

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201692251** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

**(43)** Дата публикации заявки  
**2017.03.31**

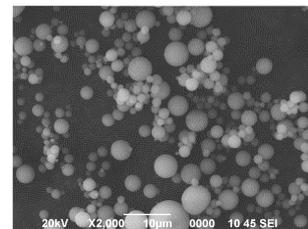
**(22)** Дата подачи заявки  
**2015.05.07**

**(51) Int.Cl.** *C01G 9/02* (2006.01) *C09C 1/62* (2006.01)  
*C01G 23/00* (2006.01) *C09C 1/36* (2006.01)  
*C01G 23/053* (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)  
*C01G 25/00* (2006.01) *C01B 33/18* (2006.01)  
*C01G 25/02* (2006.01) *C01B 33/26* (2006.01)  
*C01G 49/02* (2006.01) *C09C 1/02* (2006.01)  
*C01G 3/02* (2006.01) *C09C 1/04* (2006.01)  
*C01G 49/00* (2006.01) *C01B 13/18* (2006.01)  
*C01G 53/00* (2006.01) *C01B 13/34* (2006.01)  
*C01G 51/00* (2006.01) *C01F 5/06* (2006.01)  
*C01G 3/00* (2006.01) *C01F 7/00* (2006.01)  
*C01G 1/02* (2006.01) *C01F 7/16* (2006.01)  
*C01F 5/14* (2006.01) *C01F 7/30* (2006.01)  
*C01F 5/40* (2006.01) *C01F 7/36* (2006.01)  
*C01F 7/02* (2006.01) *C01B 25/37* (2006.01)  
*C01F 17/00* (2006.01) *C01B 33/40* (2006.01)  
*C09C 1/30* (2006.01) *C09C 1/42* (2006.01)  
*C09C 1/40* (2006.01)

**(54) ИНДИВИДУАЛИЗИРОВАННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ**

**(31)** 1454141  
**(32)** 2014.05.07  
**(33)** FR  
**(86)** PCT/FR2015/051223  
**(87)** WO 2015/170060 2015.11.12  
**(71)** Заявитель:  
**ПИЛОТ (FR)**  
**(72)** Изобретатель:  
**Маршэн Лоик (FR)**  
**(74)** Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

**(57)** Настоящее изобретение касается неорганических частиц, имеющих особое свойство самопроизвольной индивидуализации и в сухом состоянии в форме порошка, и когда они диспергированы в матрице. Изобретение также касается способа получения упомянутых частиц и материалов, получаемых путем включения упомянутых частиц в матрицы.



**201692251**  
**A1**

**201692251**  
**A1**

## ИНДИВИДУАЛИЗИРОВАННЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

Настоящее изобретение касается неорганических частиц, имеющих особое свойство самопроизвольной индивидуализации и в сухом состоянии в форме порошка, и когда они диспергированы в матрице. Изобретение также касается способа получения упомянутых частиц и материалов, получаемых путем включения упомянутых частиц в матрицы.

### Уровень техники изобретения

В области материалов обычно применяют частицы, чтобы придавать желаемые свойства материалу, и, так как существует широкий диапазон частиц, можно получать также широкий диапазон свойств. Свойства, приданные материалу посредством нано- и/или микрочастиц, обычно связаны со свойствами самих частиц, особенно их морфологическими, структурными и/или химическими свойствами.

Частицы сферической морфологии особенно полезны во многих областях. Упомянутые сферические частицы часто являются агрегатами несферических частиц, где сами агрегаты имеют форму, напоминающую сферу, или частицами, которые имеют неудовлетворительную степень сферичности. Различные способы были разработаны, чтобы оптимизировать сферичность синтезированных частиц. Большинство этих способов оптимизированы только для одного типа частиц, например химического типа (такого как частицы оксида кремния) или морфологии (такой как полые частицы).

В результате, было бы выгодно иметь новые способы синтеза сферических частиц любого типа и морфологии.

Диспергирование частиц в матрицах также является обычной технологией, чтобы придавать желаемое свойство таким матрицам. Например, пигменты можно диспергировать в матрицах, чтобы придавать им цветовые свойства. Природа частиц, их поверхностные свойства и, возможно, их покрытие могут быть оптимизированы, чтобы достигать удовлетворительного уровня дисперсности в матрице. Оптимизация дисперсности частиц в матрице зависит от природы частиц и природы матрицы. Важно иметь способность достигать относительно однородную дисперсность частиц в матрице,

чтобы равномерно распределять желаемое свойство по всему объему. Если частицы агломерируют в матрице, желаемые свойства не придаются матрице равномерно и желаемый результат (матрица с ее желаемым свойством) не достигается удовлетворительным образом.

В результате, было бы выгодно иметь новые способы, позволяющие удовлетворительную дисперсию любого типа частиц в любой матрице.

В данном контексте, заявитель нашел способ, позволяющий приготовление микрометрических, совершенно сферических, неорганических частиц различной химической природы и морфологии. Неожиданно, частицы, полученные с помощью этого способа, независимо от их химического состава и морфологии, остаются в индивидуализированном состоянии и не агрегируются независимо от того, являются ли они сухими или диспергированы в матрице.

#### **Сущность изобретения**

Первым объектом настоящего изобретения является совокупность микрометрических сферических неорганических частиц, отличающихся тем фактом, что данные частицы являются индивидуализированными, в частности в их сухом состоянии или в матрице.

Вторым объектом настоящего изобретения является материал, содержащий совокупность частиц согласно данному изобретению, существенно и равномерно диспергированных в матрице.

Третьим объектом настоящего изобретения является способ приготовления совокупности частиц согласно данному изобретению.

Последним объектом настоящего изобретения является способ приготовления материала согласно данному изобретению, содержащий приведение в контакт заданной выше матрицы с, по меньшей мере, одной совокупностью частиц согласно данному изобретению.

#### **Краткое описание чертежей**

Фигура 1: Схематическое представление реактора, подходящего для способа исполнения согласно данному изобретению.

Фигура 2: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображение мезопористых частиц оксида кремния согласно данному изобретению.

Фигура 3: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия)

изображения частиц мезопористого бемита согласно данному изобретению (фигуры 3a, 3b, 3c, 3d).

Фигура 4: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображения полых частиц оксида меди согласно данному изобретению (фигуры 4a, 4b, 4c).

Фигура 5: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображения мезопористых частиц оксида алюминия согласно данному изобретению (фигуры 5a, 5b, 5c).

Фигура 6: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображения мезопористых смешанных частиц  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  согласно данному изобретению: SITI\_01 (фигура 6a), SITI\_02 (фигура 6b) и SITI\_03 (фигура 6c).

Фигура 7: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображения полых частиц оксида алюминия согласно данному изобретению (фигуры 7a и 7b).

Фигура 8: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображения плотных частиц оксида кремния согласно данному изобретению (фигуры 8a и 8b).

Фигура 9: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображение полых частиц оксида магния согласно данному изобретению.

Фигура 10: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображение мезопористых частиц бемита согласно данному изобретению в полиэтиленовой матрице.

Фигура 11: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображение полых частиц  $\text{ZrO}_2$  согласно данному изобретению в эмалевой матрице.

Фигура 12: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображения плотных частиц  $\text{ZnO}$  согласно данному изобретению в матрице АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) (фигуры 12 a и 12b).

Фигура 13: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображение коммерческих мезопористых частиц оксида кремния.

#### **Подробное описание изобретения**

Первым объектом настоящего изобретения является совокупность микрометрических сферических неорганических частиц, отличающихся тем фактом, что данные частицы являются

индивидуализированными, в частности в сухом состоянии или в матрице.

В настоящем изобретении совокупностью индивидуализированных частиц называется собрание частиц, в котором частицы не агрегированы, что означает, что каждая частица данной совокупности не связана с какими-либо другими частицами сильными химическими связями, такими как ковалентные связи.

Совокупность частиц согласно данному изобретению может содержать некоторые частицы, которые не удовлетворяют этой характеристике, при условии, что критерию отсутствия агрегации удовлетворяют, по меньшей мере, 50% от всего числа частиц. Предпочтительно, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80%, по меньшей мере, 90% и, по меньшей мере, 95% числа частиц рассматриваемой совокупности будут индивидуализированными.

Предпочтительно, частица рассматриваемой совокупности согласно данному изобретению не входит в агрегат из нескольких других, меньших частиц. Это можно ясно визуализировать с помощью, например, микроскопических исследований, включая сканирующую или просвечивающую электронную микроскопию. Это означает, что единственными возможными составляющими частиц согласно данному изобретению являются составляющие размера кристаллитов, которые значительно меньше, чем размеры частиц согласно данному изобретению. Частица согласно данному изобретению предпочтительно образована из, по меньшей мере, двух кристаллитов. Материал кристаллита представляет собой тип материала, имеющий такую же структуру, как монокристалл; то есть в каждой атомной плоскости его структуры нет больших нарушений кристаллического порядка за исключением точечных дефектов (вакансии или атомы, внедренные или замещенные) или линейных дефектов (дислокации). <http://fr.wikipedia.org/wiki/Monocristal>

Для сравнения, технологии атомизации, обычно применяемые в технике, обычно дают агрегированные несферические частицы. Объекты, которые формируются с использованием этих агрегированных частиц, могут быть сферическими. Фигура 13 показывает изображение электронного микроскопического скана

коммерческих мезопористых частиц оксида кремния. Данные частицы не являются полностью сферическими и могут быть агрегированными, что не относится к частицам настоящего изобретения.

Частицы согласно данному изобретению являются сферическими, что означает, что они имеют коэффициент сферичности больше или равно 0,75. Предпочтительно, коэффициент сферичности больше или равен 0,8, больше или равен 0,85, больше или равен 0,9 или больше или равен 0,95.

Коэффициент сферичности частицы представляет собой отношение самого меньшего диаметра частицы к ее самому большому диаметру. Для совершенной сферы данное отношение равно 1. Коэффициент сферичности можно вычислить, например, путем измерения аспектного отношения с использованием программы, приспособленной работать с изображениями, например изображениями, полученными с помощью микроскопии, в частности сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Один вариант осуществления данного изобретения касается совокупности частиц, заданных выше. В этом варианте осуществления данная совокупность может содержать, на специальной основе, частицы, которые не удовлетворяют критерию требуемой сферичности, до такой степени, что средняя сферичность по количеству всех частиц удовлетворяет критерию, указанному как часть настоящего изобретения. Таким образом, выражение "совокупность сферических частиц" относится к множеству частиц, содержащих, по меньшей мере, 50% частиц с заданной выше сферичностью. Предпочтительно, по меньшей мере, 60%, по меньшей мере, 70%, по меньшей мере, 80%, по меньшей мере, 90%, по меньшей мере, 95% от числа частиц рассматриваемой совокупности имеют заданную выше сферичность.

В данном изобретении термин неорганическая частица означает частицу, содержащую, по меньшей мере, частично неорганический продукт, т.е. продукт, который не происходит из химии углерода (за исключением  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Химическое многообразие неорганических частиц хорошо известно специалисту. В частности, неорганические частицы могут включать в себя металлические (или сплав) частицы,

оксид металла, силикат, фосфат (или апатит), борат, фторид, карбонат, гидрокарбонат, ванадат, вольфрамат, сульфид и/или оксисульфид, возможно объединенный с органическими соединениями, такими как латекс; это переченъ не является исчерпывающим. В частности, неорганические частицы могут включать в себя оксиды металлических элементов или полупроводники, такие как оксид кремния, оксид цинка, оксид магния, диоксид титана, оксид алюминия, титанат бария или их смесь. Неорганические частицы могут также содержать переходные металлы, такие как медь, цинк или железо, или редкоземельные металлы, такие как иттрий или лантаниды, и/или некоторые их производные, такие как оксиды.

Неорганические частицы согласно данному изобретению могут включать в себя, по меньшей мере, одну легирующую добавку, такую как алюминий, эрбий, европий или иттербий. Добавка включается в максимальной концентрации до 10 масс.%, предпочтительно максимум 5 масс.% и, в частности, максимум 2 масс.%.

Частицы, полученные согласно данному изобретению, могут включать небольшие доли, например меньше или равно 5 масс.%, примесей, которые могут иметь иную химическую природу, чем сами частицы.

В предпочтительном варианте осуществления неорганические частицы представляют собой частицы ZnO, в частности гексагональный ZnO, возможно легированный, например легированный алюминием, частицы оксида алюминия, возможно аморфного оксида алюминия, частицы кубического или ромбоэдрического бемита, особенно орторомбического, частицы оксида кремния, в частности аморфного оксида кремния, частицы оксида меди, предпочтительно кубического оксида меди, частицы оксида титана, в частности анатаза или рутила, частицы смешанного оксида кремния и титана, особенно анатаза, частицы монтмориллонита, в частности моноклинного, частицы гидротальцита, в частности гексагонального, частицы дигидроксида магния, в частности гексагонального, частицы оксида магния, в частности кубического, частицы диоксида циркония, в частности квадратного, частицы оксида иттрия  $Y_2O_3$ , в частности кубического, возможно легированные европием и/или эрбием и/или иттербием, частицы

диоксида церия, частицы оксида циркония, стабилизированного иттрием, частицы  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , частицы  $\text{BaTiO}_3$ , предпочтительно кубического, частицы оксида железа, предпочтительно в форме гематита, частицы сульфата магния, предпочтительно орторомбического, частицы  $\text{Zn}_{0,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , предпочтительно кубического, частицы  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , предпочтительно моноклинного, частицы оксида никеля марганца, частицы муллита, частицы  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , частицы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  или частицы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

В особом варианте осуществления неорганические частицы представляют собой частицы  $\text{ZnO}$ , в частности гексагонального  $\text{ZnO}$ , возможно легированного, например легированного алюминием, частицы оксида алюминия, особенно аморфного оксида алюминия, частицы кубического или ромбоэдрического бемита, особенно орторомбического, частицы оксида меди, предпочтительно кубического оксида меди, частицы монтмориллонита, в частности моноклинного, частицы гидротальцита, в частности гексагонального, частицы MDH, особенно гексагонального, частицы оксида магния, в частности кубического, частицы диоксида церия, частицы оксида циркония, стабилизированного иттрием, частицы  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , частицы  $\text{BaTiO}_3$ , предпочтительно кубического, частицы оксида железа, предпочтительно в форме гематита, частицы сульфата магния, предпочтительно орторомбического, частицы  $\text{Zn}_{0,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , предпочтительно кубического, частицы  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , предпочтительно моноклинного, частицы оксида никеля марганца, частицы муллита, частицы  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , частицы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  или частицы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

В более конкретном варианте осуществления данные частицы представляют собой частицы  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного иттрием, муллита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксида алюминия или других соответствующих легированных частиц. В другом, более конкретном варианте осуществления данные частицы представляют собой частицы  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного иттрием, муллита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или других соответствующих легированных частиц.

Согласно одному варианту осуществления неорганические частицы включают в себя несколько химических элементов,

предпочтительно от 2 до 16 разных химических элементов, где это число элементов не учитывает элементы О и Н, которые могут быть включены в частицу. Следовательно, эти частицы становятся гетерогенными частицами, что означает, что они содержат несколько элементов, стехиометрия которых предпочтительно регулируется способом синтеза.

Вследствие быстроты способа приготовления частиц и возможного присутствия этапа закаливания в конце способа приготовления частиц согласно данному изобретению частицы могут включать в себя любой химический компонент, который может быть уплотнен, в частности кристаллизован, даже метастабильные фазы. Особые условия, используемые в данном способе, позволяют получать композиции в уплотненной форме, когда температура разложения находится ниже реально применяемой температуры, так как время пребывания при высокой температуре очень короткое. В этом случае выражение "высокая температура" относится предпочтительно к температуре выше, чем 40°C. Выражение "время пребывания при высокой температуре" обычно относится ко времени, требуемому для стадий сушки, пиролиза и уплотнения. Предпочтительно, время пребывания при высокой температуре не превышает 70 секунд. Более конкретно, оно составляет от 30 до 70 секунд. Предпочтительно, закаливание характеризуется скоростью охлаждения, большей или равной 100°C или большей, чем 300°C в секунду. В одном варианте осуществления частицы содержат тип оксида, который требует поступления энергии для достижения уплотнения, особенно для кристаллизации. Это может относиться, например, к оксиду алюминия, оксиду цинка, оксиду железа, диоксиду титана (рутилу), кубическому или моноклинному  $ZrO_2$  и оксидам редкоземельных металлов (лантаниды и/или иттрий). Такие частицы не могут быть получены с помощью обычных способов, применяемых в предшествующем уровне техники, особенно способов, которые не включают в себя стадию закаливания.

Гетерогенные частицы могут содержать несколько химических элементов (кроме О и Н), причем предпочтительно все химические элементы (кроме О и Н) формируют частицу, в каждом кристаллите

или включают в себя кристаллиты, образованные из одного химического элемента (исключая O и H). В особом варианте осуществления каждый кристаллит гетерогенной частицы содержит единственный элемент (исключая O и H).

Частицы согласно данному изобретению являются микрометрическими, что означает, что их диаметр составляет от 0,1 до 1000 микрометров. Предпочтительно, диаметр частиц, полученных согласно данному изобретению, составляет от 0,1 до 600 микрометров, особенно от 0,1 до 100 микрометров. В предпочтительном варианте осуществления он составляет от 0,1 до 10 микрометров. Согласно другому особому варианту осуществления диаметр частиц составляет от 0,2 до 5 микрометров и предпочтительно от 0,5 до 3 микрометров. Специалист знает правильные технологии, применяемые для определения величины диаметра частиц или агрегатов частиц согласно данному изобретению, а также знает степень неопределенности, которая соответствует этим измерениям. Например, средний диаметр частиц в совокупности, стандартное отклонение и распределение размера могут быть определены, в частности, с помощью статистического изучения микроскопических изображений, например, изображений, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Когда частицы являются частью совокупности, величины диаметров, указанные выше, могут соответствовать среднему диаметру всех частиц, даже если некоторые частицы в совокупности имеют диаметры вне этого интервала. Преимущественно, все частицы в совокупности имеют указанный выше диаметр.

В одном варианте осуществления стандартное отклонение размеров частиц в любой совокупности частиц, полученных согласно данному изобретению, меньше или равно 25%, предпочтительно меньше или равно 20%.

Распределение размеров частиц во всей совокупности частиц согласно данному изобретению может быть мономодальным или мультимодальным.

Применение микрометрических частиц в настоящем изобретении может способствовать свойствам дисперсии частиц, в результате

которых они не являются слишком большими, не вызывая возможных недостатков, связанных с наночастицами (трудности применения, токсичность и т.д.).

Частицы, приготовленные согласно данному изобретению, могут иметь разные морфологии. Например, они могут быть сплошными, полыми, пористыми, мезопористыми, непористыми и могут также инкапсулировать или включать в себя другие объекты, такие как органические молекулы, и в этом случае они будут органическими-неорганическими гибридными частицами или неорганическими композициями, особенно в форме наночастиц. Это инкапсулирование может достигаться во время синтеза частиц или путем последующей обработки. Когда частицы являются полыми, толщина стенки может регулироваться, в частности путем изменения параметров способа синтеза.

В настоящем изобретении, согласно определению ЮПАК, материал определяется как микропористый, когда он имеет поры меньше чем 2 нм. Материал определяется как мезопористый, когда он имеет поры размером от 2 до 50 нм. Материал определяется как макропористый, когда он имеет поры размером больше чем 50 нм.

Обычно мезопористые материалы могут быть композициями оксида кремния аморфного или паракристаллического типа, в котором поры обычно равномерно распределены с распределением размера пор, которое может быть очень большим.

Большим преимуществом данного изобретения является его способность производить микрометрические частицы указанных выше размеров, которые также имеют высокие удельные площади поверхности. В особом варианте осуществления частицы данного изобретения имеют площади поверхности, большие или равные 15 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно большие или равные 30 м<sup>2</sup>/г. Удельная площадь поверхности частиц согласно данному изобретению может быть до 700 м<sup>2</sup>/г или 600 м<sup>2</sup>/г. Естественно, удельные площади поверхности варьируют, особенно в зависимости от диаметра частиц и пористости. Согласно особому варианту осуществления средний диаметр частиц согласно данному изобретению составляет от 0,2 до 5 микрометров и предпочтительно от 0,4 до 3 микрометров, а демонстрируемые удельные площади поверхности больше или равны 15

м<sup>2</sup>/г, предпочтительно больше или равны 30 м<sup>2</sup>/г. Удельные площади поверхности могут быть измерены различными способами, особенно способом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) или способом Баррета, Джойнера, Галенда (БДГ). Величины удельной площади поверхности, приведенные выше, измерены согласно способу БЭТ, если не указано иное.

Вторым объектом данного изобретения является материал, содержащий частицы согласно данному изобретению, которые существенно и равномерно диспергированы в матрице.

Согласно настоящему изобретению термин 'матрица' относится к любому материалу, который может получать преимущество от включения частиц, полученных согласно данному изобретению. В частности, он может относиться к твердым или жидким матрицам независимо от вязкости жидкой матрицы.

В одном варианте осуществления данная матрица является жидкой матрицей, например растворителем, предпочтительно водным растворителем, таким как вода, или спиртом, таким как этанол или этиленгликоль, или органическим растворителем, таким как метилметакрилат. Жидкая матрица может также содержать смесь растворителей или предварительную смесь растворителей, которая может быть концентрированной или не концентрированной.

В одном варианте осуществления матрица является твердой матрицей, например металлической матрицей, керамической или полимерной матрицей, в частности термопластической полимерной матрицей. Термопластические полимерные матрицы, которые могут быть использованы согласно данному изобретению, включают в себя, в частности, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полипропилен, полиоксиметакрилат, АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) или полиэтиленвинилацетат.

В матрице включение частиц согласно данному изобретению позволяет придавать свойства, специфичные для данной матрицы, в частности механические, термические и/или физико-химические свойства. Включение частиц в матрицу можно выполнять с помощью обычных технологий, используемых в технике, например путем механического перемешивания, когда матрица является жидкостью.

В частности, материал согласно данному изобретению может

быть получен в форме жидкости, порошка, шариков, гранул, таблеток и/или экструдатов, причем операции формования выполняют, используя обычные технологии, известные специалисту, особенно когда матрица является полимерной матрицей.

В частности, способ формирования материала не требует какого-либо дополнительного этапа для диспергирования частиц в матрице по сравнению со способом формирования, обычно применяемым для матриц, которые не содержат частиц. Данный способ формирования может предпочтительно применяться с технологическим оборудованием и в секторах, где обычно используют матрицы без частиц. В некоторых вариантах осуществления диспергирование частиц в матрице может выполняться без какого-либо дополнительного химического диспергатора.

В особом варианте осуществления диспергирование частиц в матрице выполняют с химическим диспергатором, таким как поверхностно-активное вещество, или без него. Специалисты способны определять, требуется ли использование диспергатора для получения желаемой дисперсии, и регулировать количество используемых диспергаторов надлежащим образом. Например, диспергатор может применяться в любом количестве от 0,5 до 50 масс.%, в частности в любом количестве от 0,5 до 20 масс.%.

Особым признаком частиц согласно данному изобретению является то, что они могут существенно и равномерно диспергироваться по объему матрицы независимо от их химической природы, морфологии или природы самой матрицы. Это означает, что плотность частиц на единицу объема, в общем, одинакова в каждой точке внутри матрицы.

В случае твердой матрицы плотность частиц на единицу площади предпочтительно является приблизительно одинаковой независимо от поверхности матрицы, находится ли эта поверхность на одном из краев матрицы или поверхность получена путем, например, резки материала. Таким образом, свойство или свойства, которые придаются матрице путем включения частиц согласно данному изобретению, существенно и равномерно распределяются по объему матрицы.

Материал, полученный согласно данному изобретению, может

содержать частицы согласно данному изобретению в любой пропорции, приспособляясь к материалу, чтобы придавать ему желаемые свойства. Например, материал может содержать от 0,1 до 80 масс.% частиц относительно полной массы матрицы и частиц, предпочтительно от 1 до 60 масс.% и особенно от 2 до 25 масс.%.

Предпочтительно, частицы согласно данному изобретению являются недеформируемыми индивидуализированными частицами. Также, поверхность каждой частицы, которая находится в контакте с другими частицами, обычно очень мала. В одном варианте осуществления радиус кривизны мениска, образующего контакт между двумя разными частицами совокупности, составляет меньше чем 5%, предпочтительно меньше чем 2% от радиуса каждой из двух частиц, особенно в матрице или в форме порошка.

Сферичность частиц согласно данному изобретению также позволяет получать, для одинаковой величины заполнения внутри жидкой матрицы, меньшую вязкость, чем с несферическими частицами.

Другим объектом настоящего изобретения является способ приготовления совокупности частиц согласно данному изобретению, описанных выше. Способ согласно данному изобретению представляет собой способ, известный как "аэрозольный пиролиз" (или пиролиз при распылении), который происходит для температурах сушки, а не обязательно температурах пиролиза. Этот способ представляет собой усовершенствованный способ по сравнению, в частности, со способом аэрозольного пиролиза, описанным в патентной заявке FR 2 973 260. Более точно, способ, выполняемый согласно данному изобретению, обычно происходит в реакторе. Совокупность частиц, полученная таким образом, может соответствовать большим количествам, более конкретно, полученное количество может быть больше чем 100 г, 500 г, 1 кг, 15 кг или 20 кг, причем это количество меняется соответственно скорости подачи раствора в реактор, которая имеет место/требуется. Следовательно, полученная совокупность частиц имеет преимуществом то, что получается в больших количествах при сохранении описанных выше параметров частиц.

Данный способ содержит следующие этапы:

(1) распыление жидкого раствора, содержащего предшественник одного или нескольких неорганических материалов, из которых должны формироваться частицы, при заданной мольной концентрации в растворителе, которое используют, чтобы получать аэрозоль капель раствора,

(2) нагрев данного аэрозоля (также называют сушкой) до температуры, достаточной, чтобы обеспечить испарение растворителя и формирование частиц,

(3) нагрев данных частиц до температуры (также называют пиролизом), достаточной, чтобы обеспечить разложение предшественника с образованием неорганического материала,

(4) необязательно, уплотнение данных частиц и

(5) извлечение сформированных таким образом частиц.

Этап (1) распыления выполняют предпочтительно при температуре от 10 до 40°C и/или предпочтительно с продолжительностью, меньшей или равной 10 секундам, особенно меньшей или равной 5 секундам. На этапе (1) жидкий раствор находится обычно в форме водного или водноспиртового раствора или в форме коллоидного золя. Более конкретно, жидкий раствор на этапе (1) вводят в реактор путем распыления.

Этап (2), этап нагрева (сушки), предпочтительно выполняют при температуре от 40 до 120°C и/или предпочтительно в течение периода, меньшего или равного 10 секундам, в частности от 1 до 10 секунд.

Этап (3), называемый пиролизом, предпочтительно выполняют при температуре от 120 до 400°C и/или предпочтительно в течение периода, меньшего или равного 30 секундам, в частности от 10 до 30 секунд.

Этап (4), необязательное уплотнение, можно выполнять в широком интервале температур, особенно от 200 до 1000°C. Этот этап предпочтительно выполняют при температуре от 400 до 1000°C, особенно когда частицы, которые нужно приготовить, по меньшей мере, частично находятся в кристаллической форме. Когда необходимо получить плотные, но не кристаллизованные частицы, особенно аморфные частицы, температура уплотнения может быть

ниже, например она может быть приблизительно от 200°C до 300°C, в частности для аморфного оксида кремния. Предпочтительно, этап уплотнения выполняют с продолжительностью, меньшей или равной 30 секундам, в частности от 20 до 30 секунд.

Этап (5), извлечение частиц, предпочтительно выполняют при температуре ниже 100°C и/или предпочтительно в течение периода, меньшего или равного 10 секундам, в частности меньшего или равного 5 секундам. Этап (5), извлечение частиц, предпочтительно выполняют путем осаждения частиц на фильтре на выходе реактора.

Температура каждого этапа может быть вне интервалов температуры, приведенных выше. Для заданной совокупности частиц применяемая температура может зависеть от скорости течения, с которой капли и частицы циркулируют в реакторе. Чем быстрее капли и частицы циркулируют в реакторе, тем ниже время их пребывания и тем выше температура, требуемая в реакторе для достижения одинакового результата.

Предпочтительно, этапы (2), (3) и (4) выполняют в одном реакторе. В частности, все этапы способа (за исключением этапов последующей обработки) выполняют в одном реакторе.

Совокупность этапов в данном способе, особенно этапов (2), (3) и (4), представляет собой непрерывную последовательность, один после другого. Температурный профиль, применяемый в реакторе, регулируют, как функцию образуемых частиц, так что эти три этапа происходят один после другого. Предпочтительно, температуру в реакторе регулируют с помощью, по меньшей мере, одного и предпочтительно трех нагревающих элементов, температура которых может устанавливаться независимо.

Способ согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит этап (4а), в котором частицы закаливают, который происходит между этапом (3) или возможным этапом уплотнения частиц (4) – если он есть, и этапом (5) извлечения частиц. Этап закаливания (4а) соответствует быстрому снижению температуры. В частности, если включен этап (4) уплотнения частиц, этап закаливания предпочтительно выполняют, и он преимущественно включает в себя снижение температуры, по меньшей мере, 300°C/с,

чтобы получать температуру, например, от 15 до 50°C. В частности, если этап (4) уплотнения частиц не включен, этап закаливания может выполняться, и, если это имеет место, он предпочтительно соответствует снижению температуры, по меньшей мере, 100°C/с. Этап закаливания (4а) предпочтительно выполняют путем ввода газа, предпочтительно холодного воздуха, по всей или части окружности реактора. В настоящем изобретении газ считается холодным, если он находится при температуре от 15 до 50°C, предпочтительно от 15 до 30°C. В одном варианте осуществления входящий в реактор газ представляет собой газ, отличный от воздуха. В частности, это может быть нейтральный газ (такой как азот или аргон), восстановительный газ (такой как водород или монооксид углерода) или любая смесь таких газов.

Данный способ предпочтительно выполняют в отсутствие потока газа, который переносит аэрозоль от входа реактора (например, у дна). Ламинарное течение, чтобы переносить материал в область с более высокой температурой, лучше создается с помощью только всасывания на конце реактора (например, у вершины), создающего разрежение, например порядка нескольких паскалей или десятков паскалей.

Такие варианты осуществления позволяют использовать реактор без входа газа в его нижней части, что ограничивает нарушения и потери способа и максимизирует эффективность способа и распределение размера полученных частиц.

В другом варианте осуществления реактор, в котором осуществляют данный способ, также содержит приток газа на уровне, где формируется аэрозоль. Газ, входящий в реактор на этом уровне, предпочтительно является воздухом, в частности горячим воздухом, то есть воздухом при температуре от 80 до 200°C.

Предпочтительно, способ согласно данному изобретению не включает в себя какой-либо дополнительный этап нагрева в добавление к этапам, выполняемым внутри реактора для пиролиза аэрозоля.

Фигура 1 показывает пример реактора для осуществления

способа согласно данному изобретению. Нижняя часть (1) реактора содержит жидкий раствор, содержащий предшественник одного или нескольких неорганических материалов, из которого должны формироваться частицы, при заданной мольной концентрации в растворителе. Этот раствор распыляется в промежуточной части (2), и капли поднимаются в реактор путем всасывания. Приток холодного газа, в частности холодного воздуха, позволяет частицам закаливаться. Верхняя часть (3) реактора также функционирует при холодной температуре (ниже 100°C, например от 15 до 50°C).

Предшественник или предшественники неорганических материалов, которые необходимо использовать для формирования частиц, могут быть любого происхождения. Они вводятся в этап (1) способа в виде жидкого раствора, особенно водного или водноспиртового раствора, содержащего ионы металлов (в частности, органическую или неорганическую соль выбранного металла), или в виде молекул предшественника (такого как органосиланы), или в форме коллоидного золь (такого как коллоидная дисперсия наночастиц металла или оксида выбранного металла). Предпочтительно, предшественник или предшественники неорганических материалов вводят на этапе (1) способа в виде жидкого раствора, особенно водного или водноспиртового раствора, содержащего ионы металлов (такие как органическая или неорганическая соль выбранного металла). Предшественники неорганических материалов выбирают соответственно типу образуемых частиц. В особом варианте осуществления этот предшественник, по меньшей мере, частично происходит из отходящих растительных или пищевых материалов, которые представляют собой биоресурсные материалы. Частным примером предшественника неорганического материала является силикат натрия, получаемый из рисовой шелухи. Отходы скотобойни, такие как кости, могут использоваться в качестве источника фосфата кальция. Кровь может применяться в качестве предшественника оксида железа, и/или морские раковины могут применяться в качестве источника карбоната кальция.

Как указано выше, согласно особому варианту осуществления частицы, получаемые согласно данному изобретению, изготавливают, по меньшей мере, частично из металлического компонента, например органический-неорганический гибрид. Этот компонент может быть получен с использованием золь-гель технологии, начиная от, по меньшей мере, одного молекулярного предшественника металла, содержащего одну или несколько гидролизуемых групп, возможно в присутствии, по меньшей мере, одного амфифильного поверхностно-активного вещества (или особого текстурирующего агента), причем поверхностно-активное вещество возможно сохраняется.

Способ, используемый согласно данному изобретению, позволяет получать частицы с высокой степенью чистоты. Эти частицы не всегда требуют выполнения дополнительных этапов обработки, таких как промывка, тепловая обработка, измельчение и т.д., перед их применением.

В способе данного изобретения все материалы, введенные в реактор, превращаются. Это дает преимущество генерации только небольшого количества отходов. Кроме того, величина утилизации атомов высока и удовлетворяет требованиям зеленой химии.

Способ, выполняемый согласно данному изобретению, может включать в себя, по меньшей мере, одну стадию последующей обработки частиц. Последующая обработка может быть промывкой подходящим растворителем, стадией контакта в восстановительной среде, стадией инкапсуляции внутри частиц, нагревом частиц и/или покрытием частиц, в частности для "герметизации" упомянутых частиц.

В частности, фаза последующей обработки путем нагрева частицы может быть необходима, чтобы оптимизировать свойства частиц, такие как их состав или кристаллическая структура. В общем, фаза последующей обработки путем нагрева частиц не будет требоваться, так как скорость капель и частиц в реакторе будет снижаться.

Способ, используемый согласно данному изобретению, позволяет точный контроль размера получаемых частиц. Это происходит потому, что, когда концентрации предшественника являются мольными, что является обычным случаем, существует

постоянное отношение, равное приблизительно пяти, между диаметром капель в аэрозоле и диаметром частиц, получаемых с помощью данного способа. Специалист будет знать, как определить отношение между этими двумя диаметрами на основании концентрации предшественника. Например, если концентрация предшественника снижается в 10 раз, размер получаемых капель снижается на кубический корень из 10, который приблизительно равен 3. Диаметр капель можно также регулировать путем изменения параметров способа в режиме распыления, например, меняя частоту пьезоэлектрического устройства, применяемого для образования аэрозоля.

В одном варианте осуществления, по меньшей мере, часть капель образованы из, по меньшей мере, одного компонента, в добавление к основному компоненту, используемому для формирования частиц, известного как 'расходуемый компонент', который может растворяться в растворителе, таком как вода, кислотная или щелочная вода, или представляет собой термочувствительный компонент, в частности этот 'расходуемый компонент' имеет способность испаряться или разлагаться при рабочей температуре реактора. Когда расходуемый компонент растворяется в растворителе, данный способ преимущественно включает в себя стадию последующей обработки, где частицы промывают растворителем. Присутствие 'расходуемого компонента' в каплях позволяет получать частицы, которые имеют свойства, такие как размер, пористость и удельная площадь поверхности, которые отличаются от свойств частиц, получаемых непосредственно из самих капель. Расходуемое соединение может быть любым жидким, твердым или газообразным химическим реагентом, который имеет желаемые свойства, такие как свойства растворимости и/или температурной чувствительности.

Способ, выполняемый согласно данному изобретению, может содержать этап инкапсулирования внутри неорганических частиц других объектов, таких как органические молекулы, и в этом случае частицы будут органическими-неорганическими гибридными частицами или неорганическими композициями, в частности, в форме наночастиц. Это инкапсулирование может достигаться во время

синтеза частиц или путем последующей обработки.

Другим объектом данного изобретения является совокупность частиц, которые могут быть приготовлены согласно заданному выше способу, в частности путем выполнения способа, содержащего этапы от (1) до (5), приведенные выше, или состоящего из них. Частицы, приготовленные согласно такому способу, имеют описанные выше характеристики. В частности, этот способ позволяет получать индивидуализированные микрометрические сферические частицы с удельной площадью поверхности, как описано выше. Предпочтительно, этот способ также гарантирует, что каждая частица не содержит агломерации нескольких других, меньших частиц. Предпочтительно, частицы, полученные с помощью этого способа, являются индивидуализированными и недеформируемыми.

Последним объектом данного изобретения является способ приготовления материала согласно данному изобретению, содержащий контактирование заданной выше матрицы с, по меньшей мере, одной совокупностью частиц согласно данному изобретению. Предпочтительно, данный способ дополнительно содержит этап формирования материала, описанного выше.

Если не указано иное, упоминаемые здесь проценты являются массовыми процентами.

Следующие примеры включены только в целях иллюстрации, а не ограничения настоящего изобретения.

### **Примеры**

Если не указано иное, в настоящих примерах измерения удельной площади поверхности, объема пор и диаметра пор выполняли, используя способы БЭТ или БДГ. Лазерные измерения размера частиц выполняли, используя гранулометр Mastersizer 2000 LAZER (Malvern Instruments) на дисперсиях частиц в воде.

#### Пример 1: Мезопористые частицы оксида кремния

Пример 1.1: Мезопористые частицы оксида кремния с *in-situ* инкапсулированием органических соединений

Мезопористые частицы оксида кремния, инкапсулирующие органические молекулы, готовили из двух разных предшественников: коммерческого силиказоля, содержащего частицы диаметром от 10 до 30 нм, и ТЭОС (тетраэтилортосиликат).

а) Использование силиказоля

Готовили 51 мл коммерческого силиказоля, смешанного с 238 мл деминерализованной воды. Органическое соединение вводили с концентрацией 50 масс.% относительно массы оксида кремния.

Раствор "предшественника" атомизировали, используя способ распылительного пиролиза.

Максимальную температуру печи, где выполняли сушку, пиролиз и уплотнение, устанавливали на 250°C.

б) Использование ТЭОС

145 мл деминерализованной воды с рН, доведенным до 1,4 с использованием сильной кислоты (например HCl или HNO<sub>3</sub>), и 23 мл ТЭОС (тетраэтилортосиликат) вводили в 500 мл стакан, и данную смесь перемешивали в течение 3 часов. Органическое соединение вводили до концентрации 50 масс.% в расчете на массу силиката.

Раствор предшественника атомизировали, используя способ распылительного пиролиза. Максимальную температуру печи, где выполняли сушку, пиролиз и уплотнение, устанавливали на 250°C.

Пример 1.2: Мезопористые частицы оксида кремния с инкапсулированием органических соединений в последующей обработке

25 г мезопористых частиц оксида кремния, полученных с использованием способа распылительного пиролиза согласно данному изобретению (удельная площадь поверхности 124 м<sup>2</sup>/г (БЭТ), средний диаметр 1,2 микрон (лазерный размер частиц)), вводили в 500 мл колбу, присоединенную к вакуумному выходу. Данную среду нагревали при 140°C под вакуумом в течение 6 часов.

Затем вводили 400 мл концентрированного раствора органической композиции (25 г), и данную смесь энергично перемешивали в течение 12 часов.

Затем частицы центрифугировали и сушили на воздухе.

Величину наполнения определяли по разнице масс, и она составляла порядка 50 масс.%.

СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) изображения мезопористых частиц оксида кремния, полученных в примере 1,1а, представлены на фигуре 2. Подобные частицы получали в примерах

1,1b и 1,2. Лазерный анализ размера частиц давал следующие результаты:  $d_{50}=1,72$  мкм. Удельная площадь поверхности по БЭТ полученных таким образом частиц была  $122 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Пример 2: Мезопористые частицы бемита  $\text{AlOOH}$

Частицы синтезировали, используя нижеописанный способ.

1 - нагревали 300 мл воды при  $80^\circ\text{C}$ .

2 - при росте температуры (до  $60^\circ\text{C}$ ) добавляли алкоксид алюминия при 0,7М (т.е. 42,9 г) и энергично перемешивали.

3 - закрывали перемешивали в течение одного часа при  $80^\circ\text{C}$ .

4 - после одного часа добавляли 2,6 масс.% (т.е. 1,11 г) азотной кислоты.

5 - закрывали и перемешивали в течение двух часов при  $80^\circ\text{C}$ .

Раствор предшественника атомизировали, используя способ распылительного пиролиза (SP100), выполняемый согласно данному изобретению. Максимальная температура, достигавшаяся в реакторе, где проводили сушку, пиролиз и уплотнение, составляла  $500^\circ\text{C}$ .

Фигура 3 показывает СЭМ фотографии частиц бемита, полученных таким образом. Рентгеновский дифракционный анализ позволял идентификацию орторомбического бемита. БЭТ удельная площадь поверхности порошка была  $402 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний диаметр пор (БЭТ) был 3 нм. Лазерный анализ размера частиц давал следующие величины:  $d_{10}=0,76$  мкм,  $d_{50}=1,09$  мкм и  $d_{90}=1,8$  мкм.

Пример 3: Приготовление полых частиц  $\text{CuO}$

Готовили водный раствор, используя 241 г порошка тригидрата нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , растворяя в 1 л воды.

Раствор предшественника атомизировали, используя способ распылительного пиролиза. Максимальную температуру печи, где проводили сушку, пиролиз и уплотнение, устанавливали на  $800^\circ\text{C}$ .

Частицы затем термически обрабатывали в печи воздушной сушки в течение 2 часов при  $500^\circ\text{C}$ , чтобы закончить разложение нитратов, которое остается неполным на выходе реактора.

Фигура 4 показывает частицы  $\text{CuO}$ , полученные таким образом. Рентгеновский дифракционный анализ позволял идентификацию моноклинного  $\text{CuO}$ . Лазерный анализ размера частиц давал следующие величины:  $d_{10}=0,416$  мкм,  $d_{50}=0,700$  мкм и  $d_{90}=0,999$  мкм.

Пример 4: Приготовление полых металлических медных частиц

Порошок  $\text{CuO}$ , полученный в примере 3, помещали в печь. Поток восстановительного газа (например, 5%  $\text{H}_2$ , 95%  $\text{N}_2$ ) циркулировали в печи на протяжении реакции. Восстановление проводили в течение периода 3 часа при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

Рентгеновский дифракционный анализ показывал, что все частицы, полученные таким образом, были медными частицами.

Пример 5: Мезопористые частицы оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Частицы готовили, используя нижеописанный способ.

1 - нагревали 300 мл воды при  $80^\circ\text{C}$ .

2 - при росте температуры (до  $60^\circ\text{C}$ ) добавляли алкоксид алюминия при 0,7М (т.е. 42,9 г) и энергично перемешивали.

3 - закрывали перемешивали в течение одного часа при  $80^\circ\text{C}$ .

4 - после одного часа добавляли 2,6 масс.% (т.е. 1,11 г) азотной кислоты.

5 - закрывали и перемешивали в течение двух часов при  $80^\circ\text{C}$ .

Раствор предшественника атомизировали, используя способ распылительного пиролиза согласно данному изобретению. Профиль максимальных температур, достигаемых в реакторе, где проводили сушку, пиролиз и уплотнение, составлял  $350^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$ .

Фигура 5 показывает СЭМ изображения полученных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгеновский дифракционный анализ позволял идентификацию аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . БЭТ удельная площадь поверхности порошка была  $383 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний диаметр пор был 2,4 нм. Лазерный анализ размера частиц давал следующие величины:  $d_{10}=0,95 \text{ мкм}$ ,  $d_{50}=1,33 \text{ мкм}$  и  $d_{90}=2,26 \text{ мкм}$ .

Пример 6: Мезопористые смешанные частицы  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ **Силиказоль**

В стакан вводили 627 мл деминерализованной воды с 8 г поверхностно-активного вещества (полоксамер, такой как Pluronic, СТАВ (бромид гексадецилтриметиламмония) или производное бридж-продуктов, например полиоксиэтилена). После растворения поверхностно-активного вещества добавляли 28 г ТЭОС в одной партии при непрерывном перемешивании. Смесь энергично перемешивали в течение 15 часов, позволяя протекать гидролизу и

конденсации ТЭОС и, таким образом, формированию силикагеля.

#### **Золь оксида титана**

Параллельно 1,5 мл объем азотной кислоты вводили в колбу, содержащую 100 мл деминерализованной воды. Раствор нагревали до 70°C и добавляли 17 г буюксида титана. Реакцию проводили при энергичном перемешивании в течение периода 12 часов, позволяя синтез наночастиц оксида титана. Дисперсию оставляли оседать в течение двух часов, позволяя удаление буюанола с поверхности.

#### **Распылительный пиролиз**

Титановый золь вводили в силиказоль, и данную смесь перемешивали магнитным способом в течение пяти минут.

Раствор предшественника атомизировали, используя способ распылительного пиролиза согласно данному изобретению. Максимальную температуру печи, где проводили сушку, пиролиз и уплотнение, устанавливали на 500°C.

#### **Последующая обработка**

Затем частицы подвергали термической обработке в печи с воздушной сушкой в течение 4 часов при 700°C.

Данный способ повторяли, меняя количество  $TiO_2$ , получая три образца: SITI\_01, SITI\_02 и SITI\_03 (смотри таблицу 1 ниже).

Таблица 1

Обозначение	Масса ТЭОС	Масса бутаоксида титана	Массовое отношение $TiO_2/SiO_2$	Удельная площадь поверхности БЭТ	Удельная площадь поверхности БДГ	Объем пор БДГ	Объем пор БЭТ	Средний диаметр пор БЭТ
SITI_01	28 г	17,0 г	0,48	563 м <sup>2</sup> /г	581 м <sup>2</sup> /г	0,45 см <sup>3</sup> /г	0,45 см <sup>3</sup> /г	3,2 нм
SITI_02	28 г	22,4 г	0,65	518 м <sup>2</sup> /г	614 м <sup>2</sup> /г	0,41 см <sup>3</sup> /г	0,45 см <sup>3</sup> /г	3,5 нм
SITI_03	28 г	11,2 г	0,32	595 м <sup>2</sup> /г	544 м <sup>2</sup> /г	0,37 см <sup>3</sup> /г	0,46 см <sup>3</sup> /г	3,0 нм

Фигура 6 показывает СЭМ изображения полученных частиц: SITI\_01 (a), SITI\_02 (b) и SITI\_03 (c).

Таблица 2 ниже суммирует свойства трех полученных образцов.

Таблица 2

Обозначение	Средний диаметр	Диаметр по лазерной гранулометрии (число)	Удельная площадь поверхности БЭТ	Удельная площадь поверхности БДГ	Средний диаметр пор	РФА фазы $TiO_2$ (аморфный $SiO_2$ )
SITI_01	1,1 мкм ±0,6 мкм	d10=0,52 мкм d50=0,78 мкм d90=1,60 мкм	563 м <sup>2</sup> /г	581 м <sup>2</sup> /г	3,2 нм	рутил/брукит

SITI_02	2,0 мкм ±0,5 мкм	d10=0,49 мкм d50=0,73 мкм d90=1,48 мкм	518 м <sup>2</sup> /г	614 м <sup>2</sup> /г	3,5 нм	рутил/брукит
SITI_03	1,8 мкм ±1,1 мкм	d10=0,53 мкм d50=0,79 мкм d90=1,64 мкм	595 м <sup>2</sup> /г	544 м <sup>2</sup> /г	3,0 нм	рутил/брукит

Величины средних диаметров получали путем статистического изучения электронных микроскопических изображений.

Пример 7: Другие типы частиц

Другие частицы готовили и характеризовали согласно данному изобретению. Например, фигуры 7-9 показывают изображения электронного сканирующего микроскопа для частиц согласно данному изобретению:

- полые частицы оксида алюминия (фигура 7)
- плотные частицы оксида кремния (фигура 8) и
- полые частицы оксида магния (MgO) (фигура 9).

Таблица 3 ниже показывает примеры разных типов синтезированных частиц согласно данному изобретению.

Элементы со значком ":" в названии частицы в таблице 3 представляют собой частицы с легирующими добавками.

Термин "Био-SiO<sub>2</sub>" относится к оксиду кремния на основе биоматериала, изготовленному из силиката натрия, который может быть получен путем извлечения из растительных пищевых отходов.

Таблица 3

	Размер (мкм)	Морфология	Кристаллическая фаза
h-ZnO	0,5	плотный	гексагональный
h-ZnO:Al	1	полый	гексагональный
h-ZnO:Al	5	полый	гексагональный
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	полый	аморфный
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	полый	кубический
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	полый	ромбоэдрический
SiO <sub>2</sub>	1,9	плотный	аморфный
SiO <sub>2</sub>	1,2	мезо	аморфный
O-AlOOH	1,1	мезо	орторомбический
C-CuO	0,7	полый	кубический
Анатаз-TiO <sub>2</sub>	0,8	мезо	смесь анатаза и рутила
Рутил-TiO <sub>2</sub>	1	мезо	квадратный
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	мезо	аморфный

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,4	мезо	кубический
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,2	плотный	ромбоэдрический
$\text{SiO}_2\text{TiO}_2$	1,3	мезо	анатаз
m- MMTHPS=монтмориллонит ( $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Yes}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ )	1	мезо	моноклинный
h-LDHMG63HT =гидротальцит (гидрокарбонат магния алюминия)	1	мезо	гексагональный
h-Mg(OH) <sub>2</sub>	0,7	мезо	гексагональный
h-ZnO:Al	1	мезо	гексагональный
C-MgO	1,9	полый	кубический
Q-ZrO <sub>2</sub>	0,4	полый	квадратный
Q-ZrO <sub>2</sub>	0,6	плотный	квадратный
h-ZnO:Al	1	полый	гексагональный
h-ZnO:Al	1	полый	гексагональный
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	полый	кубический
C-MgO	1,9	полый	кубический
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	0,5	полый	кубический
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er:Eu:Yb	0,6	полый	кубический
C-CeO <sub>2</sub>	0,7	полый	кубический
YSZ=оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия	0,7	полый	квадратный
YSZ=оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия	0,6	плотный	квадратный
C-CCTO= $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	0,3	плотный	кубический
Био-SiO <sub>2</sub>	1	мезо	аморфный
Q-ZrO <sub>2</sub>	0,6	мезо	квадратный
c-BaTiO <sub>3</sub>		не измер.	кубический

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1	плотный	гематит
O-MgSO <sub>4</sub>	1,5	полый	орторомбический
C-ZMFO (Zn <sub>0,18</sub> Mn <sub>0,82</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1,5	плотный	кубический
M-Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,8	плотный	моноклинный
NiMn оксид	0,8	плотный	смесь
Муллит (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		полый	не измер.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		не измер.	не измер.
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не измер.	не измер.
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не измер.	не измер.
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не измер.	не измер.
CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		не измер.	не измер.
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не измер.	не измер.
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		не измер.	не измер.

Величины размеров в таблице 3 получали путем статистического анализа электронных микроскопических изображений. Полученная удельная площадь поверхности по БЭТ порошка рутила TiO<sub>2</sub> составляла 47 м<sup>2</sup>/г. Полученная удельная площадь поверхности по БЭТ порошка анатаза TiO<sub>2</sub> составляла 198 м<sup>2</sup>/г. Полученная удельная площадь поверхности по БЭТ порошка вюрцита ZnO (обозначен как h-ZnO в таблице 3) составляла 39 м<sup>2</sup>/г.

Пример 8: Внедрение частиц, полученных в примере 2, в полиэтиленовую матрицу

Частицы бемита, полученные в примере 2, вводили в полиэтиленовую матрицу путем экструзионного смешения. Экструдер представлял собой модель Clextral с двумя совместно вращающимися винтами EVOLUM HT 32 с отношением L/D 44 и диаметром винта 32 мм.

Использованные пропорции были следующие: 80% полиэтилена и 20% частиц бемита по массе. Профиль температуры экструзии был следующий:

	F	Z11	Z10	Z9	Z8	Z7	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1
Заданная температура (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	170	150	100	15

Реальная температура (°C)	178	178	182	185	180	181	181	182	169	154	100	15
---------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Скорость винта устанавливали 250 оборотов/мин, двигательный момент 44%, максимальное давление составляло 40 бар, температура материала составляла 180°C, и сушку проводили при 50°C в течение 4 часов.

Фигура 10 показывает СЭМ изображения частиц бемита, полученных согласно данному изобретению внутри полиэтиленовой матрицы.

Пример 9: Внедрение частиц, полученных в примере 4, в матрицу

Медные металлические частицы, полученные в примере 4, диспергировали при 58 масс.% в водной матрице, содержащей, в частности, 13% спирта (этанол или этиленгликоль+лимонная кислота).

Данный способ был следующий:

- Поверхность медных частиц промывали: медные частицы суспендировали в концентрированном растворе лимонной кислоты в течение 24 часов при окружающей температуре. Частицы затем отфильтровывали и суспендировали в растворе этанола и лимонной кислоты в течение 24 часов при окружающей температуре. Частицы отфильтровывали и сушили.

- Частицы механически диспергировали в этаноле, получая пасту. Ее смешивали с водным раствором.

Конечный раствор содержал 58 масс.% медных частиц, 13 масс.% спиртового раствора (например, 90% этанола+10% лимонной кислоты по массе) и 29 масс.% водного раствора.

Пример 10: Внедрение полых частиц  $ZrO_2$  в эмалевую матрицу

Полые частицы  $ZrO_2$ , полученные согласно данному изобретению, диспергировали в эмалевую матрицу в водной суспензии, используя следующий способ:

1/ Предварительное диспергирование полых частиц в водном растворе: полые частицы суспендировали в водном растворе. Доля полых частиц может меняться от 50% до 90% от массы твердого

материала.

2/ Предварительное диспергирование порошка эмали в водном растворе. Доля порошка эмали может меняться от 50% до 90% от массы твердого материала.

3/ Данную суспензию полых частиц добавляли в суспензию эмали, пока данную смесь механически перемешивали. В своей конечной форме суспензия может содержать от 30 масс.% до 60 масс.% твердых веществ и от 40 масс.% до 70 масс.% водного раствора.

Полученную суспензию можно было напылять на металлическую подложку. Подложку, покрытую эмалью, сушили на воздухе при приблизительно 100°C и затем подвергали обжигу при высокой температуре (от 800 до 1000°C) в зависимости от качества эмали.

Фигура 11 показывает СЭМ изображение плотной эмалевой матрицы, содержащей 20% полых частиц оксида циркония, нанесенной распылением на стальную подложку.

Пример 11: Внедрение плотных частиц ZnO в АВС матрицу

Фигура 12 представляет собой СЭМ изображение частиц ZnO, полученных согласно данному изобретению, внедренных в АВС матрицу (акрилонитрил-бутадиен-стирол).

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Совокупность сферических неорганических микрометрических частиц, отличающихся тем, что данные частицы являются индивидуализированными и имеют диаметр от 0,2 до 5 микрометров и удельные поверхности, большие или равные  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ .

2. Совокупность частиц по пункту 1, в которой каждая частица не образована из агрегата нескольких меньших частиц.

3. Совокупность частиц по пункту 1 или 2, в которой данные частицы являются сплошными или полыми.

4. Совокупность частиц по любому из пунктов 1-3, в которой данные частицы являются пористыми, мезопористыми или непористыми.

5. Совокупность частиц по любому из пунктов 1-4, в которой данные частицы имеют коэффициент сферичности, больший или равный 0,75.

6. Совокупность частиц по любому из пунктов 1-5, в которой данные частицы имеют диаметр от 0,5 до 3 микрометров.

7. Совокупность частиц по любому из пунктов 1-6, в которой данные частицы представляют собой частицы  $\text{ZnO}$ , частицы оксида алюминия, частицы бемита, частицы оксида кремния, частицы оксида меди, частицы оксида титана, частицы смешанного оксида кремния и титана, частицы монтмориллонита, частицы гидротальцита, частицы MDH, частицы оксида магния, частицы диоксида циркония, частицы оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , частицы диоксида церия, частицы оксида циркония, стабилизированного иттрием, частицы  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_2$ , частицы  $\text{BaTiO}_3$ , частицы оксида железа, частицы сульфата магния, частицы  $\text{Zn}_{0,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , частицы оксида никеля марганца, частицы муллита, частицы  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , частицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , частицы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  или частицы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

8. Совокупность частиц по любому из пунктов 1-6, в которой данные частицы представляют собой частицы  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного иттрием, муллита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или такие легированные частицы.

9. Материал, содержащий совокупность частиц по любому из пунктов 1-8, диспергированных, по существу, равномерно в матрице.

10. Материал по пункту 9, в котором данная матрица является жидкой матрицей.

11. Материал по пункту 9, в котором данная матрица является твердой матрицей.

12. Материал по пункту 11, в котором данная матрица является термопластической полимерной матрицей.

13. Способ приготовления совокупности частиц по любому из пунктов 1-8 путем пиролиза аэрозоля, в котором:

- распыляют жидкий раствор, содержащий предшественник одного или нескольких неорганических материалов, из которых должны формироваться частицы, при заданной мольной концентрации в растворителе, получая аэрозоль капель раствора,

- нагревают данный аэрозоль до температуры, достаточной, чтобы обеспечить испарение растворителя и формирование частиц,

- нагревают данные частицы до температуры, достаточной, чтобы обеспечить разложение предшественника с образованием неорганического материала,

- необязательно, уплотняют данные частицы,

- необязательно, закачивают данные частицы и

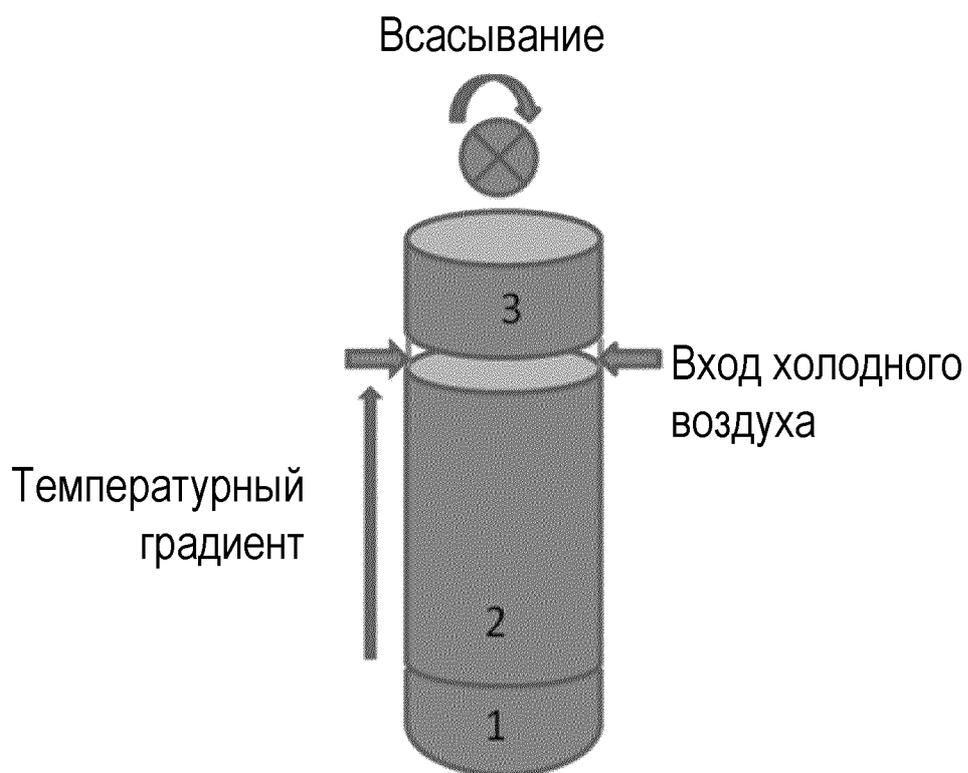
- извлекают сформированные таким образом частицы.

14. Способ приготовления материала по любому из пунктов 9-12, в котором осуществляют контакт матрицы с, по меньшей мере, одной совокупностью частиц, полученных по любому из пунктов 1-8.

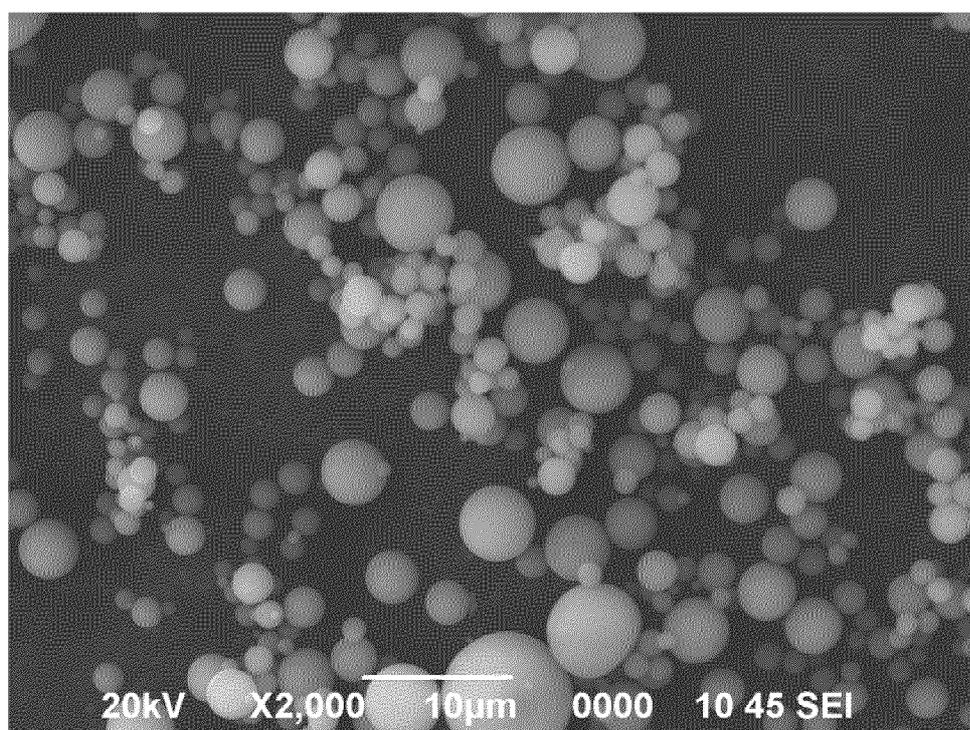
15. Способ по пункту 14, дополнительно содержащий этап формирования данного материала, где упомянутый этап формирования материала не требует какого-либо дополнительного диспергирования данных частиц в матрице по сравнению со способом формирования, обычно применяемым для матриц, которые не включают в себя частицы.

По доверенности

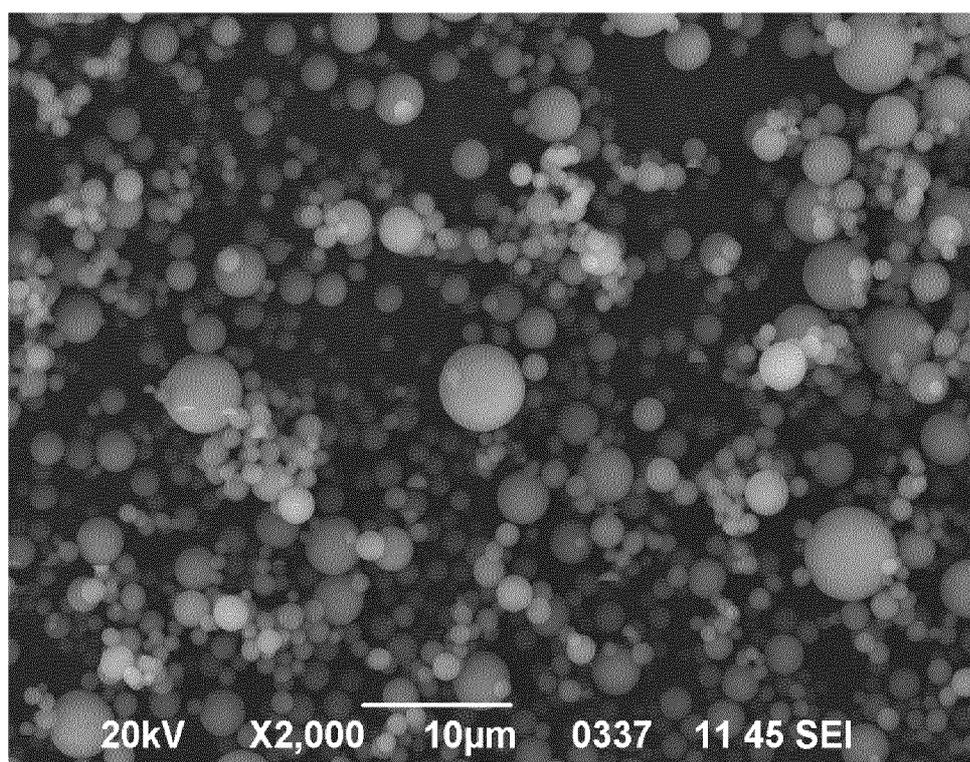
1/13



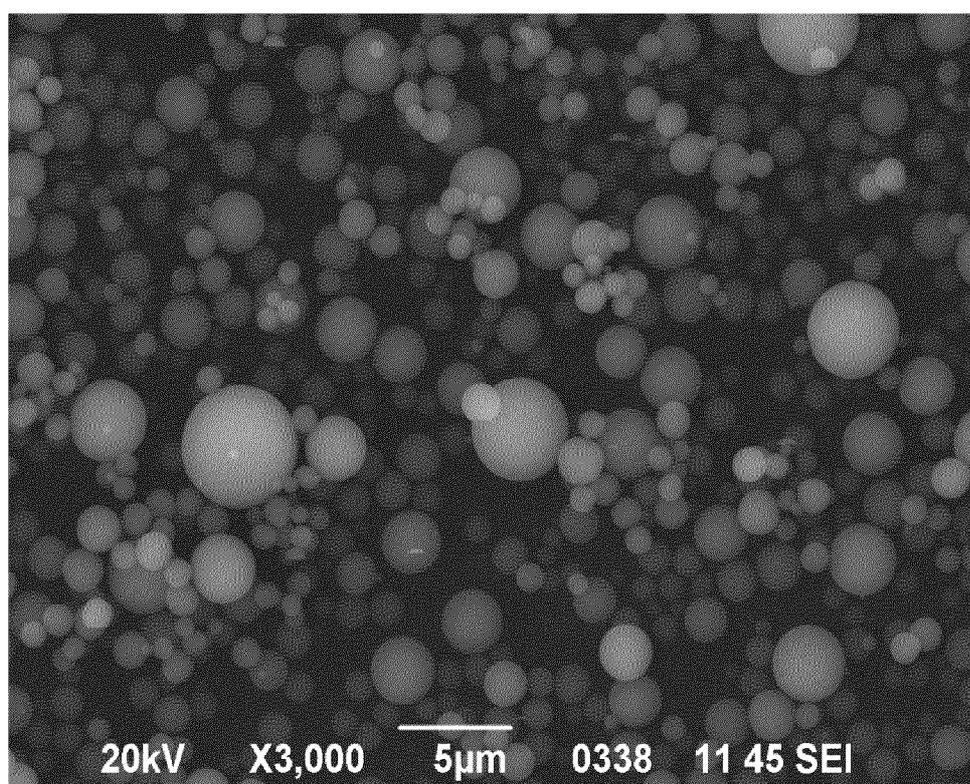
ФИГ. 1



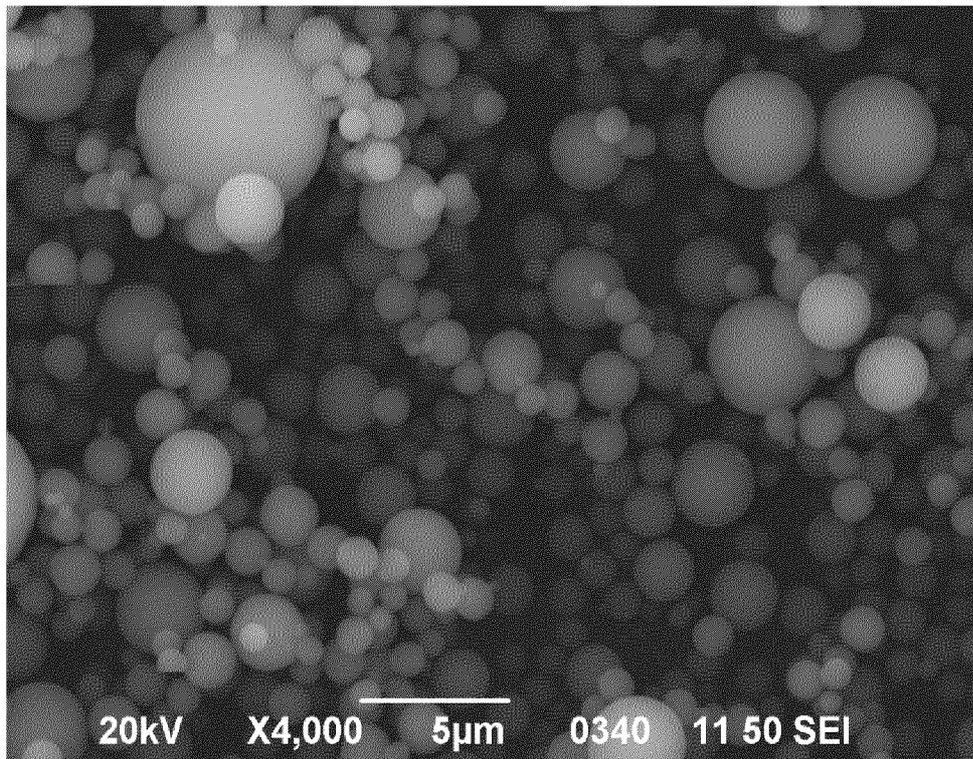
ФИГ. 2



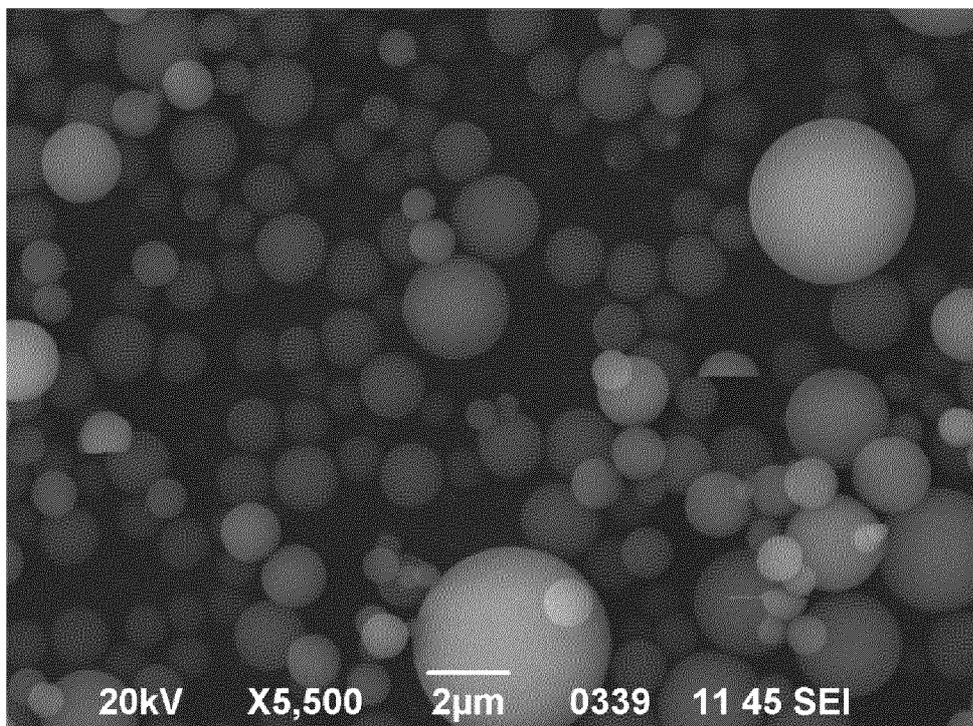
ФИГ. 3а



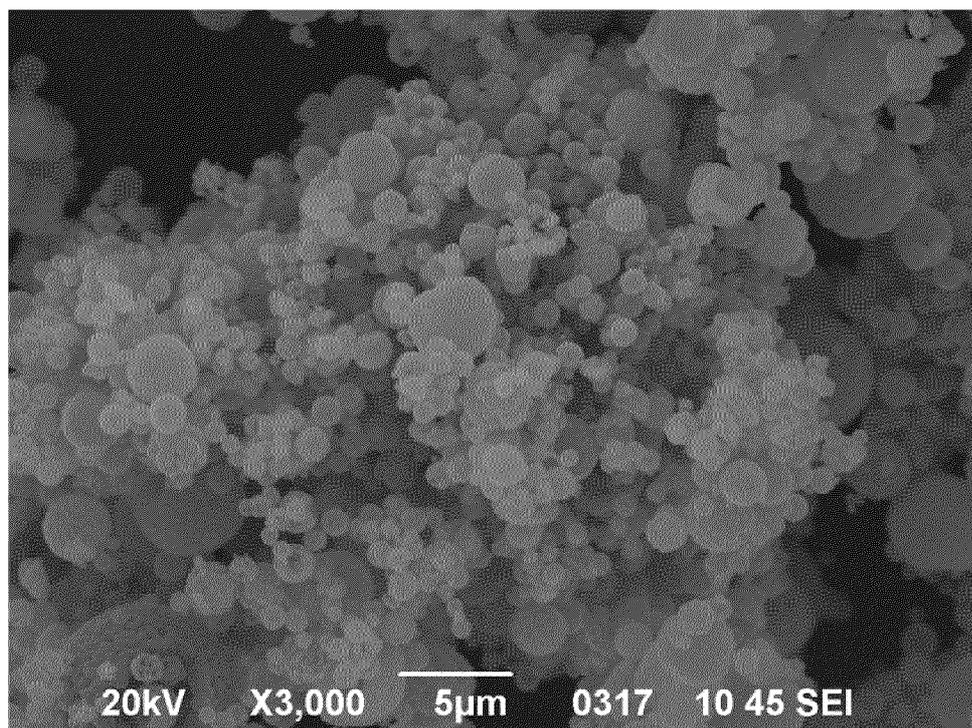
ФИГ. 3б



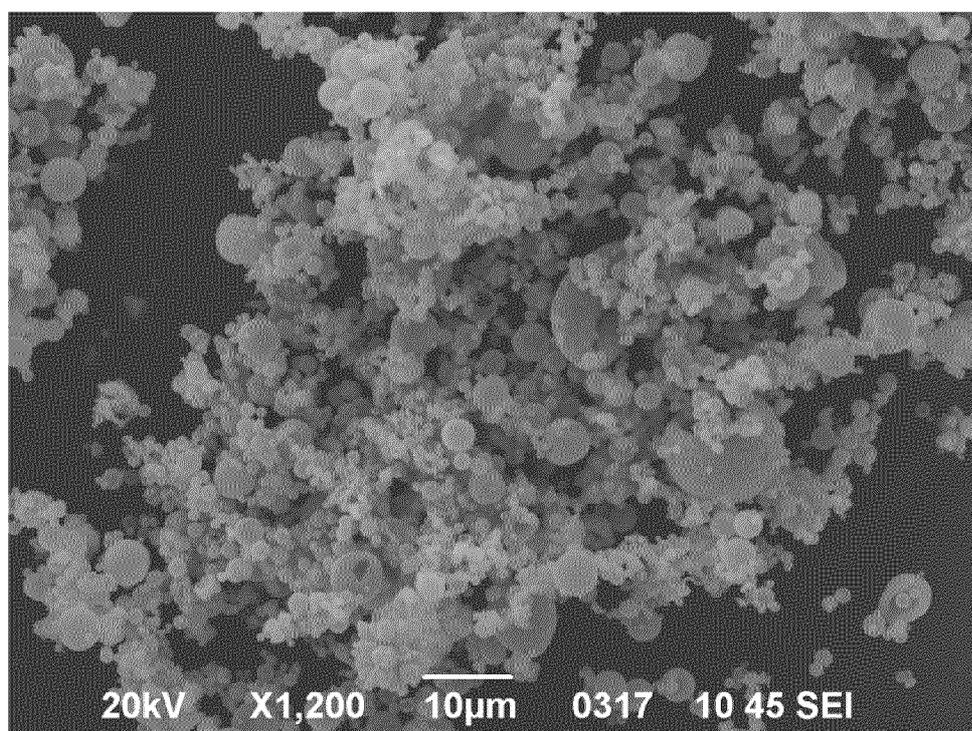
ФИГ. 3с



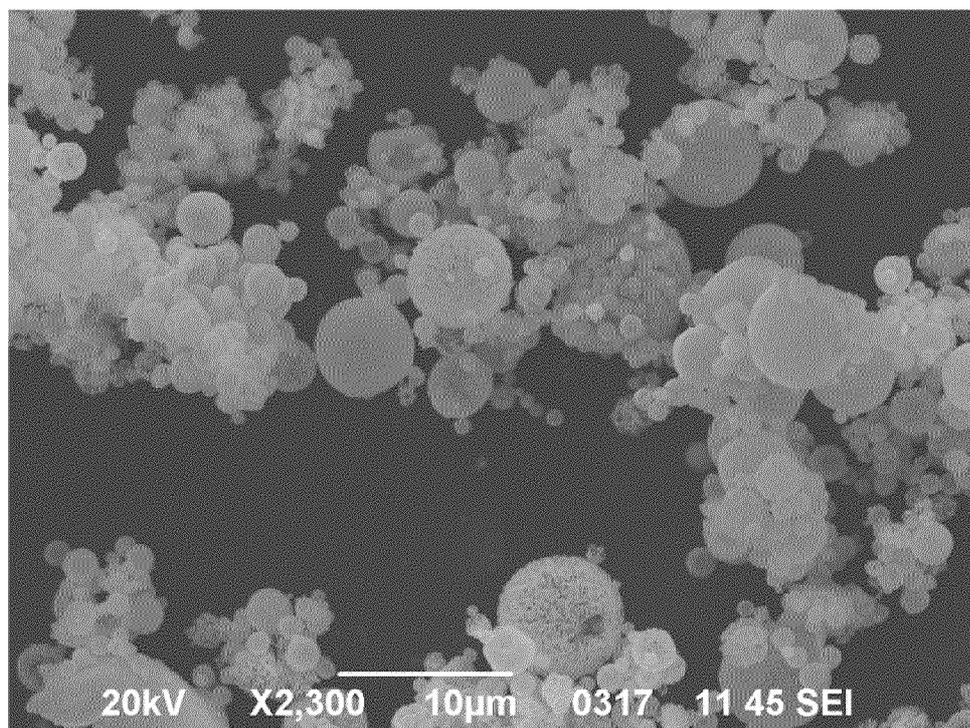
ФИГ. 3d



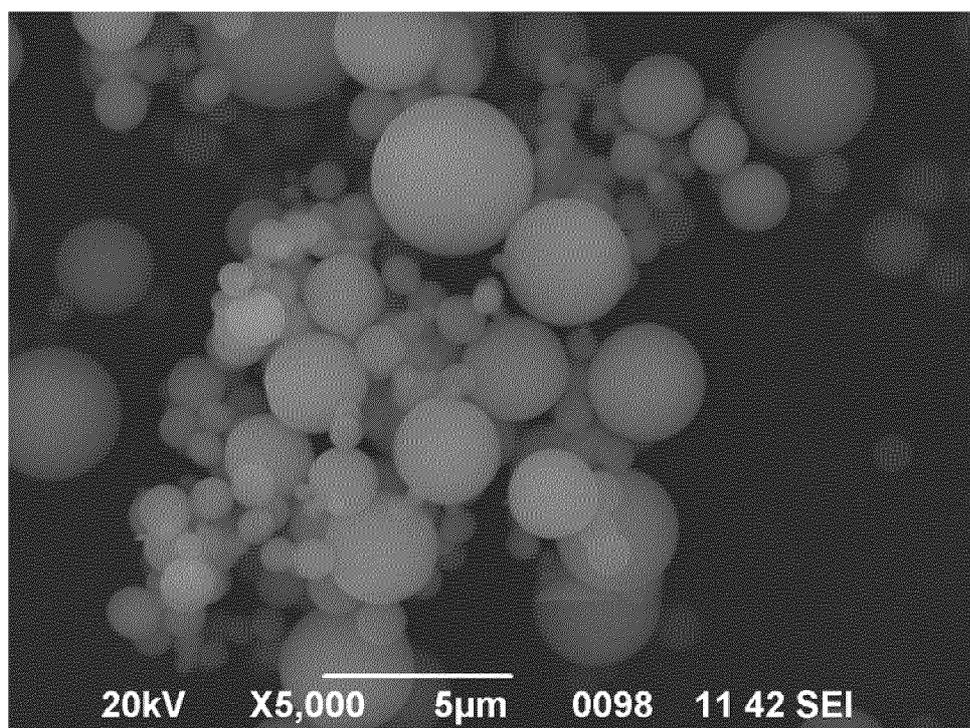
ФИГ. 4а



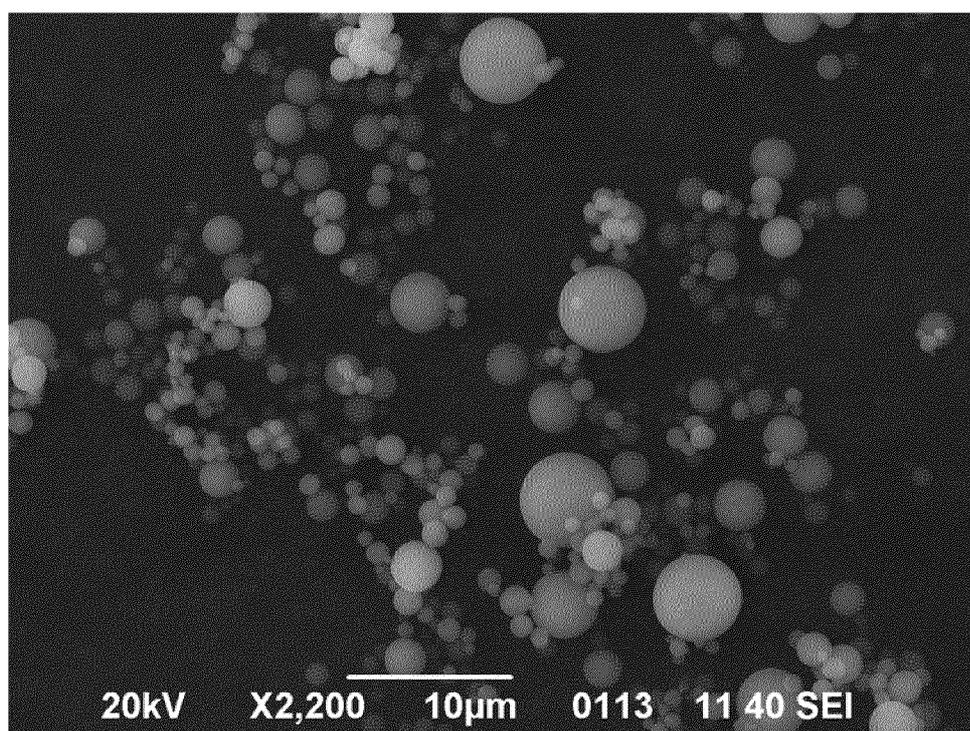
ФИГ. 4b



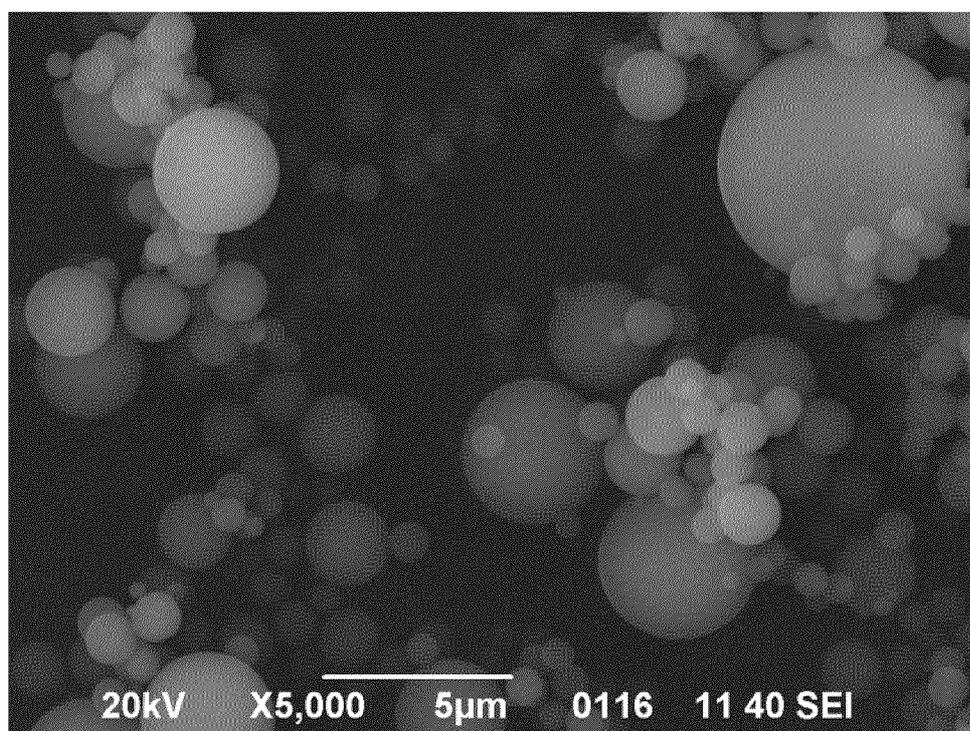
ФИГ. 4с



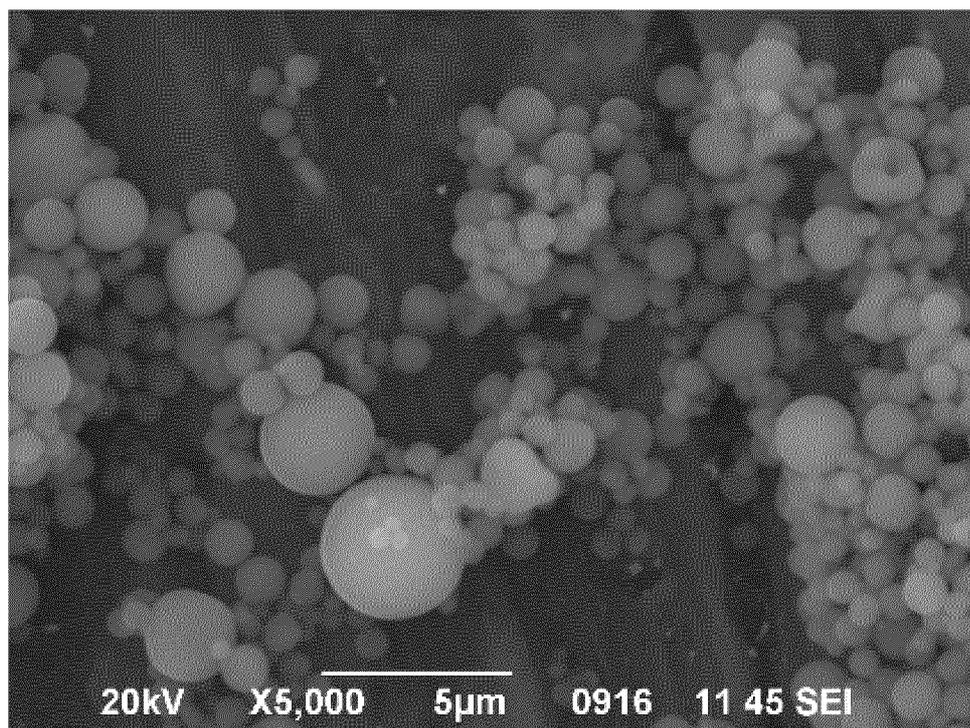
ФИГ. 5а



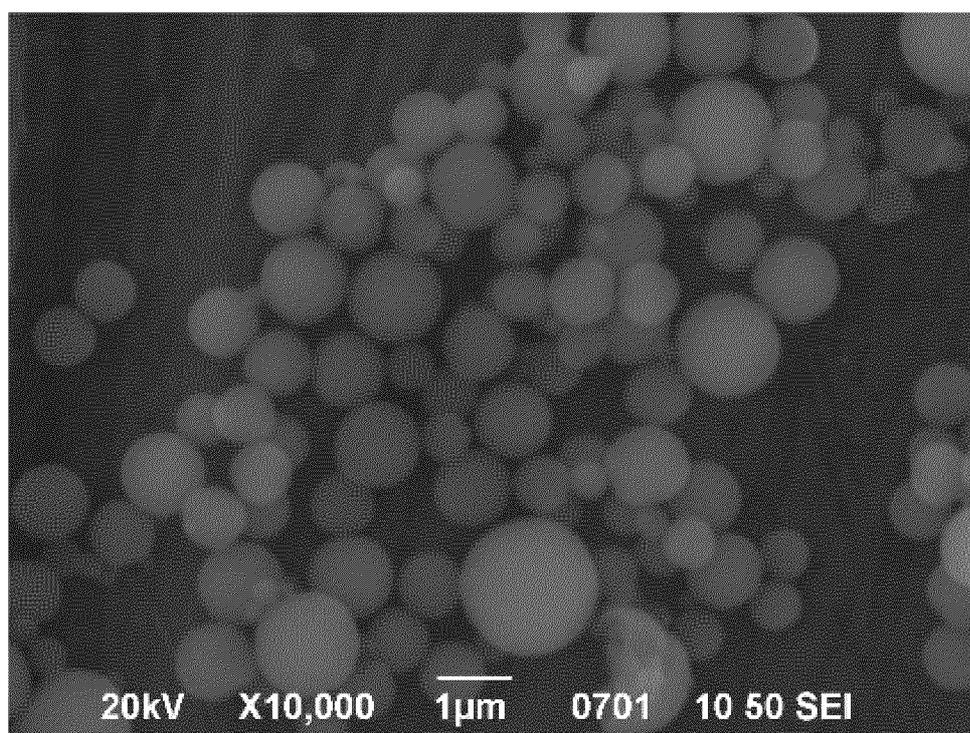
ФИГ. 5b



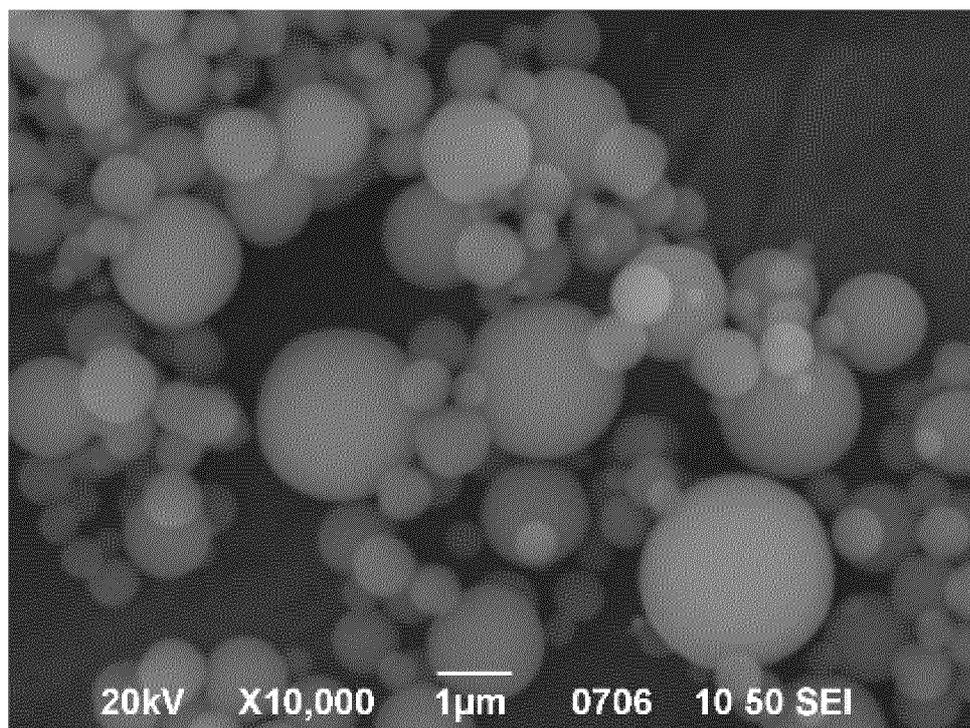
ФИГ. 5c



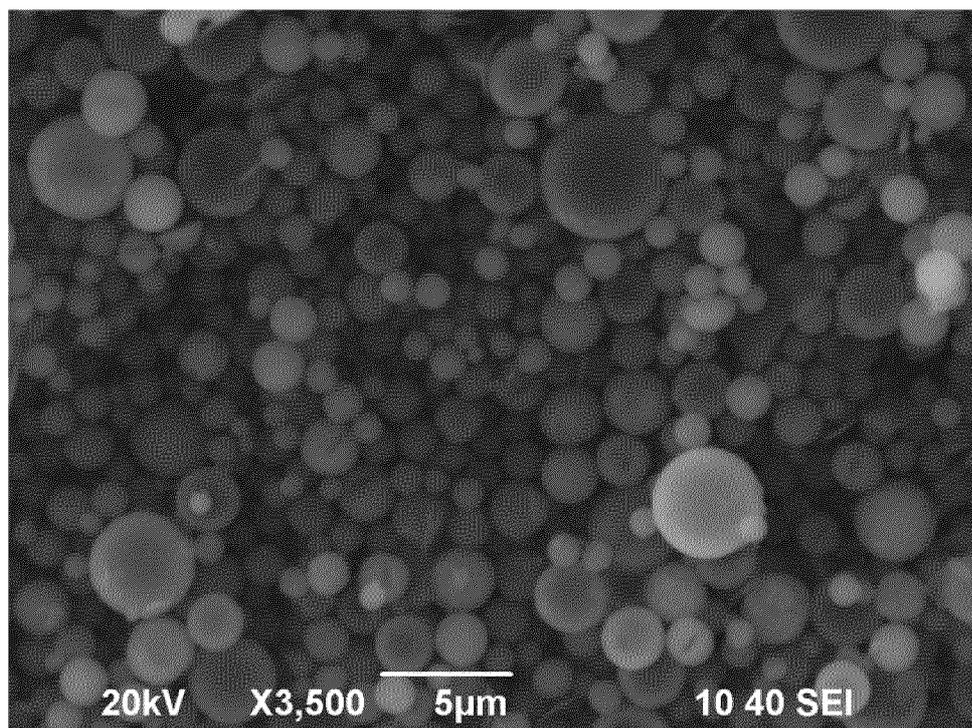
ФИГ. 6а



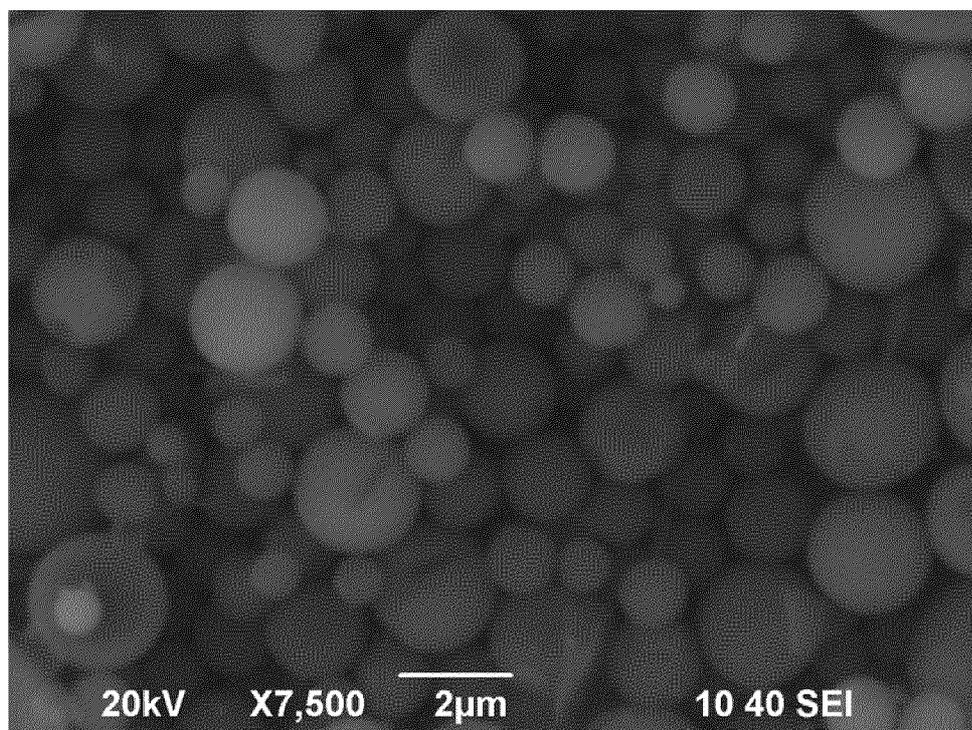
ФИГ. 6b



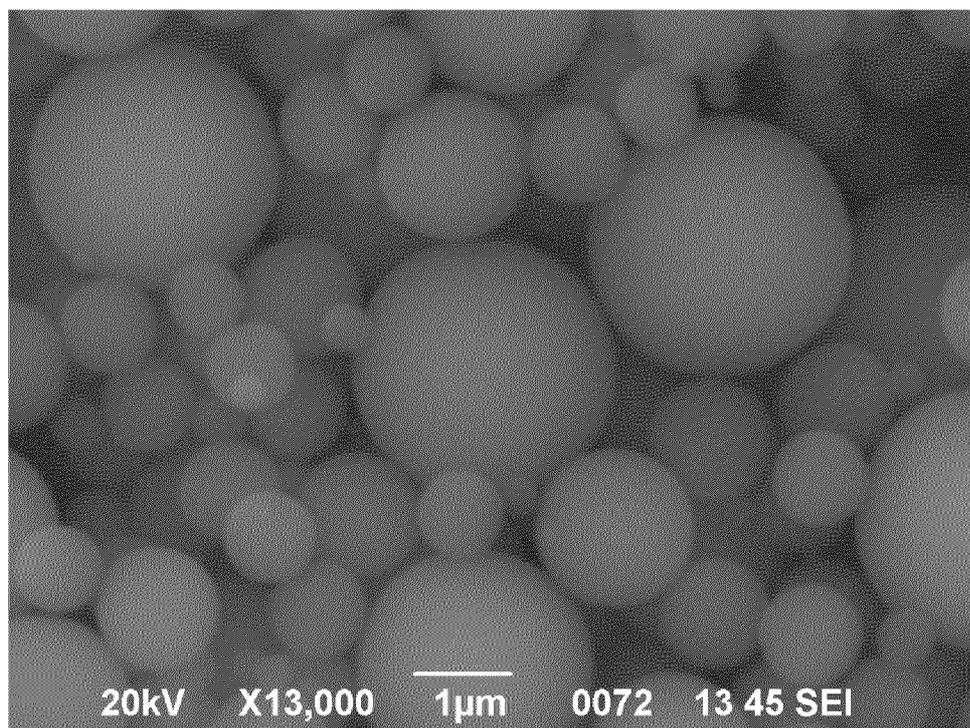
ФИГ. 6с



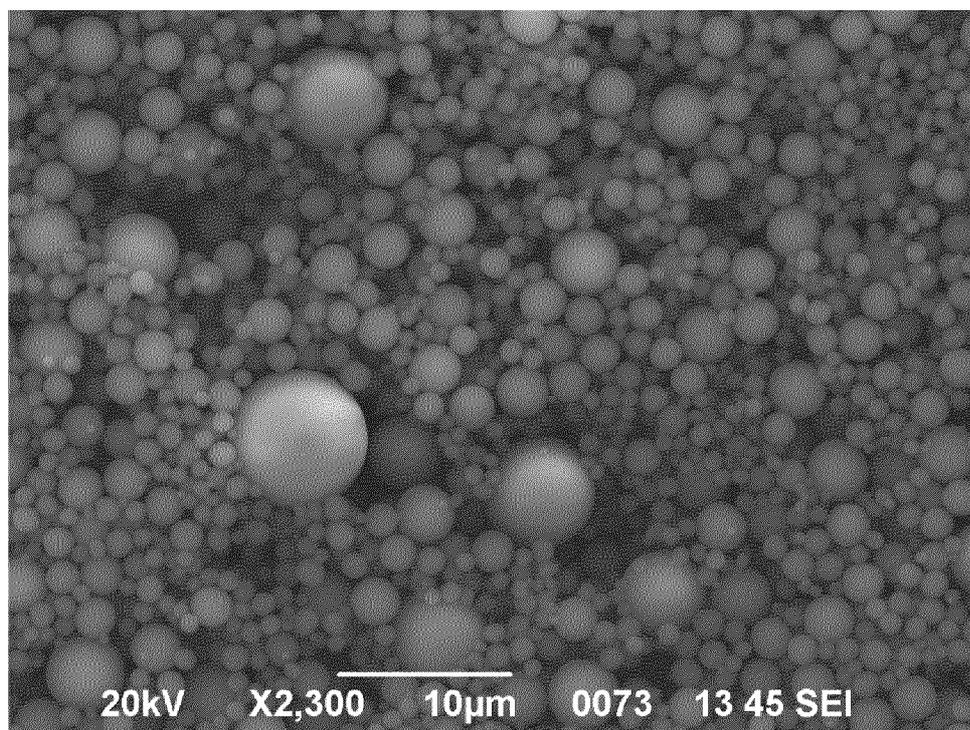
ФИГ. 7а



ФИГ. 7б



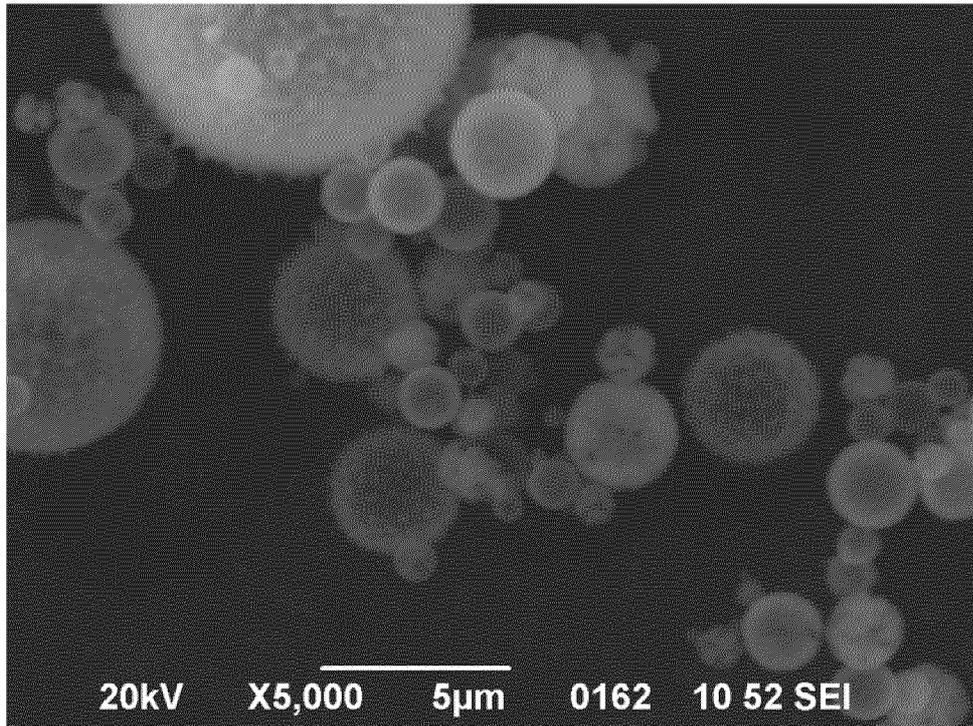
ФИГ. 8а



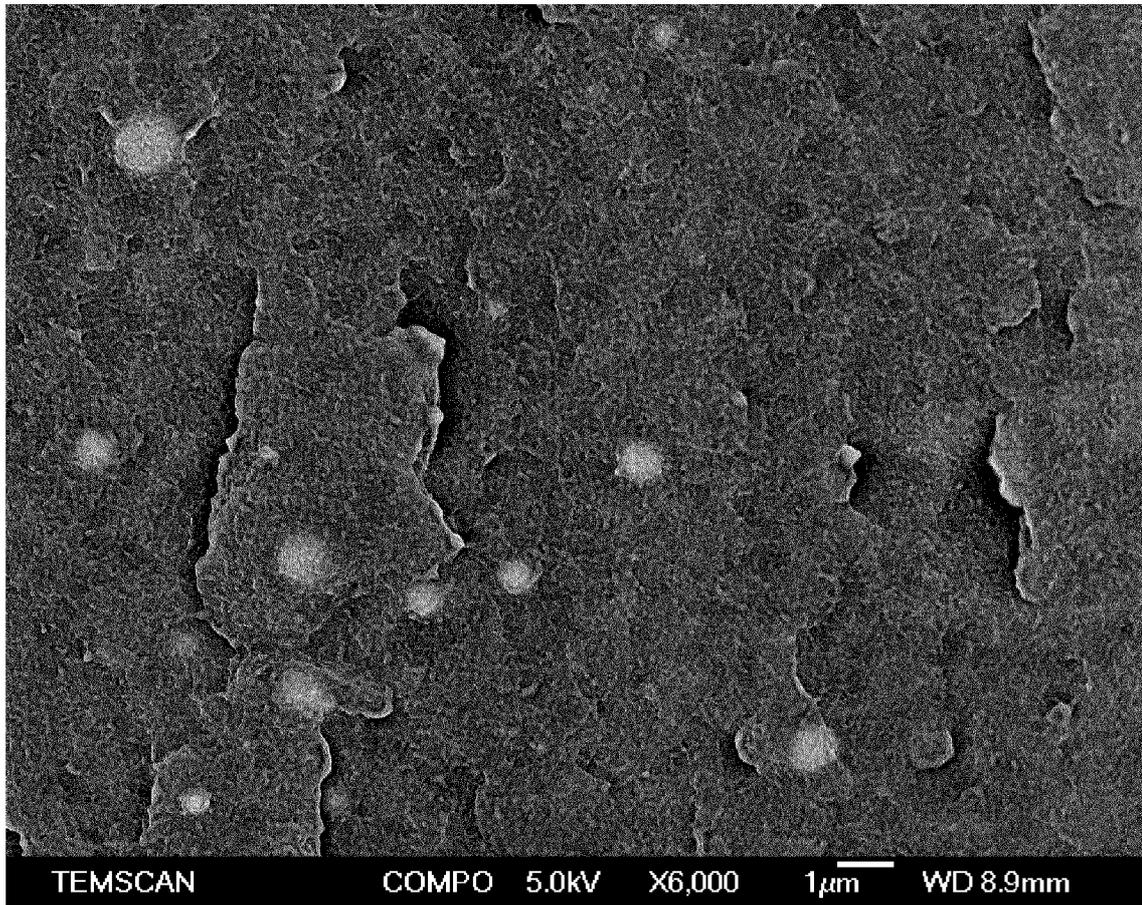
ФИГ. 8b

ФИГ. 8b

11/13

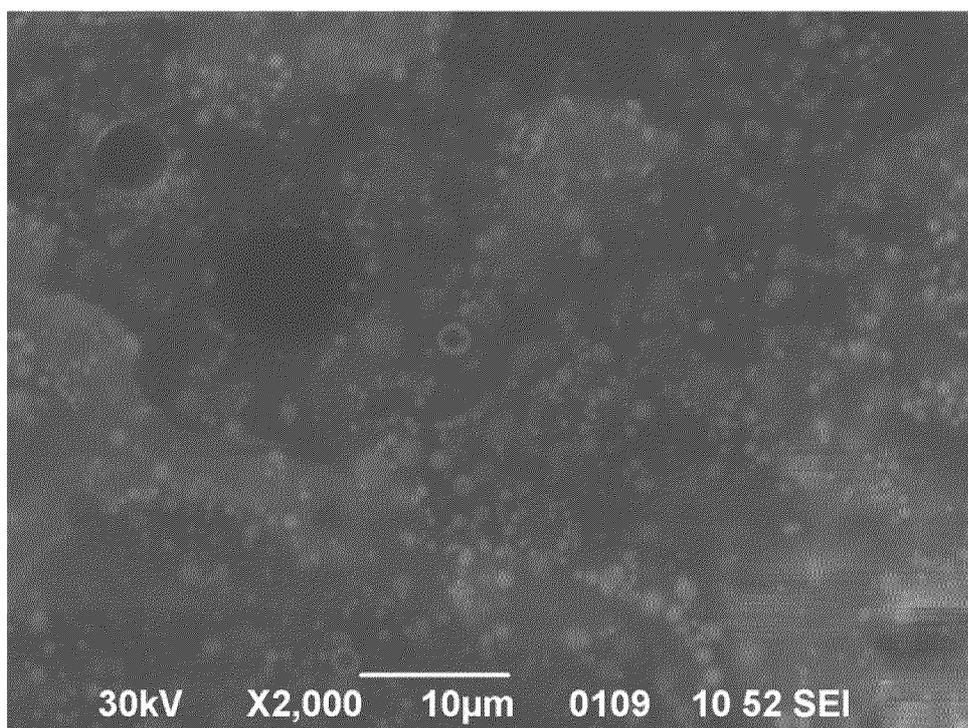


ФИГ. 9

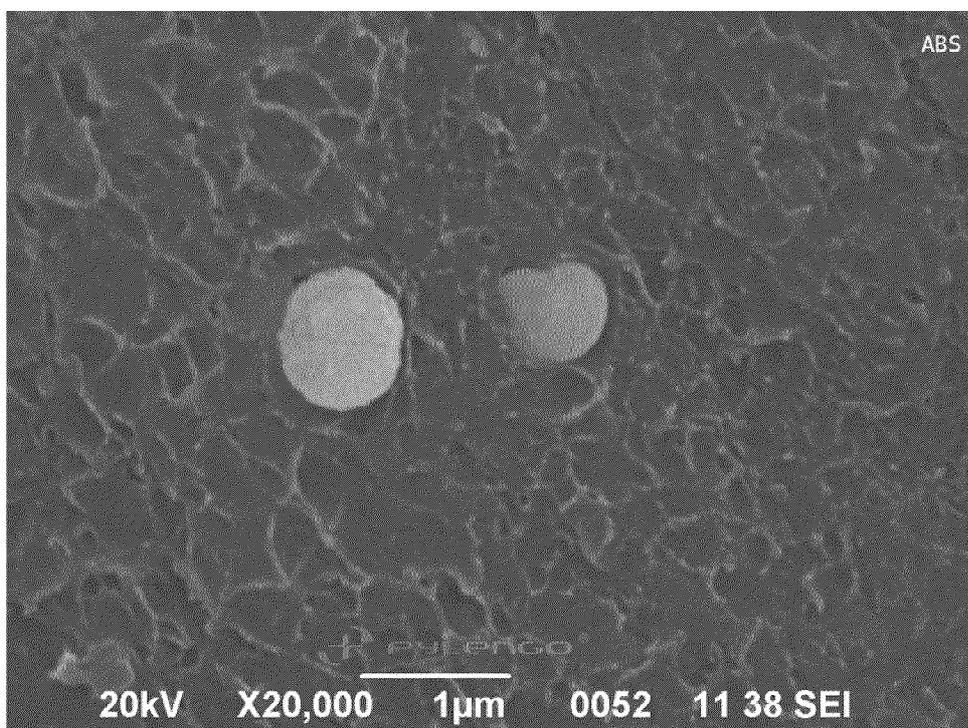


ФИГ. 10

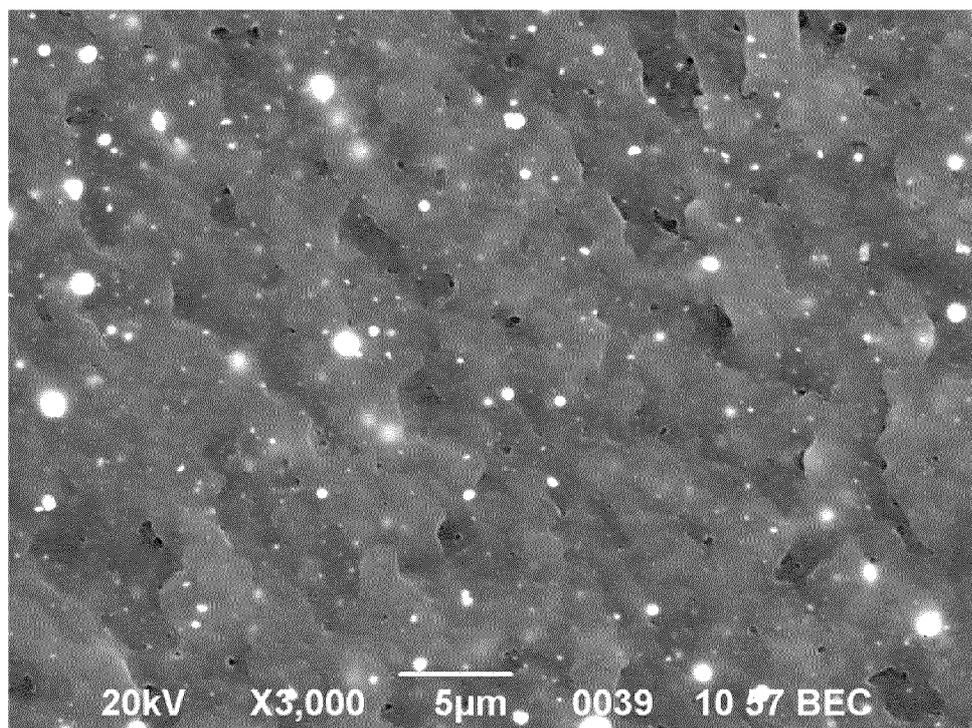
12/13



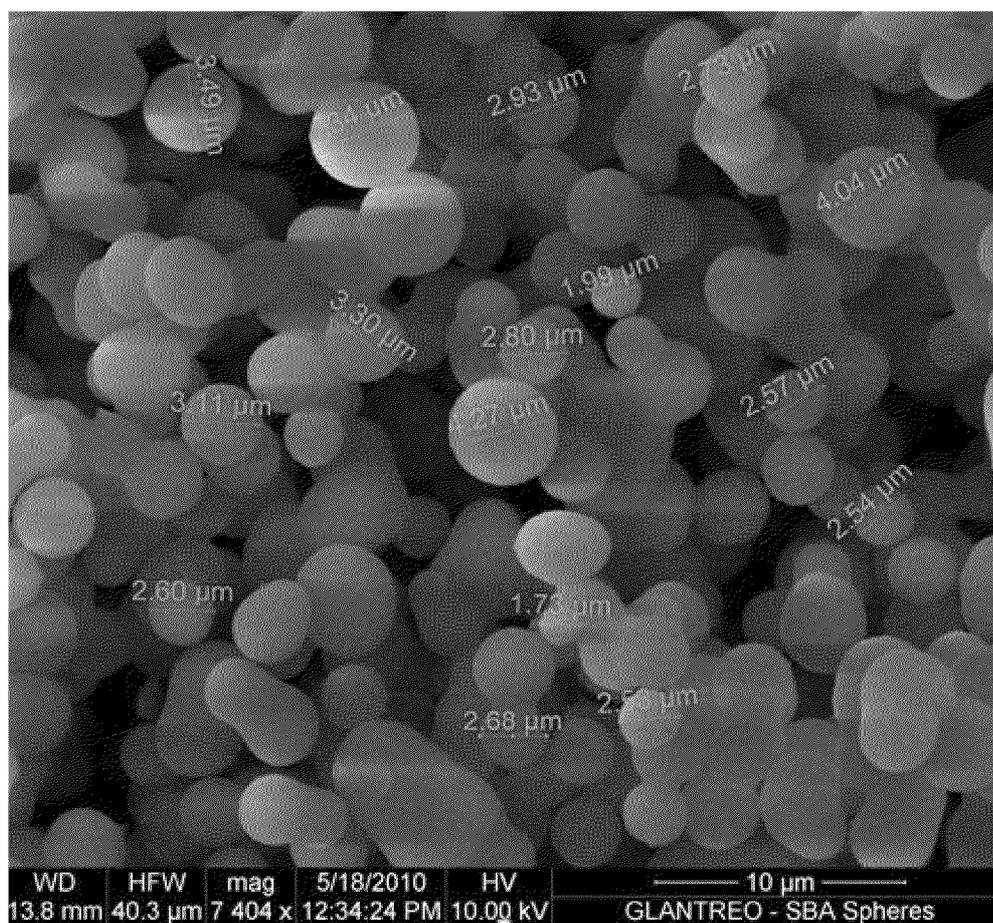
ФИГ. 11



ФИГ. 12a



ФИГ. 12b



ФИГ. 13