

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037872**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.28

(51) Int. Cl. **B01J 13/02 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201891131

(22) Дата подачи заявки
2016.11.10

(54) ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СФЕРИЧЕСКИЕ И ПОЛЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

(31) **1560838**

(32) **2015.11.12**

(33) **FR**

(43) **2018.10.31**

(86) **PCT/FR2016/052935**

(87) **WO 2017/081426 2017.05.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПИЛОТ (FR)

(72) Изобретатель:
Маршэн Лоик, Десс Мари-Лор (FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) FR-A1-2973260
KIM K.D. ET AL.: "Formation of spherical hollow silica particles from sodium silicate solution by ultrasonic spray pyrolysis method", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 254, no. 1-3, 10 March 2005 (2005-03-10), pages 193-198, XP027803093, ISSN: 0927-7757 [retrieved on 2005-03-10], page 193 - page 194, page 196

WO-A1-2014160445

US-A-5958361

KUMAR NEETESH ET AL.: "Synthesis of hollow CdS micro-/nanospheres by CoSP

technique and their visible light photocatalytic activities", APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 288, 22 October 2013 (2013-10-22), pages 172-179, XP028780692, ISSN: 0169-4332, DOI: 10.1016/J.APSUSC.2013.10.003, the whole document

HYODO T. ET AL.: "Preparation of hollow alumina microspheres by microwave-induced plasma pyrolysis of atomized precursor solution", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 25, no. 16, 1 November 2005 (2005-11-01), pages 3563-3572, XP027618303, ISSN: 0955-2219 [retrieved on 2005-11-01], the whole document

YANJIE HU ET AL.: "Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis", PARTICUOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 5, 20 June 2011 (2011-06-20), pages 528-532, XP028322899, ISSN: 1674-2001, DOI: 10.1016/J.PARTIC.2011.06.003 [retrieved on 2011-09-01], the whole document

HUANG Y. ET AL.: "Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B-Ni-codoped TiO₂ solid and hollow microspheres for photocatalytic removal of NO", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 89, no. 3-4, 15 July 2009 (2009-07-15), pages 398-405, XP026130179, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2008.12.020 [retrieved on 2008-12-30], the whole document

(57) Изобретение относится к теплоизоляционным материалам, содержащим множество частиц металла и/или оксида металла, способу получения данных частиц и материалам, полученным при введении данных частиц в матрицы. Изобретение относится также к неорганическим сферическим и полым неорганическим частицам с низкой кажущейся плотностью, придающим теплоизоляционные свойства матрицам различных типов, в которых они диспергированы.

B1

037872

037872

B1

Изобретение относится к материалам, содержащим микрометрические, сферические и полые неорганические частицы с низкой кажущейся плотностью, придающие теплоизоляционные свойства матрицам различного типа, в которых они диспергированы. Изобретение также относится к данным частицам, способу получения этих частиц и материалам, полученным при введении данных частиц в матрицы.

Предпосылки создания изобретения

В области теплоизоляционных материалов для придания материалам изоляционных свойств часто используют частицы. В качестве термобарьера можно использовать частицы оксидов металлов и, таким образом, их можно вводить в композицию теплоизоляционных материалов, используемых в различных областях, таких как авиационная, авиационно-космическая промышленность, строительство, автомобилестроение, нагревательные печи, индивидуальные системы термо- или пожарозащиты и т.д.

В патенте FR 2973260 заявителем описан способ получения полых частиц оксидов металлов. Предложен способ использования аэрозольного пиролиза, осуществляемого в определенных условиях. В процессе распыления жидкий раствор содержит в растворителе не только предшественник оксида металла, но и вспенивающее вещество в достаточном количестве для образования, в процессе разложения, одной полости, находящейся в центре частицы. Вспенивающее вещество предпочтительно представляет собой органическую поликислоту или этиленгликоль и его производные. Размер пор частиц составляет меньше микрона. Полученные таким образом частицы описаны как подходящие для применения в качестве основных компонентов для получения материалов, образующих термобарьер, и, в частности, для получения деталей для защиты авиационных двигателей. Однако для описанного способа требуется использование вспенивающего вещества, которое усложняет осуществление данного способа, в частности в случае производных этиленгликоля, которые при разложении способны выделять оксид углерода или диоксид углерода, кетоны и/или альдегиды, или образовывать углеродсодержащий остаток. Кроме того, известно, что производные этиленгликоля проявляют специфическую токсичность по отношению к некоторым органам-мишеням.

В связи с этим заявителем разработаны неорганические полые сферические частицы с низкой кажущейся плотностью, придающей им чрезвычайно низкую собственную удельную теплопроводность, в результате чего при диспергировании в материалах они способны придать указанным материалам удовлетворительные теплоизоляционные свойства. Эти благоприятные термические свойства обнаружены в материалах, которые можно использовать при разных температурах, в частности, при наружных температурах или температуре окружающей среды (например, в интервале от -30 до 40°C), как в случае строительного дела, или при температурах от 80 до 500°C, как в случае промышленных печей или бытовых печей, или печей, используемых при экстремальных температурах (например, свыше 800°C), например, в качестве термобарьеров для турбин авиационных двигателей. Заявителем разработан простой способ, при помощи которого можно получить подобные неорганические частицы, в частности, в котором не нужно использовать вспенивающее вещество или защитное вещество (или "матрицу"), разлагаемые химическим способом или карбонизацией при высокой температуре, получая в результате пустоту в центре данной частицы.

Сущность изобретения

Первой целью изобретения является множество частиц, отличающееся тем, что данные частицы являются сферическими, микрометрическими, полыми и имеют низкую кажущуюся плотность.

Второй целью изобретения является применение данных частиц в качестве термобарьера.

В частности, данные частицы обладают значительным термоизоляционным эффектом и за счет этого позволяют уменьшить вес содержащих их материалов, что может иметь значительные преимущества, в частности, в авиационно-космической области, в области двигателестроения или строительства.

Следующей целью настоящего изобретения является теплоизоляционный материал, содержащий диспергированные в матрице частицы согласно изобретению.

Следующей целью является способ получения частиц согласно настоящему изобретению.

Следующей целью является способ получения частиц согласно настоящему изобретению, включающий в себя приведение матрицы в контакт с множеством сферических, микрометрических, полых частиц с низкой кажущейся плотностью.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - схематическое изображение реактора, подходящего для осуществления способа согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 - снимок полых частиц муллита согласно изобретению, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа;

фиг. 3 - снимок полых частиц оксида магния согласно изобретению, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Подробное описание изобретения

Первой целью изобретения является материал, содержащий неорганические частицы, отличающийся тем, что данные частицы являются сферическими, микрометрическими и полыми, при этом кажущаяся плотность порошка, состоящего из указанных частиц, составляет менее $700 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, а предпочтительно

от 100 до 700 кг·м⁻³.

В настоящем описании подразумевается, что термин "полая частица" относится к частице с плотной или слегка пористой внешней оболочкой и свободным объемом внутри указанной оболочки. Данные частицы отличаются, в частности, от частиц, считающихся пористыми, содержащими множество пор, которые, хотя и могут сообщаться между собой, все же не образуют один единый и индивидуальный свободный объем внутри оболочки частицы. Частицы согласно настоящему изобретению являются полыми, и толщину их стенки можно контролировать, в частности, за счет параметров способа их синтеза, а более конкретно, за счет надлежащего выбора концентрации предшественника на основе оксида металла в начальном растворе. При помощи метода просвечивающей электронной микроскопии было вычислено, что стенка частиц, диаметр которых превышает 0,7 мкм, составляет от 5 до 50% диаметра, что, в частности, может составлять толщину от 0,02 нм до 0,7 мкм.

Порошки, состоящие из множества полых частиц согласно изобретению, имеют особенно низкую кажущуюся плотность в интервале от 100 до 700 кг/м³.

Кажущаяся плотность, выраженная в соответствии с Международной системой единиц (СИ) в кг/м³, представляет собой массу единицы объема порошка, включая внутренние поры частиц. С учетом полой структуры частиц значение кажущейся плотности приводится для "не уплотненного" порошка или порошка, про который говорят, что он не фасованный, (или "объемной плотности") (называемой также кажущейся плотностью) и, необязательно, после уплотнения (ср. Degallaix, Suzanne. *Caractérisation expérimentale des matériaux: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques* (Experimental Characterisation of Materials: Physical, Thermal, and Mechanical Properties). PPUR Presses polytechniques, 2007, pp. 103-112; Haussonne, Jean-Marie. *Ceramiques et verres: principes et techniques d'élaboration* (Ceramics and Glasses: Production Principles and Techniques.) PPUR Presses polytechniques, 2005, pp. 73-74).

Частицы согласно настоящему изобретению имеют сферическую форму, т.е. обладают трехмерной сферичностью или двухмерной круглостью, которая больше или равна 0,75. Предпочтительно, сферичность больше или равна 0,8, больше или равна 0,85, больше или равна 0,9, или больше или равна 0,95.

Двухмерную круглость можно вычислить, например, измеряя аспектное отношение с использованием любого программного обеспечения на основании фотографий, например фотографий, полученных методом микроскопии частиц, в частности сканирующей или просвечивающей электронной микроскопии. Круглость C частицы в двухмерном изображении представляет собой соотношение

$$C = 4\pi \frac{\text{area}}{\text{perimeter}^2}$$

Для идеальной окружности это соотношение равно 1 (Cavarretta I., O'Sullivan C. and Coop M.R. *Applying 2D shape analysis techniques to granular materials with 3D particle geometries*. *Powders and Grains* 2009, 2009, vol. 1145, pp. 833-836).

В одном из вариантов осуществления настоящее изобретение относится к множеству частиц, определенных выше. В данном варианте осуществления это множество может необязательно включать в себя индивидуальные частицы, не соответствующие критериям сферичности, при условии, что среднечисленная сферичность множества частиц соответствует критериям, определенным в настоящем изобретении.

Таким образом, термин "множество сферических частиц" относится к множеству частиц, в котором по меньшей мере 50% от количества частиц обладают определенной выше сферичностью. Предпочтительно, по меньшей мере 60%, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90%, или по меньшей мере 95% от количества частиц рассматриваемого множества обладают определенной выше сферичностью.

В настоящем изобретении термин неорганическая частица относится к частице, состоящей из неорганического продукта, т.е. продукта, полученного не из углеродсодержащих соединений.

Химическое разнообразие неорганических частиц хорошо известно специалисту в данной области техники. В частности, неорганические частицы представляют собой частицы, состоящие из металла (или сплава) или оксида металла. В частности, неорганические частицы представляют собой частицы оксида циркония (или циркона, формула ZrO_2), необязательно с редкоземельным элементом, частицы оксида магния (формула MgO), оксида алюминия (формула Al_2O_3), бемита (формула $AlOON$), оксида цинка (формула ZnO), в частности гексагонального ZnO , необязательно с легирующей добавкой, например алюминия, частиц силиката алюминия, такого как муллит (SiO_2 , Al_2O_3), частиц со структурой типа пировскита (на основе титаната кальция, формула $CaTiO_3$), частиц смешанных оксидов, таких как смесь оксидов алюминия, магния и/или кремния, в частности двухкомпонентной или трехкомпонентной смеси Al_2O_3 - SiO_2 - MgO (сапфирин, кордиерит, шпинель и т.д.), или их смесь.

Неорганические частицы согласно настоящему изобретению могут необязательно содержать одну легирующую добавку, такую как, например, алюминий, эрбий, европий, иттербий или гадолиний. Данная легирующая добавка содержится в количестве не более 10 мас.%, предпочтительно не более 5 мас.%, в частности не более 2 мас.%.

Безусловно, частицы согласно настоящему изобретению могут содержать минимальное количество, например меньше или равно 5 мас.% примесей, химическая природа которых может отличаться от хими-

ческой природы указанных частиц.

В предпочтительном варианте осуществления неорганические частицы представляют собой частицы ZnO, в частности гексагонального ZnO, необязательно с легирующей добавкой, например алюминия, частицы оксида алюминия, в частности аморфного, кубического или ромбоэдрического, частицы бемита, в частности орторомбического, частицы гидроксида магния, в частности гексагонального, частицы оксида магния, в частности кубического, частицы оксида дициркония, в частности квадратного, частицы циркона, стабилизированного иттрием, частицы муллита, частицы $MgAl_2O_4$ или частицы $Y_3Al_5O_{12}$.

В предпочтительном варианте осуществления неорганические частицы представляют собой частицы ZnO, в частности гексагонального ZnO, необязательно с легирующей добавкой, например алюминия, частицы оксида алюминия, в частности аморфного, кубического или ромбоэдрического, частиц бемита, в частности орторомбического, частицы гидроксида магния, в частности гексагонального, частицы оксида магния, в частности кубического, частицы оксида дициркония, в частности квадратного, частицы циркона, стабилизированного иттрием, частицы $CaCu_3Ti_4O_{12}$, частицы муллита ($SiO_2-Al_2O_3$), частицы $MgAl_2O_4$ или частицы $Y_3Al_5O_{12}$.

В более предпочтительном варианте осуществления частицы представляют собой частицы MgO, ZnO, или ZrO_2 , необязательно частично или полностью стабилизированные элементом, выбранным из числа редкоземельных (в частности, иттрия), муллит ($SiO_2-Al_2O_3$), оксидом алюминия, подобные легированные частицы, или их смесь. В следующем более предпочтительном варианте осуществления частицы представляют собой частицы MgO, ZnO или ZrO_2 , стабилизированные иттрием, муллит ($SiO_2-Al_2O_3$), или подобные легированные частицы. В более конкретном варианте осуществления частицы представляют собой частицы муллита.

Частицы согласно настоящему изобретению являются микрометрическими, т.е. средний диаметр частицы составляет от 0,1 до 10 мкм. Согласно другому конкретному варианту осуществления диаметр частиц согласно изобретению составляет от 0,2 до 7 мкм, а предпочтительно от 0,3 до 5 мкм, а предпочтительно от 0,5 до 2 мкм. Специалисту в данной области знакомы подходящие способы определения диаметра частиц или множества частиц согласно настоящему изобретению и ему/ей также известно о степени неопределенности, свойственной таким измерениям. Например, средний диаметр частиц множества, среднеквадратичное отклонение и распределение по размерам можно определить, в частности, при помощи статистических критериев, на основе изображений, полученных при помощи микроскопа, например методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В случае множества частиц приведенные выше значения диаметра могут соответствовать среднему диаметру большого количества частиц, даже если диаметр некоторых частиц данного множества выходит за пределы указанного интервала.

Предпочтительно, все частицы множества имеют определенный выше диаметр.

В одном из вариантов осуществления среднеквадратичное отклонение относительно размера частиц в совокупности частиц согласно изобретению меньше или равно 50%, предпочтительно меньше или равно 20%.

Распределение частиц по размерам во множестве частиц согласно изобретению может быть мономодальным или мультимодальным.

В настоящем изобретении преимущество множества частиц согласно изобретению состоит в том, что оно включает в себя индивидуализированные частицы, т.е. неагрегированные частицы. Таким образом, каждая частица множества не связана с другими частицами прочными химическими связями, такими как ковалентные связи.

Множество частиц согласно изобретению может необязательно содержать изолированные частицы, не обладающие этим свойством, при условии, что соблюдается критерий отсутствия агрегирования, заключающийся в том, что по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90% или по меньшей мере 95% от всего количества частиц рассматриваемого множества являются индивидуализированными.

Предпочтительно, частица множества согласно изобретению не состоит из конгломерата множества частиц меньшего размера. Это можно легко визуализировать, например, при рассмотрении под микроскопом, в частности, сканирующим или просвечивающим микроскопом. Это означает, что единственно возможными компонентами частиц согласно изобретению являются кристаллиты, размер которых значительно меньше размера частиц согласно изобретению. Частица согласно изобретению предпочтительно состоит по меньшей мере из двух кристаллитов. Кристаллит представляет собой участок вещества, имеющий ту же структуру, что и монокристалл, т.е. в атомной плоскости, определяющей данную структуру, отсутствует какая-либо значительная неоднородность в кристаллической упорядоченности, помимо отдельных дефектов (щелей, включенных или замещенных атомов) или линейных дефектов (дислокаций).

Для сравнения, метод атомизации, обычно используемый в предшествующей области, обычно приводит к агрегированным неферрическим частицам. Объекты, образуемые этими агрегатами частиц, могут иметь сферическую форму. Частицы не являются идеальными сферами и могут образовывать агрегаты, что не относится к частицам согласно настоящему изобретению, проявляющим высокую сферич-

ность, превышающую 0,75.

Предпочтительно, частицы согласно настоящему изобретению представляют собой индивидуализированные недеформированные частицы. Кроме того, поверхность каждой частицы, необязательно соприкасающейся с другими частицами, обычно крайне мала. В одном из вариантов осуществления радиус кривизны мениска, образующегося при соприкосновении двух различных частиц множества, составляет менее 5%, предпочтительно менее 2% радиуса каждой из двух данных частиц, в частности, находящихся в матрице или в воде порошка.

Настоящее изобретение также относится к применению частиц согласно изобретению в качестве теплового барьера. Частицы согласно изобретению позволяют эффективно снизить теплопроводность материалов, обычно используемых в качестве теплоизоляторов. В частности, это снижение составляет по меньшей мере 10% и необязательно может составлять до 50% от теплопроводности материалов, обычно используемых в качестве теплоизоляторов. Таким образом, и как описано выше, данные частицы могут обеспечить преимущество получения облегченных материалов, в состав которых они входят. Например, частицы, включенные в состав материалов, предназначенных для использования в аэрокосмической области, способны уменьшить массу данных теплоизоляционных материалов и, таким образом, снизить расход топлива и/или выбросы углекислого газа.

Согласно одному из аспектов настоящее изобретение относится к теплоизоляционному материалу, содержащему частицы согласно изобретению, и матрицу. Более конкретно, данный материал содержит частицы, диспергированные в матрице. Благодаря свойствам частиц согласно изобретению содержащая их дисперсия является особенно гомогенной, что способствует эффективной теплоизоляции.

Согласно настоящему изобретению термин матрица относится к любому материалу, который используется для теплоизоляции и может эффективно приобретать преимущество из-за введения в него частиц согласно изобретению. Как правило, такие матрицы представляют собой твердые матрицы, такие как материалы на основе керамики, волокон, органических пен (например, полимеры, смолы) или неорганических пен, эмаль, или их смесь (композитные материалы), обычно используемые в качестве теплоизоляционных материалов. Такие матрицы можно использовать в различных областях промышленности, таких как аэрокосмическая, двигателестроение, автомобилестроение, строительство, строительство печей, индивидуальные системы противопожарной или тепловой защиты и т.д.

Согласно одному из аспектов изобретения данные материалы могут представлять собой теплоизоляционную керамику, называемую также "тепловые барьеры", содержащие частицы согласно изобретению. Таким образом, данные материалы способны функционировать при более высокой температуре, чем используемые системы на основе частиц циркона, частично стабилизированных оксидом иттрия и имеющих плотную структуру.

Данный материал может содержать часть из композита, включающую в себя керамическую матрицу, полученную пропиткой волокнистого армирующего материала суспензией керамического порошка. Керамические матричные композиты (или керамические смешанные композиты, называемые также КСК) представляют собой новейшие материалы, обладающие улучшенными термомеханическими свойствами, которые могут использоваться в жестких условиях эксплуатации, например, при температуре свыше 750 или 800°C, или даже свыше 1000°C. Благодаря высокому уровню термомеханической эффективности данные материалы используются, в частности, при получении механических деталей, например в авиационной промышленности или авиационно-космической промышленности, например в качестве деталей двигателей, газовых турбин или камер сгорания. Согласно конкретному варианту осуществления настоящее изобретение относится к керамическому матричному композиту, содержащему множество частиц согласно изобретению и, необязательно, волокнистый упрочняющий материал.

В хлебопекарных печах или промышленных печах обычно используют полости, покрытые слоем эмали. Известно, что эмалированная сталь устойчива к действию высоких температур (обычно от 100 до 500°C) и обладает теплоотражающей способностью, что, по существу, дает возможность использовать ее, например, в тепловых колоннах и теплообменниках, печах или трубопроводах горячих паров.

Согласно конкретному варианту осуществления изобретение относится, таким образом, к материалу, содержащему эмалированную матрицу и множество частиц согласно изобретению и, в частности, частицы оксида магния (MgO). В стандарте AFNOR NF92-010 от 1977 эмаль определена как вещество, полученное в результате плавления или спекания неорганических компонентов с целью получения расплавленного или плавкого стекловидного продукта на металлическом носителе. Температура плавления эмали превышает 500°C (932°F).

Как правило, основным компонентом эмали является оксид кремния, в чистом виде или в комбинации с полевыми шпатами, глинами и/или слюдами. Обычно в эмали можно использовать прочие компоненты, такие как тугоплавкие вещества (например, оксид алюминия, Al₂O₃), флюсующие добавки, понижающие температуру плавления и обжига и повышающие коэффициент теплового расширения (состоящие, главным образом, из буры - тетрабората натрия Na₂B₄O₇ - в безводной форме или в виде гидрата, и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, например оксидов натрия Na₂O, калия K₂O, лития Li₂O, кальция CaO, магния MgO и стронция SrO - для получения боросиликатных солей, усилители адгезии (например, оксиды металлов), глушители или красители. Таким образом, настоящее изобретение

включает в себя введение частиц согласно изобретению для существенного понижения диффузионной способности и/или теплопроводности эмалевого покрытия на субстрате, что позволяет уменьшить тепловые потери при переходе к поверхности субстрата. Например, частицы согласно настоящему изобретению можно использовать в стенках электрических духовых шкафов бытового назначения или промышленных печей, температура эксплуатации которых не превышает 400°C. В более широком смысле благодаря ограничению тепловых потерь энергопотребление духового шкафа или печи становится более равномерным и оптимизированным, что приводит к снижению затрат на энергоресурсы. Не ограничиваясь одной теорией изобретения, на практике частицы согласно изобретению гомогенно распределяют в слое эмали, что придает ей пористость. В этом случае можно говорить о слоях композита/эмали, поскольку частицы не подвергаются плавлению при температуре остекловывания эмали ниже 1200°C. Частицы согласно изобретению можно добавить к суспензии в количестве от 10 до 60 мас.% из расчета на сухой экстракт. Полученный выигрыш в энергии можно оценить, исходя из энергопотребления духового шкафа или печи и, в связи с этим, при подобном использовании частиц согласно изобретению можно получить выигрыш от 5 до 30%.

Следовательно, этот материал на основе эмали можно использовать в качестве компонентов колонн, теплообменников, печей или трубопроводах горячих паров. Данный материал обычно имеет форму пленки или слоя. В форме слоя толщина данного материала предпочтительно составляет от 50 до 400 мкм.

Согласно конкретному варианту осуществления твердая матрица может представлять собой полимерную матрицу, в частности термопластичную полимерную матрицу. В ряду полимерных матриц, подходящих для использования в соответствии с настоящим изобретением, можно отметить, в частности, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полиоксиметакрилат, полиуретаны, ABS (сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола), PLA (полимолочную кислоту) или полиэтиленвинилацетат. Согласно конкретному варианту осуществления настоящее изобретение относится к материалам, содержащим полимерную матрицу, в частности выбранную из полипропилена, полиэтилена, полиэтилентерефталата, полиоксиметакрилата, полиуретанов, ABS (сополимера акрилонитрила-бутадиена-стирола), PLA (полимолочной кислоты) или полиэтиленвинилацетат, и множества частиц согласно изобретению.

При строительстве наиболее часто используемые теплоизоляционные материалы представляют собой волокнистые изоляционные материалы на основе природных или синтетических волокон, таких как стекловата или минеральная вата, ячеистые изоляционные материалы вспененного полимерного типа, например полистирол, полипропилен, поливинилхлорид, вспененный или экструдированный полиэтилен (в частности, полиэтилен низкой или высокой плотности), или пенофенопласт или пенополиуретан. Тонкие многослойные рефлекторные теплоизоляторы представляют собой технические комплексы малой толщины, состоящие из совокупности рефлекторных пленок и связанных с ними разделителей (хлопчатобумажной ваты, пен и т.д.). Функция рефлекторных пленок заключается в отражении теплового излучения: этот принцип применяется в стеклопакетах и защитных слоях, используемых для теплоизоляции жилья. При эквивалентном тепловом коэффициенте полезного действия тонкие многослойные рефлекторные теплоизоляторы позволяют использовать изолирующие устройства, которые в 3-5 раз тоньше (включая слои воздуха), чем обычные толстые изоляторы. Они идеально подходят для теплоизоляции жилых, коммерческих и промышленных помещений - для кровельного покрытия, чердаков, стен или полов. Эффективность теплоизоляционного материала определяется его теплопередающими свойствами за счет излучения, конвекции и индукции. Чем ниже теплопроводность, тем лучше изоляционные свойства, т.е. способность снизить теплоперенос. Теплопроводность измеряют обычными лабораторными способами: изолятор помещают между двумя средами с различной температурой для создания градиента температуры (ΔT), и определяют количество энергии, необходимое для поддержания постоянной температуры с обеих сторон изолятора, и это количество равно потоку тепла, проходящему через продукт. Из определения теплопроводности можно вычислить величину термического сопротивления R , представляющего собой соотношение толщины (e) и теплопроводности (λ) изолятора, выраженное в $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$ ($R=e/(\lambda)$). Полученная масса единицы объема пены зависит от условий экструзии и присутствующего зародышеобразователя. Масса единицы объема пеноматериала предпочтительно составляет меньше 20 $\text{кг} / \text{м}^3$, в частности меньше 17 $\text{кг} / \text{м}^3$.

Таким образом, не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией изобретения, по-видимому, использование частиц согласно изобретению применительно к теплоизоляционным материалам для строительства позволяет обеспечить двойную пористость в виде двух уровней, один из которых образован пузырьками, образовавшимися в процессе "пенообразования", а другой - при добавлении полых частиц согласно изобретению, и поскольку частицы имеют минеральное происхождение, они также могут способствовать пенообразованию в качестве пассивного зародышеобразователя. Таким образом, можно себе представить, что воздух, содержащийся в полых частицах, также мог бы высвободиться на конечной стадии пенообразования, при этом полые частицы могли бы выступать в качестве как активного, так и пассивного агента. Поскольку частицы согласно изобретению имеют низкую кажущуюся плотность, это также способствует облегчению материала, что можно определить по уменьшению кажущейся плотно-

сти изоляционного пеноматериала при данной равной толщине.

Частицы согласно изобретению можно ввести в материал стандартными методами экструзии и/или гранулирования.

Согласно конкретному варианту осуществления настоящее изобретение относится к теплоизоляционным материалам для строительства, содержащим матрицу и множество частиц согласно изобретению, при этом указанная матрица представляет собой, в частности матрицу из природных или синтетических волокон, таких как стекловата или минеральная вата, или матрицу из ячеистых изоляционных материалов вспененного полимерного типа, например полистирола, полипропилена, поливинилхлорида, или вспененного или экструдированного полиэтилена, или матрицу из пенофенопласта или пенополиуретана.

Введение частиц согласно изобретению в матрицу позволяет придать данной матрице особенно предпочтительные теплоизоляционные свойства. Введение частиц в матрицу можно осуществить методами, традиционно используемыми в предшествующей области, в частности путем механического перемешивания в суспензии, являющейся предшественником твердой матрицы. Это может применяться, в частности, в том случае, когда материалы представляют собой керамические матрицы. Способ получения такого материала включает в себя, в частности, сплавление суспензии, содержащей частицы согласно изобретению, с предшественниками керамики в соответствии с методами, обычно используемыми для получения керамики. В случаях, когда матрица содержит волокна, частицы согласно изобретению можно включить в состав композита, содержащего волокна, как в случае с КМК. Например, введение частиц согласно изобретению можно осуществить, тщательно перемешивая волокна и частицы согласно изобретению только в виде суспензии, или пропитывая волокна суспензией, содержащей частицы согласно изобретению. В случаях, когда матрицу экструдуют или гранулируют стандартными способами, частицы согласно изобретению можно ввести в маточную смесь, содержащую предшественники матрицы, которую затем экструдуют или гранулируют стандартными способами.

Материал, содержащий частицы согласно изобретению, может, в частности, иметь форму порошка, шариков, зерен, гранул, слоев (или пленок) и/или экструдатов, и любую последующую операцию по формованию можно осуществить стандартными способами, которые известны специалисту в данной области.

В частности, для формования данного материала не требуется дополнительной стадии диспергирования частиц в матрице по сравнению с методом формования, который обычно используется для матриц, не содержащих частиц. Формование можно предпочтительно осуществить с использованием оборудования и систем технологической обработки, который обычно используется для матриц, не содержащих частиц. В некоторых вариантах осуществления диспергирование частиц в матрице можно осуществить без использования дополнительного химического диспергатора.

В конкретном варианте осуществления диспергирование частиц в матрице может осуществляться в присутствии или в отсутствие химического диспергатора, такого как поверхностно-активное вещество. Специалист в данной области способен определить, необходимо ли использование диспергатора для получения желаемой дисперсии, а также установить количество используемого диспергатора в случае необходимости. Например, диспергатор можно использовать в количестве от 0,5 до 50 мас.% из расчета на массу частиц, в частности в количестве от 0,5 до 20 мас.% из расчета на массу частиц.

Частицы согласно изобретению обладают особым свойством диспергирования в матрице с получением практически однородного объема вне зависимости от их собственной химической природы или природы матрицы. Это означает, что количество частиц в единице объема, в целом, такое же, как и в любом месте матрицы. Предпочтительно, в случае твердой матрицы, количество частиц на единицу поверхности приблизительно такое же независимо от поверхности рассматриваемой матрицы, является ли она площадью поверхности матрицы или поверхностью, полученной, например, при разрезании данного материала. Таким образом, улучшение теплоизолирующих свойств, достигнутое и приданное матрице за счет введения в нее частиц согласно изобретению, распространяется практически равномерно во всем объеме данной матрицы.

В материале согласно изобретению частицы согласно изобретению могут содержаться в любом подходящем количестве, чтобы придать ему желаемые теплоизолирующие свойства. Например, в материале может содержаться от 0,1 до 80 мас.% частиц относительно общей массы матрицы и частиц, предпочтительно от 1 до 60 мас.%, в частности от 2 до 25 мас.%.

Согласно конкретному варианту осуществления теплоизолирующий материал содержит частицы муллита согласно изобретению.

Частицы и материалы согласно изобретению можно получить описанным ниже способом.

Следующую цель изобретения составляет способ получения множества частиц согласно изобретению, как описано выше. Способ согласно изобретению представляет собой способ, называемый "аэрозольный пиролиз" (или спрей-пиролиз), осуществляемый при температуре сушки, а не температуре пиролиза. Это усовершенствованный способ по сравнению со способом, описанным в заявке FR 2973260. Более конкретно, в способе согласно изобретению нет необходимости в присутствии вспенивающего вещества. Данный способ обычно проводят в реакторе. Таким образом, полученное в результате множество частиц может соответствовать большим количествам, более конкретно, полученное количество мо-

жет превышать 100, 500 г, 1, 15 или 20 кг, причем это количество изменяется в зависимости от поданное и/или необходимого для подачи в реактор раствора. Следовательно, полученное в результате множество частиц имеет преимущество в том, что оно получено в большом количестве с учетом, в то же время, описанных выше свойств данных частиц.

Данный способ включает в себя следующие стадии:

(1) распыление жидкого раствора, содержащего предшественник неорганического материала(материалов), из которого хотят получить частицы, в определенной молярной концентрации в растворе, с получением тумана, состоящего из капелек раствора;

(2) нагревание данного тумана при температуре (называемой температурой сушки), при которой возможно обеспечение испарения растворителя, что приводит к повышению концентрации предшественника неорганического материала(материалов) на периферии капелек, и при которой возможно обеспечение получения частиц;

(3) нагревание данных частиц при температуре (называемой температурой пиролиза), гарантирующей разложение предшественника для получения неорганического материала при одновременном полном осаждении и экстракции растворителя для формирования оболочки полых частиц;

(4) уплотнение оболочки частиц; и

(5) выделение полученных в результате частиц.

Стадию (1) распыления предпочтительно осуществляют при температуре от 10 до 40°C и/или предпочтительно в течение меньше или равно 10 с, в частности меньше или равно 5 с. На стадии (1) жидкий раствор обычно находится в виде водного или водно-спиртового раствора, или в виде коллоидного раствора. Более конкретно, жидкий раствор стадии (1) вводят в реактор путем распыления. Предпочтительно, общая концентрация предшественника(предшественников) неорганического материала(материалов), из которых требуется получить частицы, в растворе больше или равна 0,5 моль/л, приводя к концентрации, которая больше или равна 10 или 20 мас.% относительно общей массы раствора. Согласно конкретному варианту осуществления общая концентрация предшественника(предшественников) составляет от 0,5 до 3,0 моль/л (М).

Стадию (2) нагревания (сушки) предпочтительно осуществляют при температуре от 150 до 400°C, предпочтительно от 200 до 400°C (преимущественно от до 400°C) и/или предпочтительно в течение периода времени, который меньше или равен 10 с, в частности от 1 до 10 с.

Стадию (3), называемую пиролизом, предпочтительно осуществляют при температуре от 400 до 700°C и/или предпочтительно в течение периода времени, который меньше или равен 30 с, в частности от 10 до 30 с.

Стадию (4) уплотнения оболочек можно осуществить в широком интервале температур, в частности от 200 до 1000°C. Данную стадию обычно осуществляют при температуре от 400 до 800°C, более конкретно от 500 до 700°C, в частности когда хотят получить частицы полностью, или, по меньшей мере, частично, находящиеся в кристаллическом состоянии. Предпочтительно, стадию уплотнения осуществляют в течение периода времени, который меньше или равен 30 с, в частности от 20 до 30 с.

Таким образом, на стадиях (2), (3) и (4) происходит выпаривание растворителя, образование частиц, насыщенных предшественником(предшественниками) на периферии капелек, разложение предшественника с целью получения неорганического материала при одновременном полном осаждении и экстракции растворителя для образования оболочки полых частиц, а затем происходит уплотнение оболочки данных частиц, при этом данные события следуют друг за другом, но могут также перекрываться друг с другом в ходе протекания стадий.

Стадию (5) выделения предпочтительно осуществляют при температуре меньше 100°C и/или предпочтительно в течение периода времени, который меньше или равен 10 с, в частности меньше или равен 5 с. Стадию (5) выделения частиц предпочтительно осуществляют путем отложения частиц на фильтре на выходе из реактора.

Температура каждой из стадий может выходить за пределы температурных интервалов, определенных выше. В самом деле, для одних и тех же частиц применяемая температура может зависеть от скорости, с которой капли, а затем частицы, циркулируют в реакторе. Чем быстрее частицы циркулируют в реакторе, тем меньше времени они там проведут, и выше должна быть начальная температура для получения того же результата.

Предпочтительно, стадии (2), (3) и (4) осуществляют в одном и том же реакторе. В частности, последовательность стадий способа (за исключением стадий постобработки) проводят в одном и том же реакторе. Последовательность стадий данного способа, в частности стадии (2), (3) и (4), осуществляют в непрерывном режиме одну после другой. Температурный режим, применяемый в реакторе, регулируют в зависимости от частиц и, в частности, от химической природы частиц, которые требуется получить, таким образом, чтобы три данных стадии осуществлялись непрерывно одна вслед за другой. Температуру в реакторе предпочтительно регулируют при помощи по меньшей мере одного, а предпочтительно трех нагревательных элементов, температуру которых можно устанавливать независимо.

Предпочтительно, стадии (2), (3) и, необязательно, (4), осуществляют при повышающейся температуре.

Согласно конкретному варианту осуществления температуры стадии (4) по меньшей мере на 200°C превышает температуру разложения предшественника(предшественников). В частности, в случае нитратов металлов, таких как нитрат магния, температура разложения которых составляет 300°C, температура 4 стадии должна составлять по меньшей мере 500°C.

Согласно конкретному варианту осуществления изобретения при получении частиц Al_2O_3 или ZrO_2 , поскольку температура разложения соответствующего нитрата составляет 200°C, температура стадии (4) предпочтительно составляет по меньшей мере 400°C. Согласно другому конкретному варианту осуществления изобретения при получении частиц MgO температура стадии (4) предпочтительно составляет по меньшей мере 500-550°C. Согласно следующему конкретному варианту осуществления изобретения при получении частиц ZnO , поскольку температура разложения соответствующего нитрата составляет 350-380°C, температура стадии (4) предпочтительно составляет по меньшей мере 550°C, а предпочтительно 700°C.

Как отмечено выше, в способе настоящего изобретения не требуется присутствие вспенивающего средства, такого как описанное, в частности, в патенте FR 2973260.

Предпочтительно, способ настоящего изобретения также включает в себя, между стадией (4) уплотнения оболочек полых частиц и стадией (5) выделения частиц стадию (4') закалки частиц. Стадия закалки (4') соответствует быстрому понижению температуры, в частности, для возврата к температуре окружающей среды (более конкретно, до интервала от 15 до 30°C) на стадии (5). Стадия закалки предпочтительно соответствует понижению температуры со скоростью по меньшей мере 300°C/с, например для достижения температуры в интервале от 15 до 50°C. Стадию закалки (4') предпочтительно осуществляют путем введения холодного газа, предпочтительно воздуха, в весь объем или в часть окружности реактора. В настоящем изобретении считается, что газ холодный, если его температура составляет от 15 до 50°C, предпочтительно от 15 до 30°C. В конкретном варианте осуществления газ, вводимый в реактор для этой стадии закалки, представляет собой газ, отличающийся от воздуха. В частности, это может быть инертный газ (такой как азот или аргон), восстанавливающий газ (такой как водород или оксид углерода) или любая смесь таких газов.

Данный способ предпочтительно осуществляют в отсутствие потока газа, который векторизует туман от исходной части (например, дна) реактора. Ламинарный поток, переносищий материал в область с наивысшей температурой, преимущественно создается только за счет аспирации в конечной части (т.е. верхней части) реактора, приводя к созданию вакуума, например, приблизительно от нескольких паскаль до нескольких десятков паскаль.

Подобный вариант осуществления позволяет использовать реактор без ввода газа в нижней части, что ограничивает сбой в осуществлении способа и способствует оптимизации выхода и распределение полученных частиц по размерам.

В следующем варианте осуществления реактор, в котором осуществляют способ, снабжен также вводом газа на уровне, в котором образуется туман. Газ, входящий в реактор на этом уровне, предпочтительно должен представлять собой воздух.

Предпочтительно, способ получения части согласно изобретению не включает в себя стадию нагревания, кроме тех, которые проводят внутри реактора аэрозольного пиролиза.

На фиг. 1 показана иллюстративная диаграмма реактора для осуществления способа согласно изобретению. Нижняя часть (1) реактора содержит жидкий раствор, содержащий прекурсор неорганического материала(материалов), из которых требуется получить частицы, в заданной молярной концентрации в растворителе. Данный раствор распыляют на уровне промежуточной части (2), и капельки поднимаются за счет аспирации в реакторе. Холодный вводимый газ, в частности холодный воздух, позволяет осуществить закалку частиц. В верхней части (3) также поддерживается низкая температура (меньше 100°C, например от 15 до 50°C).

Прекурсор или прекурсоры неорганического материала(материалов), из которых требуется получить частицы, могут происходить из любого источника. Его/их добавляют на стадии (1) данного способа в виде жидкого раствора, в частности водного или водно-спиртового раствора, содержащего ионы металла (в виде органической или неорганической соли, отличающейся от хлорида рассматриваемого металла, например нитрата рассматриваемого металла, такого как нитрат алюминия), и необязательно молекулы прекурсора (кремнийорганические соединения, такие как тетраэтоксисилан, или алкоголяты, например алкоголят алюминия, такой как изопропилат алюминия), или в виде коллоидного раствора (например, коллоидной дисперсии наночастиц металла(металлов) или оксида(оксидов) рассматриваемого металла(металлов)). Предпочтительно, прекурсор или прекурсоры неорганического материала(материалов) добавляют на стадии (1) данного способа в виде жидкого раствора, в частности водного или водно-спиртового раствора, содержащего ионы металла (в виде органической или минеральной соли рассматриваемого металла). Предпочтительно, она представляет собой нитрат рассматриваемого металла. Прекурсор или прекурсоры неорганического материала(материалов) выбирают, исходя из частиц, которые желательны получить. В конкретном варианте осуществления указанного прекурсора, по меньшей мере, частично получают из растительных или пищевых отходов, представляющих собой биоресурсы. В качестве конкретного примера таких предшественников неорганического материала можно упомянуть сили-

кат натрия, полученный из рисовой шелухи. Отходы мясопереработки, такие как кости, могут служить источником фосфата кальция, кровь может служить источником оксида железа и/или панцири ракообразных могут служить источником карбоната кальция.

Согласно конкретному варианту осуществления частицы согласно изобретению частично или полностью состоят из металлического компонента, необязательно органического/неорганического гибрида. Этот компонент можно получить золь-гельным способом по меньшей мере из одного молекулярного прекурсора металла, содержащего одну или несколько гидролизуемых групп, необязательно в присутствии диспергатора для коллоидных растворов для стабилизации раствора на стадии (1) данного способа. В случае, когда частицы, полученные описанным выше способом, представляют собой гибриды (органические/неорганические), предпочтительно осуществляют стадию постобработки (т.е. после выделения частиц), а, в частности, осуществляют стадию нагревания частиц для превращения данных частиц в полностью неорганические частицы.

Способ согласно изобретению позволяет получать частицы высокой степени чистоты. Для таких частиц перед применением не требуются последующие стадии обработки, такие как промывание, термическая обработка, измельчение и т.д.

В способе согласно изобретению превращению подвергаются все вещества, загруженные в реактор, что является важным преимуществом, поскольку данный способ не приводит к образованию отходов. Кроме того, он отличается высокой скоростью использования атомов, что отвечает требованиям зеленой химии.

Способ согласно изобретению может включать в себя по меньшей мере одну стадию постобработки частиц (т.е. после выделения частиц). Например, это может быть стадия промывания подходящим растворителем, стадия нагревания частиц и/или стадия нанесения покрытия на частицы, в частности, для их изоляции.

В частности, стадия постобработки путем нагревания частиц может быть необходима, в частности, после выделения частиц, для оптимизации свойств частиц, например, их состава или кристаллической структуры. Как правило, необходимость в стадии постобработки путем нагревания частиц уменьшается со снижением скорости капель, а затем капель в реакторе.

Способ согласно изобретению позволяет контролировать размер и, таким образом, толщину оболочек части на выходе из процесса.

Следующей целью изобретения является множество частиц, которое можно получить описанным выше способом, а, в частности, способом, который включает в себя или состоит из определенных выше стадий с (1) по (5). Полученные в результате частицы имеют описанные выше характеристики. В частности, данный способ позволяет получать полые, сферические и микрометрические частицы, обладающие низкой кажущейся плотностью и преимущественно индивидуализированные. Предпочтительно, он также позволяет гарантировать, что не каждая частица состоит из конгломерата нескольких частиц меньшего размера. Полученные данным способом частицы предпочтительно индивидуализированные и недеформируемые.

Благодаря скорости способа получения частиц и возможного включения стадии закалки в конце способа получения частиц согласно изобретению, указанные частицы могут содержать любой химический компонент, который может быть уплотнен и, в частности, кристаллизован, включая метастабильные фазы.

Действительно, конкретные условия, использованные в данном способе, дают возможность получить компоненты в уплотненной форме, температура разложения которых ниже реально применяемой температуры, поскольку время, проведенное при высокой температуре, чрезвычайно мало. В связи с этим термин "высокая температура" предпочтительно относится к температуре свыше 40°C. Термин "время, проведенное при высокой температуре" обычно относится ко времени, истекшем в процессе стадий сушки, пиролиза и уплотнения. Предпочтительно, время, проведенное при высокой температуре, составляет не больше 70 с, а в частности оно составляет от 30 до 70 с. Предпочтительно, закалка характеризуется скоростью охлаждения, которая больше или равна 100°C или больше или равна 300°C/с. В одном из вариантов осуществления частицы согласно изобретению содержат оксид типа, которому требуется дополнительная энергия для уплотнения, в частности для кристаллизации. В качестве примера можно упомянуть оксид алюминия, оксид цинка и оксид магния, муллит или оксид циркония, в стабилизированной или не стабилизированной форме. Такие частицы нельзя получить обычными способами, использованными в предшествующей области, в частности, способами, в которых отсутствует стадия закалки.

Конечной целью настоящего изобретения является способ получения материала согласно изобретению, включающий в себя приведение в контакт описанной выше матрицы по меньшей мере с одним множеством частиц, полученных согласно изобретению, или которые можно получить описанным выше способом. Тогда способ получения материала предпочтительно включает в себя стадию формования описанного выше материала.

Если не определено иначе, процентные доли, упомянутые в настоящем изобретении, представляют собой массовые процентные соотношения.

Следующие примеры приведены с целью иллюстрации, а не ограничения настоящего изобретения.

Примеры

В следующих примерах лазерную гранулометрию выполняли на гранулометре Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) методом мокрого рассева в воде.

Пример 1. Полые частицы оксида магния (MgO).

Частицы оксида магния (MgO) получали следующим способом.

Растворяли 20,4 г гексагидрата нитрата магния в 79,6 г деминерализованной воды, получая раствор с молярной концентрацией прекурсора 1,0 моль/л.

Раствор прекурсора распыляли методом спрей-пиролиза согласно изобретению.

Профиль максимальных температур, достигнутых в реакторе, в котором проводили стадии сушки, пиролиза и уплотнения, представляет собой следующее: 300, 400, 500°C, соответственно, при этом стадию закалки осуществляли для возврата к температуре окружающей среды перед стадией выделения.

На фиг. 3 представлены снимки полученных полых частиц оксида магния со средним диаметром 2,7 мкм, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Пример 2. Легированные полые частицы оксида цинка.

Легированные частицы оксида цинка $ZnO:Al$ получали следующим способом.

Растворяли 25,8 г гексагидрата нитрата цинка и 1,6 г нонагидрата нитрата алюминия в 72,5 г деминерализованной воды, получая раствор с общей молярной концентрацией прекурсора 1,2 моль/л. Соотношение Zn/Al можно контролировать, чтобы добиться необходимого соотношения легирующей примеси.

Раствор прекурсора распыляли методом спрей-пиролиза согласно изобретению.

Профиль максимальных температур, достигнутых в реакторе, в котором проводили стадии сушки, пиролиза и уплотнения, представляет собой следующее: 300, 500, 700°C, соответственно, при этом стадию закалки осуществляли для возврата к температуре окружающей среды перед стадией выделения.

Примеры 3 и 4. Частицы Al_2O_3 .

Частицы оксида алюминия Al_2O_3 получали следующим способом.

Растворяли 27 г нонагидрата нитрата алюминия в 73 г деминерализованной воды, получая раствор с общей молярной концентрацией прекурсора 1,0 моль/л.

Раствор прекурсора распыляли методом спрей-пиролиза согласно изобретению.

Профиль максимальных температур, достигнутых в реакторе, в котором проводили стадии сушки, пиролиза и уплотнения, представляет собой следующее: 300, 500, 700°C, соответственно, при этом стадию закалки осуществляли для возврата к температуре окружающей среды перед стадией выделения.

В случае частиц Al_2O_3 примера 4 обжиг (при постобработке) при 1200°C позволяет осуществить кристаллизацию корундового порошка (α -глинозема).

Пример 5. Полые частицы муллита.

Частицы муллита ($3Al_2O_3, 2SiO_2$) получали следующим способом при общей концентрации прекурсора 2,7 моль/л.

1) Растворение 5,3 г нонагидрата нитрата алюминия в 70,8 г деминерализованной воды.

2) Добавление 16,6 г алкоголята алюминия (изопропилата алюминия) при перемешивании.

3) Добавление 7,3 г алкоголята кремния (тетраэтоксисилана) при перемешивании.

4) После старения золя нагревание в течение 2 ч при 80°C для протекания гидролиза/конденсации алкоголятов и образования золя муллита.

Раствор прекурсора распыляли методом спрей-пиролиза согласно изобретению.

Профиль максимальных температур, достигнутых в реакторе, в котором проводили стадии сушки, пиролиза и уплотнения, представляет собой следующее: 300, 400, 500°C, соответственно, при этом стадию закалки осуществляли для возврата к температуре окружающей среды перед стадией выделения.

Обжиг (при постобработке) при 1200°C позволяет осуществить кристаллизацию порошкообразного муллита.

На фиг. 2 представлены снимки полученных полых частиц муллита со средним диаметром 1,5 мкм, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Пример 6. Полые частицы оксида циркония ZrO_2 .

Частицы оксида циркония ZrO_2 получали способом изобретения. Раствор прекурсора с концентрацией 0,6 моль/л гидрата оксинитрата циркония распыляли методом спрей-пиролиза согласно изобретению.

Профиль максимальных температур, достигнутых в реакторе, в котором проводили стадии сушки, пиролиза и уплотнения, представляет собой следующее: 300, 400, 500°C, соответственно, при этом стадию закалки осуществляли для возврата к температуре окружающей среды перед стадией выделения.

Пример 7. Характеристики частиц.

Гранулометрия и сферичность.

В приведенной ниже табл. 1 приведены гранулометрические характеристики частиц, полученных в примерах 1-6 и расчет сферичности по данным снимков, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа, аппроксимируя форму двумерными эллипсами и рассчитывая коэффициент округлости.

Таблица 1

Пример	Название	Химическая/ кристаллографическая формула	d10	d50	d90	Средн я D	Сферичнос ть
1	Оксид магния	MgO сfc периклаз	1,1	1,7	3,3	2,7	0,98±0,23
2	Оксид цинка с добавкой алюминия	ZnO: 6,5% Al, гексагональный	0,4	0,7	2,3	1,3	0,95±0,16
3	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃ , аморфный	0,8	1,1	2,3	1,2	0,95±0,15
4	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃ , альфа- модификация	0,9	1,5	3,5	1,9	0,96±0,14
5	Силикат алюминия	3 Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂	0,7	1,4	3,7	1,5	0,85±0,1
6	Оксид циркония	ZrO ₂ , квадратный	0,4	0,6	1,1	0,4	0,93±0,17

Кажущаяся плотность порошков.

Коробочку объемом 15 мл взвешивают на аналитических весах (точность до 0,001 г). Через воронку насыпают в коробочку порошок, пока он не пересыпается через край, а затем выравнивают его шпателем по верхней стороне коробочки. Заполненную коробочку взвешивают. Рассчитывают кажущуюся плотность в неуплотненном состоянии $\rho_{\text{вп}}$ (масса порошка/объем).

Полную коробочку встряхивают в течение 20 мин. После прекращения встряхивания измеряют в 3 различных местах высоту пустой части коробочки. Недостающий объем рассчитывают из среднего по результатам 3 измерений. Рассчитывают кажущуюся плотность в уплотненном состоянии $\rho_{\text{вт}}$ (масса порошка/объем после уплотнения).

Также рассчитывали коэффициент Хауснера, характеризующий когезию и текучесть порошка. Индекс X порошков по настоящему изобретению=1,2, что свидетельствует об их хорошей текучести.

В табл. 2 представлены полученные значения плотности.

Таблица 2

Пример	Название	Химическая/ кристаллогра фическая формула	$\rho_{\text{вп}}$ до уплотнения (кажущаяся) (кг/м ³)	$\rho_{\text{вп}}$ после уплотнения (кг/м ³)	Кoeffициент Хауснера $H = \rho_{\text{вт}}/\rho_{\text{вп}}$
1	Оксид магния	MgO сfc периклаз	139 ± 3	168 ± 2	1,2
2	Оксид цинка с добавкой алюминия	ZnO: 6,5% Al, гексагональный	206 ± 4	253 ± 4	1,2
3	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃ , аморфный	239 ± 7	282 ± 8	1,2
4	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃ , альфа- модификация	293 ± 9	355 ± 5	1,2
5	Силикат алюминия	3 Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂	474 ± 12	584 ± 11	1,2
6	Оксид циркония	ZrO ₂ , квадратный	619 ± 8	763 ± 13	1,2

Получение зерен для характеристики пористости и теплопроводности частиц.

Для характеристики пористости и теплопроводности порошки, состоящие из полых сфер (или частиц) согласно изобретению можно подвергнуть прессования в сухом виде. Другой способ включает в себя получение суспензии путем суспендирования сферических порошков в воде методом обычного перемешивания или мокрого размола.

Для облегчения суспендирования, регулирования вязкости или механического упрочнения зерен в

"сыром" виде и улучшения способа лития, можно добавить органические связывающие вещества.

Способ лития включает в себя выливание суспензии в пластиковую форму и сушку до получения сухого зерна.

Можно также выбрать метод изостатического прессования, т.е. уплотнение порошка в сухой форме или форме, содержащей небольшой объем растворителя при одноосном давлении.

Можно также выбрать горячее прессование или плазменно-искровое спекание, и данные методы совместимы с настоящим изобретением и сферическими порошками, описанными в изобретении.

Пористость полученных зерен.

Пористость спеченных зерен определяют методом водонасыщенной пористости при температуре окружающей среды, как описано у Prevost в 2007 в применении для термобарьера (Prevost, Marie-Anne. Etude de nouvelles céramiques pour barrière thermique (Study of new ceramics for thermal barrier). 2007. Doctoral thesis. Université Pierre and Marie Curie-Paris VI).

Теплопроводность.

Теплопроводность $\lambda(T)$, выраженная в Вт·м⁻¹·К⁻¹, связана с температуропроводностью следующим уравнением:

$$\lambda = \rho(T) \cdot C_p(T) \cdot D(T)$$

$D(T)$ - температуропроводность (м²/с) при температуре T ;

$\rho(T)$ - кажущаяся плотность (кг/м³) при температуре T ;

$C_p(T)$ - удельная теплоемкость при постоянном давлении (Дж·К⁻¹·кг⁻¹), рассчитанная из опубликованных данных.

Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки.

Зерна спекали при температуре 1400°C.

В приведенной далее табл. 3 представлены результаты, полученные для материалов на основе оксида алюминия (Al₂O₃) из примеров 3 и 4, и муллита 3 Al₂O₃, 2 SiO₂ из примера 5.

Таблица 3

		Единица измерения	Al ₂ O ₃ пример 3	Al ₂ O ₃ пример 4	3 Al ₂ O ₃ , 2 SiO ₂ пример 5
Порошок	Плотность	кг/м ³	239	293	139
	Теплопроводность 20°C	Вт/мК	-	0,05	-
Высоко скоростное спекание	Пористость	%	70-75%	68% 60-65%	-50-55%
	Теплопроводность 20°C	Вт/мК	0,4	1,34	0,13
	Теплопроводность 500°C	Вт/мК	0,3	0,81,0	-0,1
	Теплопроводность 1000°C	Вт/мК	0,1	0,57	-0,1

Для сравнения и с использованием таких же методов измерения, кажущаяся плотность плотных промышленных частиц Al₂O₃ составляет 600 кг/м³. После спекания полученные из частиц зерна имеют пористость приблизительно 45%, теплопроводность при 20°C, составляющую приблизительно 4 Вт/мК, теплопроводность при 500°C, составляющую приблизительно 0,8 Вт/мК, и теплопроводность при 1000°C, составляющую приблизительно 1 Вт/мК.

Для сравнения и с использованием таких же методов измерения зерна, полученные из промышленных частиц муллита, имеют пористость приблизительно 40%, теплопроводность при 20, 500 и 1000°C, составляющую приблизительно 0,7 Вт/мК.

Следовательно, теплопроводность зерен, содержащих частицы согласно изобретению, намного меньше, чем теплопроводность плотных промышленных порошков.

Пример 8. Введение частиц согласно изобретению в пенополиэтиленовую матрицу.

В данном примере удалось получить частицы оксида цинка (ZnO), муллита, оксида магния MgO и оксида алюминия Al₂O₃.

Полые частицы согласно изобретению ввели в полиэтилен стандартным способом экструзии и гранулирования для получения маточной смеси.

В случае полых частиц оксида цинка ZnO пенополиэтилен получали методом экструзии при добавлении газа и каландровали в виде пленки. Данный полиолефин имеет сорт полиэтилена низкой плотности при содержании полых частиц оксида цинка 1%. Порошки включены в виде маточных смесей.

Полученный выигрыш в теплопроводности составлял приблизительно +10%, а уменьшение кажущейся плотности пена составляло -10%.

Размер пузырей анализировали методом оптической микроскопии, и было найдено, что добавление частиц уменьшает средний диаметр пузырей.

В табл. 4 приведены полученные результаты.

Таблица 4

Измерение	Единицы измерения	Стандартная пена	Стандартная пена, содержащая 1% полых частиц ZnO
Теплопроводность	мВт/мК	40	33
Плотность пены	кг/м ³	20	17
Коэффициент излучения	-	0,2	0,2
Коэффициент пропускания	-	0,6	0,6

Пример 9. Введение полых частиц MgO в эмаль.

Полые частицы оксида магния MgO согласно изобретению диспергировали в эмалевой матрице в водной суспензии согласно следующему протоколу.

1) Предварительная дисперсия полых частиц в водном растворе: полые частицы суспендируют в водном растворе. Доля полых частиц может составлять от 10 до 60 мас.% твердой фазы. В данном примере на сухом экстракте тестировали 40 мас.% частиц.

2) Предварительная дисперсия эмалевой пудры в водной растворе: доля эмалевой пудры может составлять от 40 до 90 мас.% твердой фазы. В данном примере на сухом экстракте тестировали 60 мас.% эмали.

3) Суспензию полых частиц прибавляют при механическом перемешивании к суспензии эмали. Конечная суспензия может включать в себя от 30 до 60 мас.% твердой фазы и от 40 до 70 мас.% водного раствора. В данном примере тестировали 40 мас.%.

Полученную суспензию наносили на металлический субстрат распылением или кистью. Покрытый эмалью субстрат сушили на воздухе при температуре примерно 100°C, а затем обжигали при высокой температуре 500 до 900°C.

Теплопроводность $\lambda(T)$, выраженная в Вт·м⁻¹·К⁻¹, связана с температуропроводностью следующим уравнением:

$$\lambda = \rho(T) C_p(T) D(T),$$

$D(T)$ - температуропроводность (м²/с) при температуре T ;

$\rho(T)$ - кажущаяся плотность (кг/м³) при температуре T ;

$C_p(T)$ - удельная теплоемкость при постоянном давлении (Дж·К⁻¹·кг⁻¹), рассчитанная из опубликованных данных.

Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки на стальной пластике, покрытой слоем эмали толщиной 100 мкм.

Исходя из данных измерений температуропроводности D на пластинах "сталь+эмаль" оказалось возможным рассчитать теплопроводность λ .

Удельная теплоемкость C_p приблизительно равна удельной теплоемкости стали (500 Дж/кг·К).

В табл. 5 представлены полученные результаты.

Таблица 5

	Единица измерения	Сталь+100% эмали	Сталь+60% эмали 40% полых частиц MgO согласно изобретению
Температуропроводность	10 ⁶ м ² /с	7,1	4
C_p	Дж/кгК	500	500
Плотность	кг/м ³	7620	7600
Теплопроводность	Вт/мК	27,2	15

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения множества частиц металла и/или оксида металла методом аэрозольного пиролиза без добавления вспенивающего вещества, включающий в себя:

(1) распыление жидкого водного или водно-спиртового раствора, содержащего прекурсор металлического(их) и/или металл-оксидного(ых) материала(материалов), из которых планируется получить частицы с молярной концентрацией в растворителе, которая больше или равна 0,5 моль/л, при температуре от 10 до 40°C для получения тумана, состоящего из капелек раствора;

(2) нагревание полученного тумана при температуре от 150 до 400°C, которая позволяет выпарить растворитель, чтобы повысить концентрацию прекурсора металлического(их) и/или металл-оксидного(ых) материала(материалов) на периферии капелек, и которая позволяет гарантировать образование частиц;

(3) нагревание частиц, полученных на стадии (2), при температуре от 400 до 700°C, обеспечивающей разложение прекурсора для получения металлического и/или металл-оксидного материала при одновременном полном осаждении и экстракции растворителя для образования оболочек полых частиц;

(4) уплотнение оболочки полученных частиц при температуре от 400 до 1000°C;

(5) выделение полученных в результате частиц,

при этом стадии (2), (3) и (4) осуществляют при повышающихся температурах.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что

стадию (2) осуществляют в течение периода времени, который меньше или равен 10 с;

стадию (3) осуществляют в течение периода времени, который меньше или равен 30 с;

стадию (4) осуществляют в течение периода времени, который меньше или равен 30 с.

3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий стадию (4') закалки полученных частиц после стадии (4) перед стадией (5).

4. Множество частиц металла и/или оксида металла для теплоизоляции, полученное способом по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что частицы являются сферическими и микрометрическими, со средним диаметром от 0,1 до 10 мкм, полыми и имеют кажущуюся плотность от 100 до 700 кг/м³ и сферичность больше или равную 0,85.

5. Множество по п.4, отличающееся тем, что частицы представляют собой частицы муллита (SiO₂-Al₂O₃).

6. Множество по п.4 или 5, отличающееся тем, что диаметр частиц составляет от 0,2 до 7 мкм, предпочтительно составляет от 0,3 до 5 мкм.

7. Теплоизоляционный материал, содержащий множество частиц металла и/или оксида металла по любому из пп.4-6 и матрицу.

8. Материал по п.7, отличающийся тем, что данные частицы представляют собой частицы MgO, ZnO или ZrO₂, необязательно стабилизированные элементом, выбранным из редкоземельных элементов, муллита, оксида алюминия, легированные указанные частицы или их смеси.

9. Материал по п.7 или 8, отличающийся тем, что матрица представляет собой твердую матрицу, в частности, состоящую из керамики, волокон, пен, эмали или их смесей.

10. Теплоизоляционный материал для строительства, содержащий матрицу и множество частиц металла и/или оксида металла, определенное в любом из пп.4-6.

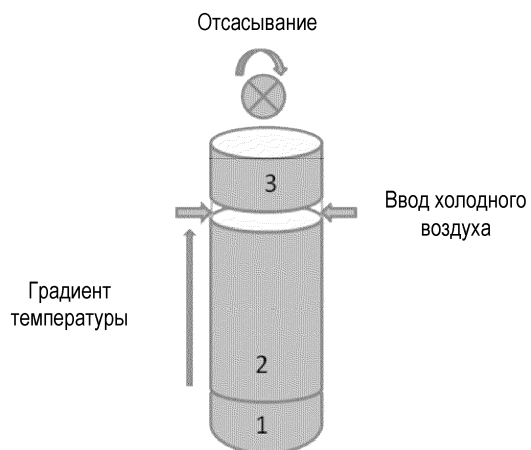
11. Теплоизоляционный материал, содержащий керамическую матрицу и множество частиц металла и/или оксида металла, определенное в любом из пп.4-6.

12. Теплоизоляционный материал по п.11, дополнительно содержащий волокнистый упрочняющий материал.

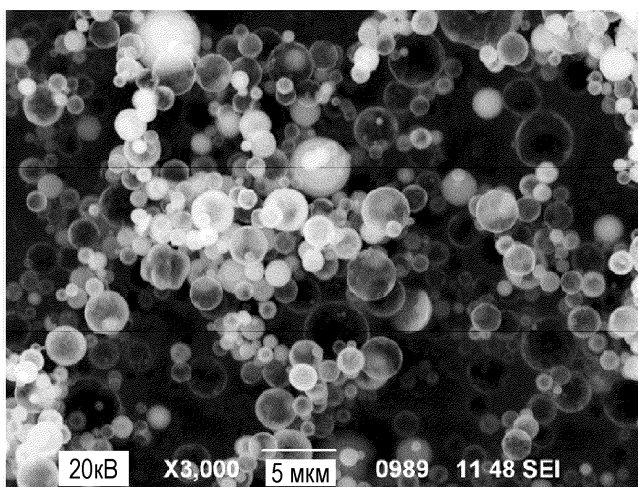
13. Теплоизоляционный материал, содержащий эмалевую матрицу и множество частиц металла и/или оксида металла, определенное в любом из предшествующих пп.4-6.

14. Способ получения теплоизоляционного материала по любому из пп.7-13, включающий в себя приведение в контакт матрицы с множеством частиц металла и/или оксида металла, определенным в любом из пп.4-6.

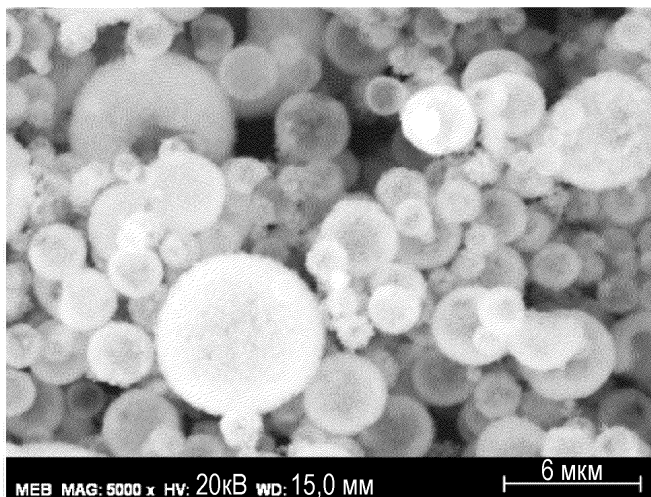
15. Применение множества частиц металла и/или оксида металла по любому из пп.4-6 в качестве теплового барьера.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3