



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 691 33 339 T2** 2004.09.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 594 598 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **691 33 339.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US91/01177**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **91 905 681.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 91/013751**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.02.1991**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **19.09.1991**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.05.1994**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **05.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.09.2004**

(51) Int Cl.7: **B32B 5/16**  
**C08J 9/36, C08J 9/22**

(30) Unionspriorität:  
**490332 08.03.1990 US**

(73) Patentinhaber:  
**Pierce & Stevens Corp., Buffalo, N.Y., US**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE**

(72) Erfinder:  
**MELBER, E., George, DePew, US; WOLINSKI, E., Leon, Cheektowaga, US; OSWALD, A., William, Darien, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TROCKENEN MIKROKUGELN UND MIKROKUGEL-ERZEUGNIS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## I. HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## A. EINLEITUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Trocknen von Mikrokugeln und das trockene Expandieren von Mikrokugeln.

[0002] Mikrokugeln sind wärmeexpandierbare thermoplastische Polymer-Hohlkugeln, die ein thermisch aktivierbares Blähmittel enthalten. Solche Materialien, das Verfahren ihrer Herstellung und beachtenswerte Informationen bezüglich der Eigenschaften und Verwendungen von Mikrokugeln werden alle im US-Patent 3 615 972, erteilt an Donald S. Morehouse, dargelegt. Weitere Unterrichtungen bezüglich solcher Materialien und Verwendungen sind zum Beispiel in US 3 864 181, 4 006 273 und 4 044 176 zu finden.

[0003] Den Unterrichtungen des Patents von Morehouse folgend, werden die Mikrokugeln durch den begrenzten Koaleszenzprozeß unter Druck in einem wäßrigen System hergestellt, und das sich ergebende Erzeugnis ist ein „feuchter Kuchen“ aus den nicht expandierten Mikrokugel-Perlen, Benetzungsmitteln und Wasser. Der feuchte Kuchen besteht typischerweise zu etwa 40 bis 75 Gew.-% aus Feststoffen, und auf Grund der beim Bilden der Perlen eingesetzten Benetzungsmittel wird die Oberfläche feucht sein. Das Trennen von Wasser und Perlen ist bisher kein einfaches Verfahren.

[0004] Viele wichtige Verwendungen der Mikrokugeln erfordern das Entfernen des Wassers, um trockene, freifließende Mikrokugel-Perlen zu erzeugen. Es ist üblich, die Perlen vor der Verwendung vorzuexpandieren. In der nicht expandierten Form haben die trockenen Mikrokugel-Perlen typischerweise eine Verdrängungsdichte von etwa 1,1 g/cm<sup>3</sup>. Trockene, expandierte Mikrokugeln haben typischerweise eine Verdrängungsdichte von allgemein weniger als 0,06 g/cm<sup>3</sup> und sind sehr nützlich bei der Erzeugung von syntaktischen Schaumstoffen in einer großen Vielfalt von Polymermatrizen. Trockene, freifließende, vorexpanzierte Mikrokugeln haben jetzt eine kommerzielle Anerkennung und eine Marktnachfrage für solche und andere Verwendungen erreicht.

## B. BEKANNTER TECHNISCHER STAND

[0005] Es hat bis heute wenige Verfahren gegeben, durch die trockene expandierte Mikrokugeln aus einem feuchten Kuchen erzeugt worden sind. Trockene freifließende nicht expandierte Mikrokugel-Perlen sind bisher nicht weithin verfügbar gewesen, außer als Laborkuriosität, und es ist bislang kein gewerblich anwendbares Verfahren zum Erzeugen eines solchen Erzeugnisses aufgetaucht, insbesondere auf Grund der Kosten und der begrenzten Qualität der Erzeugnisse.

[0006] Die Techniken nach dem bekannten technischen Stand für die Erzeugung von expandierten Mikrokugeln sind in wenigstens einem von zwei Aspekten begrenzt: Entweder bleibt das Erzeugnis feucht oder die expandierten Perlen werden in trockener Form, mit beträchtlichen Agglomerationsmengen und einem begrenzten Expansionsgrad, erzeugt. Die bei solchen Verfahren erreichten „annehmbaren“ Agglomerationsniveaus liegen im Bereich von etwa 3 bis 10% des Erzeugnisses.

[0007] In US 4 397 799 werden vorexpanzierte, trockene Mikrokugeln niedriger Dichte durch Sprühtrocknen erzeugt. Das Sprühtrocknungsverfahren hat mehrere Nachteile. Zuallererst ist die Errichtung einer speziellen Sprühtrocknungseinrichtung erforderlich, was eine sehr beträchtliche Kapitalinvestition und sehr beachtliche Betriebskosten, insbesondere für Fachkräfte und Energieversorgungskosten beim Erhitzen des Trocknungsfluids, darstellt. Außerdem wird das Erzeugnis mitgerissen in einem erhitzten, sich bewegendem Fluidstrom erzeugt, und die Erfordernisse des Sammelns, Gewinnens und Beförderns sind beachtlich. Außerdem ist es allgemein wegen der Größe und der Kosten der Einrichtung nicht durchführbar, das expandierte Erzeugnis am Ort der Verwendung zu erzeugen, so daß das Sprühtrocknungsverfahren größtenteils das Versenden von großen Mengen zu beachtlichen Kosten verlangt. Nicht zu vernachlässigen ist die Anforderung, daß das Sprühtrocknen unter einer inerten Atmosphäre ausgeführt wird, weil die üblichen, innerhalb der Mikrokugeln mitgeführten Blähmittel allgemein hochentzündlich und oft explosiv sind. Das übliche Verfahren ist, Stickstoff als Sprühtrocknungsfluid einzusetzen, mit einer notwendigen und sehr teuren Sicherheitsbelastung für das System. Die Gewinnung der expandierten Perlen aus dem System ist ebenfalls aufwendig, nicht nur, um Erzeugnisverluste zu vermeiden, sondern auch auf Grund der Staubbekämpfung der Arbeitsumgebung und der Atmosphäre, die sich daraus ergeben kann. Außerdem hat die Erfahrung gezeigt, daß die Sprühtrocknungstechnik dafür geeignet ist, expandierte Dichten von nicht weniger als etwa 0,032 bis etwa 0,040 g/cm<sup>3</sup> und typischerweise etwa 0,036 g/cm<sup>3</sup> zu entwickeln. Versuche mit niedrigeren Dichten führen zu unannehmbaren Agglomerationsniveaus, von mehr als etwa 10% des Erzeugnisses, und gleichermaßen unannehmbaren, auf Überexpansion zurückzuführenden, Erzeugnisverlusten, mit einer damit verbundenen Zerstörung der Perlenstruktur.

[0008] Das Expandieren von Mikrokugel-Perlen wird im Verfahren des US-Patents 4 513 106 erreicht, bei

dem der feuchte Kuchen in einen fließenden Dampfstrom eingespritzt wird, der anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt wird. Dies erzeugt eine Vorexpanansion der Mikrokugeln, die aber, bei niedrigem Feststoffgehalt, noch mit Wasser benetzt sind. Während gelegentlich Feststoffgehalte von bis zu fünfzehn Prozent erzeugt worden sind, liegt das typische Erzeugnis häufiger bei etwa 3 bis 5 Prozent Feststoffe. Das Wasser schränkt die Anwendungen ein, auf die das Verfahren angewendet werden kann.

[0009] In unserem früheren Patent, 4 722 943, legten wir ein Verfahren offen, bei dem ein mit einem Verarbeitungshilfsmittel vermischter feuchter Kuchen in einem integralen Vorgang getrocknet und expandiert wurde. Bei dieser Erfindung wird das Verarbeitungshilfsmittel durch thermische Bindung an die Oberfläche der Mikrokugeln geklebt und in dieselbe eingebettet, wobei die Oberfläche der Mikrokugeln auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  erhitzt wird, so daß sich das Polymermaterial wie ein heißer Schmelzklebstoff verhielt, um das Verarbeitungshilfsmittel zu binden. Die Ausrüstungserfordernisse für solche Vorgänge sind ziemlich beachtlich, das Verfahren ist schwierig zu steuern, und die Qualität und die Gleichförmigkeit des Erzeugnisses sind schwierig aufrechtzuerhalten. Wenn es sorgfältig gesteuert wird, liegt das Erzeugnis, mit Agglomerationsniveaus im Bereich von 3 bis 10%, in den Grenzen des bislang als „annehmbar“ Betrachteten. Während das Verfahren unseres früheren Patents eine wesentliche Verringerung der Investitionskosten und der Betriebsausgaben zum Erzielen einer annehmbaren Erzeugnisqualität erreichte, wäre es wünschenswert, die Kosten noch weiter zu verringern und höhere Niveaus der Qualität und der Produktivität zu erreichen. Es wäre ebenfalls wünschenswert, eine größere Expansion der Mikrokugeln zu erreichen und die Verwendung von niedrigeren Anteilen der anhaftenden Grenzschichtbeschichtung zu ermöglichen, von der das Verfahren abhängt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß das Vermeiden von unannehmbaren Agglomerationsniveaus mit zunehmenden Anteilen von Mikrokugel-Perlen zunehmend schwierig wird, wenn die Mikrokugeln mehr als 30 Gew.-% der Mischung ausmachen. Dies hat sich als ein ernstes Problem erwiesen, denn das Erzeugnis mit dem niedrigsten Anteil der Grenzschichtbeschichtung und der niedrigsten Verbunddicke ist das für die Mehrheit der Anwendungen am meisten erwünschte Erzeugnis.

### C. ZIELE DER ERFINDUNG

[0010] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Trocknen und Expandieren von thermoplastischen Mikrokugeln aus einem feuchten Kuchen bereitzustellen.

[0011] Es ist ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Erzeugen von trockenen, freifließenden Mikrokugel-Perlen, wesentlich frei von Agglomeraten, bereitzustellen.

[0012] Ein weiteres Ziel ist es, trockene, vorexpanierte Mikrokugeln aus einem feuchten Kuchen bereitzustellen.

[0013] Es ist ebenfalls ein Ziel der vorliegenden Erfindung, trockene, freifließende expandierte Mikrokugeln bereitzustellen, durch ein Verfahren, das ziemlich kostengünstig bei der Investition und im Betrieb ist, das bei sparsamen Energieversorgungsniveaus am Verwendungsort des Erzeugnisses bereitgestellt werden kann und das mit bescheidenen Arbeits- und Energieversorgungskosten betrieben werden kann.

[0014] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, trockene, freifließende expandierte Mikrokugeln bereitzustellen, die unübliche und einzigartige Eigenschaften und Charakteristika haben.

### II. ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Bei der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren nach Anspruch 1 bereitgestellt.

[0016] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung beruht auf den gesonderten und unterschiedenen aufeinanderfolgenden Schritten, die Mikrokugeln und die Grenzschichtbeschichtung zuerst unter Bedingungen eines verhältnismäßig hohen Schubs zu mischen und zu trocknen und danach die trockenen Mikrokugeln zu der gewünschten Dichte zu expandieren und zu bewirken, daß sich die Grenzschichtbeschichtung thermisch an die Oberfläche derselben bindet.

[0017] Die Entdeckung des Vorteils einer Trennung des Trocknungsvorgangs von dem Expansionsschritt hat zu nicht vorhergesehenen Vorteilen, insbesondere der Verringerung der Agglomeration, selbst bei den niedrigsten Niveaus an Grenzschichtbeschichtung, ziemlich weit unter den bislang erreichten Niveaus, und der Verringerung von Investitions- und Betriebskosten auf niedrigere Niveaus bei hoher Erzeugnisqualität, geführt. Überraschenderweise zerstören die während des Trocknungsvorgangs auferlegten Bedingungen hohen Schubs nicht die Mikrokugelstruktur. Gleichfalls überraschenderweise ereignet sich beim Expansionsvorgang keine Agglomeration in nennenswertem Ausmaß.

### III. ZUSAMMENFASSUNG DER ZEICHNUNGEN

[0018] **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung der Erscheinung einer Mikrokugel der vorliegenden Erfindung nach dem Trocknen und dem Expandieren, welche die Mikrokugel mit an die Oberfläche derselben geklebten

Teilchen der Grenzschichtbeschichtung zeigt.

[0019] **Fig. 2** ist ein schematisches Ablaufdiagramm, das den Trocknungsvorgang der vorliegenden Erfindung zeigt, wie er in Beispiel I, weiter unten, beschrieben wird.

#### IV. DETAILLIERTE OFFENLEGUNG

[0020] Die häufigste Anwendung von expandierten, trockenen Mikrokugeln liegt in der Beimischung dieser Materialien in ein Polymer-Bindemittelsystem als ein Bestandteil in syntaktischen Schaumstoffansätzen. Die außerordentlichen Charakteristika ultraniedriger Dichte haben zu drastischen Veränderungen in der An geführt, wie die Beziehungen von Gewicht und Volumen solcher Materialien betrachtet werden. Als allgemeine Faustregel wird die Zugabe von einem Gewichtsprozent der expandierten Mikrokugeln bei typischen Systemen den Ersatz von etwa zwanzig Volumenprozent bedeuten.

[0021] Die Charakteristika der Mikrokugeln haben viele Herangehensweisen an ihr Trocknen und Vorexpan-dieren ausgeschlossen. Starke Agglomeration und Haftung der Materialien an warmen Oberflächen der Aus-rüstung haben die meisten Herangehensweisen an solche Verfahren von einer ernsthaften Betrachtung aus-geschlossen. Die feuchte Expansion in Dampf ist von begrenztem Nutzen, wenn trockene Mikrokugeln ge-braucht werden, und das Sprühtrocknungsverfahren ist so teuer und das Erzeugnis so anfällig für übermäßige und extrem schwierige Staubprobleme, neben einer beträchtlichen Agglomeration und einer begrenzten Ex-pansion der Perlen, daß die tatsächliche Entwicklung der potentiellen Märkte durch solche Faktoren begrenzt worden ist.

[0022] Das Verfahren unseres früheren Patents, 4 722 943, erfordert eine verhältnismäßig teure Ausrüstung und unterliegt, auf Grund der Notwendigkeit, eine frühe thermische Bindung eines Verarbeitungshilfsmittels an die Oberfläche der Mikrokugel-Perlen zu erreichen, und der damit verbundenen Agglomeration oder des Zu-sammenfallens eines unannehmbar hohen Anteils der Perlen und eines Mangels an Gleichförmigkeit bei dem Erzeugnis, periodischen Unterbrechungen der Erzeugnisgleichförmigkeit und -qualität.

[0023] Das Auftreten von Agglomeraten ist bislang als das Ergebnis der Mikrokugelexpansion betrachtet wor-den. Selbst bei dem Verfahren unseres früheren Patents, siehe oben, ist es als notwendig betrachtet worden, ein Agglomeratniveau von etwa 3 bis 10 Prozent der expandierten Perlen zu akzeptieren, und in einigen Fällen sind weit höhere Niveaus häufig. Wir haben nun jedoch herausgefunden, daß ein Hauptfaktor, der zum Auftre-ten von Agglomeraten beiträgt, in den Charakteristika des feuchten Kuchens und den Mängeln der bislang ein-gesetzten Expansions- und Trocknungsverfahren zu finden ist. Wir haben erfahren, daß der feuchte Kuchen, um die Agglomeration zu verringern, während des Trocknungsvorgangs angemessenen Vermischungsgraden bei hohem Schub ausgesetzt werden muß, um vor dem Expandieren eine vollständige Trennung der Perlen zu sichern.

[0024] Unsere Entdeckung der Bedeutung eines Vermischens mit hohem Schub macht es notwendig, daß der Vermischungs- und Trocknungsvorgang in einem gesonderten und unterschiedenen Schritt vor dem Ex-pandieren abgeschlossen werden muß. Diese „Komplikation“ des Verarbeitungsvorgangs hat zu anderen Ent-deckungen und beträchtlichen Vorteilen geführt, die mit der vorliegenden Erfindung erreicht werden. Während diese weiter unten detaillierter dargelegt werden, können sie wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Es ist nun eine Expansion auf niedrigere Dichten möglich, als sie bislang erreicht wurden. Die Mikroku-geldichte kann weniger als 0,03, oft 0,02 bis 0,015 g/cm<sup>3</sup>, betragen.
2. Es können nun niedrigere Anteile der Grenzschichtbeschichtung eingesetzt werden, ohne einen sich dar-aus ergebenden Anstieg des Anteils von Agglomeraten im Erzeugnis, wie es bislang zu erwarten war.
3. Es wird eine bessere Regelung der Perlenexpansion erreicht, was zu geringeren Anteilen an unterex-pandierten, überexpandierten und zerstörten Perlen führt.
4. Die Verfahrensregelungserfordernisse sind einfacher, und die Ausrüstungserfordernisse sind weniger aufwendig, was einen Betrieb in weniger teurer Ausrüstung mit verringerten Regelungserfordernissen er-möglicht, während dennoch höhere Niveaus der Erzeugnisqualität, Gleichförmigkeit und Produktivität er-reicht werden.
5. Das gleichmäßig erreichte Agglomeratniveau von weniger als 1% des Erzeugnisses, das oft bei weniger als 0,1% gehalten wurde, hat nun das Weglassen der Bearbeitung nach dem Expandieren zum Aussondern von Agglomeraten aus dem Erzeugnis ermöglicht.
6. Die Verbindung all des Vorstehenden führt zu wesentlich verringerten Herstellungskosten mit einer we-sentlich gesteigerten Erzeugnisqualität und einer breiteren Erzeugnispalette, als sie bislang verfügbar war.

[0025] Es ist nun beobachtet worden, daß Grenzschichtbeschichtungen in überraschend bescheidenen Ge-wichtsanteilen eingesetzt werden können, die eine Agglomeration der Mikrokugeln sowohl beim Trocknen als auch beim Expandieren verhindern, und daß solche Materialien ebenso aktiv und wirksam das Stauben der expandierten Erzeugnisse unterdrücken. Diese Verbindung von Merkmalen und Beobachtungen hat zu der Entwicklung einer wirksamen Trocknung und anschließenden Expansion von Mikrokugeln dadurch geführt,

daß zuerst die Mikrokugeln mit der Grenzschichtbeschichtung gemischt und getrocknet werden, bis wesentlich alles freie Wasser entfernt ist, gefolgt von einem gesteuerten Expandieren auf eine gewünschte Dichte und dem Gewinnen des trockenen, freifließenden Erzeugnisses. Die Mikrokugeln bleiben in den gewünschten einzelligen Zustand und wesentlich frei von unerwünschter Agglomeration. Das anschließende Expandieren kann bis zu den Obergrenzen hin erfolgen, wie sie durch frühere Anstrengungen auf dem Gebiet bestimmt wurden, um Mikrokugeldichten von weniger als  $0,03 \text{ g/cm}^3$  und bis hinunter zu  $0,015$  bis  $0,02 \text{ g/cm}^3$  zu erreichen.

[0026] Es ist für die vorliegende Erfindung wichtig, daß im Kontext der meisten Anwendungen der trockenen, expandierten Mikrokugeln am häufigsten die volumetrischen Erwägungen von vorherrschender Bedeutung sind, so daß sogar ziemlich beträchtliche Anteile der Grenzschichtbeschichtungen auf einer Gewichtsbasis einen unbedeutenden oder sehr kleinen Bestandteil auf einer volumetrischen Basis bilden. Wenn zum Beispiel Talkum als Grenzschichtbeschichtung eingesetzt wird, zeigen die Beziehungen von Volumen und Gewicht der trockenen, expandierten Mikrokugeln mit unterschiedlichen Talkummengen die in Tabelle I aufgelisteten Beziehungen.

TABELLE I

## EXPANDIERTE MIKROKUGELN GEMISCHT MIT TALKUM MIKROKUGELGEHALT DES ERZEUGNISSES

Gew.-%	Vol.-%
80	99,8
50	99,3
20	97,1
10	93,8
5	87,7
3	80,7

[0027] Anmerkungen: Die Daten beruhen auf Mikrokugeln von  $0,02 \text{ g/cm}^3$  und Talkum von  $2,70 \text{ g/cm}^3$ .

[0028] Wie die Beziehungen in Tabelle I zeigen, stellen selbst ziemlich große Gewichtsanteile an Talkum einen kleinen Bruchteil des Volumens des trockenen expandierten Erzeugnisses dar. Es ist allgemein vorzuziehen, bei der vorliegenden Erfindung solche Materialien als Grenzschichtbeschichtungen einzusetzen, insbesondere, weil es möglich ist, solche Materialien als völlig herkömmliche Füllstoffe und/oder Pigmente in vielen Polymersystemen zu finden, die für die Verwendung der Mikrokugeln von Interesse sind. Wegen ihrer zusätzlichen Vorteile als Bestandteile des fertigen syntaktischen Schaumstoffs ist es ebenfalls von Interesse, wenn möglich, sowohl faserige Formen solcher Materialien als auch Verstärkungsfüllstoffe als besonders bevorzugte Grenzschichtbeschichtungen einzusetzen. Es wird oft vorteilhaft sein, sowohl teilchenförmige als auch faserige Grenzschichtbeschichtungen oder mehr als eine Art von Grenzschichtbeschichtung in Mischungen und Kombinationen miteinander einzusetzen.

[0029] Bei den meisten Verwendungen der trockenen expandierten Mikrokugeln werden solche Materialien oft auf jeden Fall ein Bestandteil des vom Endanwender vorgesehenen Ansatzes sein, und es ist einfach notwendig, entsprechende Reduktionen in der Füllung solcher Füllstoffe und Pigmente in dem Ansatz vorzunehmen, um die mit den Mikrokugeln verbundene Zunahme auszugleichen. Eine breite Vielfalt solcher Materialien wird die Funktionserfordernisse der vorliegenden Erfindung erfüllen, so daß es unter fast allen Umständen möglich ist, eine mit den Ansatzanforderungen der vorgesehenen Endanwendung verträgliche Grenzschichtbeschichtung zu finden.

[0030] Es ist beobachtet worden, daß mit angemessenen Niveaus solcher Grenzschichtbeschichtungen die Neigung der Mikrokugeln, zu agglomerieren oder an erhitzten Oberflächen der Trocknungsausrüstung und der Expandierausrüstung zu kleben, wirksam beseitigt wird und das Stauben des expandierten Fertigerzeugnisses wesentlich verringert, wenn nicht wirksam beseitigt, wird.

[0031] Durch das Erreichen der Verarbeitungscharakteristika der Mischung ist es möglich geworden, eine Ausrüstung einzusetzen, die ein wirksames Trocknen und anschließendes Expandieren bei Temperaturen ermöglicht, bei denen die Notwendigkeit einer inerten Atmosphäre ohne das Einführen von wesentlichen Feuer- und Explosionsrisiken beseitigt wird. Dies stellt eine ziemlich wesentliche Verringerung der Kosten und einen wirklichen Gewinn an Systemsicherheit dar.

[0032] Wie Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet leicht erkennen werden, gibt es eine beträchtliche Zahl von Parametern, die das Verfahren und die mit der vorliegenden Erfindung erzeugten Erzeugnisse bestimmen. Im folgenden wird der Reihe nach jeder der in Bezug auf die vorliegende Erfindung bedeutsamen Parameter erörtert.

[0033] Mikrokugeln sind allgemein in der Form eines feuchten Kuchens erhältlich, der typischerweise aus etwa 40 Prozent Wasser, etwa 60 Prozent nicht expandierten Mikrokugel-Perlen und kleinen zusätzlichen Mengen der bei der Herstellung der Perlen durch das Verfahren des Patents von Morehouse eingesetzten Materialien, d. h. „Benetzungsmittel“, besteht.

[0034] Die am leichtesten erhältlichen Mikrokugeln sind die von der Pierce & Stevens Corporation, 710 Ohio Street, P. O. Box 1092 Buffalo, New York 14240-1092, erhältlichen, die überwiegend Polyvinylidenchlorid-Mikrokugeln mit einem Einschluß von Isobutan als Blähmittel sind. Einige der gegenwärtig erhältlichen Mikrokugeln enthalten in der Perlenpolymerisation Comonomere in kleinen Anteilen. Bei der vorliegenden Erfindung werden die erhältlichen Materialien bevorzugt, in erster Linie wegen ihrer Verfügbarkeit und der vernünftigen Kosten. Die Copolymere haben allgemein höhere  $T_g$  und Expansionstemperaturen.

[0035] Wie das Patent von Morehouse anzeigt, können Mikrokugeln aus einer ziemlich breiten Vielfalt von thermoplastischen Polymeren hergestellt werden. In der Praxis sind die handelsüblichen Mikrokugeln allgemein auf Polyvinylidenchlorid oder ein statistisches Copolymer, Vinylidenchlorid und Acrylnitril oder ein statistisches Terpolymer von Polyvinylidenchlorid, Acrylnitril und Divinylbenzol beschränkt. Es sind Mikrokugeln aus anderen Materialien, wie beispielsweise Polyacrylnitril, Polyalkylmethacrylaten, Polystyrol oder Vinylchlorid, bekannt, aber diese Materialien sind nicht weithin und allgemein erhältlich. Die vorliegende Erfindung kann auf jeden Thermoplast angewendet werden, aus dem Mikrokugeln hergestellt werden, da aber die Materialien auf der Grundlage von Polyvinylidenchlorid die verfügbarsten auf dem Gebiet sind, wird sich die Erörterung hierin vorrangig auf diese Materialien richten. Wie Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet leicht erkennen werden, werden die Verarbeitungsparameter eine Einstellung erfordern, um sich abweichenden Polymermaterialien anzupassen.

[0036] In Mikrokugeln kann eine breite Vielfalt von Blähmitteln eingesetzt werden. Wieder sind die handelsüblichen Materialien im Umfang begrenzter und werden meist aus den niederen Alkanen ausgewählt, insbesondere Propan, Butan, Pentan und Gemischen derselben, passend zu dem Polyvinylidenchlorid-Polymer. Wie das Patent von Morehouse deutlich darlegt, hängt die Auswahl des Blähmittels von dem bestimmten eingesetzten thermoplastischen Polymer ab, und im Kontext der vorliegenden Erörterung wird denen, die normalerweise mit den handelsüblichen Mikrokugeln verwendet werden, die größte Aufmerksamkeit gewidmet. Mit Polyvinylidenchlorid-Mikrokugeln wird am häufigsten Isobutan verwendet.

[0037] In nicht expandierter Form können die Mikrokugeln in einer Vielfalt von Größen hergestellt werden, wobei die leicht im Handel erhältlichen am häufigsten in der Größenordnung von 2 bis 20 Mikrometer, insbesondere 3 bis 10 Mikrometer, liegen. Im expandierten Zustand werden diese Materialien Perlen Durchmesser in der Größenordnung von 10 bis 100 Mikrometer haben. Es ist möglich, Mikrokugeln in einem breiteren Größenbereich herzustellen, und die vorliegende Erfindung kann auf dieselben ebenfalls angewendet werden. Es ist zum Beispiel gezeigt worden, daß Mikrokugeln von nicht größer als etwa 0,1 Mikrometer bis hinauf zu etwa 1 Millimeter im Durchmesser vor der Expansion hergestellt werden können. Solche Materialien sind nicht allgemein erhältlich.

[0038] Während Variationen bei der Form möglich sind, sind die verfügbaren Mikrokugeln charakteristischerweise kugelförmig, wobei der Mittelhohlraum, der das Blähmittel enthält, allgemein mittig angeordnet wird.

[0039] Trockene, nicht expandierte Mikrokugeln haben typischerweise eine Verdrängungsdichte von etwas mehr als  $1 \text{ g/cm}^3$ , typischerweise etwa 1,1.

[0040] Wenn solche Mikrokugeln expandiert werden, werden sie typischerweise um einen Faktor des Fünf- bis Zehnfachen des Durchmessers der nicht expandierten Perlen im Durchmesser vergrößert, was eine Verdrängungsdichte in trockenem Zustand von 0,1 oder weniger, meist etwa 0,03 bis 0,06, verursacht. Bei der vorliegenden Erfindung ist es nun möglich, expandierte Dichten von nicht mehr als  $0,015$  bis  $0,020 \text{ g/cm}^3$  zu erreichen.

[0041] Während die Mikrokugeln in einer wäßrigen Suspension erzeugt werden, ist es üblich, die Suspension zu brechen und zu entwässern und die Mikrokugeln in der Form eines „feuchten Kuchens“ von etwa sechzig Prozent Feststoffen zu liefern. Dies vermeidet den Versand von Mengen des wäßrigen Systems, die größer sind als notwendig.

[0042] Der Feststoffgehalt der feuchten Kuchens besteht wesentlich vollständig aus nicht expandierten Mikrokugeln, schließt aber ebenfalls die Suspensionsbestandteile, einschließlich der Benetzungsmittel, ein, so daß es außerordentlich schwierig ist, das in dem feuchten Kuchen übriggebliebene Wasser zu entfernen.

[0043] Der Trocknungsvorgang beruht bei der vorliegenden Erfindung auf der Verwendung von herkömmlichen Kontakt-Mischtrocknern mit indirektem Wärmeaustausch und Hochgeschwindigkeits-Hochschub-Fähigkeiten. Es ist eine breite Typenvielfalt an Ausrüstung anwendbar. Allgemein ausgedrückt, sind die Erfordernisse eine gute Temperaturregelung, eine gute Vermischung von Pulvern und Granulaten und ein hoher Schub, wahlweise mit der Bereitstellung eines Betriebs mit verringertem Druck, und die Entfernung und Wiedergewinnung, vorzugsweise mit Kondensation des verdampften Wassers und des mitgerissenen Blähmittels und der Benetzungsmittel. Eine aktive Kühlung der Mikrokugeln, entweder im Mischrockner selbst oder in einer Zusatzausrüstung, ist ebenfalls optional.

[0044] Wir glauben, obwohl wir dadurch nicht festgelegt werden möchten, daß das Auftreten von Agglomeraten bei Verfahren, die keinen hohen Schub anwenden, das Ergebnis der Adhäsion zwischen Mikrokugel-Perlen ist, verursacht durch die Wirkung der Benetzungsmittel bei höheren Konzentrationen, wenn das Wasser entfernt wird. Sobald Agglomerate gebildet werden, werden die Benetzungsmittel vor dem Trocknungsvorgang

„geschützt“ und dienen dazu, Vielzahlen von Perlen in einem fest haftenden Klumpen zusammenzubinden. Wir behaupten, daß die so gebildete Haftverbindung ziemlich schwach ist und wirksam aufgebrochen wird, wenn sie hohem Schub ausgesetzt wird, dann wird zusätzliches Wasser zum Entfernen freigesetzt, und verbleibende Zunahmen solcher Materialien haben keine Hafteigenschaften mehr, so daß sich nicht erneut Agglomerate bilden.

[0045] Die Messung des Schubs in fluidisierten Systemen ist eine komplizierte Sache, und es ist schwierig, ihn direkt zu messen. Es ist bekannt, daß die unter laminaren Strömungsbedingungen erzeugte „schmierende“ Wirkung wirksamer ist als die Ergebnisse einer turbulenten Strömung, wenn das Aufbrechen von Teilchenagglomeraten gewünscht wird. Ein solches Mahlen von Schwebstoffen wird auf einer Vielzahl von Gebieten praktiziert und ist allgemein gut bekannt.

[0046] Es ist gut bekannt, daß bei Flüssig-Fest-Systemen Reynoldssche Zahlen verwendet werden, um die Mahl- und Mischbedingungen zu bewerten. Wenn zum Beispiel für ein optimales Pigmentanreiben in ein Farbbindemittel laminare Strömungsbedingungen wünschenswert sind, ist es zu empfehlen, daß die Reynoldssche Zahl des Mischens 2 000 nicht übersteigt.

[0047] Im Kontext der vorliegenden Erfindung, die das mechanische Fluidisieren von Festkörpern in einer Gasphase (d. h., Luft) mit sich bringt, sind solche Parameter weniger gut entwickelt, aber wir haben beobachtet, daß Vorgänge unter ähnlichen Kriterien, d. h., die Reynoldssche Zahl wird auf weniger als 2 000 berechnet, gut mit den Zielen korrelieren. Die spezifische Ausrüstung wird unten erörtert.

[0048] Die Reynoldsschen Zahlen sind ein dimensionsloser Wert, der sich aus der folgenden Gleichung ergibt:

$$Re = \rho u X / \eta,$$

wobei  $\rho$  = Dichte ( $\text{g/cm}^3$ ),  $u$  = Geschwindigkeit ( $\text{cm/s}$ ),  $X$  = lineare Abmessung ( $\text{cm}$ ) und  $\eta$  = Viskosität (Poise). Bei der bevorzugten Mischrüstung auf der Grundlage einer Drehscheibenmühle ist die lineare Abmessung  $X$  die kürzeste Entfernung von der Mischkammerwand zur Scheibenschaufel, in einer Richtung senkrecht zur Ebene der Scheibe.

[0049] Allgemein gesprochen, kann die vorliegende Erfindung über einen breiten Bereich von Reynoldsschen Zahlen praktiziert werden, von nicht mehr als etwa 1 000 bis hinauf zu 8 000 oder sogar etwa 10 000. Wie Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet erkennen werden, wird es allgemein wünschenswert sein, bei  $Re$  von etwa 1 000 bis etwa 3 000, und vorzugsweise etwa 1 500 bis etwa 2 250, zu arbeiten. Es ist am meisten vorzuziehen, wenn solche Bedingungen in der eingesetzten Ausrüstung erreicht werden können, um bei einem Wert von  $Re = 2 000$  oder gerade darunter, wie von etwa 1 800 bis 2 000, zu arbeiten.

[0050] Bei berechneten Reynoldsschen Zahlen, die wesentlich über oder unter den bevorzugten Werten liegen, bleibt die vorliegende Erfindung wirksam, aber weniger leistungsfähig, was längere Verarbeitungszeiten und/oder die Toleranz von etwas höheren Agglomeratanteilen im Erzeugnis erfordert. Die äußersten Grenzen werden durch Schubkräfte definiert, die so niedrig sind, daß die Agglomerate während der Verarbeitung nicht verringert werden, oder so hoch, daß die Perlenstruktur durch den Anprall der Schaufelspitzen zerstört wird.

[0051] Auf Grund der durch den Flügelmischer bei dem Vorgang des mechanisch fluidisierten Mischens bewirkten Turbulenz wird bei dem vorliegenden Vorgang häufig keine wirkliche laminare Strömung erreicht. Wir haben als eine Folge beobachtet, daß der Bereich der wünschenswerten Reynoldsschen Zahlen zum Erreichen wirksamer Ergebnisse eher breiter ist als bei einfacheren Systemen, in denen wirkliche laminare Strömungsbedingungen erreicht werden können.

[0052] Es ist eine große Vielfalt an Mischrocknern, in beinahe jedem gewünschten Betriebsmaßstab, erhältlich, welche die vorstehenden Kriterien erfüllen, mit einer Fähigkeit entweder zum diskontinuierlichen oder zum kontinuierlichen Betrieb im Kontext der vorliegenden Erfindung. Als allgemeine Regel ist der diskontinuierliche Betrieb weniger aufwendig.

[0053] Die Grenzschichtbeschichtung ist bei der vorliegenden Erfindung ein beliebiges aus einer breiten Vielfalt von Materialien, welche die Erfordernisse der vorgesehenen Funktion erfüllen. Es ist erforderlich, daß die Grenzschichtbeschichtung bei der Temperatur und dem Druck des Trocknungsvorgangs ein freifließender Feststoff sein kann, daß sie nicht chemisch mit den Mikrokugeln oder mit den anderen Bestandteilen des Systems, z. B. den Benetzungsmitteln und den verwandten Komponenten des feuchten Kuchens, reagiert, und daß sie bei der Temperatur des Expandierens funktioniert, um die eine Expansion durchlaufenden Mikrokugeln zu trennen, so daß sie nicht miteinander in Berührung kommen und sich aneinander binden.

[0054] Die Grenzschichtbeschichtung kann von einer oder mehreren Komponenten ausgewählt werden, welche die folgenden allgemeinen Charakteristika erfüllen:

[0055] Das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial sollte ein fein verteiltes Partikel- oder Fasermaterial sein. Es kann von kugelförmiger oder unregelmäßiger Gestalt sein, und es kann ein massives oder ein hohles Teilchen sein.

[0056] Das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial sollte unter den Verarbeitungsbedingungen der vorliegen-

den Erfindung ein freifließender Feststoff sein. Es sollte zum Beispiel einen Schmelzpunkt oberhalb der Temperatur des Trocknungsverfahrens, allgemein über etwa 250°C, haben.

[0057] Das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial muß ausreichend fein verteilt sein, um in der Lage zu sein, sich wirksam mit den Mikrokugeln zu vermischen und an deren Oberflächen zu haften. Die maximale größte Abmessung der Teilchengröße sollte vorzugsweise nicht größer sein als etwa der Durchmesser der expandierten Mikrokugeln, und vorzugsweise kleiner. Die kleinsten Abmessungen werden allgemein so klein wie möglich sein, wobei sie üblicherweise de facto eine Untergrenze von effektiv etwa 0,01 Mikrometer haben.

[0058] Während das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial entweder organisch oder anorganisch sein kann, hat normalerweise der Einsatz von anorganischen Materialien als wenigstens ein beträchtlicher Bestandteil der Grenzschichtbeschichtung beachtliche Vorteile. Solche Materialien sind üblicherweise in den Abmessungen von Interesse erhältlich, sie sind übliche Einschlüsse zusammen mit den Mikrokugeln bei einer breiten Vielfalt von Ansätzen für syntaktischen Schaumstoff, sie stellen wenige Probleme beim Mischen und Ansetzen von Endanwendungen der Mikrokugeln, und sie sind allgemein weniger teuer. Es ist außerdem allgemein leichter, zu sichern, daß das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial selbst beim Verarbeiten keine unerwünschten Charakteristika entwickelt, z. B. dadurch, daß es selbst klebrig wird, oder dergleichen.

[0059] Die Grenzschichtbeschichtungen sind wünschenswerterweise Materialien, die Pigmente, Verstärkerfüllstoffe oder Verstärkungsfasern bei Polymeransätzen sind und folglich üblicherweise in den Ansätzen verwendet werden, in denen die Mikrokugeln verwendet werden sollen. Zum Beispiel können Talkum, Kalziumkarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, wie insbesondere Aluminiumtrihydroxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid und dergleichen eingesetzt werden. Andere Materialien von Interesse schließen kugelförmige Perlen oder hohle Perlen aus Keramik, Quarz, Glas oder Polytetrafluorethylen, d. h., TEFLON®, oder dergleichen ein. Unter den faserigen Materialien von Interesse sind Glasfasern, Baumwollfaserbündel, Polyamidfasern, insbesondere aromatische Polyamide, wie beispielsweise Nomex® und Kevlar®, Karbon- und Graphitfasern und dergleichen. Leitfähige Grenzschichtbeschichtungen, wie beispielsweise leitfähige Karbon-, Kupfer- oder Stahlfasern, und organische Fasern mit leitfähigen Beschichtungen aus Kupfer oder Silber oder dergleichen sind ebenfalls von besonderem Nutzen. Alle diese sind typisch und illustrativ für die üblicherweise in Zusammensetzungen für syntaktischen Polymerschaumstoff eingesetzten Materialien, und Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet werden mit weiteren vertraut sein, die ebenfalls entsprechend eingesetzt werden können.

[0060] Die Auswahl von geeigneten Grenzschichtbeschichtungen unter der breiten Vielfalt von Materialien, welche die allgemeinen Charakteristika erfüllen, die bei solchen Materialien erforderlich sind, ist allgemein eine Sache des Abstimmens einer Zahl von funktionellen Erfordernissen im Verfahren der Erfindung und im Kontext der vorgesehenen Anwendungen des Erzeugnisses. Unter den Kriterien, die Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet leiten werden, sind die folgenden:

[0061] Die Hauptfunktion der Grenzschichtbeschichtung ist es, zu verhindern, daß die Mikrokugeln während des Expandierens in einen unmittelbaren Kontakt miteinander und mit den Oberflächen der Verarbeitungsausrüstung kommen, und folglich zu verhindern, daß sie anhaften. Das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial wird thermisch an die Oberfläche der Mikrokugeln gebunden und bildet eine Sperrschicht zwischen dem thermoplastischen Material und allen anderen Materialien, mit denen es sonst in Kontakt kommen könnte.

[0062] Wenn die vorliegende Erfindung für eine bestimmte bekannte Endanwendung ausgeführt wird, ist es normalerweise möglich, die Auswahl der Grenzschichtbeschichtung auf die Anwendungserfordernisse zuzuschneiden. Es ist allgemein wünschenswert, die Grenzschichtbeschichtung als eine Einheit für einen Einheiten austausch des gleichen Materials bei der vorgesehenen Anwendung zu betrachten. Wie Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet leicht erkennen werden, kann die Tatsache, daß die Grenzschichtbeschichtung an der Oberfläche der Mikrokugeln haften wird, ein Faktor sein, der eine Einstellung von Anteilen erfordern wird, aber solche Erfordernisse werden normalerweise nicht wesentlich oder kritisch sein.

[0063] Wenn Kombinationen unterschiedlicher Materialien als Grenzschichtbeschichtung eingesetzt werden, ist es möglich, innerhalb der Mischungserfordernisse praktisch jedes aufgestellten Ansatzes zu bleiben.

[0064] Auf Grund der höheren Dichte der Grenzschichtbeschichtung als derjenigen der expandierten Mikrokugeln hat das Verbunderzeugnis eine stark verringerte Neigung, in Gasströmen oder in der Umgebungsatmosphäre mitgerissen zu werden. Wie es für Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet leicht offensichtlich sein wird, ist die Neigung zum Stauben ein wesentliches Sicherheitsrisiko, sowohl hinsichtlich der Belastung von Beschäftigten als auch hinsichtlich von Feuer- und Explosionsrisiken. Da die Mikrokugeln ein Alkan-Blähmittel in beträchtlichen Anteilen enthalten, stellen große Mengen dieser Materialien in der Atmosphäre in manchen Fällen ein beträchtliches Problem dar. Diese Schwierigkeiten und die Anstrengung und der Aufwand zu ihrer Lösung werden bei der vorliegenden Erfindung auf ein Minimum verringert oder vollständig beseitigt.

[0065] Allgemein ist die Verringerung des Staubproblems um so größer, je größer die Dichte der Grenzschichtbeschichtung und je größer ihr Anteil in dem Verbundstoff ist. Da auf einer Gewichtgrundlage der Hauptanteil des Erzeugnisses oft die Grenzschichtbeschichtung ist, kann die Zugabe einer Grenzschichtbe-

schichtung hoher Dichte zu dem System wirksam alle Staubprobleme beseitigen.

[0066] Auf Grund der gesteigerten Dichte des Verbundstoffs werden die Anforderungen an die Verarbeitungsausrüstung und das System beim Gewinnen der expandierten und getrockneten Mikrokugeln stark erleichtert, und die Erzeugnisverluste werden wesentlich verringert.

[0067] Die Grenzschichtbeschichtung wird bei der vorliegenden Erfindung in einer Menge verwendet, die ausreicht, um das Expandieren der Mikrokugeln ohne ein Ankleben an der eingesetzten Ausrüstung oder das Bilden von Mikrokugel-Agglomerationen zu ermöglichen. Während diese Menge in Abhängigkeit von der bestimmten eingesetzten Ausrüstung und mit den bestimmten Verarbeitungsbedingungen variieren wird, wird die Grenzschichtbeschichtung, auf einer Trockengewichtsbasis, meist im Bereich von etwa 20 bis 97 Gewichtsprozent des Gemischs von Grenzschichtbeschichtung und Mikrokugeln liegen. Als allgemeine Regel sollte in den meisten Fällen die eingesetzte Menge die niedrigste Menge sein, die zuverlässig und beständig die definierte Funktion des Grenzschicht-Beschichtungsmaterials erreicht. Es ist allgemein vorzuziehen, daß das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial in Mengen von weniger als 90 und vorzugsweise weniger als 80 Gewichtsprozent des Gemischs eingesetzt wird. Dies führt normalerweise zu einem trockenen expandierten Erzeugnis, das zu mehr als 90 Volumenprozent aus Mikrokugeln besteht.

[0068] Da die vorherrschenden Interessen bei den meisten Anwendungen von Mikrokugeln den volumetrischen Anteilen gelten, können bei vielen Endanwendungen ohne Schaden selbst ziemlich beachtliche Gewichtsanteile der Grenzschichtbeschichtung eingeschlossen werden. Wenn wesentliche Mengen der Grenzschichtbeschichtung als eine Komponente des Mikrokugel-Ansatzes eingeführt werden, sollte dies beim Mischen von Materialien für diese Komponente entsprechend berücksichtigt werden.

[0069] Wenn es gewünscht wird, kann ein Zuschlag zu der zum Verhindern einer Agglomeration erforderlichen Mindestmenge der Grenzschichtbeschichtung eingesetzt werden, aber es ist allgemein wünschenswert, Anteile zu vermeiden, die wesentlich größer sind als die Menge, die an der Oberfläche der Mikrokugeln haften wird.

[0070] Bei der vorliegenden Erfindung wird das Trocknen der Mikrokugeln durch Erhitzen mit aktivem Mischen mit hoher Geschwindigkeit und hohem Schub, wahlweise bei niedrigem Druck, in der Anwesenheit der Grenzschichtbeschichtung, erreicht. Der Begriff Erhitzen wird in der vorliegenden Anmeldung so verwendet, daß er gleichbedeutend ist mit einem Erhitzen oder Trocknen, das andere Verfahren als einen direkten Wärmeaustausch in einem erhitzten Fluid einschließt, insbesondere nicht in einem erhitzten Gasstrom. Kontakttrocknungsverfahren, die einen indirekten Wärmeaustausch einsetzen, sind allgemein gut bekannt, müssen aber im Kontext der vorliegenden Erfindung dafür geeignet sein, sich den besonderen und ungebräuchlichen Betriebsbedingungen, wie sie weiter unten beschrieben werden, anzupassen.

[0071] Das Trocknungsverfahren wird zweckmäßigerweise in einem Flügelmischer, wie beispielsweise den von der Littleford Bros., Inc., aus Florence, Kentucky, erhältlichen, durchgeführt. Diese Mischer erzeugen das Mischen mit hoher Geschwindigkeit und hohem Schub, das erforderlich ist, um eine vollständige Dispersion und Vermischung der Mikrokugeln und der Grenzschichtbeschichtung zu Erreichen, und gewährleisten die Wärmeaustauschkapazität, um das Wasser wirksam aus dem Gemisch zu entfernen. Der Mischer wird belüftet, um das Entfernen von Wasser und anderen flüchtigen Stoffen unter verringertem Druck oder im Vakuum zu gewährleisten.

[0072] Bei der vorliegenden Erfindung wird im Trocknungs- und Vermischungsschritt die Verwendung des Mischens mit hohem Schub eingesetzt. Bei früheren Verfahren wurde hoher Schub vermieden, um ein Zerbrechen der Mikrokugel-Perlen zu verhindern, insbesondere bei den höheren Temperaturen, die zum Erweichen der Oberfläche der Perlen eingesetzt wurden, um das Expandieren zu Erreichen. Wir haben beobachtet, daß bei den für den Trocknungsvorgang eingesetzten niedrigeren Temperaturen die Perlen bei ziemlich beträchtlichen Schubniveaus nicht zerbrochen werden.

[0073] Bei der in der vorliegenden Offenlegung eingesetzten Trocknungsausrüstung wird zum Beispiel zweckmäßigerweise eine in die Mischkammer vorstehende Drehschaufel- oder Scheibenmühle von sechs Zoll, die normalerweise bei etwa 3600 U/min betrieben wird und eine Spitzengeschwindigkeit von etwa 5 600 Fuß/min (etwa 86 Meter/s) erzeugt, eingesetzt. Solche Hochgeschwindigkeitsmühlen sind Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet allgemein vertraut. Im Betrieb arbeitet der Flügelmischer, um das Gemisch „mechanisch zu fluidisieren“ und die Materialien durch die gesamte Mischkammer, einschließlich der Hochgeschwindigkeitsmühle, zu befördern.

[0074] Wir beobachten, daß der Betrieb des Flügelmischers ohne die Hochgeschwindigkeitsmühle allgemein nicht ausreicht, um Agglomerate im Enderzeugnis zu beseitigen. Mit der Hochgeschwindigkeitsmühle wird das Erzeugnis wesentlich frei von Agglomeraten erzielt, d. h., Agglomerate stellen weniger als 1%, und oft weniger als 0,1%, des Gesamterzeugnisses dar.

[0075] Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet wird es klar sein, daß der Begriff „hoher Schub“, wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, letztlich ein funktioneller Begriff ist, der ein Niveau bezeichnet, das wenigstens ausreicht, um Aggregate im getrockneten Erzeugnis zu beseitigen, und niedriger ist als das Niveau, bei dem eine wesentliche Zerstörung der Perlen auftritt. Spezifische Werte des Minimums und

- der Maxima werden von der spezifischen eingesetzten Ausrüstung und den bestimmten Bedingungen ihrer Verwendung und ihres Betriebs abhängen.
- [0076] Der Flügelmischer wird bei Temperaturen unterhalb derer betrieben, bei denen das Expandieren stattfindet, was eine außerordentliche Kontrolle über des Verfahren bietet. Wenn das Mischen und das Trocknen abgeschlossen sind, wird die Grenzschichtbeschichtung eine wesentlich homogene Mischung mit den Mikrokugel-Perlen bilden, die wesentlich frei ist von Agglomeration.
- [0077] Die zur Benutzung ausgewählte Ausrüstung muß ziemlich offensichtlich einen entsprechenden Wärmeaustausch gewährleisten, um wesentlich alles Wasser aus dem Rohmaterial zu entfernen. Die bedeutsamen Regelungsparameter für jede gegebene Ausrüstung werden Verweilzeit, Druck und Wänezufuhr, normalerweise der Zweckmäßigkeit halber auf der Grundlage der Betriebstemperatur, sein. Bei der angewendeten Verweilzeit und dem angewendeten Druck muß der Wärmeaustausch ausreichen, um innerhalb der Beschränkungen der Temperaturgrenzen der Mikrokugeln eine Wasserentfernung zu Erreichen, und muß unterhalb der Temperatur bleiben, bei der das Expandieren geschieht, oder bei der die Oberfläche der Mikrokugeln klebrig wird. Die meiste Ausrüstung von Interesse wird dafür geeignet sein, Dampf als Wärmequelle aufzunehmen, der zweckmäßig eingesetzt werden kann, um eine Temperatur zu sichern, die typischerweise wenigstens etwa 10 bis 15°C unter der  $T_g$  des Perlenpolymers liegt. Längere Stehzeiten sind unwirtschaftlich und unnötig, sind aber nicht schädlich für das Mikrokugelerzeugnis.
- [0078] Es ist eines der einzigartigen Merkmale der vorliegenden Erfindung, daß die Mikrokugel-Perlen mit der Grenzschichtbeschichtung in einer Mischung wesentlich frei von Agglomeraten getrocknet und gemischt werden können. Dies ist bei keinem wirksamen Verfahren nach dem bekannten technischen Stand möglich gewesen. Ein solches Ergebnis wird durch Trocknen bei Temperaturen unterhalb derer, bei denen die Mikrokugeln weich werden, und bei denen die Innendruck des Blähmittels geringer ist als der zum Bewirken der Expansion notwendige, kombiniert mit dem Mischen bei hohem Schub, erreicht. Da die Mikrokugeln typischerweise bei Temperaturen in der Größenordnung von etwa 120°C expandieren, kann das Trocknen wirksam bei niedrigeren Temperaturen vor sich gehen.
- [0079] Es ist möglich, den Trocknungsvorgang bei verringertem Druck durchzuführen, um die Geschwindigkeit der Wasserentfernung zu beschleunigen, obwohl dies nicht immer erforderlich ist. So sind bei der vorliegenden Erfindung Drücke von Umgebungsdruck bis hinunter zu 1 mm Hg absolut mit Erfolg angewendet worden. Wie Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet leicht erkennen werden, kann die Abstimmung von Zeit, Temperatur und Druck leicht an die wesentlich vollständige Entfernung des Wassers angepaßt werden, Niederdrucktrocknung ist bei Niedertemperaturvorgängen nicht zwingend, bei denen das Expandieren der Mikrokugeln nicht stattfindet.
- [0080] In einem gesonderten, anschließenden Vorgang werden die Mikrokugeln in trockener, freifließender Form und gemischt mit der Grenzschichtbeschichtung auf die gewünschte Dichte expandiert. Die Mikrokugelkomponente kann bis zu einer Dichte von nicht weniger als etwa 0,015 Gramm pro Kubikzentimeter expandiert werden.
- [0081] Durch Trennen des Expansionsschritts von den Mischungs- und Trocknungsvorgängen wird eine viel einfachere und zuverlässigere Steuerung der Vorgänge in viel einfacherer und weniger teurer Ausrüstung erreicht, mit einer viel höheren Produktivität.
- [0082] Das Expandieren kann, entweder im diskontinuierlichen oder im kontinuierlichen Betrieb, in jeder zweckmäßigen Ausrüstung ausgeführt werden, die dafür geeignet ist, die Wärmeübertragung zu den Mikrokugeln zu bewirken. Da das Anhaften der Grenzschichtbeschichtung bei Expansionstemperaturen erreicht wird, und da das Wasser zuvor entfernt wurde, müssen nur die thermischen Erfordernisse für die Expansion berücksichtigt und geregelt werden.
- [0083] Es hat sich gezeigt, daß das in der Trocknungsmischung erzeugte homogene Gemisch mit Mischen bei niedrigem Schub, um die gleichförmige und wirksame Wärmeübertragung durch indirekten Wärmeaustausch zu unterstützen, in sehr einfacher und kostengünstiger Ausrüstung expandiert werden kann. Beim Expansionsvorgang ist ein Mischen mit hoher Geschwindigkeit und hohem Schub nicht erforderlich, solange der Trocknungsschritt die Agglomerate verringert und eine ausreichende Homogenität in der Mischung erreicht hat.
- [0084] Während das Expandieren in dem beim Trocknungsvorgang eingesetzten Flügelmischer durchgeführt werden kann, wird es allgemein wünschenswert sein, in schnellerer, weniger teurer Ausrüstung, falls es gewünscht wird, kontinuierlich, zu expandieren. Für eine solche Verwendung sind die Solidaire<sup>®</sup>-Einheiten für eine kontinuierliche Wärmeübertragung geeignet, die von der Bepex Corporation aus Rolling Meadows, Illinois, erhältlich sind.
- [0085] Die Expansionsausrüstung muß die Energie nur für das Expandieren bereitstellen. Dies ist nicht viel, und in den meisten Fällen wird es beim Erreichen einer Perlentemperatur (in Abhängigkeit von dem spezifischen Polymer), bei der das Expandieren stattfindet, nicht schwierig sein, den gewünschten Expansionsgrad zu erzielen. In den meisten Fällen wird eine vollständige Expansion gewünscht, d. h., bis zu einer Mikrokugeldichte von weniger als 0,03 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise etwa 0,02 g/cm<sup>3</sup> (ohne die Grenzschichtbeschichtung).

[0086] Die wichtigen Temperaturgrenzen werden durch das thermoplastische Polymer definiert. Es ist wichtig, die Polymermasse nicht zu schmelzen, so daß die hohle kugelförmige Struktur durch Überexpansion verlorengeht. Falls die Temperatur andererseits nicht hoch genug ist, um das Polymer weichzumachen und um einen entsprechenden Druck des Blähmittels zu entwickeln, kann das Expandieren nicht stattfinden oder kann unzureichend sein. Die Verweilzeit bei der angemessenen Temperatur ist ebenfalls ein nützlicher Regelungsparameter, da es eine bestimmte Dauer des Expansionsvorgangs gibt. Falls die Verweilzeit bei der Temperatur zu kurz ist, kann die Expansion unzureichend sein, selbst wenn angemessene Temperaturen erreicht werden. Falls die Zeit zu lang ist, können die Mikrokugeln selbst überexpandiert werden und im Erzeugnis zerbrochene Kugeln und Polymerfragmente und Gieß hinterlassen, mit den damit verbundenen Produktionsverlusten. Während die Wärmeübertragungsraten allgemein von der spezifischen eingesetzten Ausrüstung abhängen, sind Verweilzeiten in der Größenordnung von 0,5 bis 3 Minuten oft ausreichend.

[0087] Die Temperaturen zum Expandieren liegen allgemein nahe, aber nicht wesentlich über der Glasübergangstemperatur von amorphen Materialien und der Schmelztemperatur von kristallinen Polymeren. Diese Dinge werden im Patent von Morehouse detaillierter erörtert.

[0088] Die Funktion der Grenzschichtbeschichtung ist es, die Bildung von Aggregaten der Mikrokugeln im maximal erreichbaren Maß zu verhindern. Bei der meisten Ausrüstung wird diese besondere Anforderung durch die Anwendung eines kontinuierlichen Mischens des Materials mit niedrigem Schub in der Expansionsmaschine erleichtert. Ein wirksames Mischen fördert ebenfalls eine regelmäßige und gleichförmige Wärmeübertragung zu den Schwebstoffen.

[0089] Der Expansionsgrad kann von wesentlich gar nicht bis zu den bekannten Expansionsgrenzen reichen. Dieser Parameter wird durch die Temperatur, die Verweilzeit bei der Temperatur und, in einem geringeren Maße, durch den Druck im System bestimmt.

[0090] Die Expansion erfordert, daß das Blähmittel einen beträchtlichen Innendruck (verglichen mit dem Außendruck) entwickelt, und daß das Polymer ausreichend weich gemacht wird, um unter der Wirkung des Innendrucks zu fließen. Dies bedeutet allgemein, daß das Polymer bis zu einem Punkt nahe seiner Schmelz- oder Glasübergangstemperatur, oder sehr geringfügig darüber, typischerweise etwa 120°C, erhitzt werden muß. Falls die Polymertemperatur zu hoch ist, werden die Mikrokugeln überexpandieren, bersten und zusammenfallen. Die Temperaturobergrenze sollte für die Copolymerperlen bei etwa 180°C und für Polyvinylidenchlorid vorzugsweise nicht höher als 150°C liegen. Bei diesen höheren Temperaturen sollte die Verweilzeit bei der Temperatur kurz sein.

[0091] Wenn die Temperatur bis zu dem Punkt erhöht wird, an dem die Mikrokugeln beginnen, weich zu werden und zu expandieren, und ihre Oberfläche klebrig wird, bindet sich die Grenzschichtbeschichtung an die Oberfläche und verhindert eine Agglomeration, und ein gutes Mischen wirkt, um in diesem Stadium des Vorgangs das Ausmaß der Wärmeübertragung auf die Mikrokugeln auf ein Maximum zu erhöhen. Das Ausmaß des Mischens ist nicht sehr entscheidend, solange das Mischen eine gleichförmige, wesentlich homogene Mischung von Grenzschichtbeschichtung und Mikrokugeln aufrechterhält und eine verhältnismäßig regelmäßige Wärmeübertragung erreicht wird.

[0092] Es ist allgemein vorzuziehen, zu ermöglichen, daß die getrockneten und expandierten Mikrokugeln abkühlen, bevor sie gesammelt und verpackt oder auf andere Weise gehandhabt werden. Dies verringert das Maß, in dem das Handhaben die Perlenstruktur zerstören kann, während sich das Polymer im plastischen Zustand befindet. Es kann eine aktive Kühlung eingesetzt werden, falls dies gewünscht wird.

[0093] Die sich daraus ergebenden Mikrokugeln können zweckmäßig durch völlig herkömmliche Verfahren und Ausrüstung, die üblicherweise bei solchen Vorgängen zum Umgang mit pulverisierten Materialien oder Granulaten eingesetzt wird, aus der Expansionsmaschine gewonnen, gesammelt und gehandhabt werden.

[0094] Das Ergebnis des Verfahrens ist die Erzeugung einer einzigartigen Form der Mikrokugeln. Die Mikrokugeln werden eine anhaftende Oberflächenaufgabe der Grenzschichtbeschichtung haben. Wenn ein Übermaß der Grenzschichtbeschichtung verwendet wird, kann eine zusätzliche Menge an freiem Material in der Oberfläche der Mikrokugeln mitgerissen, aber nicht an dieselbe gebunden, werden. Ein solcher Zustand ist in den meisten Kontexten nicht erwünscht und muß bei üblichen Vorgängen vermieden werden. Das teilchenförmige oder faserige Material kann eine diskontinuierliche Schicht auf der Oberfläche bilden oder kann in anderen Fällen die Oberfläche in einer wesentlich durchgehenden Schicht vollständig überziehen. Durch Verändern der Anteile des Grenzschicht-Beschichtungsmaterials und der Mikrokugeln kann jeder der beiden Zustände erreicht werden.

[0095] Die Mikrokugeln der vorliegenden Erfindung werden oft, verglichen mit den getrockneten und expandierten Mikrokugeln aus den Verfahren des bekannten technischen Stands, ein geringes Vorkommen von verformten, nicht kugelförmigen Gestalten haben. Es hat sich gezeigt, daß das Niveau von zerstörten Mikrokugeln, bei denen die hohle Struktur mit einer durchgehenden Form zerbrochen ist, nicht hoch ist, und daß es so niedrig ist wie die Normen der Verfahren nach dem bekannten technischen Stand oder sogar niedriger.

[0096] Die Mikrokugeln der vorliegenden Erfindung sind ein trockenes, freifließendes Pulver, das normalerweise weniger als etwa ein Gewichtsprozent Feuchtigkeit hat. Weil es immer noch einen Rückstand der „Be-

netzungsmittel" geben wird, der von dem begrenzten Koaleszenzprozeß übrigbleibt, durch den die Mikrokugeln hergestellt wurden, wird das Erzeugnis leicht hygroskopisch sein und wird, wenn es nicht vor der Umgebungsfeuchtigkeit geschützt wird, allmählich zusätzliches Wasser aufnehmen. Die beteiligten Materialien sind jedoch nicht so hygroskopisch, daß dies ein großes Problem ist. In den meisten Fällen werden ungeschützte Mikrokugeln dazu neigen, sich bei einem Wassergehalt von etwa 1,5 Gewichtsprozent oder weniger zu stabilisieren. Die Mikrokugeln werden selbst unter solchen Bedingungen ein freifließendes Pulver bleiben.

[0097] Das Mikrokugelerzeugnis der vorliegenden Erfindung kann bis sehr nahe an die Grenze der Expandierbarkeit, d. h., bis zu einer Dichte von weniger als etwa 0,03, oft 0,02 oder sogar 0,015 g/cm<sup>3</sup>, expandiert werden. Höhere Dichten sind ebenfalls möglich. Wenn das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial berücksichtigt wird, wird die Verbunddicke selbstverständlich höher sein. Folglich wird die Verbunddicke des Erzeugnisses durch die Dichte des bestimmten eingesetzten Grenzschicht-Beschichtungsmaterials, die eingeschlossene Menge des Grenzschicht-Beschichtungsmaterials und den Expansionsgrad bestimmt. Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet werden in der Lage sein, die Verbunddicke des Erzeugnisses leicht aus den Informationen und der Orientierung zu bestimmen, die in der vorliegenden Offenlegung bereitgestellt werden.

[0098] Am wichtigsten ist, daß die trockenen expandierten Perlen der vorliegenden Erfindung weniger als ein Prozent, und oft weniger als 0,1 Prozent, Agglomerate haben werden. Bei der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß wenigstens etwa 99 Prozent des Erzeugnisses, und vorzugsweise wenigstens etwa 99,9 Prozent, durch ein 100-mesh-Sieb hindurchgehen werden. Das läßt sich mit den trockenen expandierten Perlen nach dem bekannten technischen Stand vergleichen, die durch unser früheres Verfahren oder durch Sprühtrocknen erzeugt werden, bei denen annehmbare Ergebnisse ein Erzeugnis darstellen, bei dem 3 bis 10 Prozent auf einem 80-mesh-Sieb zurückgehalten werden, während nur 97 Prozent, und oft nicht mehr als 90 Prozent, durch ein 100-mesh-Sieb hindurchgehen werden. In vielen Fällen, insbesondere, wenn die Mikrokugeln etwa 30 Gewichtsprozent der Mischung übersteigen, können durch die Verfahren des bekannten technischen Stands noch höhere Agglomeratniveaus, sogar über 10 Prozent des Erzeugnisses, auf dem 80-mesh-Sieb zurückgehalten werden. Bei der vorliegenden Erfindung wird das sehr niedrige Agglomeratniveau bis hinauf zu 80 Gewichtsprozent (über 99 Volumenprozent) erreicht. Solche niedrigen Anteile der Grenzschichtbeschichtung können bei einigen Anwendungen des Erzeugnisses sehr wünschenswert sein.

[0099] Die vorstehende Beschreibung ist von allgemeiner Sichtweise. Zur besonderen Orientierung der Personen mit normalen Kenntnissen auf dem Gebiet sollen die folgenden spezifischen Beispiele eine besondere demonstrative Anleitung in der Praxis der vorliegenden Erfindung bereitstellen.

#### BEISPIEL I

[0100] Ein feuchter Kuchen von Polyvinylidenchlorid-Mikrokugeln und Talkum wurden in einem Trockengewichtsverhältnis von 15 Teilen Mikrokugeln auf 85 Teile Talkum in Chargenmischer Littleford FM-130D eingefüllt.

[0101] Die Mikrokugeln waren als Expancel 551 WU von der Pierce & Stevens Corp. im Handel erhältlich und sind dadurch gekennzeichnet, daß sie expandiert einen Durchmesser von 50 Mikrometer bei einer Verdrängungsdichte von 0,036 g/cm<sup>3</sup> haben und im feuchten Kuchen etwa 40% Wasser enthalten.

[0102] Das Talkum hatte eine Teilchengröße von etwa 5 Mikrometer.

[0103] Es wurde eine Gesamtmenge von 3,0 Kubikfuß in den Mischer eingefüllt.

[0104] Der Mischer wurde mit heißem Wasser bei 160°F erhitzt, und es wurde ein Vakuum von 120 Millibar gezogen und aufrechterhalten. Der Flügelmischer wurde bei 450 U/min betrieben, während die Hochgeschwindigkeitsmühle bei 3600 U/min betreiben wurde.

[0105] Nach 45 Minuten wurde der Mischer angehalten, und es zeigte sich, daß die Mischung aus Mikrokugeln und Talkum eine trockene, freifließende homogene Mischung war, die weniger als 1% Wasser nach Gewicht enthielt. Die Mischung war vollständig frei von sichtbaren Agglomeraten.

[0106] Die Mischung wurde in einen Vorratsbunker eingefüllt, und das Chargenverfahren wurde unter den gleichen Bedingungen wiederholt, bis eine Gesamtmenge von 600 Pfund erzeugt und in den Bunker eingefüllt worden war.

[0107] Die Mischung wurde in einem Paddelmischer Bepex Solidaire 8-4 expandiert. Die Paddelrotorgeschwindigkeit wurde bei 900 U/min gehalten, und der Heizmantel wurde mit Trockendampf bei 330°F beschickt.

[0108] Die 600 Pfund Mischung wurden über einen Zeitraum von einer Stunde mit einer mittleren Verweilzeit in der Expansionsmaschine von 2 Minuten durch den Mischer eingespeist. Das ausgetragene Erzeugnis wurde in einem Bunker gesammelt.

[0109] Das Erzeugnis wurde untersucht, und es zeigte sich, daß es die folgenden Charakteristika hatte:

- weniger als 0,01 Prozent auf einem 100-mesh-Sieb zurückgehalten
- Verbundverdrängungsdichte 0,12 g/cm<sup>3</sup>
- errechnete Mikrokugeldichte 0,02 g/cm<sup>3</sup>

- Prozent Sinkanteil < 1%
- Wassergehalt < 1 Gew.-%
- Wassergehalt nach zwei Wochen < 2%
- Schüttdichte 2,95 lb/ft<sup>3</sup>

[0110] Der Sinkanteil ist die Menge an Material, die nicht aufschwimmt, wenn die Perlen mit Wasser gemischt werden. Die Materialien, die sinken, sind ungebundenes Grenzschicht-Beschichtungsmaterial, Polymerfein- gut, das sich aus zerstörten Perlen ergibt, und Agglomerate hoher Dichte.

[0111] Bei mikroskopischer Untersuchung wurde beobachtet, daß die expandierten Mikrokugeln eine regel- mäßige, wesentlich durchgehende Oberflächenbeschichtung von angeklebten Talkumteilchen über die Ober- fläche hatten. Es wurden keine Agglomerate und keine zerstörten Perlen beobachtet.

#### BEISPIELE II BIS IX

[0112] Das Verfahren von Beispiel I wurde, unter Verwendung unterschiedlicher Beschickungsmaterialien und variierender Bedingungen der Verfahren, wie es hierin angemerkt wird, wiederholt. Es wurde die gleiche Ausrüstung eingesetzt wie bei Beispiel I.

[0113] Alle eingesetzten Mikrokugeln sind von der Pierce & Stevens Corporation, Buffalo, New York, erhält- lich.

[0114] Alle Grenzschicht-Beschichtungsmaterialien sind handelsübliche Materialien, die von zahlreichen Her- stellern angeboten werden.

TABELLE II  
BESCHICKUNGSMATERIALIEN

Beispiel	Mikrokugeln	Wasser (Gew.%)	Durchmesser <sup>4</sup>	Beschichtungs- material	Teilchen- gröÙe <sup>5</sup>	Gewichts- verhältnis
II	F-80 <sup>1</sup>	25	50	Talk	5	15:85
III	F-80	25	50	CaCO <sub>3</sub>	5	15:85
IV	F-80	25	50	CaCO <sub>3</sub>	5	15:85
V	F-80	25	50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7	15:85
VI	551-WU <sup>2</sup>	35	50	CaCO <sub>3</sub>	10	15:85
VII	F-30GS <sup>3</sup>	44	15	TiO <sub>2</sub>	2	30:70
VIII	551-WU	35	50	CaCO <sub>3</sub>	10	15:85
IX	F-80	25	50	Talk	5	15:85

<sup>1</sup>F-80 ist die Bezeichnung einer styrolresistenten Hochtemperatur-Mikrokugel, hergestellt aus einem statisti- schen Terpolymer von Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Divinylbenzol. Die empfohlene Expansionstemperatur beträgt 170°C.

<sup>2</sup>551-WU ist die Kennzeichnung für eine Polyvinyliden-Mikrokugel. Die empfohlene Expansionstemperatur be- trägt 130°C.

<sup>3</sup>F-30GS ist eine styrolresistente Hochtemperatw-Mikrokugel aus einem Vinylidenchlorid/Acrylnitril/Divinyl- benzol-Terpolymer. Die empfohlene Expansionstemperatur beträgt 170°C.

<sup>4</sup>Der Durchmesser ist die mittlere expandierte Nennabmessung bei einer Dichte von 0,036 g/cm<sup>3</sup>.

<sup>5</sup>Die Teilchengröße ist das gemeldete Mittel für handelsübliche Materialien, in Mikrometer.

TABELLE III  
TROCKNEN

Beispiel	Vakuum Millibar <sup>1</sup>	Temp. °C	Flügel. U/min	Mühle U/min	Wasser %
II	880±60	59	600	3600	<1
III	880±60	59	600	3600	<1
IV	880±60	59	600	3600	<1
V	880±60	59	600	3600	<1
VI	880±60	59	600	3600	<1
VII	880±60	59	600	3600	<1
VIII	880±60	59	600	3600	<1
IX	880±60	59	600	3600	<1

1. Absoluter Druck = 120 Millibar, ± 60 Millibar

TABELLE IV  
EXPANDIEREN

Beispiel	Geschwindigkeit kg/h	Dampf- temperatur °C	Rotor U/min	Schüttdichte kg/m <sup>3</sup>	Agglomerate %
II	160,5	170,5	500	45,8	<0,1
III	200,9	180,2	500-700	54,5	<0,1
IV	114,5	180,1	700-900	64,6	<0,1
V	208,6	180,1	950	59,4	<0,1
VI	269	160,5	950	60,9	<0,1
VII	150,5	150,4	914-1123	184,2-326,8	<0,1
VIII	272,7	160,5	950	40,5	<0,1
IX	290,9	160,6	950-1000	45,3	<0,1

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von freifließenden trockenen expandierten Mikrokugeln mit einer thermisch an die Oberfläche derselben gebundenen Beschichtung aus einem anhaftenden Feststoffpartikel-Grenzschicht-Beschichtungsmaterial aus einem feuchten Kuchen von nicht expandierten Mikrokugeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trocknen der Mikrokugeln als ein gesonderter Schritt vor dem Expandieren durchgeführt wird, und daß der Trocknungsschritt in der Anwesenheit des Grenzschicht-Beschichtungsmaterials und unter Bedingungen ausreichend hohen Schubs durchgeführt wird, um Agglomerate im getrockneten Erzeugnis zu beseitigen, so daß Agglomerate weniger als 1% des gesamten Erzeugnisses ausmachen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bedingungen hohen Schubs weiter dadurch gekennzeichnet werden, daß sie eine Reynoldssche Zahl von 1 000 bis 10 000 haben.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Reynoldssche Zahl von 1 500 bis 2 250 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Reynoldssche Zahl von 1 800 bis 2 000 beträgt.

5. Verfahren zum Herstellen von freifließenden trockenen expandierten Mikrokugeln mit einer Beschichtung aus einem anhaftenden Grenzschicht-Beschichtungsmaterial, wobei die Mikrokugeln wesentlich frei von Agglomeraten sind, das die folgenden Schritte umfaßt:

A. zuerst Mischen und Trocknen eine Beimischung eines feuchten Kuchens von expandierbaren thermoplastischen Mikrokugeln und eines Grenzschicht-Beschichtungsmaterials für eine Zeit und bei einer Temperatur, geringer als ausreichend zum Expandieren der Mikrokugeln und ausreichend zum Verringern des Wassergehalts der Beimischung auf weniger als etwa ein Gewichtsprozent, wobei das Mischen bei einem Schub ge-

schieht, der ausreicht, um wesentlich alle Mikrokugelagglomerate in dem feuchten Kuchen zu zerbrechen, wobei das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial ein freifließender aus Partikeln bestehender Stoff oder ein Faserfeststoff mit einem Erweichungs- oder Schmelzpunkt bei einer Temperatur oberhalb der des Thermoplasts ist, B. danach Expandieren der Mikrokugeln durch Erhitzen der Beimischung für eine Zeit und auf eine Temperatur, die ausreichen, um ein Expandieren der Mikrokugeln zu bewirken und um das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial thermisch an die Oberflächen derselben zu binden, und C. Sammeln der freifließenden trockenen expandierten Mikrokugeln mit einer anhaftenden Beschichtung aus dem Grenzschicht-Beschichtungsmaterial und wesentlich frei von Agglomeraten.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Trocknen in einem mechanisch bewegten Zustand, vorzugsweise unter Verwendung eines Drehscheibenschaufelmischers, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial ein aus Talkum, Kalziumkarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Keramikperlen, Quarzperlen, Glasperlen, Polytetrafluorethylenperlen, Glasfasern, Baumwollfasern, Polyamidfasern und Mischungen derselben gewähltes Glied ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Expandierschritt für eine Zeit und bei einer Temperatur durchgeführt wird, die ausreichen, um die Mikrokugeln auf eine Dichte von weniger als  $0,03 \text{ g/cm}^3$  zu expandieren.

9. Trockenes, freifließendes, expandiertes Mikrokugelerzeugnis mit einer Dichte von zwischen  $0,015 \text{ g/cm}^3$  und  $0,02 \text{ g/cm}^3$ , zu erhalten durch das Verfahren eines der vorhergehenden Ansprüche.

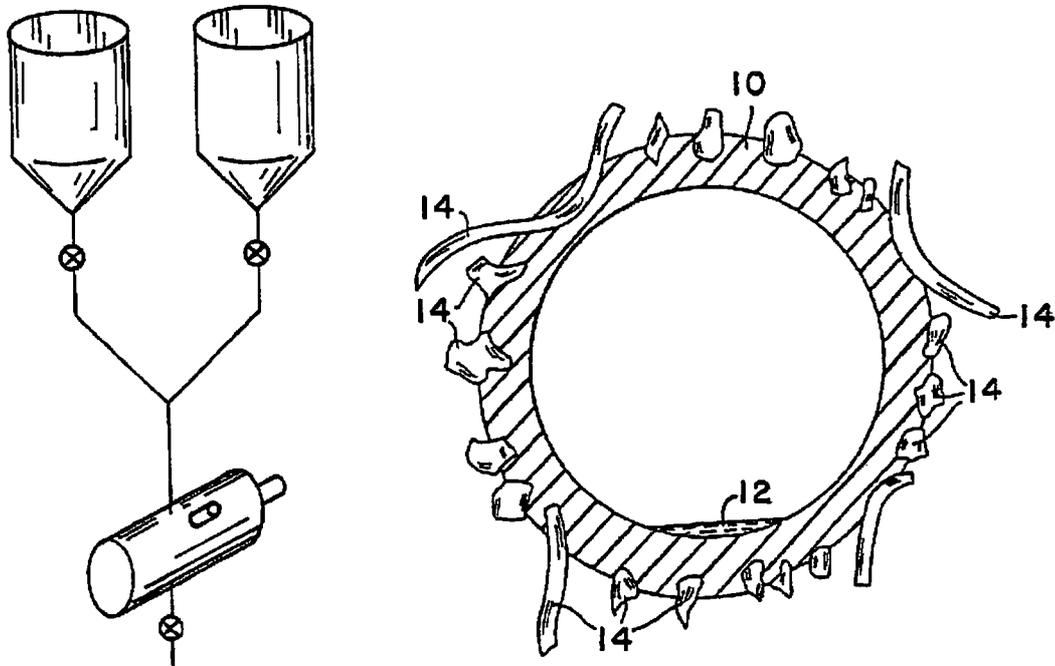
10. Trockenes, freifließendes, expandiertes Mikrokugelerzeugnis, das Mikrokugeln, expandiert auf eine Dichte von zwischen  $0,015 \text{ g/cm}^3$  und  $0,02 \text{ g/cm}^3$ , und ein anhaftendes Feststoffpartikel-Grenzschicht-Beschichtungsmaterial, thermisch an die Mikrokugeloberfläche gebunden, umfaßt.

11. Trockenes, freifließendes, expandiertes Mikrokugelerzeugnis mit einem Gehalt an Agglomeraten von weniger als 1%, zu erhalten durch das Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 8.

12. Mikrokugelerzeugnis nach Anspruch 11, bei dem der Gehalt weniger als 0,1% beträgt.

13. Mikrokugelerzeugnis nach einem der Ansprüche 9 bis 12, bei dem das Grenzschicht-Beschichtungsmaterial ein aus Partikeln bestehender Stoff oder ein Feststoff mit einem Erweichungs- oder Schmelzpunkt bei einer Temperatur oberhalb der des Thermoplasts ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



**FIG. 1**

**FIG. 2**