, pentagonales, hexagonales, heptagonales y octogonales, gota de gominola, campana, y combinaciones de las mismas.

La cavidad de micromolde puede existir en cualquier sustrato adecuado. Preferiblemente, en un sustrato hay presente un número de cavidades de micromolde. El sustrato en el que están presentes las cavidades de micromolde se denomina en la presente memoria "herramienta de producción". La herramienta de producción puede ser un cuerpo tridimensional que tiene al menos una superficie continua. La superficie continua contiene al menos una abertura, preferiblemente un número de aberturas, formadas en la superficie continua. Cada abertura proporciona acceso a una cavidad formada en el cuerpo tridimensional. La herramienta de producción puede ser de diversas estructuras incluidas, p. ej., una banda, p. ej., una cinta sin fin, una lámina, un rodillo (p. ej., un rodillo de recubrimiento), un manguito montado sobre un rodillo de recubrimiento, y combinaciones de los mismos. La herramienta de producción puede construirse para permitir una operación continua incluida, p. ej., cintas sin fin y rodillos de recubrimiento cilíndricos que giran alrededor de un eje. Ejemplos de herramientas de producción de cinta sin fin útiles se describen en la patente US-5.549.962. Los aparatos que utilizan una banda con dos extremos también se pueden adaptar para proporcionar operaciones continuas.

Una única herramienta de producción puede contener un número de cavidades que tienen el mismo tamaño y forma, que tienen formas diferentes, que tienen tamaños diferentes, y combinaciones de los mismos. En el caso de que el sustrato esté en forma de una banda o una cinta, la cavidad puede extenderse completamente a través de la herramienta de producción. Las cavidades pueden ser contiguas o tener áreas de meseta entre ellas. El aumento de la cantidad de área de meseta entre las cavidades puede ayudar a evitar la interconexión de la composición precursora de perlas de vidrio entre cavidades de molde. Los lados inclinados en cavidades pueden proporcionar diversas ventajas incluidas, p. ej., un llenado más fácil de la herramienta de producción, una retirada más fácil de la micropartícula moldeada solidificada de la herramienta de producción, y combinaciones de las mismas.

La herramienta de producción se puede fabricar a partir de diversos materiales incluidos, p. ej., metales (p. ej., níquel), polímeros (p. ej., poliolefinas, p. ej., polipropileno, poliamida, poliimida y combinaciones de los mismos), materiales cerámicos y combinaciones de los mismos. Una herramienta de producción hecha de metal puede ser

fabricada mediante torneado de diamante, grabado, fotolitografía, mecanizado por fresa generatriz, mordedura, moleteado, ensamblado de una pluralidad de piezas metálicas mecanizadas en la configuración deseada, perforación con matriz, otros medios mecánicos, electroconformación, y combinaciones de los mismos. Se describen técnicas útiles de fabricación de herramientas de producción en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 8, de John Wiley & Sons, Inc. (1968), p. 651-665, y en la patente US-3.689.346.

La herramienta de producción de metal puede incluir un agente de liberación (p. ej., un recubrimiento de liberación) sobre la superficie del molde, p. ej., las cavidades del molde, para permitir una retirada más fácil de las micropartículas moldeadas de las cavidades y para minimizar el desgaste de la herramienta de producción. Los ejemplos de recubrimientos de liberación adecuados incluyen recubrimientos duros tales como carburos de metal, nitruros metálicos, boruros metálicos, diamante, carbono de tipo diamante, y combinaciones de los mismos.

También se puede tratar una herramienta de producción de metal, p. ej., mediante calentamiento, enfriamiento y combinaciones de los mismos. La temperatura de la herramienta puede permitir un procesamiento más fácil, un curado más rápido y una liberación más fácil de las micropartículas conformadas de la herramienta.

Las herramientas de producción poliméricas pueden fabricarse usando diversas técnicas. Algunas herramientas de producción poliméricas se replican a partir de una herramienta maestra original. Se pueden fabricar herramientas poliméricas para permitir que la radiación pase desde la fuente de radiación a través de la herramienta de producción y a la composición precursora de perlas de vidrio, lo que es especialmente útil para composiciones precursoras de perlas de vidrio que incluyen un componente curable por radiación. Las herramientas de producción poliméricas también se pueden preparar recubriendo una resina termoplástica fundida, tal como polipropileno, sobre una herramienta maestra. Se puede fabricar una herramienta maestra de metal mediante los métodos utilizados para fabricar herramientas de producción de metal. A continuación se templa la resina fundida para obtener una réplica termoplástica de la herramienta maestra. Esta réplica polimérica puede utilizarse a continuación como herramienta de producción. Si la herramienta de producción está hecha de un material termoplástico, las condiciones del método en el que se usa la herramienta deberían configurarse de modo que las condiciones de procesamiento no afecten negativamente a la herramienta de producción.

La herramienta de producción polimérica también puede opcionalmente incluir un agente de liberación para mejorar la capacidad de liberación de la micropartícula moldeada de la herramienta de producción. El agente de liberación puede estar en diversas formas, incluidas, p. ej., un recubrimiento de liberación sobre la superficie de la herramienta (p. ej., la superficie de las cavidades), un agente de liberación incorporado en la composición de la herramienta, y combinaciones de los mismos. Las composiciones de recubrimiento de agentes de liberación útiles incluyen, p. ej., composiciones basadas en silicona, composiciones basadas en compuestos químicos de flúor, y combinaciones de las mismas. Opcionalmente, un agente de liberación puede estar presente en el polímero a partir del cual se forma la herramienta de producción. Los agentes de liberación útiles incluyen materiales basados en silicona y materiales basados en compuestos químicos de flúor. De forma alternativa o adicional, la producción puede incluir un polímero termoplástico que presenta propiedades de liberación, cuyo ejemplo se describe en WO 92/15626.

Otros métodos de preparación de herramientas de producción se describen en la solicitud de patente n.° 08/004.929, presentada el 14 de enero de 1993.

La composición precursora de vidrio puede colocarse en la cavidad de micromolde utilizando cualquier técnica adecuada incluidas, p. ej., alimentación por gravedad, bombeo, recubrimiento (p. ej., recubrimiento con troquel, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por atomización), recubrimiento por troquel de caída de vacío, y combinaciones de los mismos. De forma alternativa o adicional, el precursor de perlas de vidrio puede introducirse en las cavidades de la herramienta de producción mediante transferencia a través de una banda portadora.

Aunque la composición precursora de vidrio solo se requiere para llenar una parte de la cavidad, la composición precursora de vidrio preferiblemente llena completamente la cavidad de la superficie de la herramienta de producción, de manera que la micropartícula moldeada resultante contendrá pocos huecos o imperfecciones o estará exenta de los mismos. Las imperfecciones pueden alterar el tamaño de la micropartícula moldeada, lo que puede afectar la distribución de tamaños de las esferas formadas a partir de la misma.

A veces se prefiere modificar la viscosidad de la composición precursora de vidrio antes de introducir la composición en la cavidad de micromolde. Pueden usarse diversos métodos para reducir la viscosidad de la composición precursora de vidrio antes o durante el proceso de llenado, incluidos, p. ej., calentar la composición antes de introducir la composición en la herramienta de producción (p. ej., a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 90 °C) de manera que pueda fluir más fácilmente en las cavidades de la herramienta de producción, someter la composición precursora de perlas de vidrio a energía de ultrasonidos (p. ej. vibración) durante la etapa de mezclado o inmediatamente antes de la etapa de recubrimiento, aplicar un vacío o presión, aplicar un banco de rodillos, añadir líquido a la composición, y combinaciones de los mismos.

El micromolde lleno puede, de forma opcional, someterse a un proceso de raspado para retirar el exceso de composición precursora de vidrio de la cavidad de micromolde, desde cualquier área de meseta existente entre las cavidades de micromolde y combinaciones de las mismas. El proceso de raspado puede producirse en

cualquier momento adecuado incluyendo, p. ej., sustancialmente al mismo tiempo que el llenado de un número de cavidades, después de llenar un número de cavidades, y combinaciones de las mismas.

La composición precursora de vidrio es solidificada a continuación mientras está en las cavidades de micromolde. La solidificación parcial inicial puede incluir, p. ej., secado, curado (p. ej., reticulación) y combinaciones de los mismos. Puede utilizarse cualquier método adecuado para solidificar la composición precursora de vidrio o la composición precursora de vidrio parcialmente solidificada incluidos, p. ej., secado en condiciones ambientales, secado en un horno, exposición a energía térmica, exposición a energía de radiación, y combinaciones de los mismos.

Las condiciones de secado útiles para una composición precursora de vidrio de base acuosa incluyen, p. ej., calentar la composición precursora a una temperatura suficiente para solidificar la composición a un punto en el que sea al menos manejable, exponer la composición a radiación, incluida, p. ej., radiación infrarroja, radiación ultravioleta (UV), radiación de haz de electrones y radiación de microondas, y combinaciones de los mismos.

Para las composiciones precursoras de vidrio que incluyen un aglutinante curable, la composición precursora de vidrio puede curarse al menos parcialmente (p. ej., reticular) mientras está presente en las cavidades de la herramienta de producción y, a continuación, opcionalmente, someterse a un poscurado después de retirar el precursor de vidrio moldeado de las cavidades de la herramienta de producción. El grado de curado es suficiente de modo que el precursor de perla de vidrio manejable solidificado resultante mantendrá su forma tras retirarlo de la herramienta de producción.

Los ejemplos de fuentes de energía de radiación para usar en la zona de curado incluyen haz de electrones, luz ultravioleta, luz visible, energía de microondas, radiación infrarroja, y luz láser y combinaciones de las mismas. La cantidad de energía y duración de la exposición se pueden seleccionar basándose en diversos factores incluidos, p. ej., la química de la composición precursora de vidrio, la velocidad del portador sobre el que se está transportando la composición, la distancia de la fuente de radiación con respecto al portador, la posición de la fuente de radiación con respecto al portador (p. ej., la fuente de radiación se puede colocar para la transmisión a través de un portador), condiciones ambientales y combinaciones de los mismos.

Después de ser al menos parcialmente solidificada, la composición precursora de vidrio moldeada manejable solidificada resultante, puede ser retirada del molde de la herramienta de producción para proporcionar una micropartícula moldeada. Una micropartícula moldeada dada tendrá una forma moldeada que es esencialmente la forma de la cavidad de molde de la herramienta de producción en la que la micropartícula moldeada se ha solidificado al menos parcialmente. Una ventaja de este modo es que las micropartículas moldeadas ya tienen la distribución de tamaños, el volumen y la forma apropiados para su uso posterior. El tamaño y la forma predeterminados de las micropartículas moldeadas también facilita el cribado y flujo de las micropartículas moldeadas. Las formas de micropartícula moldeada útiles incluyen, p. ej., de poliedro (p. ej., cubo, prisma, pirámide, tetraedro, pentaedro, hexaedro, octahedero, decaedro, paralelepípedo (p. ej., romboedro), y diamante), cilindro, arqueada, cilindro con terminación arqueada, hemisferio, gota de gominola, campana, cónica, cono truncado, cuerpo delgado que tiene caras opuestas poligonales, incluidas, p. ej., caras triangulares, cuadradas, rectangulares, romboidales, pentagonales, hexagonales, heptagonales y octogonales, y combinaciones de las mismas.

Se puede utilizar cualquier método adecuado para retirar la micropartícula moldeada de la cavidad de molde. Para las herramientas de producción fabricadas con un material polimérico, un método de retirada de molde útil incluye exponer la herramienta de producción con relleno a energía acústica. Otros métodos de retirada del molde incluyen, p. ej., carga estática, vacío, cuchillo de aire, otros medios mecánicos, y combinaciones de los mismos.

Para herramientas de producción hechas de metal, la micropartícula moldeada puede retirarse de las cavidades mediante un chorro de agua, un chorro de aire y combinaciones de los mismos. Si la herramienta de producción tiene cavidades que se extienden completamente a través de la herramienta de producción, p. ej., si la herramienta de producción es una cinta que tiene perforaciones que se extienden completamente a través de la misma, la micropartícula moldeada puede retirarse mediante energía de ultrasonidos, fuerza mecánica, chorro de agua, chorro de aire, combinaciones de los mismos y otros medios, independientemente del material de construcción de la herramienta de producción.

Alternativamente, la micropartícula moldeada se retira de la herramienta de producción como una lámina que incluye micropartículas moldeadas con forma precisa interconectadas mediante una capa delgada de material aglutinante. A continuación se rompe o se tritura el aglutinante a lo largo de las partes finas de interconexión para formar las micropartículas moldeadas.

Después de la retirada del molde, las micropartículas moldeadas pueden transferirse después directamente a la llama como una fuente de energía térmica. De forma alternativa o adicional, las micropartículas moldeadas se transfieren desde la herramienta de producción hasta un colector, desde una herramienta de producción hasta un rodillo liso y combinaciones de los mismos y, después, se transfieren a la llama como fuente de energía térmica. Con respecto al proceso de rodillo liso, las micropartículas moldeadas presentan mayor adhesión al rodillo liso que a la herramienta de producción. A continuación, las micropartículas moldeadas se retiran del rodillo liso mediante diversas técnicas, incluidas, p. ej., biselado, vacío, chorro de agua, chorro de aire, otros medios mecánicos, y combinaciones de los mismos. En una realización particular, las micropartículas moldeadas se transfieren desde la herramienta de producción a una superficie

principal de una banda portadora. Las micropartículas moldeadas presentan mayor adhesión a la superficie principal de la banda portadora que a la herramienta de producción. La superficie principal de la banda portadora a la que se transfieren las micropartículas moldeadas puede soportar una capa de material que es soluble en agua o en un disolvente orgánico. A continuación, las micropartículas moldeadas se retiran de la banda portadora disolviendo la capa soluble, opcionalmente en combinación con un medio mecánico incluido, p. ej., biselado, vacío, ultrasonido y combinaciones de los mismos. En otros métodos, la energía de ultrasonidos se aplica directamente sobre una superficie principal de la banda o a un lado de una superficie principal de la banda para liberar las micropartículas moldeadas de la misma.

En otra realización de un método que emplea una banda portadora, la superficie principal de la banda portadora incluye un cebador. Las micropartículas moldeadas preferiblemente se adherirán a la banda portadora imprimada. Las micropartículas moldeadas pueden retirarse a continuación de la banda portadora imprimada mediante cualquier medio adecuado incluidos, p. ej., biselado, vacío, ultrasonido y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de cebadores adecuados incluyen copolímero de ácido etilenacrílico, cloruro de polivinilideno, diacrilato de hexanodiol reticulado, materiales de aziridina y combinaciones de los mismos.

El volumen de una micropartícula moldeada es preferiblemente de al menos 50.000 μm^3, al menos 100.000 μm^3, al menos 200.000 μm^3, no superior a 500.000 μm^3, no superior a 300.000 μm^3, no superior a 1.000.000 μm^3, no superior a 8.000.000.000 μm^3, o incluso de 10.000 μm^3 a 500.000 μm^3.

Las micropartículas moldeadas se hacen pasar a continuación a través de la llama para formar gotículas de vidrio fundidas. Se puede utilizar cualquier proceso y aparato de formación de esferas adecuado incluidos, p. ej., vidrio, vitrocerámica, cerámica unida a vidrio, y procesos y aparatos de fabricación de esferas cerámicas cristalinas.

Preferiblemente, la llama se coloca horizontalmente y tiene una temperatura suficiente para transformar, p. ej., fundir, los precursores de vidrio presentes en la micropartícula moldeada en un estado homogéneo. La temperatura de la llama se selecciona de modo que sea adecuada para fundir y fusionar las micropartículas moldeadas en gotículas de vidrio. Las temperaturas de llama útiles son al menos 2.000 K, al menos 3.000 K, o incluso de 3.000 K a 5.000 K. La llama puede generarse mediante cualquier fuente adecuada de combustible y oxidante incluidos, p. ej., gas natural, hidrógeno, oxígeno, acetileno, aire, y mezclas de estos.

La duración de las micropartículas moldeadas en la llama se denomina “tiempo de permanencia”. El tiempo de permanencia se selecciona para lograr esferas que tienen una propiedad o propiedades deseadas. Las variables que afectan el tiempo de residencia incluyen, p. ej., velocidad de llama, tamaño de llama, forma de llama, temperatura de llama, volumen de micropartícula moldeada, la composición de la micropartícula moldeada, la densidad de la micropartícula moldeada, y la densidad de la esfera. Las gotículas fundidas pueden mantenerse en la llama durante un período de tiempo suficiente para transformar las gotículas fundidas en esferas mediante cualquier mecanismo adecuado, incluido, p. ej., dirigir corrientes de gas por debajo de las gotículas fundidas, permitiendo que las gotículas fundidas caigan libremente a través de la zona de calentamiento, y combinaciones de las mismas.

Las gotículas de vidrio fusionadas forman esferoides, que a continuación se templan para formar esferas. Son adecuados diversos métodos de templado incluidos, p. ej., enfriamiento por aire (p. ej., por flujo libre una distancia suficiente a través de un espacio), enfriamiento rápido y combinaciones de los mismos. Un método de enfriamiento rápido útil incluye permitir que los esferoides continúen su caída libre a través de una zona de enfriamiento o en un medio de enfriamiento, p. ej., agua, aceite o una combinación de estos. De forma alternativa o adicional, se puede pulverizar un gas (p. ej., aire o argón) en la corriente de flujo libre de los esferoides fusionados haciendo que los esferoides se aceleren y se enfríen formando microperlas de vidrio transparentes y sólidas.

A continuación, las esferas se recogen y, cuando se desea, se procesan adicionalmente, incluido, p. ej., cribado (que también se denomina clasificación, tamizado y dimensionado), tratamiento térmico (p. ej., para permitir que las esferas desarrollen cristalinidad, para formar vitrocerámica, cerámica unida a vidrio, y esferas de cerámica cristalina y combinaciones de las mismas), ceramizado completo, y combinaciones de los mismos. Los métodos de tratamiento de calor útiles se describen, p. ej., en la patente US-6.245.700.

La figura 1 ilustra una realización del proceso 10 de preparación de perlas 34 en el que la herramienta 12 de producción en forma de banda que incluye cavidades de micromolde se desplaza más allá de una estación 16 de alimentación y a otras estaciones con la ayuda de accionamiento mediante una serie de rodillos 18a-i. Una composición 14 precursora de vidrio en forma de suspensión acusosa que incluye un precursor de vidrio y agua se alimenta desde una estación 20 de molienda a la estación 16 de alimentación y desde la estación 16 de alimentación a las cavidades de la herramienta 12 de producción. La herramienta 12 con relleno de composición 14 precursora de vidrio se desplaza desde la estación 16 de alimentación a la estación 22 de secado cuando la composición 14 precursora de vidrio de las cavidades se solidifica para formar micropartículas 28 moldeadas. La herramienta 12 con relleno de composición 14 precursora de vidrio se desplaza a continuación a una estación 24 de liberación en la que la salida de un cuerno sónico 26 hace que las micropartículas moldeadas 28 se liberen de las cavidades de la herramienta 12. Las micropartículas moldeadas 28 caen a continuación una distancia a una estación 30 de formación de llama donde se funden por una llama 32 y forman gotículas fundidas. A medida que las gotículas fundidas continúan cayendo a través de la estación 30 de formación de llama, se endurecen formando perlas 34 y se recogen.

La figura 2 ilustra otra realización de un proceso 50 de preparación de perlas 46. En esta realización, el proceso continúa como se ha descrito anteriormente con referencia a la figura 1, con la excepción de que después de haber liberado las micropartículas moldeadas 28 de las cavidades de la herramienta 12 en la estación 24 de liberación, las micropartículas moldeadas 28 se recogen en un recipiente 27 y se almacenan para un futuro procesamiento. Las micropartículas moldeadas 28 almacenadas en el recipiente 27 se alimentan a continuación a una estación 42 de formación de llama donde las micropartículas moldeadas 28 se funden mediante una llama 44 y forman gotículas fundidas. A medida que las gotículas fundidas continúan pasando a través de la estación 42 de formación de llama, se endurecen formando perlas 46 y se recogen. Opcionalmente, la estación 42 de formación de llama se acopla operativamente al recipiente 27. El recipiente 27 y la estación 42 de formación de llama se pueden acoplar operativamente entre sí usando cualquier mecanismo adecuado, incluido, p. ej., un alimentador de cinta, para formar una operación continua.

La figura 3 ilustra otra realización del proceso 60 de preparación de perlas 78 en el que la herramienta 63 de producción, que incluye cavidades de micromolde, se encuentra en forma de una cinta sin fin que se desplaza más allá de la estación 56 de alimentación y a otras estaciones con la ayuda de accionamiento por dos rodillos 68a-b, al menos uno de los cuales es accionado eléctricamente. Se introduce una composición 52 precursora de vidrio desde una estación 54 de molienda a una estación 56 de alimentación y desde la estación 56 de alimentación a las cavidades de la herramienta 63. La herramienta 63 con relleno de composición 52 precursora de vidrio se desplaza desde la estación 56 de alimentación a la estación 62 de secado cuando la composición 52 precursora de vidrio de las cavidades se solidifica para formar micropartículas 70 moldeadas. La herramienta 63 con relleno se desplaza a continuación a una estación 64 de liberación en donde la emisión de un cuerno sónico 66 hace que las micropartículas moldeadas 70 se liberen de las cavidades de la herramienta 63. En esta realización, las micropartículas moldeadas 70 que se liberan de las cavidades de la herramienta 63 en la estación 64 de liberación se recogen en un recipiente 72 y se almacenan para un procesamiento futuro. Las micropartículas moldeadas 70 se alimentan a continuación a una estación 74 de formación de llama donde las micropartículas moldeadas 70 se funden mediante una llama 76 y forman gotículas fundidas. A medida que las gotículas fundidas continúan su paso a través de la estación 74 de formación de llama, se endurecen formando perlas 78 y se recogen. La estación 74 de formación de llama se conecta opcionalmente de forma operativa al recipiente 72 mediante un mecanismo adecuado incluido, p. ej., un alimentador de cinta, para permitir una operación continua. Alternativamente, las micropartículas moldeadas 70 liberadas en la estación 64 de liberación pueden alimentarse directamente a la estación 74 de formación de llama, como se ilustra en la figura 1.

La figura 4 ilustra una realización de una herramienta 36 de producción que es un cuerpo tridimensional que tiene al menos una superficie continua 38 y un número de aberturas formadas en la superficie continua 38. Cada abertura proporciona acceso a una cavidad 40 de molde formada en el cuerpo tridimensional.

Las esferas que tienen diversas propiedades se pueden formular y preparar para usar en diversas composiciones, aplicaciones y estructuras, incluidos, p. ej., recubrimientos (p. ej., pinturas), material laminar de lente expuesta, material laminar de lente encapsulada, material laminar de lente integrada, materiales protectores, material laminar reflectante, material laminar retrorreflectante, materiales de lámina para el marcado del pavimento (p. ej., cintas), cuyos ejemplos útiles se describen en la patente US-4.248.932, y otros artículos reflectantes y retrorreflectantes, incluidos, p. ej., ensamblajes. Se describen ejemplos de diversas estructuras de material laminar útiles en las patentes US-2.407.680, US-2.354.018 y US-2.326.634. Se describen ensamblajes adecuados, p. ej., en las patentes US-5.310.278, US-5.286.682, US-5.268.789 y US-5.227.221.

En algunas realizaciones, se pueden utilizar artículos retrorreflectantes en prendas de vestir para aumentar la visibilidad de las personas mediante retrorreflexión de la luz incidente. Los artículos retrorreflectantes que son utilizados en prendas de vestir incluyen tiras de cinta que se adhieren a prendas de vestir con adhesivo sensible al calor, parches fijados o cosidos de forma permanente a las prendas de vestir, y artículos de prendas de vestir que incluyen un artículo retrorreflectante dentro de la prenda de vestir. Las prendas de vestir retrorreflectantes son especialmente útiles para los trabajadores de la construcción y personas que practican ejercicio que utilizan carreteras porque estas personas se sitúan en la proximidad de los vehículos en movimiento de forma habitual y los artículos retrorreflectantes hacen que las personas sean más visibles para los conductores en condiciones de poca iluminación. Diversas realizaciones de artículos retrorreflectantes se describen en más detalle, p. ej., en las patentes US- US-4.025.159; US-4.983.436; US-5.064.272; US-5.066.098; US-5.069.964; US-5.262.225; US-5.674.605; US-5.812.317; y US-6.153.128.

El material laminar útil para el marcado del pavimento frecuentemente incluye marcas, p. ej., un soporte, una capa de aglutinante, y una capa de perlas parcialmente integradas en la capa de material aglutinante. El soporte puede fabricarse de diversos materiales incluidos, p. ej., películas poliméricas, láminas de metal, láminas basadas en fibras y combinaciones de las mismas. Los polímeros adecuados para formar películas incluyen, p. ej., polímeros de acrilonitrilo-butadieno, poliuretanos molibles, caucho de neopreno, epóxidos y combinaciones de los mismos. El soporte también puede incluir cargas en forma de partículas, partículas resistentes al deslizamiento y combinaciones de las mismas. El aglutinante puede incluir diversos materiales incluidos, p. ej., polímeros de vinilo, poliuretanos, epóxidos, poliésteres, colorantes (p. ej., pigmentos inorgánicos) y combinaciones de los mismos. El material laminar para el marcado del pavimento también puede incluir una composición adhesiva (p. ej., un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo de contacto, un adhesivo de fusión en caliente, adhesivos

activados por calor, y combinaciones de los mismos), en la superficie en contacto con el pavimento de la lámina de respaldo. Ejemplos de estructuras y materiales para el marcado del pavimento útiles se describen en las patentes US-2.354.018, US-3.915.771, US-4.117.192, US-4.248.932 y US-4.490.432.

El material laminar para el marcado del pavimento puede prepararse mediante diversos procesos conocidos. Un ejemplo representativo de un proceso de este tipo incluye aplicar un recubrimiento de una mezcla de resina, pigmento y disolvente sobre una lámina de respaldo, dejar caer esferas sobre la superficie húmeda del soporte y curar la estructura. A continuación se puede aplicar un recubrimiento de capa de adhesivo sobre la parte inferior de la lámina de respaldo. Un ejemplo de un proceso de preparación útil de un material laminar de marcado del pavimento se describe en la patente US-4.248.932.

En algunas realizaciones, las esferas de la presente descripción pueden tener un índice de refracción de al menos 1,2 y no superior a 3,0. Puede preferirse que las esferas tengan un índice de refracción de al menos 1,6 y no superior a 2,7. Puede preferirse más que las esferas tengan un índice de refracción de al menos 1,7 y no superior a 2,5.

Las esferas pueden incorporarse en diversas composiciones de recubrimiento como se describe, p. ej., en las patentes US-3.410.185, US-3.228.897 y US-2.963.378. Las esferas también pueden utilizarse en aplicaciones de aplicación mediante depósito para líneas pintadas como en el caso de las marcas del pavimento.

Las burbujas de óxido inorgánico de metal son también útiles en diversas aplicaciones y composiciones, incluidas, p. ej., una carga ligera en productos poliméricos moldeados (p. ej., piezas moldeadas por inyección y moldeadas por extrusión), cementos para pozos petrolíferos (materiales inorgánicos cementosos que se endurecen cuando se mezclan con agua) hormigón, escayolas, compuestos reparadores de paredes, resinas, pinturas y artículos de cerámica, y como material de relleno en paredes con cavidades para fines de aislamiento térmico. Las burbujas también pueden ser sinterizadas entre sí para formar artículos celulares que incluyen, p. ej., ladrillos de vidrio y otras estructuras. Las burbujas también pueden llenarse con contenido gaseoso bajo presión.

La invención se describirá ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una suspensión acuosa de sólidos al 52 % del siguiente modo: se preparó un polvo combinando de 35,00 g de dióxido de titanio, 11,00 g de dióxido de silicio, 59,20 g de carbonato de bario, 10,71 g de carbonato de calcio y 3,81 g de borato de sodio con mezclado. A 96,07 g del polvo se añadieron 54 g de agua desionizada para formar una suspensión acuosa de sólidos al 64 %. La suspensión acuosa se colocó en un frasco de molienda con medios de circonio y se molió durante cuatro días. Se añadieron 10 g adicionales de agua destilada el tercer día de la molienda y se añadieron 25 g de agua desionizada el cuarto día para un total de 89 g de agua, dando lugar en una suspensión acuosa que tenía 52 % de sólidos. A continuación se añadieron 1,92 g de tensioactivo y 8,96 g de aglutinante líquido de silicato de sodio (PG Corporation, Berwyn, PA) a la suspensión acuosa.

La composición resultante se extendió a continuación a mano utilizando una cuchilla rascadora a través de una herramienta que tenía micromoldes piramidales de 2,4 x 10^7 cc para llenar los moldes. Los moldes llenos se fijaron en un horno a 204,8 °F (96 °C) y se secaron durante tres horas. A continuación, las micropartículas moldeadas se retiraron del molde mediante exposición a un cuerno sónico.

Las micropartículas moldeadas se alimentaron a continuación a una llama a través de un tubo de cobre de diámetro interno de una pulgada con un tamiz de 180 µm en la salida de llama. Se dejó que las partículas fluyeran por gravedad por el tubo hacia la llama y en un flujo de agua corriente en cascada a lo largo una pendiente de metal y a una bandeja de retención. El tubo de cobre se golpeó suavemente para facilitar el flujo de las partículas a través del tubo hasta una llama donde se transformaron en perlas de vidrio.

La llama fue generada por medio de un quemador de laboratorio PM2D Modelo B de Bethlehem que tenía un anillo interior con aproximadamente 8,0 litros estándar por minuto (SLPM) de hidrógeno y 3,0 SLPM de oxígeno y un anillo externo que tenía 23,0 SLPM de hidrógeno y 9,8 SLPM de oxígeno. La llama se inclinó con un ángulo a lo largo y ancho de la pendiente.

Los perlas de vidrio resultantes tuvieron un diámetro medio de 51,67 micrómetros con una desviación estándar de 11,65 y un índice de refracción que variaba de 1,810 a 1,95, donde el 90 % de las perlas tenían un índice de refracción en el intervalo de 1,92 a 1,95 y la mayoría de los perlas tenían un índice de refracción de 1,94. Las perlas eran transparentes. Algunas de los perlas comprendían huecos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de esferas, inorgánicas de óxido metálico, comprendiendo el proceso:

(a). rellenar una pluralidad de cavidades de micromolde con una composición precursora de vidrio;
(b). solidificar la composición precursora de vidrio para formar micropartículas moldeadas;
(c). retirar del molde las micropartículas moldeadas solidificadas que comprenden una composición precursora de vidrio de la pluralidad de cavidades de molde;
(d). exponer las micropartículas moldeadas solidificadas, después de retirarlas del molde, a una temperatura suficiente para transformar las micropartículas moldeadas en gotículas fundidas haciendo pasar las micropartículas moldeadas a través de una llama y a través de una distancia;
(e). templar las gotículas fundidas para formar esferas inorgánicas endurecidas de óxido metálico; y
(f). recoger las esferas inorgánicas, endurecidas de óxido metálico.

2. Un proceso de la reivindicación 1 en donde las esferas son microesferas de vidrio.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde las micropartículas moldeadas comprenden aglutinante y material en forma de partículas.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la exposición comprende exponer la exponer las micropartículas moldeadas a una temperatura de al menos 2.000 K.

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el precursor de vidrio comprende partículas que comprenden óxidos de al menos uno de silicio, aluminio, circonio, titanio, boro, lantano, sodio, potasio, calcio, magnesio, y bario.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde las esferas resultantes tienen una dimensión media en sección transversal no superior a 500 micrómetros.

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde las esferas resultantes tienen una dimensión media en sección transversal no superior a 100 micrómetros.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde las micropartículas moldeadas presentan una forma que comprende al menos una de un poliedro, paralelepípedo, diamante, cilindro, arqueada, cilindro con terminación arqueada, esfera, hemisferio, gota de gominola, campana, cono, y cono truncado.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde las esferas resultantes son huecas, transparentes o una combinación de estos.

10. El proceso de la reivindicación 1, en donde las esferas resultantes formadas mediante el proceso presentan una desviación absoluta media con respecto a la media de menos de 20 % antes del cribado.

11. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde las esferas resultantes formadas por el proceso tienen un índice de refracción de al menos 1,2 y no superior a 3,0.

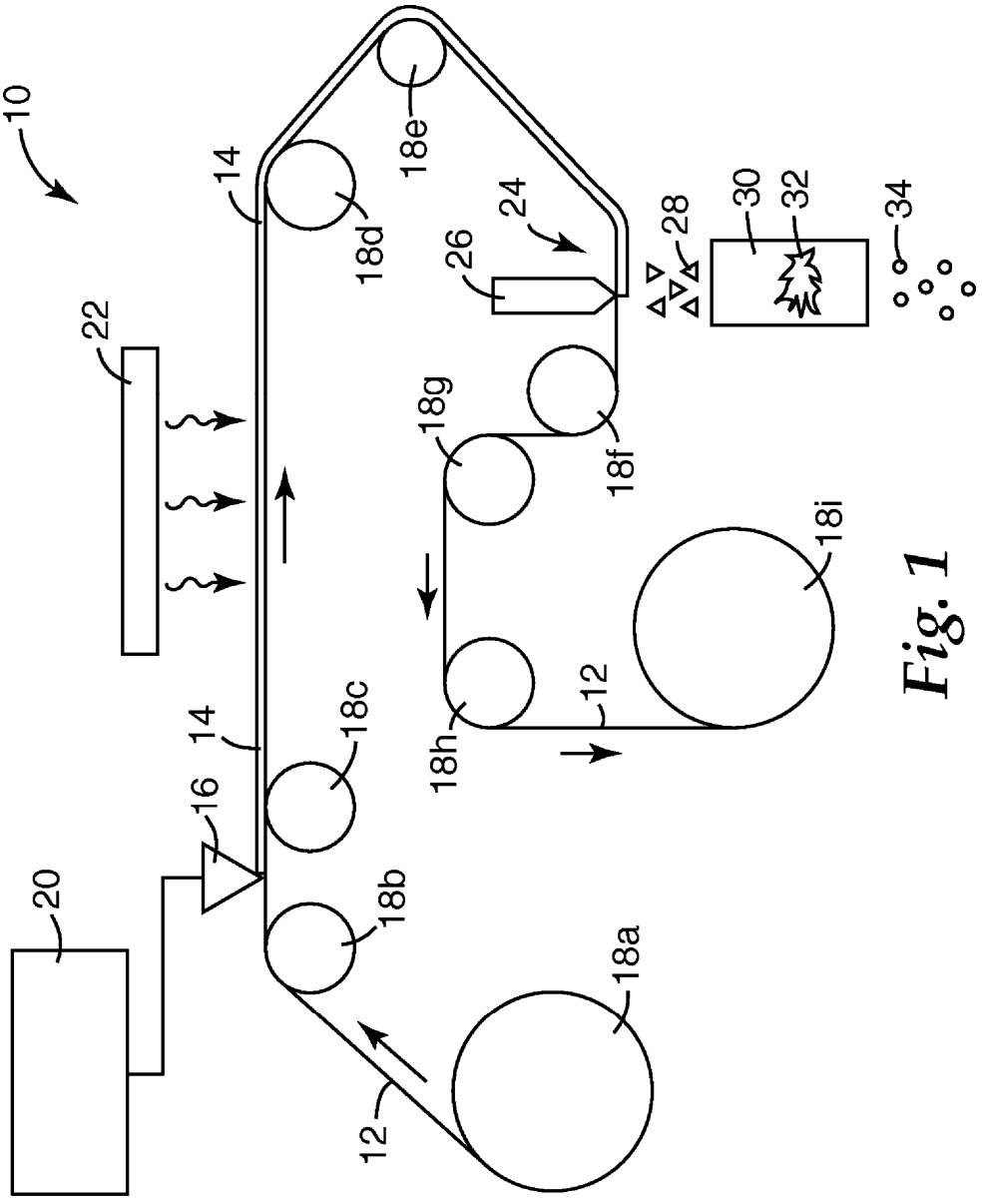
10
14
18e
18d
24
26
28
30
32
34
22
18g
18f
18i
18c
14
16
18h
12
20
18b
18a
12

Fig. 1

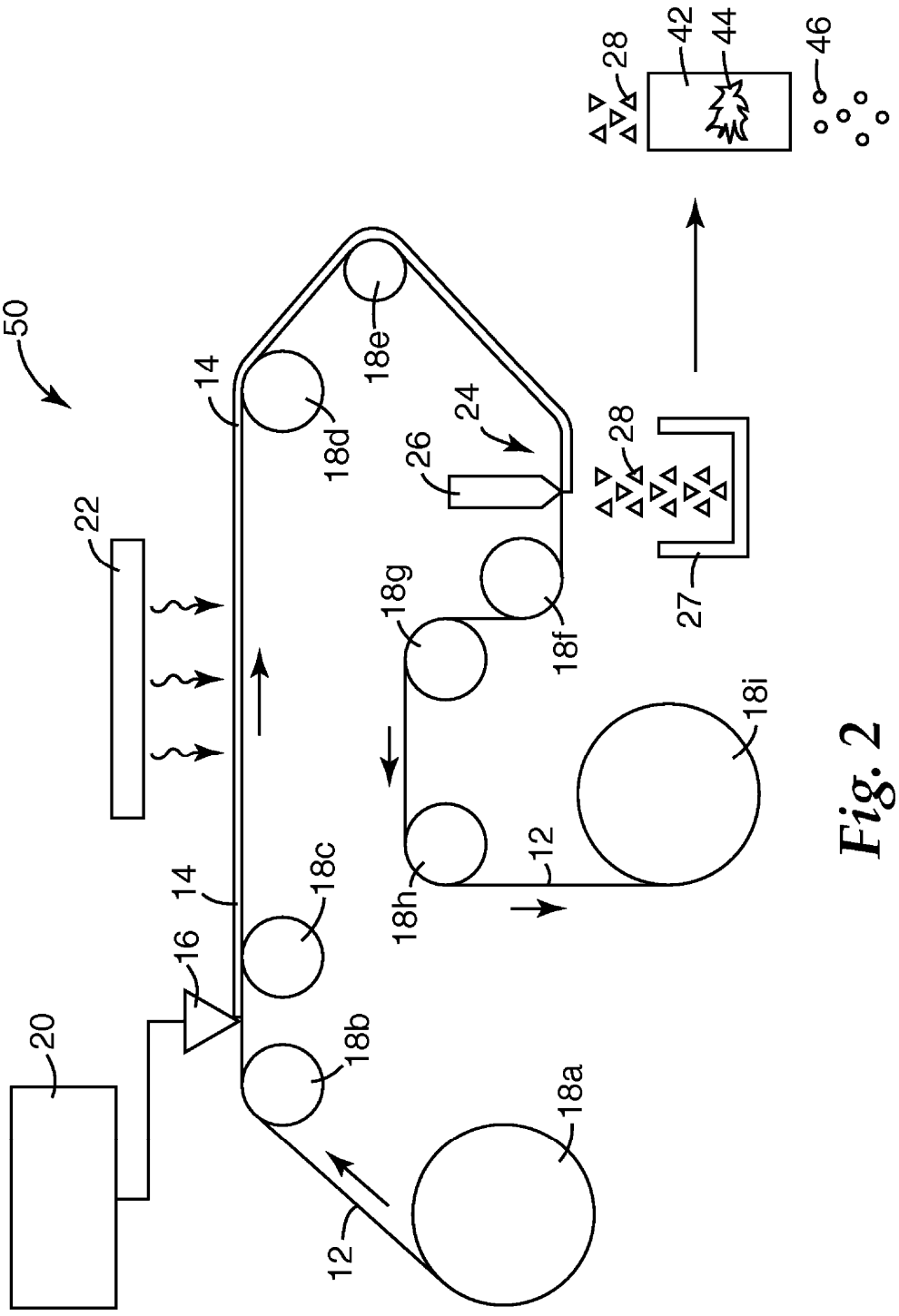
50
20
22
14
16
18a
18b
18c
18d
18e
18f
18g
18h
18i
12
24
26
27
28
42
44
46

Fig. 2

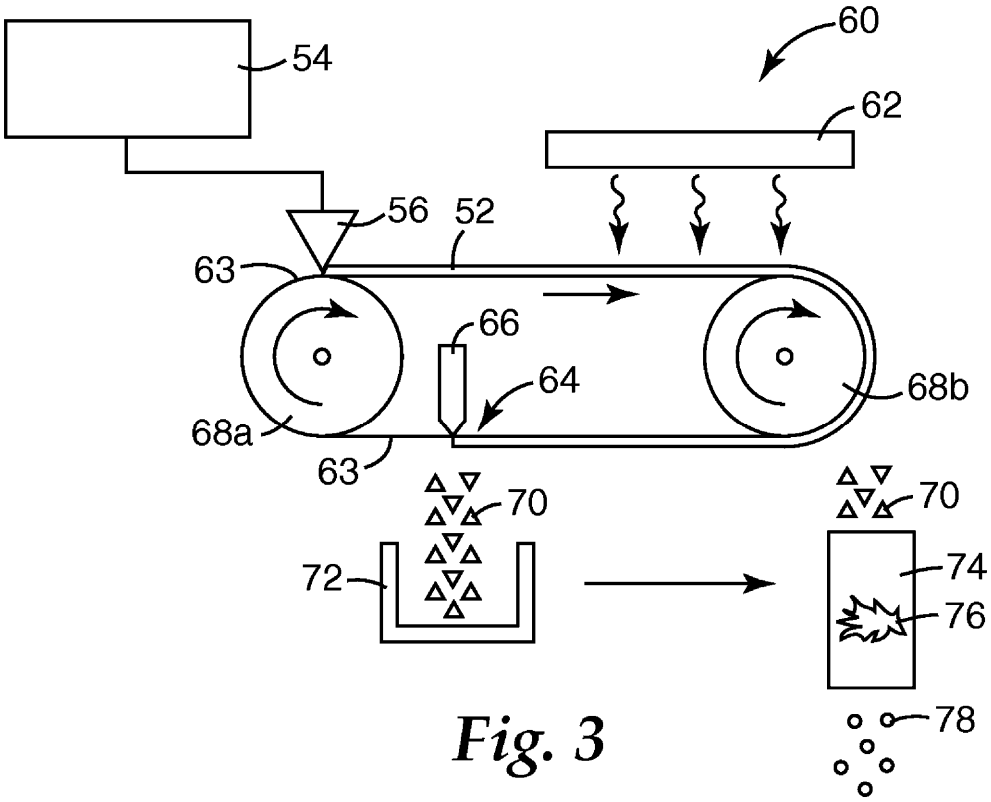

Fig. 3

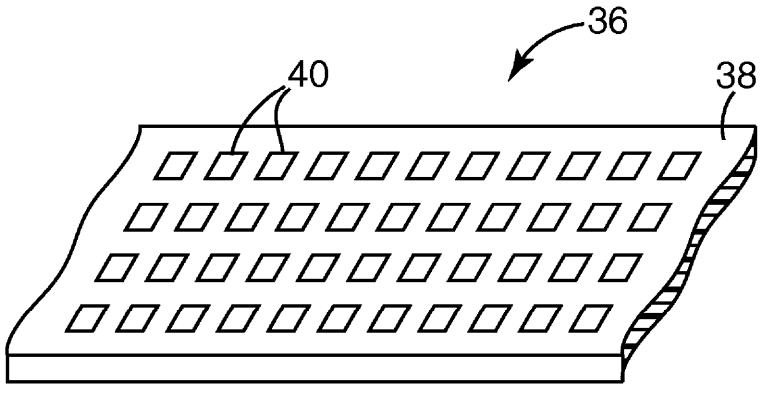

Fig. 4