

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 581 925**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **86 06793**

⑤1 Int Cl* : B 28 C 1/08 // C 04 B 35/10, 35/48.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 7 mai 1986.

③0 Priorité : JP, 17 mai 1985, n° 60-103824.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 47 du 21 novembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *MITSUBISHI MINING & CEMENT CO.
Limited Company. — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Yoshiharu Ozaki, Mitsushi Wadasako, Tos-
hihiro Kasai et Yoshinori Shinohara.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Michel Moinas.

⑤4 Procédé de préparation de microsphères céramiques.

⑤7 Le procédé de fabrication de microsphères céramiques
comprend les étapes consistant à former une suspension de
poudres céramiques fines comme phase dispersée et d'eau
comme moyen de dispersion, à disperser la suspension comme
gouttelettes dans un liquide à haut point d'ébullition pour
obtenir des particules sphériques, et à soumettre le produit
résultant à un séchage et à une calcination.

Le liquide à haut point d'ébullition a sensiblement le même
poids spécifique que la suspension et est non miscible avec
l'eau et non réactif vis-à-vis des poudres céramiques fines.

FR 2 581 925 - A1

PROCÉDE DE PREPARATION DE MICROSPHERES CERAMIQUES

L'invention se rapporte à un procédé de préparation de microsphères céramiques, plus particulièrement un procédé permettant une réduction sensible de la taille de l'équipement nécessaire et à la préparation de microsphères, même avec des céramiques qui ne peuvent pas être transformées en sols.

Les microsphères céramiques sont des particules fines et sphériques. Lorsqu'elles sont utilisées comme agent de remplissage dispersées dans d'autres milieux, elles permettent un haut degré de remplissage à cause de l'espacement étroit entre les particules. Lorsqu'elles sont utilisées comme corps de frittage à former selon différentes configurations, la mise en forme en est facile, à cause d'excellentes propriétés d'écoulement.

Dans un procédé connu pour la préparation de microsphères céramiques, le sol de matériaux céramiques est laissé tomber goutte-à-goutte dans un liquide d'un type unique, afin de créer les formes sphériques. Cette méthode présente cependant une difficulté, à savoir la nécessité d'une grande hauteur de goutte-à-goutte depuis le niveau de liquide de façon à obtenir de véritables sphères, ce qui se traduit par une grande taille dans les équipements. Comme procédé pour résoudre ces difficultés, la demande de brevet japonais publiée, mais non examinée, n° 57-84731 décrit les étapes consistant à laisser tomber goutte-à-goutte le sol colloïdal de matériaux céramiques dans une solution comprenant deux couches constituées d'un liquide à haut point d'ébullition ayant un poids

spécifique inférieur à celui du sol et qui est non miscible à l'eau et d'un liquide ayant un poids spécifique supérieur à celui du sol afin de réaliser les sphères, puis à soumettre le produit résultant à un séchage et à une calcination. Ce procédé est apte à faire de véritables sphères avec une hauteur de goutte-à-goutte faible depuis le niveau du liquide, et permet en conséquence la préparation de microsphères céramiques au moyen d'un équipement de petite taille.

Cependant, le matériau céramique selon ce procédé est limité aux matériaux transformables en sols colloïdaux. Ce procédé ne peut pas être utilisé pour des matériaux céramiques qu'on ne peut transformer en sol, à savoir ceux dont les particules solides précipitent facilement lorsqu'ils sont dispersés dans un liquide.

Egalement dans ce procédé, le sol dispersé d'abord dans le liquide à haut point d'ébullition doit complètement gélatiniser à la surface frontière entre les deux liquides avant de tomber dans le liquide de la couche inférieure permettant l'obtention des particules sphériques. De la sorte, le sol dispersé tend à stagner à la surface frontière des deux liquides, ce qui ne va pas sans causer de difficultés dans la mesure où la quantité de sol soumise au goutte-à-goutte doit être contrôlée selon la quantité de particules sphériques formée.

Ayant observé ce phénomène, les présents inventeurs se sont rendus compte qu'en rendant le poids spécifique du liquide à haut point d'ébullition égale à celui des gouttelettes, la vitesse de dépôt des gouttelettes en suspension de la poudre céramique fine

dans le liquide à haut point d'ébullition peut être retardée.

5 Selon l'invention, on propose un procédé permettant de préparer facilement des microsphères céramiques au moyen d'équipement de petite taille, même quand les matériaux céramiques ne sont pas transformables en sols. Selon l'invention, on propose également un procédé de préparation de microsphères céramiques autorisant l'ajustement facile de la quantité soumise au
10 goutte-à-goutte du sol dispersé dans le liquide à haut point d'ébullition.

L'invention fournit un procédé de préparation de microsphères céramiques qui comprend les étapes consistant à former une suspension de poudres céramiques fines comme phase dispersée et de l'eau comme moyen de
15 dispersion, à disperser la suspension sous forme de gouttelettes dans un liquide à haut point d'ébullition qui a sensiblement le même poids spécifique que la suspension et qui est non miscible avec l'eau et non réactif vis-à-vis de la poudre céramique fine, afin de
20 réaliser des particules sphériques, et à soumettre le produit résultant à un séchage et une calcination.

Comme poudre céramique fine pour l'invention, on peut utiliser de nombreuses poudres céramiques fines produites par des méthodes connues telles que celles qui
25 sont obtenues par mouture de particules grossières, ou préparées en phase liquide. En particulier, les poudres céramiques fines produites en hydrolysant les alkoxydes métalliques pour réagir en phase liquide ont une haute pureté et une stabilité uniforme. De la sorte, elles
30

deviennent une phase de dispersion stable et uniforme dans la suspension selon l'invention.

La suspension pour le procédé consiste en des poudres céramiques fines comme phase dispersée et en de l'eau comme moyen de dispersion. Les poudres céramiques fines peuvent être dispersées dans l'eau au moyen d'ondes ultra-sonores afin d'obtenir une suspension encore plus uniforme. Quand on utilise les produits d'hydrolyse d'alkoxydes métalliques comme phase dispersée, les produits secondaires de l'hydrolyse tels que l'alcool et le benzène doivent être éliminés. On peut mélanger dans la suspension une petite quantité d'un agent tensio-actif afin d'empêcher la coalescence causée par la cohésion secondaire du liquide soumis au goutte-à-goutte, afin de disperser suffisamment ce liquide, et pour obtenir des particules céramiques lisses et suffisamment sphériques. On peut utiliser indifféremment un agent tensio-actif non ionique ou un agent tensio-actif anionique. De plus, on peut mélanger dans la suspension un liant organique afin de maintenir la forme des particules sphériques dans un procédé de frittage. La quantité à mélanger du liant organique est de préférence comprise entre 10 et 30 % en poids vis-à-vis de la partie solide de la suspension. Un excès de liant tend à détruire la sphéricité dans le procédé de frittage, et un défaut de liant rend difficile les traitements ultérieurs, tels que le lavage et le séchage des particules sphériques. Ce liant organique peut être un liant solide dans l'eau.

La suspension ainsi formée est dispersée comme gouttelettes dans le liquide à haut point d'ébullition.

Afin de pouvoir vaporiser l'eau très tôt à partir des particules sphériques formées dans le liquide à haut point d'ébullition, comme cela est mentionné plus tard, ce liquide est un liquide ayant un point d'ébullition plus haut que celui de l'eau. Le liquide à haut point d'ébullition ci-dessus est choisi parmi les liquides qui ont sensiblement le même poids spécifique que la suspension et qui sont non miscibles à l'eau, non réactifs vis-à-vis de la poudre fine céramique mentionnée, et ajustables facilement en poids spécifique, tels que le phtalate d'éthyle, le phtalate de n-butyle et le phtalate d'éthyle-phtalate de dioctyle. La viscosité de la suspension soumise au goutte-à-goutte peut être choisie librement. Sous des conditions de thixotropie modérées, la suspension au goutte-à-goutte commence à se former en particules sphériques en se dispersant dans le liquide à haut point d'ébullition. La dimension des particules sphériques est décidée en fonction de l'orifice de la buse et de la concentration de la suspension. L'orifice de la buse est de préférence compris entre 0,30 mm et 1,30 mm de diamètre. La concentration de la solution a plus d'influence sur la dimension des particules sphériques que l'orifice de la buse. Les conditions de dispersion de la suspension au goutte-à-goutte correspondent de préférence à une température comprise entre 0 et 30° C et une pression normale. La température de la suspension est de préférence aussi basse que possible jusqu'à la transformation des gouttelettes en formes sphériques de façon à obtenir des particules réellement sphériques.

En dispersant la suspension comme gouttelettes dans le liquide à haut point d'ébullition, les

gouttelettes se transforment en particules sphériques, qui ne se déposent pas, mais restent en suspension dans le liquide à haut point d'ébullition, puisque les gouttelettes ont sensiblement le même poids spécifique que le liquide à haut point d'ébullition. L'addition d'un agent tensio-actif à la suspension peut empêcher la coalescence des particules.

Le chauffage à une température comprise entre 70 et 80° C du liquide à haut point d'ébullition dans lequel ont été formées les particules sphériques vaporise l'eau contenue dans ces particules sphériques. Le liquide à haut point d'ébullition est filtré si nécessaire, après quoi les particules sphériques sont lavées à l'alcool et isolées. Après séchage à température et pression normales, les particules sphériques sont frittées à une température comprise 1 000 et 1 300° C à pression normale afin d'obtenir les microsphères céramiques. Si un liant organique a été mélangé à la suspension, ce liant organique peut être éliminé des microsphères céramiques par le procédé de frittage mentionné ci-dessus. Comme cela est décrit dans le cours de l'exposé, on peut facilement préparer des microsphères céramiques, même à partir de matériaux céramiques non transformables en sols, en dispersant une suspension aqueuse en fine poudre céramique comme gouttelettes dans un liquide à haut point d'ébullition qui a sensiblement le même poids spécifique que la suspension et qui est non miscible à l'eau et non réactif vis-à-vis de la poudre céramique. De plus, étant donné que le temps de résidence des gouttelettes suspendues dans le liquide à haut point d'ébullition est plus grand que dans l'art antérieur, ce procédé ne nécessite pas une grande hauteur pour le goutte-à-goutte

5 à partir du niveau de liquide pour garantir la
sphéricité, comme cela est le cas avec un liquide unique
selon l'art antérieur. En conséquence, des particules
réellement sphériques sont obtenues avec une courte
hauteur de goutte-à-goutte à partir du niveau du liquide.

10 Au surplus, étant donné que la formation des
particules sphériques dans un type unique de liquide à
haut point d'ébullition est conduite, non de façon
intermittente, mais en continu, la quantité de goutte-à-
goutte de la suspension peut être facilement ajustée et
on peut obtenir des microsphères céramiques de taille
uniforme.

L'invention sera décrite plus en détail en
référence à des formes d'exécution.

15

Exemple 1

20 A 97 moles de butoxyde de zirconium
($\text{Zr}(\text{OBU}^n)_4$), on ajoute 3 moles d'isopropoxyde d'yttrium
($\text{Y}(\text{OPr}^i)_3$). Dans la solution résultante, on substitue par
du toluène l'excès de butanol et d'alcool isopropylique.
En refluant la solution ci-dessus à 80° C, on ajoute
25 goutte-à-goutte graduellement de l'eau distillée et
décarbonatée, de façon suffisante pour l'hydrolyse. Par
la suite, on élimine par évaporation le toluène utilisé
comme solvant et les produits secondaires de la réaction,
le butanol et l'alcool isopropylique. Ainsi, on obtient
un système composé d'oxyde de zirconium (ZrO_2) et d'eau.
La dimension moyenne des particules de l'oxyde de
zirconium est de 0,005 μm .

On ajoute au système résultant d'oxyde zirconium et d'eau un agent tensio-actif. Ensuite, on disperse de l'oxyde de zirconium dans la solution ci-dessus dans de l'eau, de façon uniforme au moyen d'ondes ultra-sonores, afin de former une suspension. A la
5 suspension ainsi obtenue on ajoute de l'alcool polyvinylique aqueux comme liant organique en quantité de 20 % par poids calculée par rapport à la partie solide. On mélange la solution résultante suffisamment pour former une boue.

10 La boue a un poids spécifique de 1,05. On ajuste le rapport d'un mélange de phtalate d'éthyle et de phtalate de dioctyle, c'est-à-dire le liquide à haut point d'ébullition, pour obtenir un poids spécifique
15 sensiblement égale à celui de la boue. On ajoute la boue goutte-à-goutte à température et pression normales dans le liquide à haut point d'ébullition à partir d'une buse ayant un orifice d'un diamètre de 0,50 mm et on laisse s'établir la dispersion. La boue ajoutée par goutte-à-goutte se transforme aisément en particules sphériques
20 par suspension dans le liquide à haut point d'ébullition. On place alors le liquide à haut point d'ébullition dans lequel les particules sphériques se sont transformées dans un bain marie et on chauffe à pression normale à 80° C pour éliminer l'eau des particules sphériques,
25 obtenant ainsi des microsphères ZrO_2 - PVA. Ces microsphères ZrO_2 - PVA sont frittées à 1 000° C, pour fournir des microsphères de ZrO_2 . Par observation au moyen de la diffraction aux rayons X, on constate que les
30 particules sphériques qui étaient amorphes en tant que microsphères de ZrO_2 - PVA, commencent à cristalliser à 400° C et se transforment en une substance parfaitement

critalline à 1 000° C. Par observation au microscope électronique, on constate que les particules sphériques sont transformées en véritables sphères d'environ 50 μm de taille de particule en tant que microsphères de ZrO_2 - PVA et en véritables sphères uniformes et lisses d'environ 40 μm de diamètre de particule après frittage à 1 000° C.

Exemple 2

On place dans 80 ml d'eau dans laquelle on a ajouté l'agent tensio-actif décrit dans l'exemple 1, 20 g d'une poudre de γ -alumine disponible commercialement de dimension moyenne de particule de 0,03 μm . Ensuite, on disperse uniformément la poudre de γ -alumine au moyen d'ondes ultra-sonores de la même façon que décrit à l'exemple 1, pour former ainsi une suspension.

A la suspension ainsi obtenue, on ajoute le liant organique décrit à l'exemple 1 en quantité de 10 % en poids calculée par rapport à la poudre de γ -alumine. Le poids spécifique de la boue ci-dessus est de 1,00. On ajuste le rapport d'un mélange de phtalate d'éthyle et de phtalate de n-butyle, c'est-à-dire le liquide à haut point d'ébullition, à un poids spécifique sensiblement égal à celui de la boue. La boue est ajoutée goutte-à-goutte à température et pression normales dans le liquide à haut point d'ébullition à partir de l'orifice décrit à l'exemple 1 et on laisse s'établir la dispersion. La boue ajoutée goutte-à-goutte se transforme facilement en particules sphériques par suspension dans le liquide à haut point d'ébullition. Le liquide à haut point d'ébullition dans lequel les particules sphériques ont

été transformées est chauffé de la même façon qu'à l'exemple 1 pour éliminer l'eau par évaporation des particules sphériques, obtenant ainsi des microsphères γ - Al_2O_3 - PVA. Ce γ - Al_2O_3 - PVA est fritté à $1\,300^\circ\text{C}$, pour
5 obtenir des microsphères de α - Al_2O_3 . Par observation au microscope électronique, on constate que les particules sphériques sont transformées en véritables sphères d'environ $70\,\mu\text{m}$ de taille de particule en tant que microsphères γ - Al_2O_3 - PVA et en véritables sphères
10 uniformes et lisses d'environ $60\,\mu\text{m}$ de diamètre de particule après frittage à $1\,300^\circ\text{C}$.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de microsphères
céramiques caractérisé en ce qu'il comprend les étapes
consistant à former une suspension de poudres céramiques
5 fines comme phase dispersée et d'eau comme moyen de
dispersion, à disperser la suspension comme gouttelettes
dans un liquide à haut point d'ébullition qui a
sensiblement le même poids spécifique que la suspension
et qui est non miscible avec l'eau et non réactif vis-à-
vis des poudres céramiques fines, pour obtenir des
10 particules sphériques, et à soumettre le produit,
résultant à un séchage et une calcination.
2. Procédé de préparation de microsphères
céramiques selon la revendication 1, caractérisé en ce
qu'un agent tensio-actif est ajouté à la suspension.
- 15 3. Procédé de préparation de microsphères
céramiques selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en
ce qu'un liant organique est ajouté à la suspension.
4. Procédé de préparation de microsphères
céramiques selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en
20 ce que la fine poudre céramique est produite par
hydrolyse d'un alkoxyde métallique.
5. Procédé de préparation de microsphères
céramiques selon la revendication 3, caractérisé en ce
que la fine poudre céramique est produite par hydrolyse
25 d'un alkoxyde métallique.