



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120850** (13) **C2**

(51) МПК (2020.01)

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

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО  
ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	<b>a 2016 12399</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Маршен Лоїк (FR)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>07.05.2015</b>	(73) Власник(и):	<b>ПІЛОТ,</b> 22, avenue de la Mouyssaguèse, 31280 Dremil-lafage, France (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.02.2020</b>	(74) Представник:	<b>Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367</b>
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>1454141</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2013123517 A, 22.08.2013 US 5851715 A, 22.12.1998 DE 102012206004 A1, 17.10.2013 R. MUELLER ET AL, Non-agglomerated dry silica nanoparticles // POWDER TECHNOLOGY. - 01.02.2004. - vol. 140. -no. 1-2. -pages 40 - 48 DONNA M. SPECKMAN ET AL Synthesis of Indium Oxide Microspheres for Antistatic Spacecraft Coatings // MRS PROCEEDINGS. -01.01.1994. -vol. 372. -page 247 - page 250. IMAI ET AL Elasticoluminescence of europium-doped strontium aluminate spherical particles dispersed in polymeric matrices // MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM. NL. -22.06.2007. -vol. 61. - no. 19-20. -pages 4124 - 4127 GUN YOUNG HONG ET AL Photoluminescence Characteristics of Spherical Y2O3:Eu Phosphors by Aerosol Pyrolysis // JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 01.01.2001. - vol. 148. - no. 11. -page H161-H166 STROBEL R ET AL Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials // JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB. -25.09.2007. - vol. 17. -pages 4743 - 4756
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>07.05.2014</b>		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>FR</b>		
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>27.03.2017, Бюл.№ 6</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.02.2020, Бюл.№ 4</b>		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/FR2015/051223, 07.05.2015</b>		

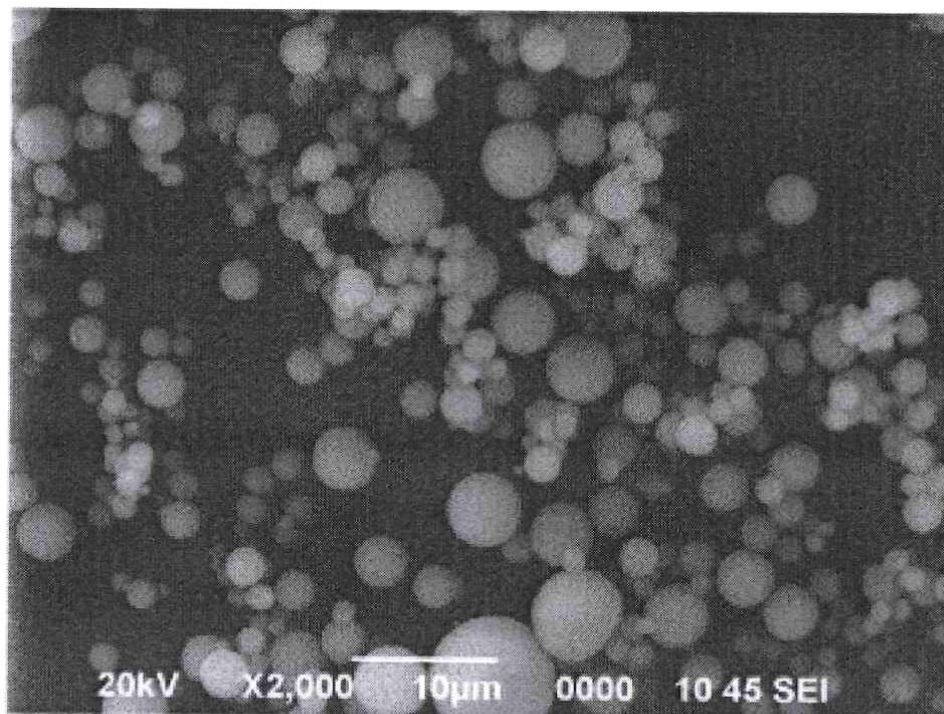
(54) ІНДИВІДУАЛІЗОВАНІ НЕОРГАНІЧНІ ЧАСТИНКИ

UA 120850 C2

---

**(57) Реферат:**

Даний винахід стосується неорганічних частинок, що мають особливу властивість мимовільної індивідуалізації і в сухому стані у формі порошку, і коли вони дисперговані в матриці. Винахід також стосується способу отримання згаданих частинок і матеріалів, що отримуються шляхом включення згаданих частинок в матриці.



Фіг. 2

Даний винахід стосується неорганічних частинок, які мають особливу властивість мимовільної індивідуалізації і в сухому стані в формі порошку, і коли вони дисперговані в матриці. Винахід також стосується способу отримання згаданих частинок і матеріалів, які отримуються шляхом включення згаданих частинок в матриці.

5 Рівень техніки винаходу

У сфері матеріалів звичайно застосовують частинки, щоб додавати бажаних властивостей матеріалу, і, оскільки існує широкий діапазон частинок, можна отримувати також широкий діапазон властивостей. Властивості, додані матеріалу за допомогою нано- і/або мікрочастинок, звичайно пов'язані з властивостями самих частинок, особливо їх морфологічними, структурними і/або хімічними властивостями.

10 Частинки сферичної морфології особливо корисні в багатьох сферах. Згадані сферичні частинки часто є агрегатами несферичних частинок, де самі агрегати мають форму, що нагадує сферу, або частинками, які мають незадовільний ступінь сферичності. Різні способи були розроблені, щоб оптимізувати сферичність синтезованих частинок. Більшість цих способів оптимізовані тільки для одного типу частинок, наприклад хімічного типу (такого як частинки оксиду кремнію) або морфології (такої як порожнисті частинки).

15 У результаті, було б вигідно мати нові способи синтезу сферичних частинок будь-якого типу і морфології.

20 Диспергування частинок в матрицях також є звичайною технологією, щоб додавати бажаної властивості таким матрицям. Наприклад, пігменти можна диспергувати в матрицях, щоб додавати їм кольорних властивостей. Природа частинок, їх поверхневі властивості і, можливо, їх покриття можуть бути оптимізовані, щоб досягати задовільного рівня дисперсності в матриці. Оптимізація дисперсності частинок в матриці залежить від природи частинок і природи матриці. Важливо мати здатність досягати відносно однорідну дисперсність частинок в матриці, щоб рівномірно розподіляти бажану властивість по всьому об'єму. Якщо частинки агломерують в матриці, бажані властивості не додаються матриці рівномірно і бажаний результат (матриця з її бажаною властивістю) не досягається задовільним чином.

25 У результаті, було б вигідно мати нові способи, що дозволяють задовільну дисперсію будь-якого типу частинок в будь-якій матриці.

30 У даному контексті, заявник знайшов спосіб, який дозволяє приготування мікрометричних, абсолютно сферичних, неорганічних частинок різної хімічної природи і морфології. Несподівано, частинки, отримані за допомогою цього способу, незалежно від їх хімічного складу і морфології, залишаються в індивідуалізованому стані і не агрегуються незалежно від того, чи є вони сухими або дисперговані в матриці.

35 Суть винаходу

Першим об'єктом даного винаходу є сукупність мікрометричний сферичних неорганічних частинок, відмінних тим фактом, що дані частинки є індивідуалізованими, зокрема в їх сухому стані або в матриці.

40 Другим об'єктом даного винаходу є матеріал, який містить сукупність частинок згідно з даним винаходом, істотно і рівномірно диспергованих в матриці.

Третім об'єктом даного винаходу є спосіб приготування сукупності частинок згідно з даним винаходом.

45 Останнім об'єктом даного винаходу є спосіб приготування матеріалу згідно з даним винаходом, що містить приведення в контакт заданої вище матриці зі щонайменше однією сукупністю частинок згідно з даним винаходом.

Короткий опис креслень

Фігура 1: Схематичне представлення реактора, прийнятного для способу виконання згідно з даним винаходом.

50 Фігура 2: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення мезопористих частинок оксиду кремнію згідно з даним винаходом.

Фігура 3: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення частинок мезопористого беміту згідно з даним винаходом (фігури 3a, 3b, 3c, 3d).

Фігура 4: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення порожнистих частинок оксиду міді згідно з даним винаходом (фігури 4a, 4b, 4c).

55 Фігура 5: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення мезопористих частинок оксиду алюмінію згідно з даним винаходом (фігури 5a, 5b, 5c).

Фігура 6: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення мезопористих змішаних частинок  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  згідно з даним винаходом: SITI\_01 (фігура 6a), SITI\_02 (фігура 6b) і SITI\_03 (фігура 6c).

Фігура 7: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення порожнистих частинок оксиду алюмінію згідно з даним винаходом (фігури 7a і 7b).

Фігура 8: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення щільних частинок оксиду кремнію згідно з даним винаходом (фігури 8a і 8b).

5 Фігура 9: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення порожнистих частинок оксиду магнію згідно з даним винаходом.

Фігура 10: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення мезопористих частинок беміту згідно з даним винаходом в поліетиленовій матриці.

10 Фігура 11: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення порожнистих частинок  $ZrO_2$  згідно з даним винаходом в емалевій матриці.

Фігура 12: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення щільних частинок  $ZnO$  згідно з даним винаходом в матриці АБС (акрилонітрил-бутадієн-стирол) (фігури 12 a і 12b).

Фігура 13: СЕМ (сканувальна електронна мікроскопія) зображення комерційних мезопористих частинок оксиду кремнію.

15 Детальний опис винаходу

Першим об'єктом даного винаходу є сукупність мікрометричних сферичних неорганічних частинок, відмінних тим фактом, що дані частинки є індивідуалізованими, зокрема в сухому стані або в матриці.

20 У даному винаході сукупністю індивідуалізованих частинок називаються зібрання частинок, в яких частинки не агреговані, що означає, що кожна частинка даної сукупності не пов'язана з якими-небудь іншими частинками сильними хімічними зв'язками, такими як ковалентні зв'язки.

Сукупність частинок згідно з даним винаходом може містити деякі частинки, які не задовольняють цю характеристику, за умови, що критерію відсутності агрегації задовольняють, щонайменше, 50 % від всього числа частинок. Переважно, щонайменше, 60 %, щонайменше, 70 %  
25 %, щонайменше, 80 %, щонайменше, 90 % і, щонайменше, 95 % числа частинок сукупності, яка розглядається, будуть індивідуалізованими.

Переважно, частинка сукупності, що розглядається, згідно з даним винаходом не входить в агрегат з декількох інших, менших частинок. Це можна зрозуміло візуалізувати за допомогою, наприклад, мікроскопічних досліджень, включаючи сканувальну або просвічувальну електронну  
30 мікроскопію. Це означає, що єдиними можливими складовими частинок згідно з даним винаходом є складові розміру кристалітів, які значно менші, ніж розміри частинок згідно з даним винаходом. Частинка згідно з даним винаходом переважно утворена зі щонайменше двох кристалітів. Матеріал кристаліту являє собою тип матеріалу, що має таку ж структуру, як монокристал; тобто в кожній атомній площині його структури немає великих порушень  
35 кристалічного порядку за винятком точкових дефектів (вакансії або атоми, впроваджені або заміщені) або лінійних дефектів (дислокації). <http://fr.wikipedia.org/wiki/Monocrystal>

Для порівняння, технології атомізації, що звичайно застосовуються в техніці, звичайно дають агреговані несферичні частинки. Об'єкти, які формуються з використанням цих агрегованих частинок, можуть бути сферичними. Фігура 13 показує зображення електронного  
40 мікроскопічного скану комерційних мезопористих частинок оксиду кремнію. Дані частинки не є повністю сферичними і можуть бути агрегованими, що не стосується частинок даного винаходу.

Частинки згідно з даним винаходом є сферичними, що означає, що вони мають коефіцієнт сферичності, який більший або дорівнює 0,75. Переважно, коефіцієнт сферичності, який більший або дорівнює 0,8, більший або дорівнює 0,85, більший або дорівнює 0,9 або більший  
45 або дорівнює 0,95.

Коефіцієнт сферичності частинки являє собою відношення найменшого діаметра частинки до її найбільшого діаметра. Для довершеної сфери дане відношення дорівнює 1. Коефіцієнт сферичності можна обчислити, наприклад, шляхом вимірювання аспектного відношення з використанням програми, пристосованої працювати із зображеннями, наприклад  
50 зображеннями, отриманими за допомогою мікроскопії, зокрема сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) або просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ).

Один варіант здійснення даного винаходу стосується сукупності частинок, заданих вище. У цьому варіанті здійснення дана сукупність може містити, на спеціальній основі, частинки, які не задовольняють критерій необхідної сферичності, до такого ступеня, що середня сферичність по  
55 кількості всіх частинок задовольняє критерій, вказаний як частина даного винаходу. Таким чином, вираз "сукупність сферичних частинок" стосується множини частинок, що містять, щонайменше, 50 % частинок із заданою вище сферичністю. Переважно, щонайменше, 60 %, щонайменше, 70 %, щонайменше, 80 %, щонайменше, 90 %, щонайменше, 95 % від числа частинок сукупності, що розглядається, мають задану вище сферичність.

У даному винаході термін неорганічна частинка означає частинку, яка містить, щонайменше, частково неорганічний продукт, тобто продукт, який не походить з хімії вуглецю (за винятком  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Хімічне різноманіття неорганічних частинок добре відоме фахівцям. Зокрема, неорганічні частинки можуть включати в себе металеві (або сплави) частинки, оксид металу, силікат, фосфат (або апатит), борат, фторид, карбонат, гідрокарбонат, ванадат, вольфрамат, сульфід і/або оксисульфід, можливо об'єднаний з органічними сполуками, такими як латекс; цей перелік не є вичерпним. Зокрема, неорганічні частинки можуть включати в себе оксиди металевих елементів або напівпровідники, такі як оксид кремнію, оксид цинку, оксид магнію, діоксид титану, оксид алюмінію, титанат барію або їх суміш. Неорганічні частинки можуть також містити перехідні метали, такі як мідь, цинк або залізо, або рідкісноземельні метали, такі як ітрій або лантаніди, і/або деякі їх похідні, такі як оксиди.

Неорганічні частинки згідно з даним винаходом можуть включати в себе, щонайменше, одну легуючу добавку, таку як алюміній, ербій, європій або ітербій. Добавка включається в максимальній концентрації до 10 мас. %, переважно максимум 5 мас. % і, зокрема, максимум 2 мас. %.

Частинки, отримані згідно з даним винаходом, можуть включати невеликі частинки, наприклад, які менші або дорівнюють 5 мас. %, домішок, які можуть мати іншу хімічну природу, ніж самі частинки.

У переважному варіанті здійснення неорганічні частинки являють собою частинки  $\text{ZnO}$ , зокрема гексагональний  $\text{ZnO}$ , можливо легований, наприклад легований алюмінієм, частинки оксиду алюмінію, можливо аморфного оксиду алюмінію, частинки кубічного або ромбоєдричного беміту, особливо орторомбічного, частинки оксиду кремнію, зокрема аморфного оксиду кремнію, частинки оксиду міді, переважно кубічного оксиду міді, частинки оксиду титану, зокрема анатазу або рутилу, частинки змішаного оксиду кремнію і титану, особливо анатазу, частинки монтморилоніту, зокрема моноклінного, частинки гідротальциту, зокрема гексагонального, частинки дигідроксиду магнію, зокрема гексагонального, частинки оксиду магнію, зокрема кубічного, частинки діоксиду цирконію, зокрема квадратного, частинки оксиду ітрію  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , зокрема кубічного, можливо леговані європій і/або ербій і/або ітербій, частинки діоксиду церію, частинки оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, частинки  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , частинки  $\text{BaTiO}_3$ , переважно кубічного, частинки оксиду заліза, переважно в формі гематиту, частинки сульфату магнію, переважно орторомбічного, частинки  $\text{Zn}_{0,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , переважно кубічного, частинки  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , переважно моноклінного, частинки оксиду нікелю марганцю, частинки муліту, частинки  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , частинки  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , частинки  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , частинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , частинки  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  або частинки  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

У особливому варіанті здійснення неорганічні частинки являють собою частинки  $\text{ZnO}$ , зокрема гексагонального  $\text{ZnO}$ , можливо легованого, наприклад легованого алюмінієм, частинки оксиду алюмінію, особливо аморфного оксиду алюмінію, частинки кубічного або ромбоєдричного беміту, особливо орторомбічного, частинки оксиду міді, переважно кубічного оксиду міді, частинки монтморилоніту, зокрема моноклінного, частинки гідротальциту, зокрема гексагонального, частинки MDH, особливо гексагонального, частинки оксиду магнію, зокрема кубічного, частинки діоксиду церію, частинки оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, частинки  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , частинки  $\text{BaTiO}_3$ , переважно кубічного, частинки оксиду заліза, переважно в формі гематиту, частинки сульфату магнію, переважно орторомбічного, частинки  $\text{Zn}_{0,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , переважно кубічного, частинки  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , переважно моноклінного, частинки оксиду нікелю марганцю, частинки муліту, частинки  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , частинки  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , частинки  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , частинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , частинки  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  або частинки  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

У більш конкретному варіанті здійснення дані частинки являють собою частинки  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабілізованого ітрієм, муліту ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксиду алюмінію або інших прийнятних легованих частинок. У іншому, більш конкретному варіанті здійснення дані частинки являють собою частинки  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабілізованого ітрієм, муліту ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) або інших прийнятних легованих частинок.

Згідно з одним варіантом здійснення неорганічні частинки включають в себе декілька хімічних елементів, переважно від 2 до 16 різних хімічних елементів, де це число елементів не враховує елементи O і H, які можуть бути включені в частинку. Отже, ці частинки стають гетерогенними частинками, що означає, що вони містять декілька елементів, стехіометрія яких переважно регулюється способом синтезу.

Внаслідок швидкості способу приготування частинок і можливої присутності етапу загартування в кінці способу приготування частинок згідно з даним винаходом частинки можуть включати в себе будь-який хімічний компонент, який може бути ущільнений, зокрема кристалізований, навіть метастабільні фази. Особливі умови, які використовуються в даному

способі, дозволяють отримувати композиції в ущільненій формі, коли температура розкладання знаходиться нижче температури, яка реально застосовується, оскільки час знаходження при високій температурі дуже короткий. У цьому випадку вираз "висока температура" стосується переважно температури, яка вища ніж 40 °С. Вираз "час знаходження при високій температурі" звичайно стосується часу, необхідного для стадій сушіння, піролізу і ущільнення. Переважно, час знаходження при високій температурі не перевищує 70 секунд. Більш конкретно, він складає від 30 до 70 секунд. Переважно, загартування характеризується швидкістю охолодження, яка більша або дорівнює 100 °С або більша ніж 300 °С на секунду. У одному варіанті здійснення частинки містять тип оксиду, який вимагає надходження енергії для досягнення ущільнення, особливо для кристалізації. Це може стосуватися, наприклад, оксиду алюмінію, оксиду цинку, оксиду заліза, діоксиду титану (рутилу), кубічного або моноклінного  $ZrO_2$  і оксидів рідкісноземельних металів (лантаніди і/або ітрію). Такі частинки не можуть бути отримані за допомогою звичайних способів, що застосовуються в попередньому рівні техніки, особливо способів, які не включають в себе стадію загартування.

Гетерогенні частинки можуть містити декілька хімічних елементів (крім О і Н), причому переважно всі хімічні елементи (крім О і Н) формують частинку, в кожному кристаліті або включають в себе кристаліти, утворені з одного хімічного елемента (виключаючи О і Н). У особливому варіанті здійснення кожний кристаліт гетерогенної частинки містить єдиний елемент (виключаючи О і Н).

Частинки згідно з даним винаходом є мікрометричними, що означає, що їх діаметр складає від 0,1 до 1000 мікрометрів. Переважно, діаметр частинок, отриманих згідно з даним винаходом, складає від 0,1 до 600 мікрометрів, особливо від 0,1 до 100 мікрометрів. У переважному варіанті здійснення він складає від 0,1 до 10 мікрометрів. Згідно з іншим особливим варіантом здійснення діаметр частинок складає від 0,2 до 5 мікрометрів і переважно від 0,5 до 3 мікрометрів. Фахівець знає правильні технології, які застосовуються для визначення величини діаметра частинок або агрегатів частинок згідно з даним винаходом, а також знає ступінь невизначеності, який відповідає цим вимірюванням. Наприклад, середній діаметр частинок в сукупності, стандартне відхилення і розподіл розміру можуть бути визначені, зокрема, за допомогою статистичного вивчення мікроскопічних зображень, наприклад, зображень, отриманих за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) або просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ).

Коли частинки є частиною сукупності, величини діаметрів, вказані вище, можуть відповідати середньому діаметру всіх частинок, навіть якщо деякі частинки в сукупності мають діаметри поза цим інтервалом. Переважно, всі частинки в сукупності мають вказаний вище діаметр.

У одному варіанті здійснення стандартне відхилення розмірів частинок в будь-якій сукупності частинок, отриманих згідно з даним винаходом, менше або дорівнює 25 %, переважно, менше або дорівнює 20 %.

Розподіл розмірів частинок у всій сукупності частинок згідно з даним винаходом може бути мономодальним або мультимодальним.

Застосування мікрометричних частинок в даному винаході може сприяти властивостям дисперсії частинок, внаслідок яких вони не є дуже великими, не викликаючи можливих недоліків, пов'язаних з наночастинками (важкості застосування, токсичність і т. д.).

Частинки, приготовані згідно з даним винаходом, можуть мати різні морфології. Наприклад, вони можуть бути суцільними, порожнистими, пористими, мезопористими, непористими і можуть також інкапсулювати або включати в себе інші об'єкти, такі як органічні молекули, і в цьому випадку вони будуть органічними-неорганічними гібридними частинками або неорганічними композиціями, особливо в формі наночастинок. Це інкапсулювання може досягатися під час синтезу частинок або шляхом подальшої обробки. Коли частинки є порожнистими, товщина стінки може регулюватися, зокрема шляхом зміни параметрів способу синтезу.

У даному винаході, згідно з визначенням ЮПАК, матеріал визначається як мікропористий, коли він має пори менші ніж 2 нм. Матеріал визначається як мезопористий, коли він має пори розміром від 2 до 50 нм. Матеріал визначається як макропористий, коли він має пори розміром більші ніж 50 нм.

Звичайно мезопористі матеріали можуть бути композиціями оксиду кремнію аморфного або паракристалічного типу, в якому пори звичайно рівномірно розподілені з розподілом розміру пор, який може бути дуже великим.

Великою перевагою даного винаходу є його здатність виробляти мікрометричні частинки вказаних вище розмірів, які також мають високі питомі площі поверхні. У особливому варіанті здійснення частинки даного винаходу мають площі поверхні, які більші або дорівнюють 15 м<sup>2</sup>/г, переважно більші або дорівнюють 30 м<sup>2</sup>/г. Питома площа поверхні частинок згідно з даним

винаходом може бути до 700 м<sup>2</sup>/г або 600 м<sup>2</sup>/г. Природно, питомі площі поверхні варіюють, особливо залежно від діаметра частинок і пористості. Згідно з особливим варіантом здійснення середній діаметр частинок згідно з даним винаходом складає від 0,2 до 5 мікрметрів і переважно від 0,4 до 3 мікрметрів, а питомі площі поверхні, що демонструються, більші або дорівнюють 15 м<sup>2</sup>/г, переважно більші або дорівнюють 30 м<sup>2</sup>/г. Питомі площі поверхні можуть бути виміряні різними способами, особливо способом Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ) або способом Баррета, Джойнера, Галенда (БДГ). Величини питомої площі поверхні, приведені вище, виміряні згідно зі способом БЕТ, якщо не вказано інше.

Другим об'єктом даного винаходу є матеріал, який містить частинки згідно з даним винаходом, які істотно і рівномірно дисперговані в матриці.

Згідно з даним винаходом термін "матриця" стосується будь-якого матеріалу, який може отримувати перевагу від включення частинок, отриманих згідно з даним винаходом. Зокрема, він може стосуватися твердих або рідких матриць незалежно від в'язкості рідкої матриці.

У одному варіанті здійснення дана матриця є рідкою матрицею, наприклад розчинником, переважно водним розчинником, таким як вода, або спиртом, таким як етанол або етиленгліколь, або органічним розчинником, таким як метилметакрилат. Рідка матриця може також містити суміш розчинників або попередню суміш розчинників, яка може бути концентрованою або не концентрованою.

У одному варіанті здійснення матриця є твердою матрицею, наприклад металевою матрицею, керамічною або полімерною матрицею, зокрема термопластичною полімерною матрицею. Термопластичні полімерні матриці, які можуть бути використані згідно з даним винаходом, включають в себе, зокрема, поліетилен, поліетилентерефталат, поліпропілен, поліоксиметакрилат, АБС (акрилонітрил-бутадієн-стирол) або поліетиленвінілацетат.

У матриці включення частинок згідно з даним винаходом дозволяє додавати властивості, специфічні для даної матриці, зокрема механічні, термічні і/або фізико-хімічні властивості. Включення частинок в матрицю можна виконувати за допомогою звичайних технологій, що використовуються в техніці, наприклад шляхом механічного перемішування, коли матриця є рідиною.

Зокрема, матеріал згідно з даним винаходом може бути отриманий в формі рідини, порошку, кульок, гранул, таблеток і/або екструдатів, причому операції формування виконують, використовуючи звичайні технології, відомі фахівцям, особливо коли матриця є полімерною матрицею.

Зокрема, спосіб формування матеріалу не вимагає якого-небудь додаткового етапу для диспергування частинок в матриці в порівнянні зі способом формування, що звичайно застосовується для матриць, які не містять частинок. Даний спосіб формування може переважно застосовуватися з технологічним обладнанням і в секторах, де звичайно використовують матриці без частинок. У деяких варіантах здійснення диспергування частинок в матриці може виконуватися без якого-небудь додаткового хімічного диспергатора.

У особливому варіанті здійснення диспергування частинок в матриці виконують з хімічним диспергатором, таким як поверхнево-активна речовина, або без нього. Фахівці здатні визначати, чи потрібне використання диспергатора для отримання бажаної дисперсії, і регулювати кількість диспергаторів, що використовуються належним чином. Наприклад, диспергатор може застосовуватися в будь-якій кількості від 0,5 до 50 мас. %, зокрема в будь-якій кількості від 0,5 до 20 мас. %.

Особливою ознакою частинок згідно з даним винаходом є те, що вони можуть істотно і рівномірно диспергуватися по об'єму матриці незалежно від їх хімічної природи, морфології або природи самої матриці. Це означає, що щільність частинок на одиницю об'єму, загалом, однакова в кожній точці всередині матриці.

У разі твердої матриці щільність частинок на одиницю площі переважно є приблизно однаковою незалежно від поверхні матриці, чи знаходиться ця поверхня на одному з країв матриці чи поверхня отримана шляхом, наприклад, різання матеріалу. Таким чином, властивість або властивості, які додаються матриці шляхом включення частинок згідно з даним винаходом, істотно і рівномірно розподіляються по об'єму матриці.

Матеріал, отриманий згідно з даним винаходом, може містити частинки згідно з даним винаходом в будь-якій пропорції, пристосовуючись до матеріалу, щоб додавати йому бажаних властивостей. Наприклад, матеріал може містити від 0,1 до 80 мас. % частинок відносно повної маси матриці і частинок, переважно від 1 до 60 мас. % і особливо від 2 до 25 мас. %.

Переважно, частинки згідно з даним винаходом є недеформованими індивідуалізованими частинками. Також, поверхня кожної частинки, яка знаходиться в контакті з іншими частинками, звичайно дуже мала. У одному варіанті здійснення радіус кривизни меніска, який утворює

контакт між двома різними частинками сукупності, складає менше ніж 5 %, переважно менше ніж 2 % від радіуса кожної з двох частинок, особливо в матриці або в формі порошку.

Сферичність частинок згідно з даним винаходом також дозволяє отримувати, для однакової величини заповнення всередині рідкої матриці, меншу в'язкість, ніж зі несферичними частинками.

Іншим об'єктом даного винаходу є спосіб приготування сукупності частинок згідно з даним винаходом, описаних вище. Спосіб згідно з даним винаходом являє собою спосіб, відомий як "аерозольний піроліз" (або піроліз при розпиленні), який відбувається для температурах сушіння, а не обов'язково температурах піролізу. Цей спосіб являє собою вдосконалений спосіб в порівнянні, зокрема, зі способом аерозольного піролізу, описаним в патентній заявці FR 2 973 260. Більш точно, спосіб, що виконується згідно з даним винаходом, звичайно відбувається в реакторі. Сукупність частинок, отримана таким чином, може відповідати великим кількостям, більш конкретно, отримана кількість може бути більшою ніж 100 г, 500 г, 1 кг, 15 кг або 20 кг, причому ця кількість змінюється відповідно до швидкості подачі розчину в реактор, яка має місце/яка потрібна. Отже, отримана сукупність частинок має перевагу в тому, що виходить у великих кількостях при збереженні описаних вище параметрів частинок.

Даний спосіб містить включає етапи:

(1) розпилення рідкого розчину, що містить попередник одного або декількох неорганічних матеріалів, з яких повинні формуватися частинки, при заданій мольній концентрації в розчиннику, яке використовують, щоб отримувати аерозоль крапель розчину,

(2) нагрівання даного аерозолю (також називають сушінням) до температури, достатньої, щоб забезпечити випаровування розчинника і формування частинок,

(3) нагрівання даних частинок до температури (також називають піролізом), достатньої, щоб забезпечити розкладання попередника з утворенням неорганічного матеріалу,

(4) необов'язково, ущільнення даних частинок і

(5) витягання сформованим таким чином частинок.

Етап (1) розпилення виконують переважно при температурі від 10 до 40 °C і/або переважно з тривалістю, яка менша або дорівнює 10 секундам, особливо менша або дорівнює 5 секундам. На етапі (1) рідкий розчин знаходиться звичайно в формі водного або водно-спиртового розчину або в формі колоїдного золю. Більш конкретно, рідкий розчин на етапі (1) вводять в реактор шляхом розпилення.

Етап (2), етап нагрівання (сушіння), переважно виконують при температурі від 40 до 120 °C і/або переважно протягом періоду, який менший або дорівнює 10 секундам, зокрема від 1 до 10 секунд.

Етап (3), який називається піролізом, переважно виконують при температурі від 120 до 400 °C і/або переважно протягом періоду, який менший або дорівнює 30 секундам, зокрема від 10 до 30 секунд.

Етап (4), необов'язкове ущільнення, можна виконувати в широкому інтервалі температур, особливо від 200 до 1000 °C. Цей етап переважно виконують при температурі від 400 до 1000 °C, особливо коли частинки, які треба приготувати, щонайменше, частково знаходяться в кристалічній формі. Коли необхідно отримати щільні, але не кристалізовані частинки, особливо аморфні частинки, температура ущільнення може бути нижчою, наприклад вона може бути приблизно від 200 °C до 300 °C, зокрема для аморфного оксиду кремнію. Переважно, етап ущільнення виконують з тривалістю, яка менша або дорівнює 30 секундам, зокрема від 20 до 30 секунд.

Етап (5), витягання частинок, переважно виконують при температурі нижчій 100 °C і/або переважно протягом періоду, який менший або дорівнює 10 секундам, зокрема менший або дорівнює 5 секундам. Етап (5), витягання частинок, переважно виконують шляхом осадження частинок на фільтрі на виході реактора.

Температура кожного етапу може бути поза інтервалами температури, приведеними вище. Для заданої сукупності частинок застосовувана температура може залежати від швидкості течії, з якою краплі і частинки циркулюють в реакторі. Чим швидше краплі і частинки циркулюють в реакторі, тим нижчий час їх знаходження і тим вище температура, необхідна в реакторі для досягнення однакового результату.

Переважно, етапи (2), (3) і (4) виконують в одному реакторі. Зокрема, всі етапи способу (за винятком етапів подальшої обробки) виконують в одному реакторі.

Сукупність етапів в даному способі, особливо етапів (2), (3) і (4), являє собою безперервну послідовність, один після іншого. Температурний профіль, що застосовується в реакторі, регулюють, як функцію частинок, що утворюються, так що ці три етапи відбуваються один після



іншого. Переважно, температуру в реакторі регулюють за допомогою, щонайменше, одного і переважно трьох нагрівальних елементів, температура яких може встановлюватися незалежно.

Спосіб згідно з даним винаходом переважно містить етап (4a), в якому частинки загартовують, який відбувається між етапом (3) або можливим етапом ущільнення частинок (4) - якщо він є, і етапом (5) витягання частинок. Етап загартування (4a) відповідає швидкому зниженню температури. Зокрема, якщо включений етап (4) ущільнення частинок, етап загартування переважно виконують, і він переважно включає в себе зниження температури, щонайменше, 300 °C/с, щоб отримувати температуру, наприклад, від 15 до 50 °C. Зокрема, якщо етап (4) ущільнення частинок не включений, етап загартування може виконуватися, і, якщо це має місце, він переважно відповідає зниженню температури, щонайменше, 100 °C/с. Етап загартування (4a) переважно виконують шляхом введення газу, переважно холодного повітря, по всій або частині окружності реактора. У даному винаході газ вважається холодним, якщо він знаходиться при температурі від 15 до 50 °C, переважно від 15 до 30 °C. У одному варіанті здійснення вхідний в реактор газ являє собою газ, відмінний від повітря. Зокрема, це може бути нейтральний газ (такий як азот або аргон), відновний газ (такий як водень або монооксид вуглецю) або будь-яка суміш таких газів.

Даний спосіб переважно виконують за відсутності потоку газу, який переносить аерозоль від входу реактора (наприклад, біля дна). Ламінарна течія, щоб переносити матеріал в область з більш високою температурою, краще створюється за допомогою тільки всмоктування на кінці реактора (наприклад, біля вершини), що створює розрядження, наприклад близько декількох паскалів або десятків паскалів.

Такі варіанти здійснення дозволяють використовувати реактор без входження газу в його нижній частині, що обмежує порушення і втрати способу і максимізує ефективність способу і розподіл розміру отриманих частинок.

У іншому варіанті здійснення реактор, в якому здійснюють даний спосіб, також містить притік газу на рівні, де формується аерозоль. Газ, що входить в реактор на цьому рівні, переважно є повітрям, зокрема гарячим повітрям, тобто повітрям при температурі від 80 до 200 °C.

Переважно, спосіб згідно з даним винаходом не включає в себе який-небудь додатковий етап нагрівання на додачу до етапів, які виконуються всередині реактора для піролізу аерозолі.

Фігура 1 показує приклад реактора для здійснення способу згідно з даним винаходом. Нижня частина (1) реактора містить рідкий розчин, що містить попередник одного або декількох неорганічних матеріалів, з якого повинні формуватися частинки, при заданій мольній концентрації в розчиннику. Цей розчин розпилюється в проміжній частині (2), і краплі підіймаються в реактор шляхом всмоктування. Притік холодного газу, зокрема холодного повітря, дозволяє частинкам загартуватися. Верхня частина (3) реактора також функціонує при холодній температурі (нижчій 100 °C, наприклад від 15 до 50 °C).

Попередник або попередники неорганічних матеріалів, які необхідно використовувати для формування частинок, можуть бути будь-якого походження. Вони вводяться в етап (1) способу у вигляді рідкого розчину, особливо водного або водно-спиртового розчину, що містить іони металів (зокрема, органічну або неорганічну сіль вибраного металу), або у вигляді молекул попередника (такого як органосилани), або в формі колоїдного золю (такого як колоїдна дисперсія наночастинок металу або оксиду вибраного металу). Переважно, попередник або попередники неорганічних матеріалів вводять на етапі (1) способу у вигляді рідкого розчину, особливо водного або водно-спиртового розчину, що містить іони металів (такі як органічна або неорганічна сіль вибраного металу). Попередники неорганічних матеріалів вибирають відповідно типу утворюваних частинок. У особливому варіанті здійснення цей попередник, щонайменше, частково походить з відхідних рослинних або харчових матеріалів, які являють собою біоресурсні матеріали. Окремим прикладом попередника неорганічного матеріалу є силікат натрію, що отримується з рисового лушпиння. Відходи бойні, такі як кістки, можуть використовуватися як джерело фосфату кальцію. Кров може застосовуватися як попередник оксиду заліза, і/або морські мушлі можуть застосовуватися як джерело карбонату кальцію.

Як указано вище, згідно з особливим варіантом здійснення частинки, що отримуються згідно з даним винаходом, виготовляють, щонайменше, частково з металевого компонента, наприклад органічний-неорганічний гібрид. Цей компонент може бути отриманий з використанням золь-гель технології, починаючи від, щонайменше, одного молекулярного попередника металу, що містить одну або декілька гідролізованих груп, можливо в присутності, щонайменше, однієї амфіфільної поверхнево-активної речовини (або особливого текстуруючого агента), причому поверхнево-активна речовина можливо зберігається.

Спосіб, що використовується згідно з даним винаходом, дозволяє отримувати частинки з високим ступенем чистоти. Ці частинки не завжди вимагають виконання додаткових етапів обробки, таких як промивання, теплова обробка, подрібнення і т. д., перед їх застосуванням.

У способі даного винаходу всі матеріали, введені в реактор, перетворюються. Це дає перевагу генерації тільки невеликої кількості відходів. Крім того, величина утилізації атомів висока і задовольняє вимоги зеленої хімії.

Спосіб, що виконується згідно з даним винаходом, може включати в себе, щонайменше, одну стадію подальшої обробки частинок. Подальша обробка може бути промиванням прийнятним розчинником, стадією контакту у відновному середовищі, стадією інкапсуляції всередині частинок, нагріванням частинок і/або покриттям частинок, зокрема для "герметизації" згаданих частинок.

Зокрема, фаза подальшої обробки шляхом нагрівання частинки може бути необхідна, щоб оптимізувати властивості частинок, такі як їх склад або кристалічна структура. Загалом, фаза подальшої обробки шляхом нагрівання частинок не буде вимагатися, оскільки швидкість крапель і частинок в реакторі буде знижуватися.

Спосіб, що використовується згідно з даним винаходом, дозволяє точний контроль розміру отримуваних частинок. Це відбувається тому, що, коли концентрації попередника є мольними, що є звичайним випадком, існує постійне відношення, яке дорівнює приблизно п'яти, між діаметром крапель в аерозолі і діаметром отримуваних частинок за допомогою даного способу. Фахівець буде знати, як визначити відношення між цими двома діаметрами на основі концентрації попередника. Наприклад, якщо концентрація попередника знижується в 10 разів, розмір отримуваних крапель знижується на кубічний корінь з 10, який приблизно дорівнює 3. Діаметр крапель можна також регулювати шляхом зміни параметрів способу в режимі розпилення, наприклад, змінюючи частоту п'єзоелектричного пристрою, що застосовується для утворення аерозолі.

У одному варіанті здійснення, щонайменше, частина крапель утворені зі, щонайменше, одного компонента, на додачу до основного компонента, що використовується для формування частинок, відомого як "витрачуваний компонент", який може розчинятися в розчиннику, такому як вода, кислотна або лужна вода, або являє собою термочутливий компонент, зокрема цей "витрачуваний компонент" має здатність випаровуватися або розкладатися при робочій температурі реактора. Коли витрачуваний компонент розчиняється в розчиннику, даний спосіб переважно включає в себе стадію подальшої обробки, де частинки промивають розчинником. Присутність "витрачаного компонента" в краплях дозволяє отримувати частинки, які мають властивості, такі як розмір, пористість і питома площа поверхні, які відрізняються від властивостей отримуваних частинок безпосередньо з самих крапель. Витрачувана сполука може бути будь-яким рідким, твердим або газоподібним хімічним реагентом, який має бажані властивості, такі як властивості розчинності і/або температурної чутливості.

Спосіб, що виконується згідно з даним винаходом, може містити етап інкапсулювання всередині неорганічних частинок інших об'єктів, таких як органічні молекули, і в цьому випадку частинки будуть органічними-неорганічними гібридними частинками або неорганічними композиціями, зокрема, в формі наночастинок. Це інкапсулювання може досягатися під час синтезу частинок або шляхом подальшої обробки.

Іншим об'єктом даного винаходу є сукупність частинок, які можуть бути приготовані згідно із заданим вище способом, зокрема шляхом виконання способу, що містить етапи від (1) до (5), приведені вище, або що складається з них. Частинки, приготовані згідно з таким способом, мають описані вище характеристики. Зокрема, цей спосіб дозволяє отримувати індивідуалізовані мікрометричні сферичні частинки з питомою площею поверхні, як описано вище. Переважно, цей спосіб також гарантує, що кожна частинка не містить агломерації декількох інших, менших частинок. Переважно, частинки, отримані за допомогою цього способу, є індивідуалізованими і недеформованими.

Останнім об'єктом даного винаходу є спосіб приготування матеріалу згідно з даним винаходом, що містить контактування заданої вище матриці зі, щонайменше, однією сукупністю частинок згідно з даним винаходом. Переважно, даний спосіб додатково містить етап формування матеріалу, описаного вище.

Якщо не вказане інше, відсотки, що згадуються тут, є масовими відсотками.

Наступні приклади включені тільки з метою ілюстрації, а не обмеження даного винаходу.

Приклади

Якщо не вказане інше, в даних прикладах вимірювання питомої площі поверхні, об'єму пор і діаметра пор виконували, використовуючи способи БЕТ або БДГ. Лазерні вимірювання розміру

частинок виконували, використовуючи гранулометр Mastersizer 2000 LAZER (Malvern Instruments) на дисперсіях частинок у воді.

Приклад 1: Мезопористі частинки оксиду кремнію

Приклад 1.1: Мезопористі частинки оксиду кремнію з in-situ інкапсулюванням органічних сполук

Мезопористі частинки оксиду кремнію, які інкапсулюють органічні молекули, готували з двох різних попередників: комерційного силіказолу, що містить частинки діаметром від 10 до 30 нм, і ТЕОС (тетраетилортосилікат).

а) Використання силіказолу

Готували 51 мл комерційного силіказолу, змішаного з 238 мл демінералізованої води. Органічну сполуку вводили з концентрацією 50 мас. % відносно маси оксиду кремнію.

Розчин "попередника" атомізували, використовуючи спосіб розпилювального піролізу.

Максимальну температуру печі, де виконували сушіння, піроліз і ущільнення, встановлювали на 250 °С.

б) Використання ТЕОС

145 мл демінералізованої води з рН, доведеним до 1,4 з використанням сильної кислоти (наприклад HCl або HNO<sub>3</sub>), і 23 мл ТЕОС (тетраетилортосилікат) вводили в 500 мл склянку, і дану суміш перемішували протягом 3 годин. Органічну сполуку вводили до концентрації 50 мас. % з розрахунку на масу силікату.

Розчин попередника атомізували, використовуючи спосіб розпилювального піролізу. Максимальну температуру печі, де виконували сушіння, піроліз і ущільнення, встановлювали на 250 °С.

Приклад 1.2: Мезопористі частинки оксиду кремнію з інкапсулюванням органічних сполук в подальшій обробці

25 г мезопористих частинок оксиду кремнію, отриманих з використанням способу розпилювального піролізу згідно з даним винаходом (питома площа поверхні 124 м<sup>2</sup>/г (БЕТ), середній діаметр 1,2 мікрон (лазерний розмір частинок)), вводили в 500 мл колбу, приєднану до вакуумного виходу. Дане середовище нагрівали при 140 °С під вакуумом протягом 6 годин.

Потім вводили 400 мл концентрованого розчину органічної композиції (25 г), і дану суміш енергійно перемішували протягом 12 годин.

Потім частинки центрифугували і сушили на повітрі.

Величину наповнення визначали по різниці маси, і вона складала близько 50 мас. %.

СЕМ (сканувальний електронний мікроскоп) зображення мезопористих частинок оксиду кремнію, отриманих в прикладі 1,1а, представлені на фігурі 2. Подібні частинки отримували в прикладах 1,1b і 1,2. Лазерний аналіз розміру частинок давав наступні результати: d<sub>50</sub>=1,72 мкм. Питома площа поверхні по БЕТ отриманих таким чином частинок була 122 м<sup>2</sup>/г.

Приклад 2: Мезопористі частинки беміту AlOOH

Частинки синтезували, використовуючи нижчеописаний спосіб:

1 - нагрівали 300 мл води при 80 °С,

2 - при підйомі температури (до 60 °С) додавали алкоксид алюмінію при 0,7 М (тобто 42,9 г) і енергійно перемішували,

3 - закривали перемішували протягом однієї години при 80 °С,

4 - після однієї години додавали 2,6 мас. % (тобто 1,11 г) азотної кислоти,

5 - закривали і перемішували протягом двох годин при 80 °С.

Розчин попередника атомізували, використовуючи спосіб розпилювального піролізу (SP100), що виконується згідно з даним винаходом. Максимальна температура, що досягалася в реакторі, де проводили сушіння, піроліз і ущільнення, становила 500 °С.

Фігура 3 показує СЕМ фотографії частинок беміту, отриманих таким чином. Рентгенівський дифракційний аналіз дозволяв ідентифікацію орторомбічного беміту. БЕТ питома площа поверхні порошку була 402 м<sup>2</sup>/г, а середній діаметр пор (БЕТ) був 3 нм. Лазерний аналіз розміру частинок давав наступні величини: d<sub>10</sub>=0,76 мкм, d<sub>50</sub>=1,09 мкм і d<sub>90</sub>=1,8 мкм.

Приклад 3: Приготування порожнистих частинок CuO

Готували водний розчин, використовуючи 241 г порошку тригідрату нітрату міді Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, розчиняючи в 1 л води.

Розчин попередника атомізували, використовуючи спосіб розпилювального піролізу. Максимальну температуру печі, де проводили сушіння, піроліз і ущільнення, встановлювали на 800 °С.

Частинки потім термічно обробляли в печі повітряного сушіння протягом 2 годин при 500 °С, щоб закінчити розкладання нітрату, яке залишається неповним на виході реактора.

Фігура 4 показує частинки  $\text{CuO}$ , отримані таким чином. Рентгенівський дифракційний аналіз дозволяв ідентифікацію моноклінного  $\text{CuO}$ . Лазерний аналіз розміру частинок давав наступні величини:  $d_{10}=0,416$  мкм,  $d_{50}=0,700$  мкм і  $d_{90}=0,999$  мкм.

Приклад 4: Приготування порожнистих металевих мідних частинок

5 Порошок  $\text{CuO}$ , отриманий в прикладі 3, вміщували в піч. Потік відновного газу (наприклад, 5 %  $\text{H}_2$ , 95 %  $\text{N}_2$ ) циркулювали в печі протягом реакції. Відновлення проводили протягом періоду 3 години при температурі 500 °C.

Рентгенівський дифракційний аналіз показував, що всі частинки, отримані таким чином, були мідними частинками.

10 Приклад 5: Мезопористі частинки оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Частинки готували, використовуючи нижчеописаний спосіб:

1 - нагрівали 300 мл води при 80 °C,

2 - при підйомі температури (до 60 °C) додавали алкоксид алюмінію при 0,7 М (тобто 42,9 г) і енергійно перемішували,

15 3 - закривали перемішували протягом однієї години при 80 °C,

4 - після однієї години додавали 2,6 мас. % (тобто 1,11 г) азотної кислоти,

5 - закривали і перемішували протягом двох годин при 80 °C.

Розчин попередника атомізували, використовуючи спосіб розпилювального піролізу згідно з даним винаходом. Профіль максимальних температур, що досягаються в реакторі, де 20 проводили сушіння, піроліз і ущільнення, становив 350 °C, 600 °C і 800 °C.

Фігура 5 показує СЕМ зображення отриманих частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгенівський дифракційний аналіз дозволяв ідентифікацію аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . БЕТ питома площа поверхні порошку була 383  $\text{m}^2/\text{г}$ , а середній діаметр пор був 2,4 нм. Лазерний аналіз розміру частинок давав наступні величини:  $d_{10}=0,95$  мкм,  $d_{50}=1,33$  мкм і  $d_{90}=2,26$  мкм.

25 Приклад 6: Мезопористі змішані частинки  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Силіказоль

У склянку вводили 627 мл демінералізованої води з 8 г поверхнево-активної речовини (полоксамер, такий як Pluronic, СТАВ (бромід гексадецилтриметиламонію) або похідне бридж- 30 продуктів, наприклад поліоксіетилену). Після розчинення поверхнево-активної речовини додавали 28 г ТЕОС в одній партії при безперервному перемішуванні. Суміш енергійно перемішували протягом 15 годин, дозволяючи протікати гідролізу і конденсації ТЕОС і, таким чином, формуванню силікагелю.

Золь оксиду титану

35 Паралельно 1,5 мл об'єм азотної кислоти вводили в колбу, що містить 100 мл демінералізованої води. Розчин нагрівали до 70 °C і додавали 17 г буюксиду титану. Реакцію проводили при енергійному перемішуванні протягом періоду 12 годин, дозволяючи синтез наночастинок оксиду титану. Дисперсію залишали осідати протягом двох годин, дозволяючи видалення бутанолу з поверхні.

Розпилювальний піроліз

40 Титановий золь вводили в силіказоль, і дану суміш перемішували магнітним способом протягом п'яти хвилин.

Розчин попередника атомізували, використовуючи спосіб розпилювального піролізу згідно з даним винаходом. Максимальну температуру печі, де проводили сушіння, піроліз і ущільнення, встановлювали на 500 °C.

45 Подальша обробка

Потім частинки піддавали термічній обробці в печі з повітряним сушінням протягом 4 годин при 700 °C.

Даний спосіб повторювали, змінюючи кількість  $\text{TiO}_2$ , отримуючи три зразки: SITI\_01, SITI\_02 і SITI\_03 (дивись таблицю 1 нижче).

50

Таблиця 1

Позначення	Маса ТЕОС	Маса буюксиду титану	Масове відношення $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Питома площа поверхні БЕТ	Питома площа поверхні БДГ	Об'єм пор БДГ	Об'єм пор БЕТ	Середній діаметр пор БЕТ
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

5 Фігура 6 показує СЕМ зображення отриманих частинок: SITI\_01 (а), SITI\_02 (b) і SITI\_03 (з).  
Таблиця 2 нижче підсумовує властивості трьох отриманих зразків.

Таблиця 2

Позначення	Середній діаметр	Діаметр по лазерної гранулометрії (число)	Питома площа поверхні БЕТ	Питома площа поверхні БДГ	Середній діаметр пір	РФА фази $\text{TiO}_2$ (аморфний $\text{SiO}_2$ )
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/брукіт
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/брукіт
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/брукіт

10 Величини середніх діаметрів отримували шляхом статистичного вивчення електронних мікроскопічних зображень.

Приклад 7: Інші типи частинок

Інші частинки готували і характеризували згідно з даним винаходом. Наприклад, фігури 7-9 показують зображення електронного сканувального мікроскопа для частинок згідно з даним винаходом:

- 15 - порожнисті частинки оксиду алюмінію (фігура 7),  
- щільні частинки оксиду кремнію (фігура 8) і  
- порожнисті частинки оксиду магнію ( $\text{MgO}$ ) (фігура 9).

Таблиця 3 нижче показує приклади різних типів синтезованих частинок згідно з даним винаходом.

20 Елементи зі значком ":" в назві частинки в таблиці 3 являють собою частинки з легуючими добавками.

Термін "Біо- $\text{SiO}_2$ " стосується оксиду кремнію на основі біоматеріалу, виготовленого з силікату натрію, який може бути отриманий шляхом діставання з рослинних харчових відходів.

Таблиця 3

	Розмір (мкм)	Морфологія	Кристалічна фаза
h-ZnO	0,5	щільний	гексагональний
h-ZnO:Al	1	порожнистий	гексагональний
h-ZnO:Al	5	порожнистий	гексагональний
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	порожнистий	аморфний
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	порожнистий	кубічний
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	порожнистий	ромбоєдричний
SiO <sub>2</sub>	1,9	щільний	аморфний
SiO <sub>2</sub>	1,2	мезо	аморфний
O-AlOOH	1,1	мезо	орторомбічний
C-CuO	0,7	порожнистий	кубічний
Анатаз-TiO <sub>2</sub>	0,8	мезо	суміш анатазу і рутилу
Рутил-TiO <sub>2</sub>	1	мезо	квадратний
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	мезо	аморфний
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	мезо	кубічний
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	щільний	ромбоєдричний
SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1,3	мезо	анатаз
m-MMTHPS=монтморилоніт ((Na, Ca) <sub>0,3</sub> (Al, Mg) <sub>2</sub> Yes <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> O)	1	мезо	моноклінний
h-LDHMG63HT =гідротальцит (гідрокарбонат магнію алюмінію)	1	мезо	гексагональний
h-Mg(OH) <sub>2</sub>	0,7	мезо	гексагональний
h-ZnO:Al	1	мезо	гексагональний
C-MgO	1,9	порожнистий	кубічний
Q-ZrO <sub>2</sub>	0,4	порожнистий	квадратний
Q-ZrO <sub>2</sub>	0,6	щільний	квадратний
h-ZnO:Al	1	порожнистий	гексагональний
h-ZnO:Al	1	порожнистий	гексагональний
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	порожнистий	кубічний
C-MgO	1,9	порожнистий	кубічний
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	0,5	порожнистий	кубічний
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er:Eu:Yb	0,6	порожнистий	кубічний
C-CeO <sub>2</sub>	0,7	порожнистий	кубічний
YSZ=оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію	0,7	порожнистий	квадратний
YSZ=оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію	0,6	щільний	квадратний
C-CCTO=CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	0,3	щільний	кубічний
Біо-SiO <sub>2</sub>	1	мезо	аморфний
Q-ZrO <sub>2</sub>	0,6	мезо	квадратний
c-BaTiO <sub>3</sub>		не вимір.	кубічний
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	щільний	гематит
O-MgSO <sub>4</sub>	1,5	порожнистий	орторомбічний
C-ZMFO (Zn <sub>0,18</sub> Mn <sub>0,82</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1,5	щільний	кубічний
M-Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,8	щільний	моноклінний
NiMn оксид	0,8	щільний	суміш
Муліт (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		порожнистий	не вимір.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		не вимір.	не вимір.
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не вимір.	не вимір.
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не вимір.	не вимір.
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не вимір.	не вимір.
CoFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		не вимір.	не вимір.
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		не вимір.	не вимір.
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		не вимір.	не вимір.

Величини розмірів в таблиці 3 отримували шляхом статистичного аналізу електронних мікроскопічних зображень. Отримана питома площа поверхні по БЕТ порошку рутилу  $\text{TiO}_2$  становила  $47 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отримана питома площа поверхні по БЕТ порошку анатазу  $\text{TiO}_2$  становила  $198 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отримана питома площа поверхні по БЕТ порошку вюрциту  $\text{ZnO}$  (позначений як h-ZnO в таблиці 3) становила  $39 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Приклад 8: Впровадження частинок, отриманих в прикладі 2, в поліетиленову матрицю

Частинки беміту, отримані в прикладі 2, вводили в поліетиленову матрицю шляхом екструзійного змішування. Екструдер являв собою модель Clextral з двома гвинтами EVOLUM HT 32, що спільно обертаються, з відношенням L/D 44 і діаметром гвинта 32 мм.

Використані пропорції були наступні: 80 % поліетилену і 20 % частинок беміту по масі. Профіль температури екструзії був наступний:

	F	Z11	Z10	Z9	Z8	Z7	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1
Задана температура (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	170	150	100	15
Реальна температура (°C)	178	178	182	185	180	181	181	182	169	154	100	15

Швидкість гвинта встановлювали 250 обертів/хв., руховий момент 44 %, максимальний тиск становив 40 бар, температура матеріалу становила  $180^\circ\text{C}$ , і сушіння проводили при  $50^\circ\text{C}$  протягом 4 годин.

Фігура 10 показує СЕМ зображення частинок беміту, отриманих згідно з даним винаходом всередині поліетиленової матриці.

Приклад 9: Впровадження частинок, отриманих в прикладі 4, в матрицю

Мідні металеві частинки, отримані в прикладі 4, диспергували при 58 мас. % у водній матриці, що містить, зокрема, 13 % спирти (етанол або етиленгліколь+лимонна кислота).

Даний спосіб був наступний:

- Поверхню мідних частинок промивали: мідні частинки суспендували в концентрованому розчині лимонної кислоти протягом 24 годин при навколишній температурі. Частинки потім відфільтровувати і суспендували в розчині етанолу і лимонної кислоти протягом 24 годин при навколишній температурі. Частинки відфільтровувати і сушили.

- Частинки механічно диспергували в етанолі, отримуючи пасту. Її змішували з водним розчином.

Кінцевий розчин містив 58 мас. % мідних частинок, 13 мас. % спиртового розчину (наприклад, 90 % етанолу+10 % лимонної кислоти по масі) і 29 мас. % водного розчину.

Приклад 10: Впровадження порожнистих частинок  $\text{ZrO}_2$  в емалеву матрицю

Порожністі частинки  $\text{ZrO}_2$ , отримані згідно з даним винаходом, диспергували в емалеву матрицю у водній суспензії, використовуючи наступний спосіб:

1. Попереднє диспергування порожнистих частинок у водному розчині: порожністі частинки суспендували у водному розчині. Частка порожнистих частинок може змінюватися від 50 % до 90 % від маси твердого матеріалу.

2. Попереднє диспергування порошку емалі у водному розчині. Частка порошку емалі може змінюватися від 50 % до 90 % від маси твердого матеріалу.

3. Дану суспензію порожнистих частинок додавали в суспензію емалі, поки дану суміш механічно перемішували. У своїй кінцевій формі суспензія може містити від 30 мас. % до 60 мас. % твердих речовин і від 40 мас. % до 70 мас. % водного розчину.

Отриману суспензію можна було напилувати на металеву підкладку. Підкладку, покриту емаллю, сушили на повітрі при приблизно  $100^\circ\text{C}$  і потім піддавали випаленню при високій температурі (від  $800$  до  $1000^\circ\text{C}$ ) залежно від якості емалі.

Фігура 11 показує СЕМ зображення щільної емалевої матриці, що містить 20 % порожнистих частинок оксиду цирконію, нанесеної розпиленням на сталеву підкладку.

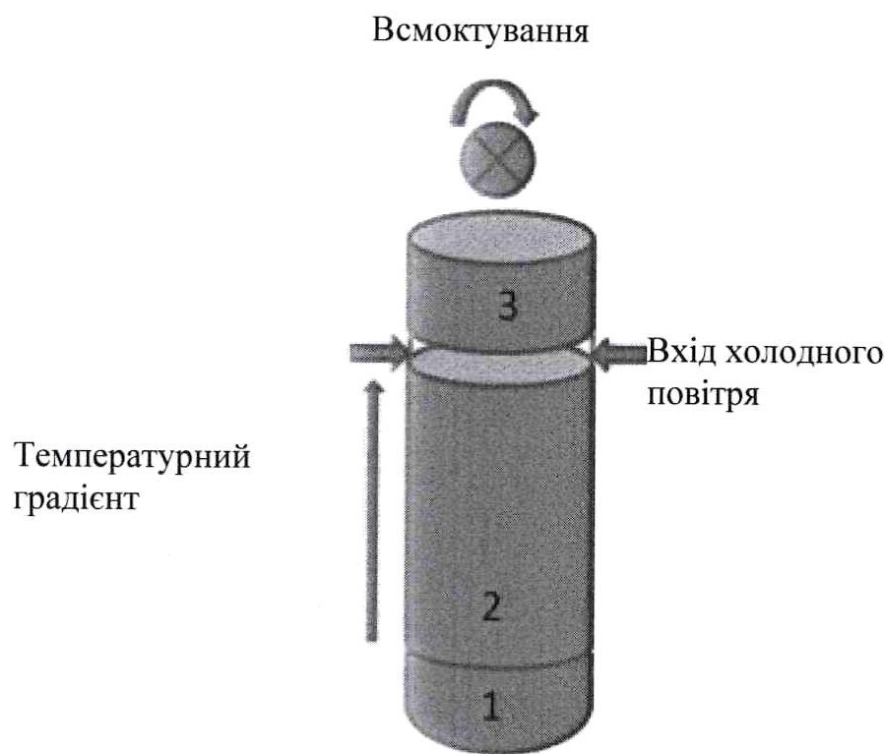
Приклад 11: Впровадження щільних частинок  $\text{ZnO}$  в АБС матрицю

Фігура 12 являє собою СЕМ зображення частинок  $\text{ZnO}$ , отриманих згідно з даним винаходом, впроваджених в АБС матрицю (акрилонітрил-бутадієн-стирол).

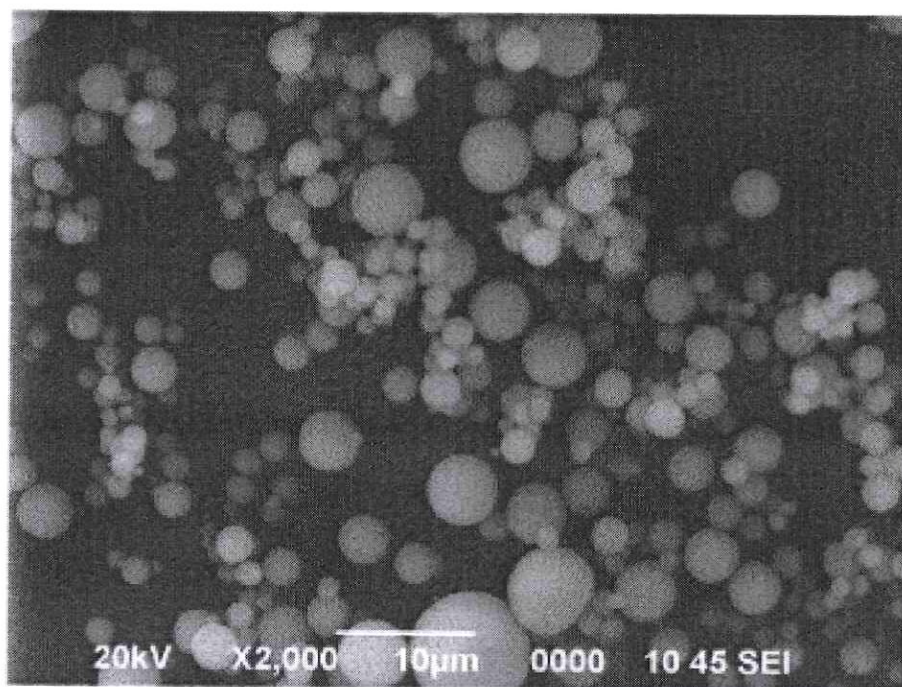
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Спосіб приготування сферичних неорганічних мікрометричних та індивідуалізованих частинок шляхом піролізу аерозолі, в якому здійснюють наступні стадії в реакторі:
  - (1) розпилюють рідкий розчин, що містить попередник одного або декількох неорганічних матеріалів, з яких повинні формуватися частинки, при заданій мольній концентрації в розчиннику, при температурі від 10 °С до 40 °С, отримуючи аерозоль крапель розчину,
  - 10 - (2) нагрівають даний аерозоль до температури від 40 °С до 120 °С, достатньої, щоб забезпечити випаровування розчинника і формування частинок,
  - (3) нагрівають дані частинки до температури від 120 °С до 400 °С, достатньої, щоб забезпечити розкладання попередника з утворенням неорганічного матеріалу, і
  - (5) витягують сформовані таким чином частинки.
- 15 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що після стадії (3) він включає стадію (4) ущільнення вказаних частинок, яку здійснюють в діапазоні температур від 200 до 1000 °С.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що він включає стадію (4а) загартування вказаних частинок, яку здійснюють в проміжку між стадією (3) за п. 1 або стадією (4) ущільнення частинок за п. 2 і стадією (5) витягання частинок.
- 20 4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що стадію (1) розпилення здійснюють протягом періоду, що менший або дорівнює 10 секундам.
5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що стадію (2) нагрівання здійснюють протягом періоду, що менший або дорівнює 10 секундам.
6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що стадію (3) нагрівання здійснюють протягом періоду, що менший або дорівнює 30 секундам.
- 25 7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що стадію (5) витягання здійснюють при температурі нижче 100 °С.
8. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що стадію (4а) загартування частинок здійснюють шляхом введення холодного газу по всій або частині окружності реактора.
- 30 9. Спосіб приготування матеріалу, який містить дисперговані частинки, при цьому вказаний спосіб включає стадію, на якій здійснюють контакт матриці з частинками, приготованими способом за будь-яким з пунктів 1-8.
10. Спосіб за пунктом 9, який **відрізняється** тим, що додатково включає етап формування даного матеріалу.
- 35 11. Частинки, отримані способом як визначено в будь-якому з пп. 1-8, які є сферичними неорганічними мікрометричними і індивідуалізованими частинками і мають: діаметр від 0,2 до 5 мікрометрів, питому площу поверхні більшу або таку, що дорівнює 15 м<sup>2</sup>/г, і коефіцієнт сферичності більший або такий, що дорівнює 0,75.
- 40 12. Частинки за п. 11, які **відрізняються** тим, що являють собою частинки ZnO, частинки оксиду алюмінію, частинки беміту, частинки діоксиду кремнію, частинки оксиду міді, частинки оксиду титану, частинки змішаного оксиду кремнію і титану, частинки монтморилоніту, частинки гідротальциту, частинки MDH, частинки оксиду магнію, частинки діоксиду цирконію, частинки оксиду ітрію Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, частинки діоксиду церію, частинки діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, частинки CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, частинки BaTiO<sub>3</sub>, частинки оксиду заліза, частинки сульфату магнію, частинки Zn<sub>0,18</sub>Mn<sub>0,82</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, частинки Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, частинки оксиду нікелю марганцю, частинки муліту, частинки ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, частинки MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, частинки NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, частинки CoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, частинки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> або частинки Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.
- 45 13. Частинки за п. 11, які **відрізняються** тим, що являють собою частинки MgO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, стабілізованого ітрієм, муліту (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) або такі леговані частинки.
- 50 14. Матеріал, отриманий способом, як визначено в п. 9 і 10.





Фіг. 1



Фіг. 2

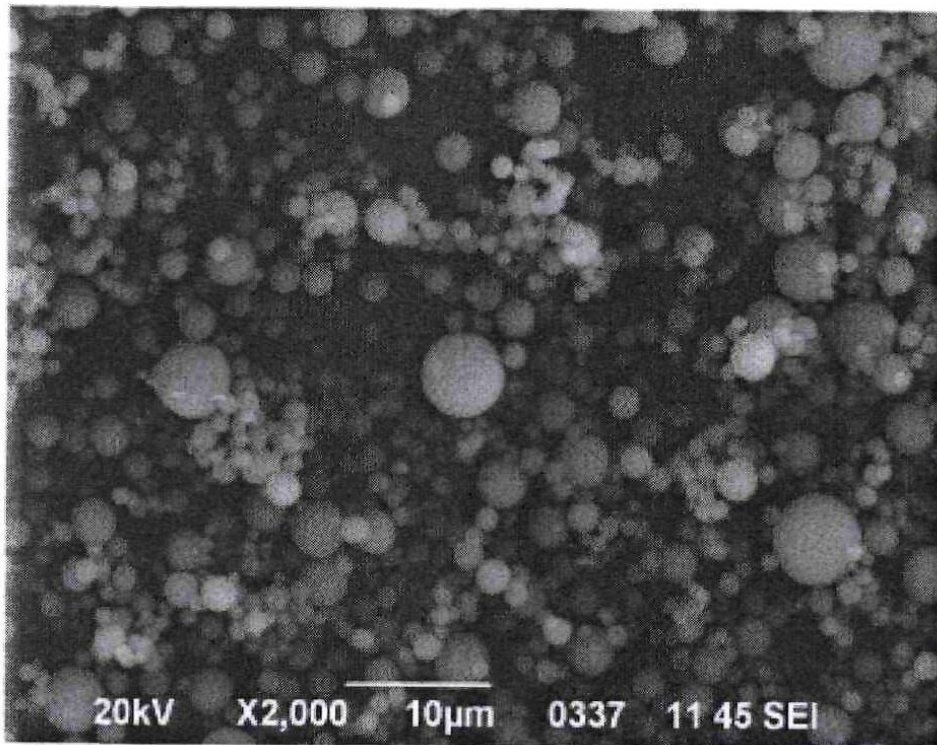


Fig. 3a

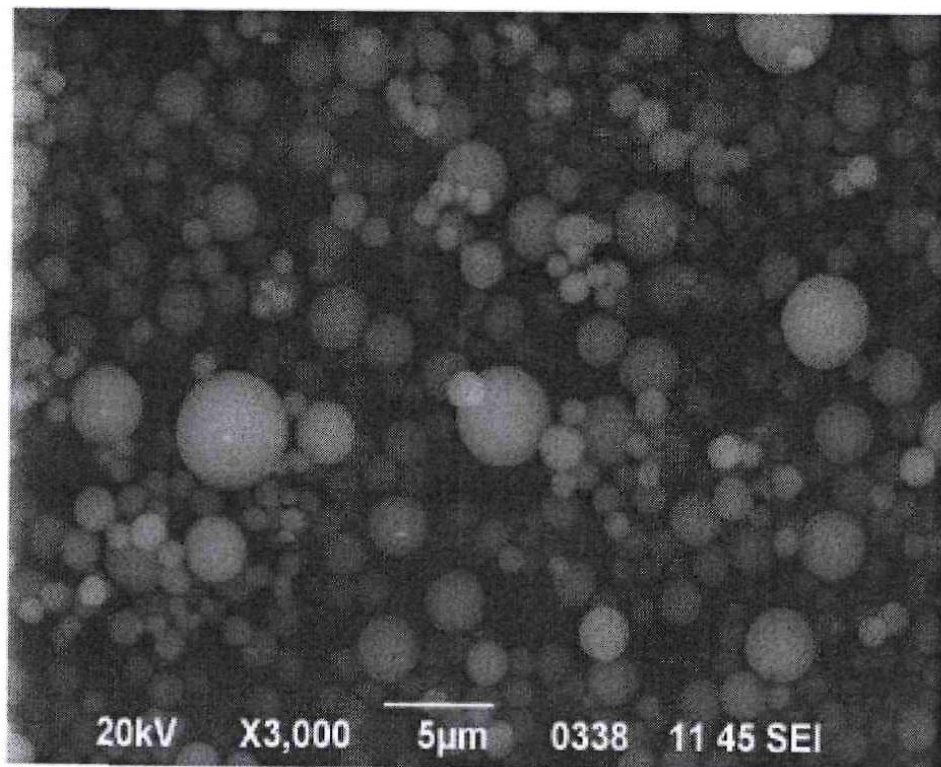


Fig. 3b



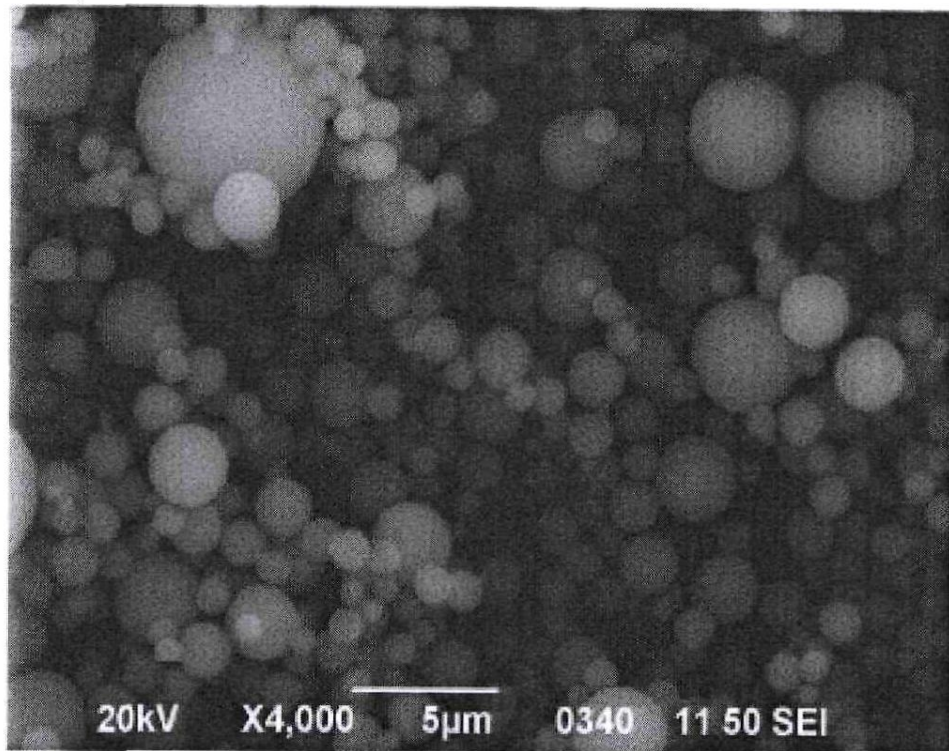


Fig. 3c

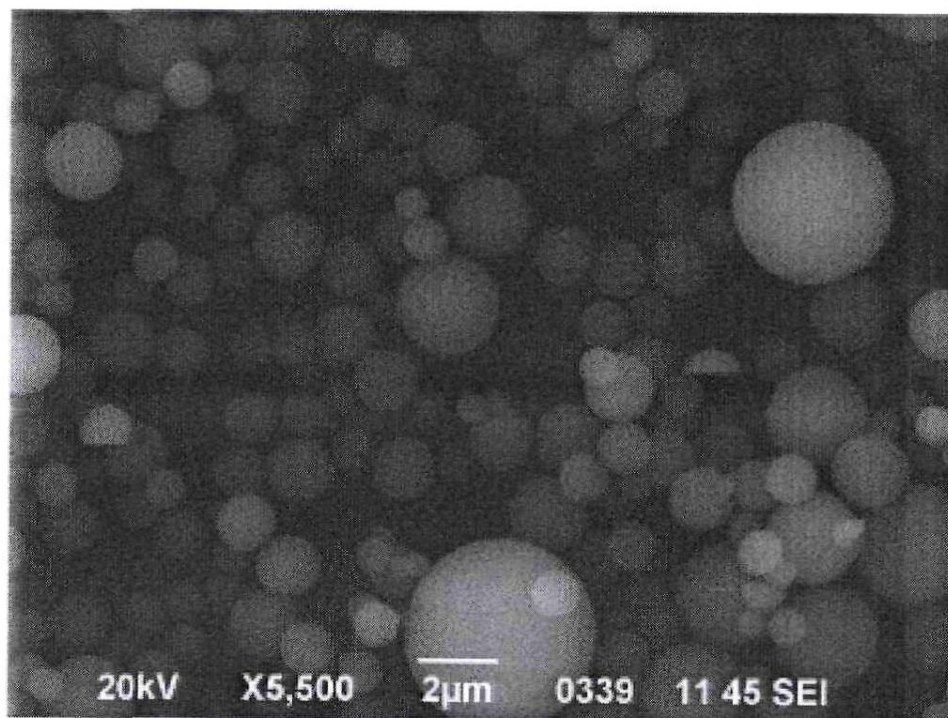


Fig. 3d

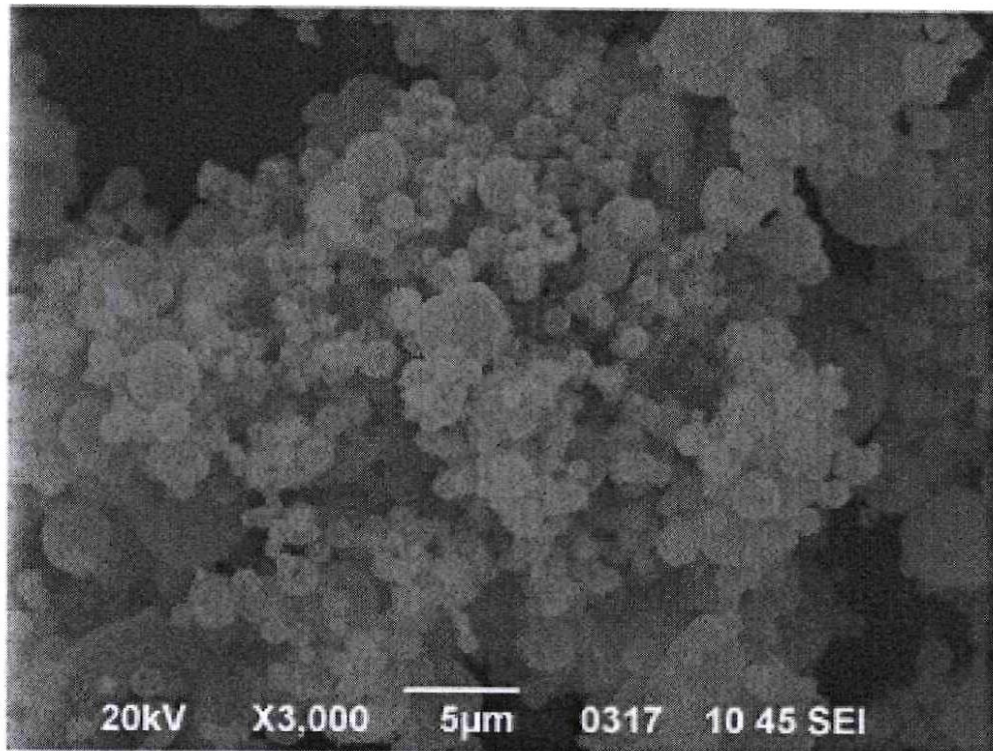


Fig. 4a

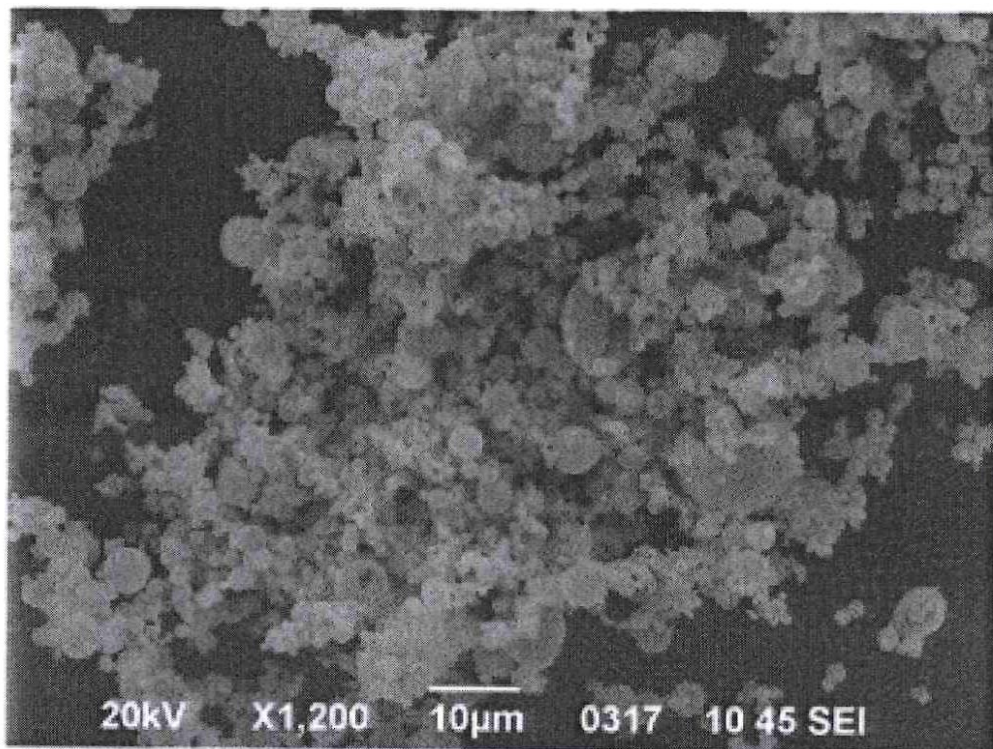


Fig. 4b



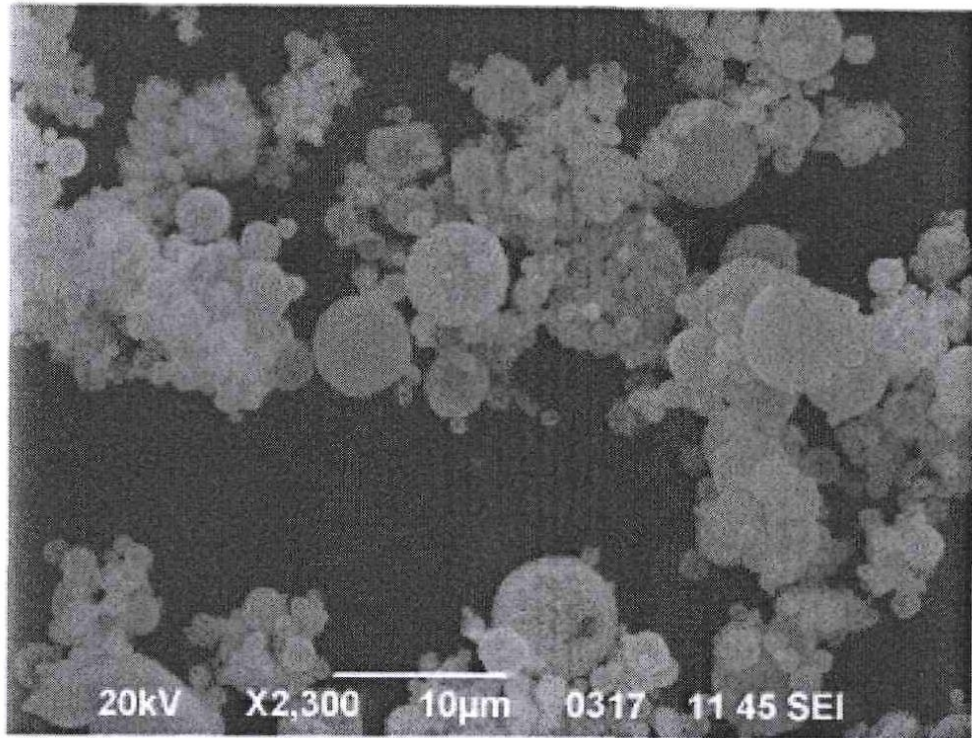


Fig. 4c

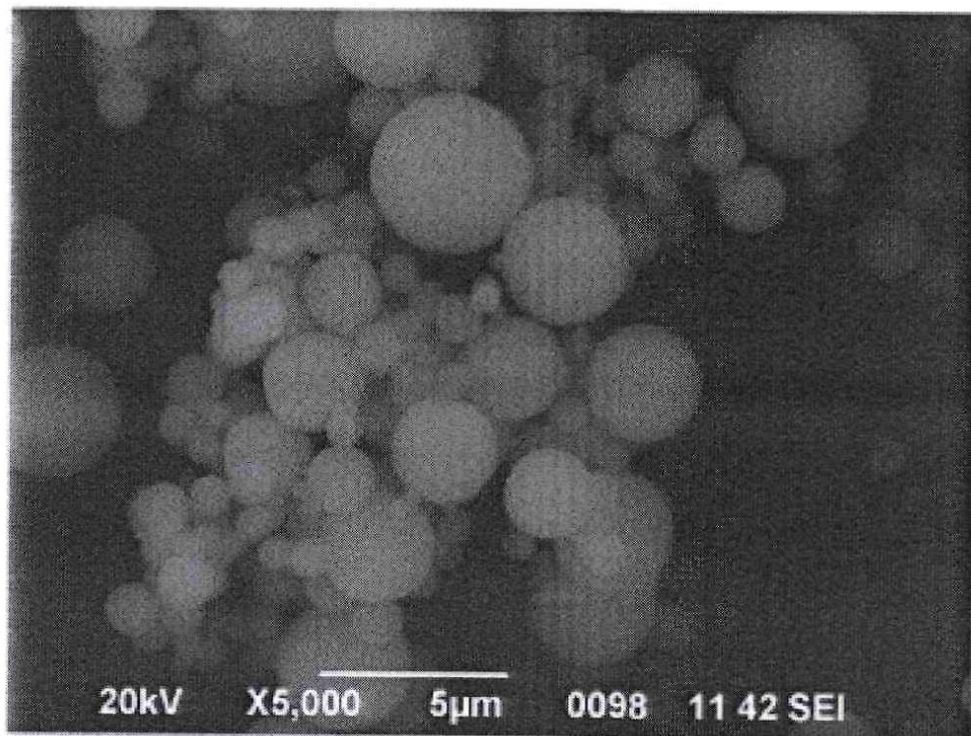


Fig. 5a

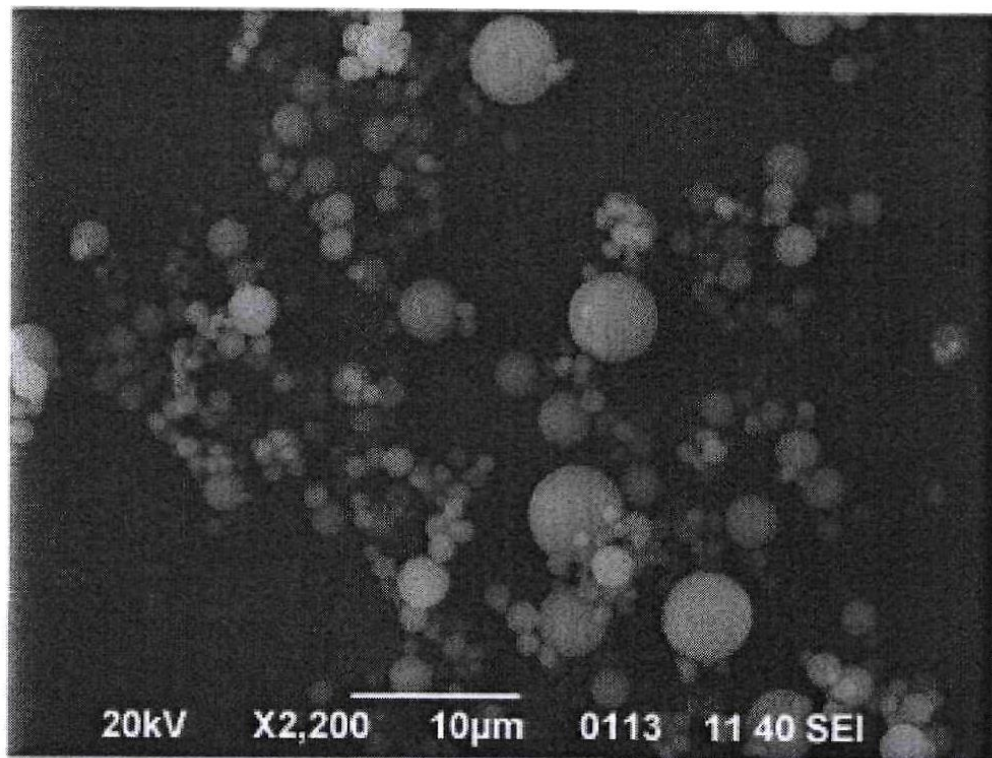


Fig. 5b

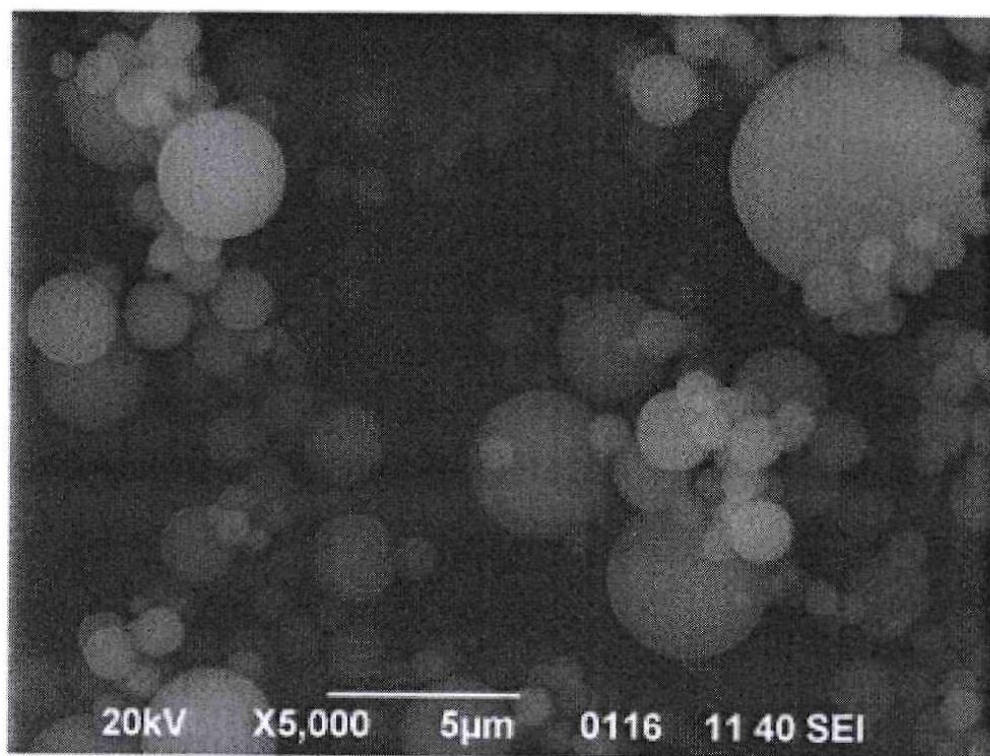


Fig. 5c



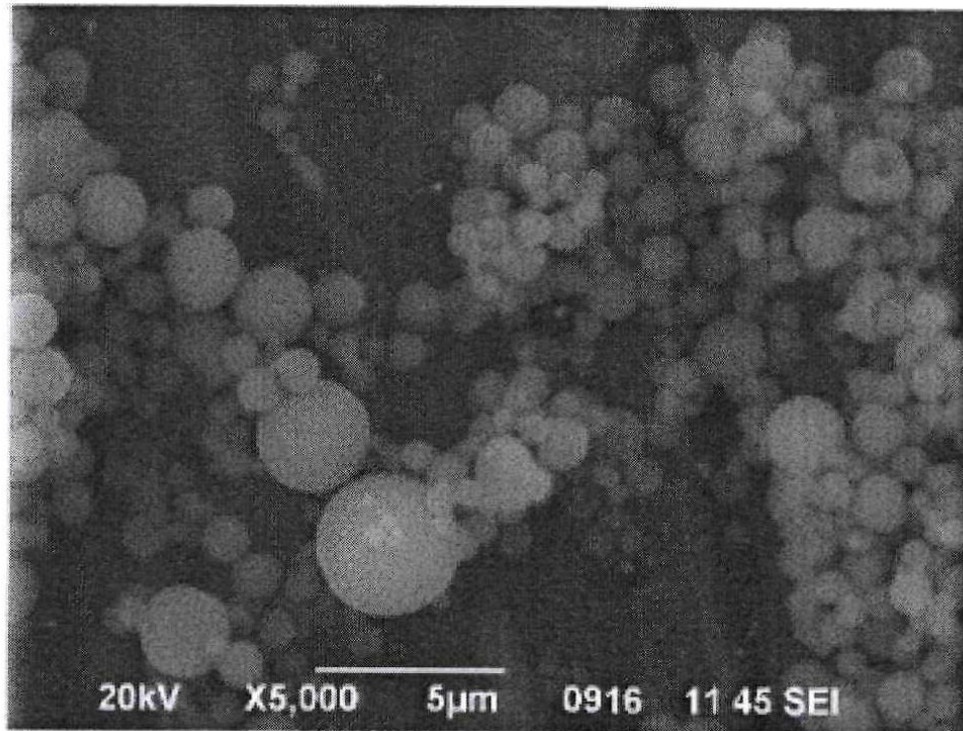


Fig. 6a

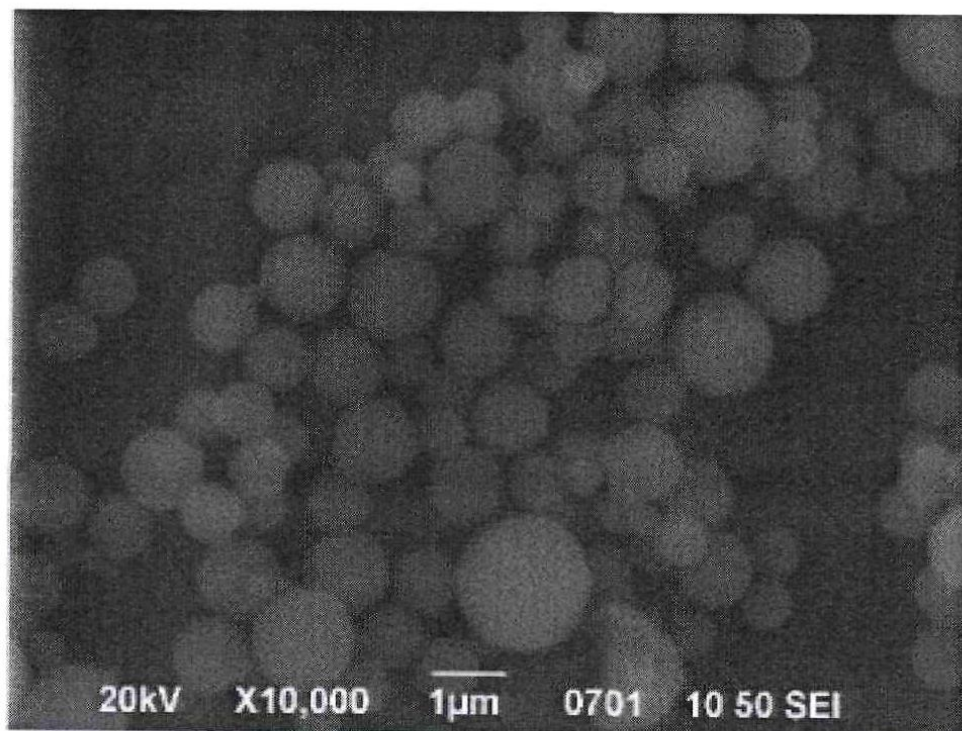


Fig. 6b

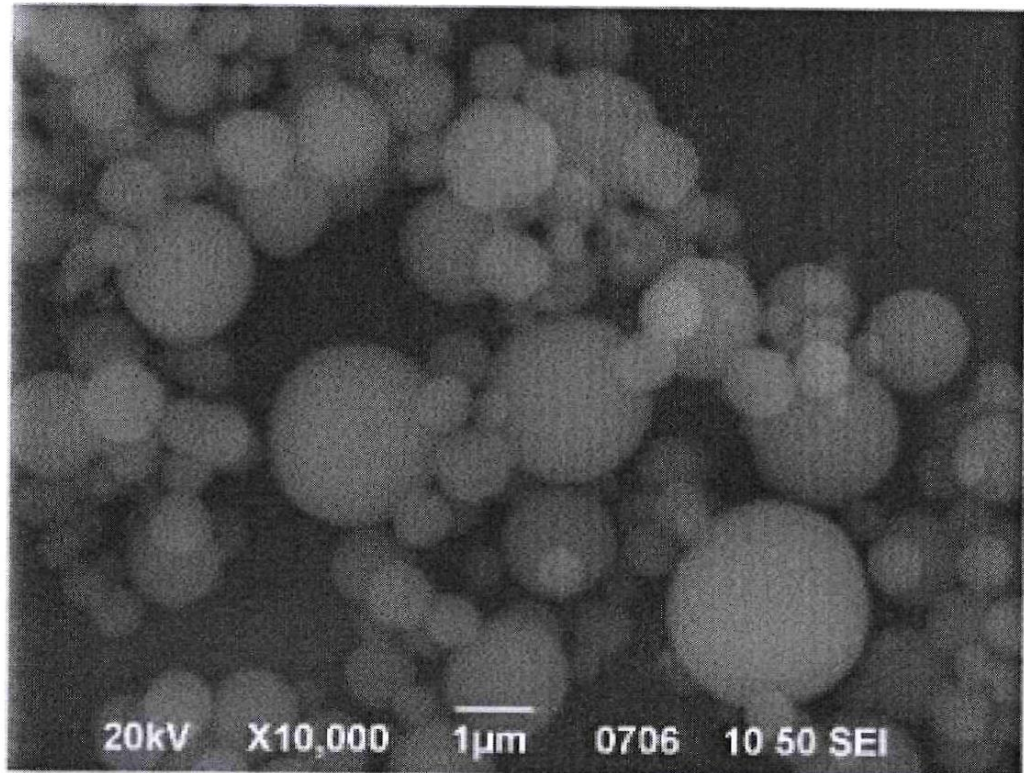


Fig. 6c



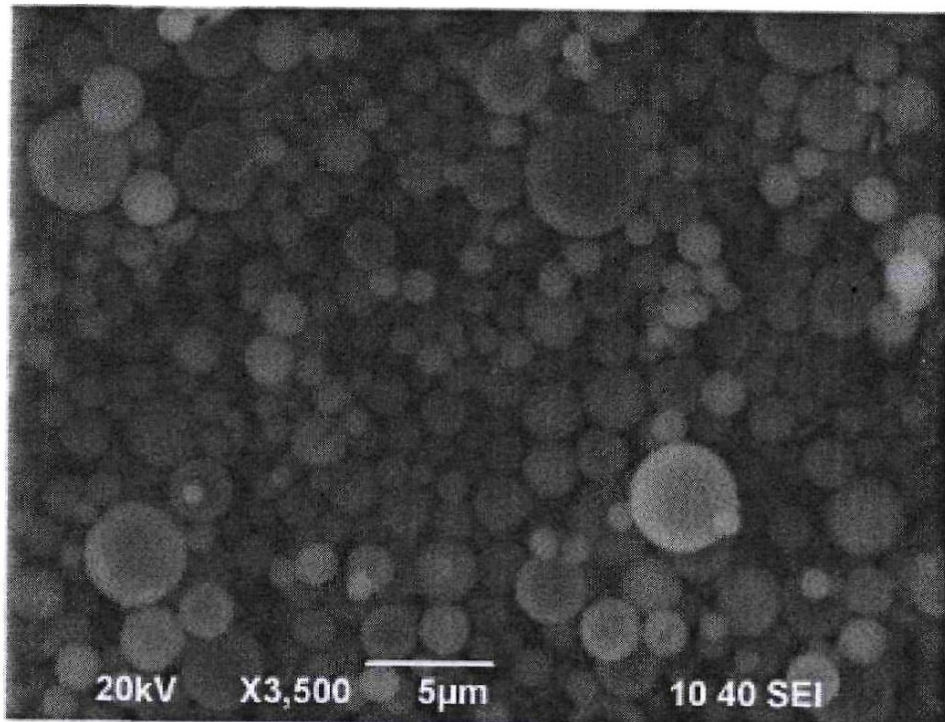


Fig. 7a

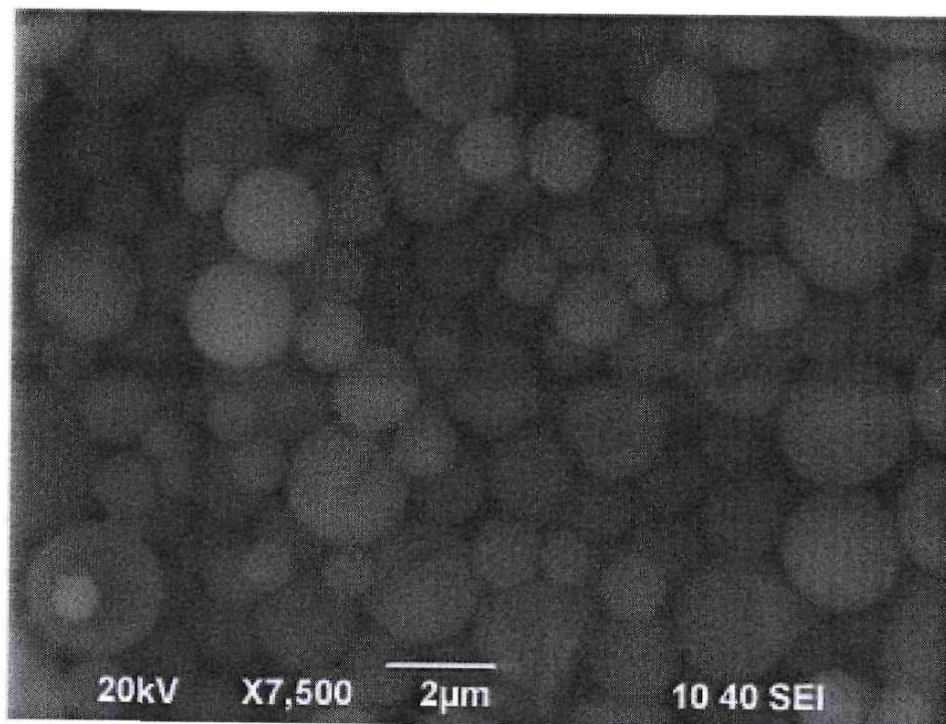


Fig. 7b

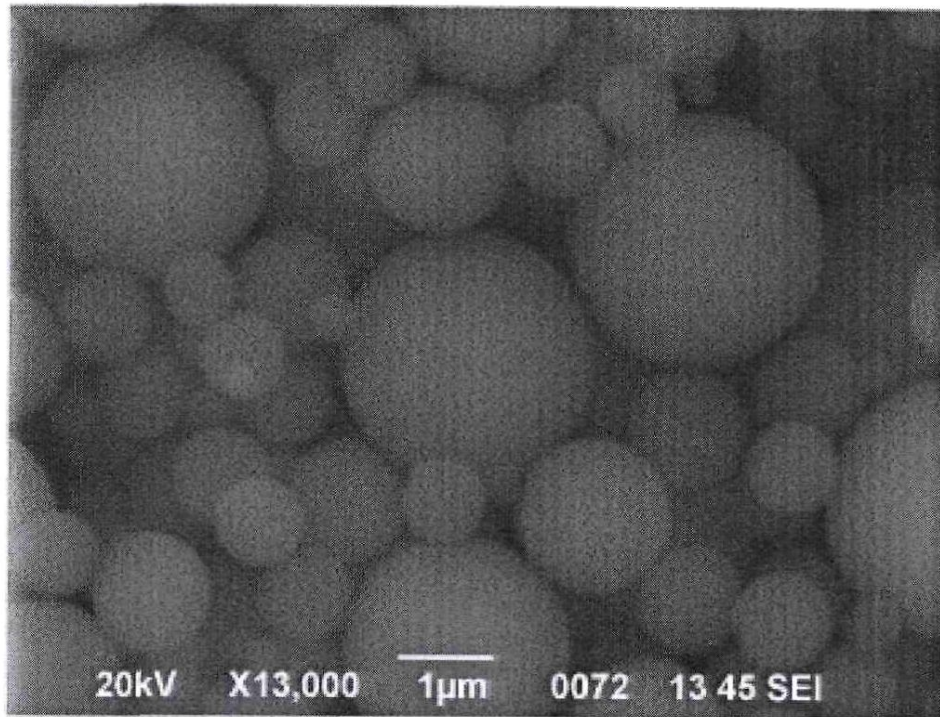


Fig. 8a

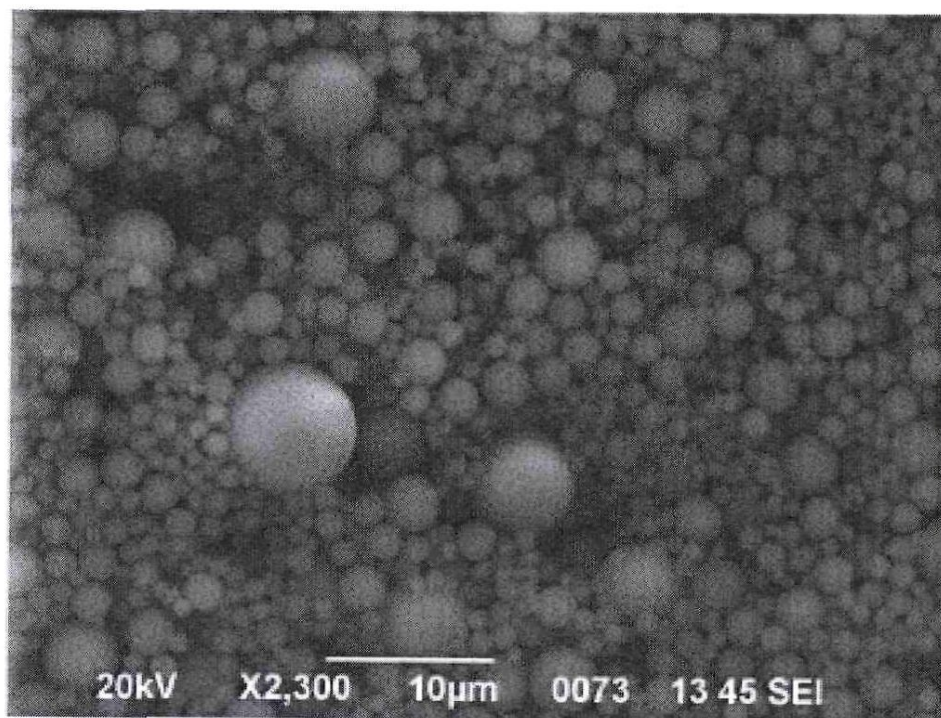


Fig. 8b



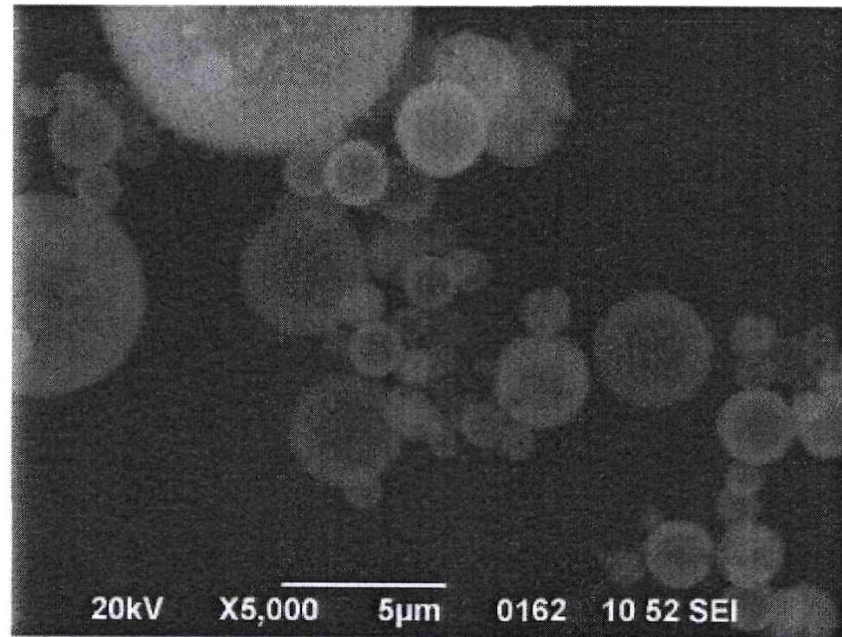


Fig. 9

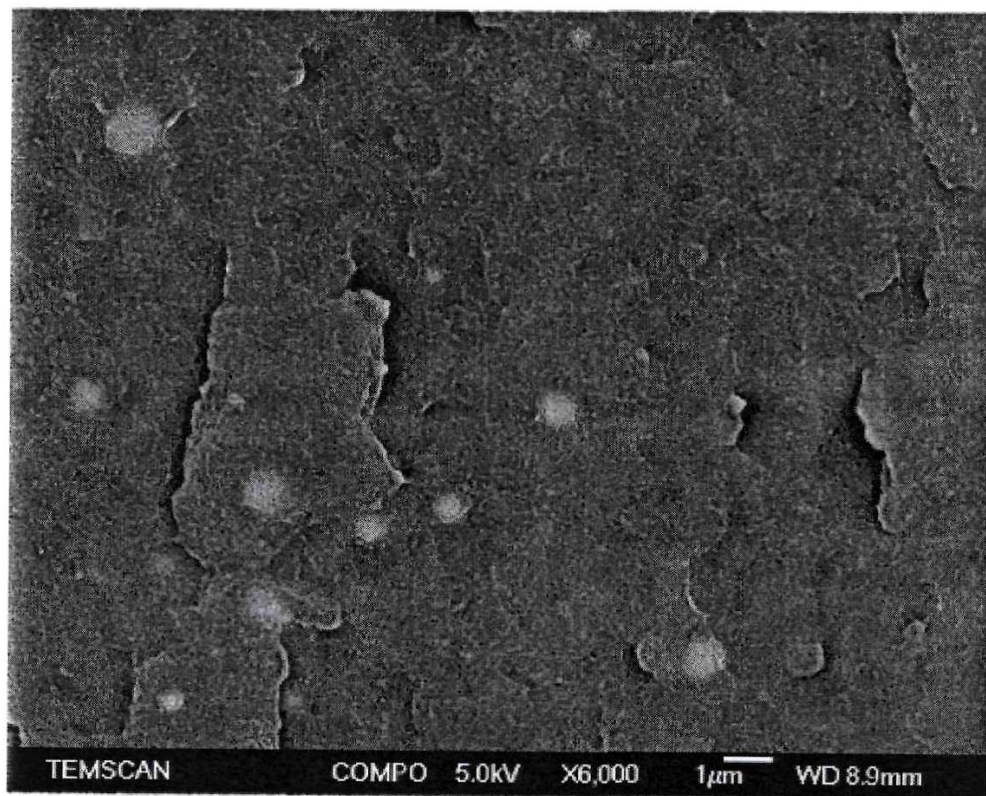


Fig. 10

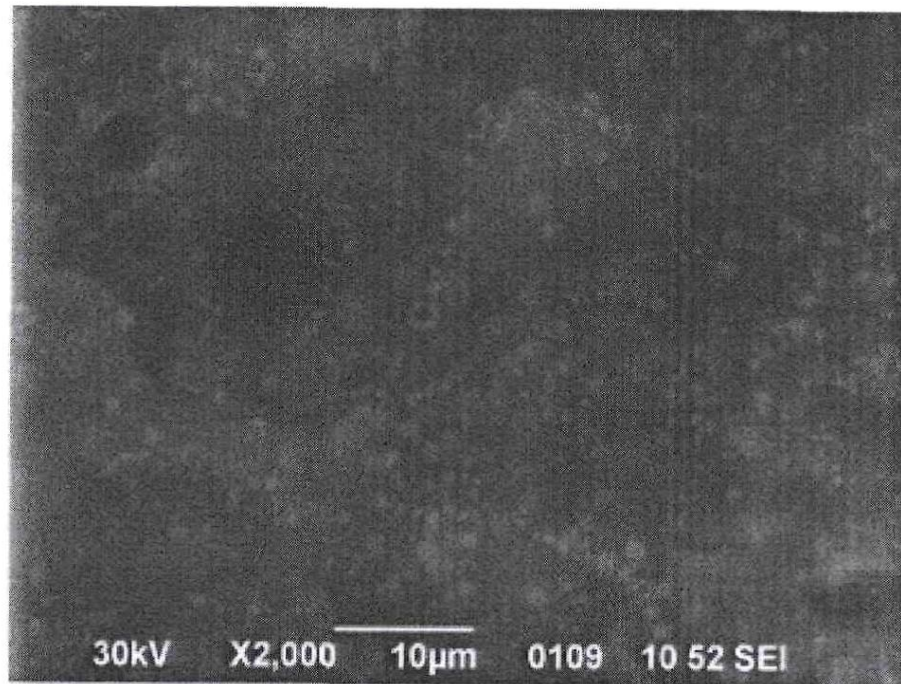


Fig. 11

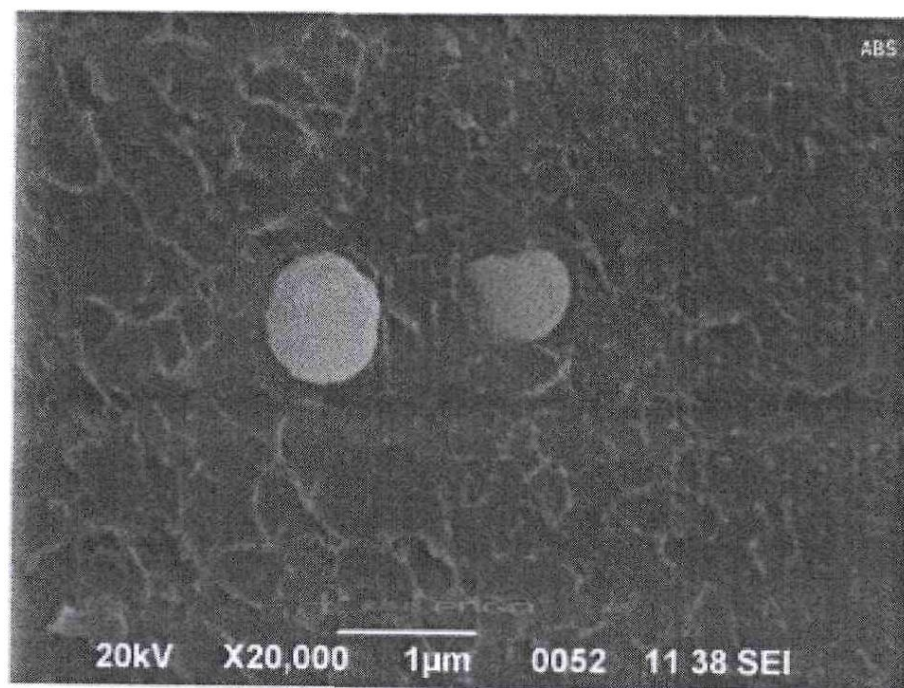


Fig. 12a



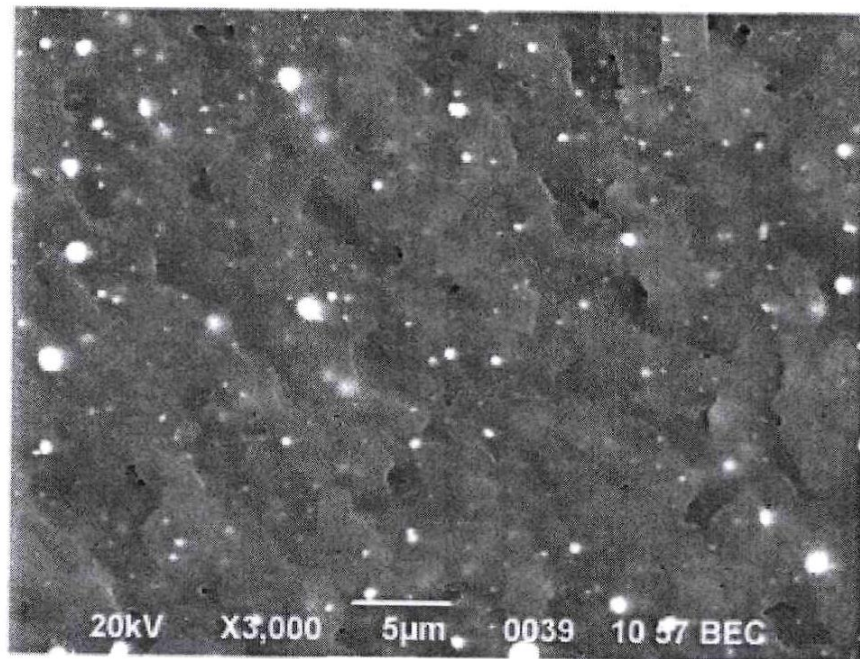


Fig. 12b

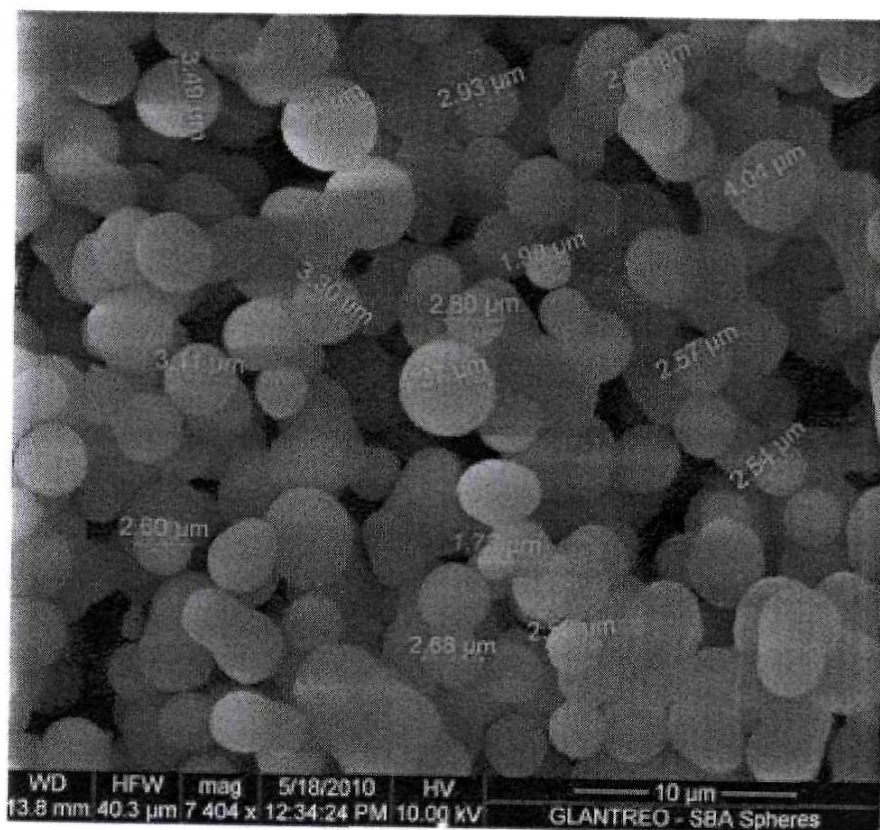


Fig. 13

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601