

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 853 893

②① N° d'enregistrement national : 04 03982

⑤① Int Cl⁷ : C 01 B 7/30, C 04 B 35/10, 35/626

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.04.04.

③① Priorité : 17.04.03 JP 03113122; 29.09.03 JP
03336960; 23.01.04 JP 04015734.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.10.04 Bulletin 04/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : YAZAKI CORPORATION — JP.

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

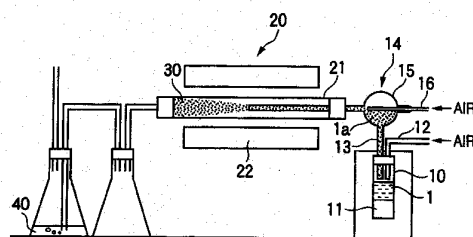
⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ PROCÉDE DE PRODUCTION DE PARTICULES CREUSES D'ALUMINE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de production de
particules creuses d'alumine

Elle se rapporte à un procédé de production de particules creuses d'alumine qui comprend les étapes suivantes: la création de microgouttelettes liquides à un état atomisé à partir d'une solution aqueuse contenant un sel choisi parmi le nitrate d'aluminium et l'acétate d'aluminium, et un adjuvant choisi parmi un agent tensioactif et un acide organique, par irradiation par des ondes ultrasonores, la sélection des microgouttelettes de liquide créées de dimensions granulométriques prédéterminées ou plus petites par un courant d'air, l'introduction des microgouttelettes liquides créées dans un four, et la combustion des microgouttelettes liquides créées à l'air.

Application aux matériaux composites.



FR 2 853 893 - A1



La présente invention concerne un procédé de production de particules creuses d'alumine et, plus précisément, elle concerne un procédé de production qui permet un réglage de la dimension granulaire des particules creuses d'alumine, 5 donnant un rapport élevé de formation de particules creuses tout en empêchant la formation de particules pleines.

Par exemple, pour la réduction du poids et l'augmentation de la résistance mécanique des matériaux, on utilise de façon générale des matériaux composites dans lesquels des 10 particules céramiques sont dispersées dans des matériaux formant une phase continue, tels que des métaux. Comme les particules creuses d'alumine ont une faible conductibilité thermique et une stabilité élevée et en outre l'avantage de posséder une faible température de ramollissement sous 15 charge à chaud et un faible module d'élasticité à chaud et un faible retrait au réchauffage, elles ont attiré l'attention comme charge fonctionnelle donnant une valeur ajoutée aux matériaux.

On a récemment proposé, comme procédé de production de 20 particules creuses d'alumine, un procédé d'atomisation à des vitesses ultrasonores et de décomposition thermique par application d'ondes ultrasonores à une solution aqueuse de nitrate d'aluminium pour la création de microgouttelettes liquides d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium à 25 l'état atomisé, avec introduction des microgouttelettes liquides dans un four de combustion et combustion des microgouttelettes, comme représenté dans la demande publiée et non examinée de brevet japonais n° 7-267 613. Dans ce procédé d'atomisation ultrasonore, et de décomposition thermique, 30 comme les microgouttelettes liquides subissent une combustion instantanée, on peut obtenir de minuscules particules creuses d'alumine de forme presque sphérique parfaite.

Cependant, dans le procédé existant de décomposition thermique par atomisation ultrasonore, comme les microgout- 35 telettes liquides créés sous l'effet des ondes ultrasonores sont transmises telles quelles au four de combustion, diverses particules creuses d'alumine de dimensions granulaires différentes se mélangent et il faut donc une

opération supplémentaire de classement pour l'obtention du matériau initial des matériaux composites. En outre, un problème est posé par le fait que le rapport de formation des particules pleines d'alumine est élevé et le rapport de formation des particules creuses est faible.

Ainsi, l'invention a pour objet la mise à disposition d'un procédé de production de particules creuses d'alumine permettant un réglage de la dimension granulaire des particules creuses d'alumine et l'obtention d'un rapport élevé de formation des particules creuses avec réduction de la formation des particules pleines.

Les inventeurs ont exécuté des études poussées à cet effet et ont déterminé que le rapport de formation des particules creuses pouvait être accru de façon considérable par addition d'un agent tensioactif ou d'un acide organique à une solution aqueuse de nitrate d'aluminium ou d'acétate d'aluminium, et ils ont ainsi réalisé l'invention.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de production de particules creuses d'alumine indiqué dans la suite qui atteint cet objet.

Dans un premier aspect, l'invention concerne un procédé de production de particules creuses d'alumine qui comprend l'irradiation d'une solution aqueuse contenant du nitrate ou de l'acétate d'aluminium et un agent tensioactif ou un acide organique par des ondes ultrasonores pour la création de microgouttelettes liquides à un état atomisé, l'introduction des microgouttelettes liquides créées uniquement sous forme de la partie de microgouttelettes liquides ayant la dimension granulaire prédéterminée ou inférieure à l'aide d'un courant d'air, et leur combustion à l'air.

Dans un second aspect, l'invention concerne un procédé de fabrication de particules creuses d'alumine tel qu'indiqué précédemment, dans lequel la concentration du nitrate ou de l'acétate d'aluminium est comprise entre 0,1 et 1,0 M.

Dans un troisième aspect, 0,0005 à 0,05 M de l'agent tensioactif ou 0,03 à 0,5 M de l'acide organique est ajouté à une solution 1 M du nitrate ou de l'acétate d'aluminium.

Dans un quatrième aspect, l'acide organique est choisi parmi l'acide citrique, un aminoacide et l'acide maléique.

Dans un cinquième aspect, l'agent tensioactif est un polymère oléfinique ayant une masse moléculaire moyenne en
5 masse comprise entre 2 500 et 6 000.

Dans un sixième aspect, les particules creuses résultantes d'alumine subissent une cuisson supplémentaire.

L'invention concerne aussi des particules creuses d'alumine de dimension granulaire uniforme qui peuvent être
10 obtenues avec un rendement bien plus élevé qu'habituellement.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation, faite en référence aux
15 dessins annexés sur lesquels :

la figure 1(A) est une vue schématique d'un appareil avantageux pour la mise en oeuvre du procédé de production selon l'invention ;

la figure 1(B) est une vue agrandie de la partie de sélection de gouttelettes liquides de l'appareil de la
20 figure 1(A) ;

la figure 2 est une vue schématique illustrant le mécanisme de formation successive des particules creuses d'alumine par mise en oeuvre du procédé de l'invention ;

la figure 3 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple 1 ;

la figure 4 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple 2 ;
30

la figure 5 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple 3 ;

la figure 6 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple comparatif 1 ;
35

la figure 7 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple comparatif 2 ;

la figure 8 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple 4 ; et

la figure 9 est un graphique représentant la distribution granulométrique d'une poudre après une combustion supplémentaire, obtenue dans l'exemple 5.

Le procédé de production de particules creuses d'alumine selon l'invention repose sur un procédé de pulvérisation ultrasonore et de décomposition thermique. Ainsi, la figure 1(A) est une vue schématique d'un appareil avantageux pour la mise en oeuvre d'un procédé de production selon l'invention. Des ondes ultrasonores sont d'abord projetées par un générateur 11 d'ondes ultrasonores sur une solution aqueuse initiale 1 qui contient du nitrate ou de l'acétate d'aluminium et un agent tensioactif ou un acide organique, chargée dans un récipient de stockage 10 pour la création de microgouttelettes liquides atomisées 1a de la solution aqueuse initiale 1. Simultanément, une quantité prédéterminée d'air est introduite par un tube 12 d'introduction d'air dans le récipient de stockage 10 si bien que les microgouttelettes liquides 1a ainsi créées remontent dans le tube d'alimentation 13 et sont transmises à une section 14 de sélection de gouttelettes de liquide.

Dans la solution aqueuse initiale, la concentration du nitrate ou de l'acétate d'aluminium est de préférence comprise entre 0,1 et 1,0 M. En outre, la quantité de l'agent tensioactif est de préférence comprise entre 0,0005 et 0,05 M par mole de la solution aqueuse de nitrate ou d'acétate d'aluminium.

N'importe quel agent tensioactif peut être utilisé sans restriction particulière dans la mesure où l'agent tensioactif peut former une solution aqueuse avec le nitrate ou l'acétate d'aluminium. Lorsque la masse moléculaire augmente, le rendement en particules creuses d'alumine est accru et la quantité d'addition peut être réduite. Un agent

tensioactif préféré est un polymère oléfinique ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 500 et 6 000 et, de préférence, un polymère oléfinique ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 28 000 et 5 000. Plus précisément, des copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise dans la plage précitée, et un éthoxylate d'amide d'acide oléfinique et un éthoxylate d'alcool aliphatique conviennent.

10 Parmi les acides organiques, les acides carboxyliques sont avantageux et, en particulier, l'acide citrique, un aminoacide et l'acide maléique conviennent. Les acides organiques peuvent être utilisés respectivement seuls ou en combinaison convenable. En outre, la quantité d'acide
15 organique est de préférence comprise entre 0,03 et 0,5 M par mole de solution aqueuse de nitrate ou d'acétate d'aluminium. On peut obtenir des particules creuses d'alumine ayant d'excellentes propriétés de résistance mécanique avec un rendement élevé par réglage de la composition de la solution
20 aqueuse initiale comme décrit précédemment.

 La section 14 de sélection des gouttelettes liquides, comme indiqué par la vue à plus grande échelle de la figure 1(B), comporte un tube 16 d'introduction d'air qui pénètre horizontalement au centre d'un corps principal 15. Lors-
25 qu'une quantité prédéterminée d'air est introduite par ce tube 16 dans le corps principal 15, l'air circule dans le tube d'alimentation 13 vers le corps principal 15 de manière à transmettre les gouttelettes liquides 1a en suspension par un courant d'air à un tube 21 d'un four de combustion 20.
30 Ainsi, parmi les microgouttelettes liquides 1b en suspension à l'intérieur du corps principal, seules les microgouttelettes liquides 1b en suspension au-dessus de la position du tube 16 d'introduction d'air, c'est-à-dire qui ont une certaine dimension granulaire au plus, sont transmises au
35 tube 21 du four par le courant d'air.

 Le tube 21 du four est maintenu à une température de combustion, par exemple comprise entre 1 200 et 1 300 °C, et les microgouttelettes liquides 1b se décomposent et brûlent

lors de leur passage dans le tube de four 21 en formant des particules creuses 30 d'alumine, et se déposent à l'extrémité du tube de four 21. Le temps de décomposition thermique et de combustion dans le four de combustion 20 est réglé par la quantité d'air transmise par le tube 16 d'introduction d'air dans la section 14 de formation des gouttelettes liquides. En outre, un gaz (NOx) dégagé pendant la décomposition thermique et la combustion est épuré par une base convenable 40 puis est récupéré.

10 Dans le mécanisme décrit de décomposition et de combustion, tel qu'indiqué schématiquement sur la figure 2, une microgouttelette 1b de liquide d'une solution aqueuse initiale contenant des molécules 30m de nitrate ou d'acétate d'aluminium et un agent tensioactif ou un acide organique
15 est d'abord mise sous forme d'une enveloppe externe d'alumine 30c par oxydation instantanée des molécules 30m de nitrate ou d'acétate d'aluminium présentes dans la partie périphérique externe. Simultanément, un gel 30b contenant les molécules 30m de nitrate ou d'acétate d'aluminium et
20 l'agent tensioactif ou l'acide organique se forme à l'intérieur de l'enveloppe externe. Dans le gel 30b, les molécules 30m de nitrate ou d'acétate d'aluminium ne s'agglomèrent pas à cause de l'effet de l'agent tensioactif ou de l'acide organique mais sont dispersées à distance convenable.
25 Cependant, dans le procédé existant, comme l'agent tensioactif ou l'acide organique n'est pas contenu, les molécules 30m de nitrate ou d'acide d'aluminium s'agglomèrent et ont tendance à former des particules solides d'alumine.

Ensuite, le gel 30b libère l'eau incorporée et les
30 molécules 30m de nitrate ou d'acétate d'aluminium se déplacent vers l'extérieur lors de la libération d'eau et les ions aluminium s'oxydent pour former de l'alumine 30c, l'alumine ainsi formée 30c se déposant successivement à la paroi interne de l'enveloppe externe. L'enveloppe externe
35 grossit jusqu'à une grande épaisseur de paroi et forme finalement une particule creuse 30 d'alumine comprenant l'enveloppe externe 30a. Dans ce cas aussi, comme les molécules 30m de nitrate ou d'acétate d'aluminium ne s'agglomèrent pas

à cause de l'effet de l'agent tensioactif ou de l'acide organique et comme l'alumine 30c se dépose uniformément sur chacune des parties de la paroi interne de l'enveloppe externe, l'enveloppe externe a une épaisseur uniforme et sa
5 résistance mécanique est excellente.

Comme décrit précédemment, grâce au procédé selon l'invention, des particules creuses d'alumine ayant une certaine plage de dimensions granulométriques peuvent être obtenues facilement avec un rendement élevé.

10 Dans les particules creuses d'alumine obtenues par décomposition thermique et combustion comme décrit précédemment, l'alumine δ ou l'alumine γ est prépondérante. Il est préférable de la transformer ensuite en alumine α qui est stable, par nouvelle combustion à 1 300 °C pendant 1 à 2 h.

15 On décrit maintenant l'invention plus en détail en référence à des exemples qui ne sont nullement limitatifs.
Exemple 1

Une solution aqueuse initiale a été préparée par addition d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de
20 propylène (masse moléculaire moyenne en masse 2 900) formant un agent tensioactif, destiné à constituer 0,05 M par rapport au nitrate d'aluminium, à une solution aqueuse 0,5 M de nitrate d'aluminium. Les particules creuses d'alumine ont alors été fabriquées dans les conditions suivantes de
25 traitement par utilisation de l'appareil de production représenté sur la figure 1 :

quantité d'air transmise au tube d'introduction d'air :

500 cm³/min

quantité d'air transmise au tube d'introduction d'air :

30 100 cm³/min

température du four de combustion : 1 300 °C

temps de décomposition thermique et de combustion :

0,032 min.

Lorsque la poudre obtenue a été extraite et soumise à
35 une analyse par diffractométrie des rayons X, il a été confirmé que la poudre était formée d'alumine δ . Ensuite, la poudre a subi une nouvelle combustion à 1 300 °C pendant 1 h. Lorsque la poudre obtenue après nouvelle combustion a

été soumise à une analyse par diffractométrie des rayons X, il a été confirmé qu'elle était formée d'alumine α .

En outre, la distribution granulométrique de la poudre après nouvelle combustion a été déterminée et le résultat est indiqué sur la figure 3. Comme l'indique la figure 3, bien que les particules solides se forment dans une plage partielle de petites dimensions granulaires, les particules creuses d'aluminium sont obtenues globalement avec un rendement élevé (86,2 %).

10 Exemple 2

Mis à part le changement de quantité de copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ajoutée qui est de 0,005 M, le traitement a été réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 et la poudre obtenue a subi une nouvelle combustion. La distribution granulométrique de la poudre après nouvelle combustion a été déterminée, et bien que les particules pleines se soient formées dans une plage partielle de petites dimensions granulaires, des particules creuses d'alumine ont été globalement obtenues avec un rendement élevé (58,2 %) comme indiqué sur la figure 4.

Exemple 3

Le traitement a été réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, mais on a utilisé 0,045 M d'acide citrique à la place de l'agent tensioactif, et la poudre obtenue a subi une cuisson supplémentaire. Lorsque la distribution granulométrique de la poudre après cuisson supplémentaire a été déterminée, bien que les particules pleines se soient formées dans une plage partielle de petites dimensions granulométriques comme indiqué sur la figure 5, des particules creuses d'alumine ont été globalement obtenues avec un rendement élevé (77,9 %) comme indiqué sur la figure 5.

Exemple comparatif 1

35 Le traitement a été réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 mais sans addition de l'agent tensioactif et avec uniquement la solution aqueuse 0,5 M de nitrate d'aluminium, et la poudre obtenue a subi une cuisson

supplémentaire. La distribution granulométrique de la poudre après combustion supplémentaire a été déterminée. Le résultat est indiqué sur la figure 6. On peut noter que le rapport de formation des particules pleines (61,8 %) est
5 supérieur à celui des particules creuses (38,2 %).

Exemple comparatif 2

Le traitement a été réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, mis à part la réduction de l'acide citrique à 0,025 M, et la poudre obtenue a subi une
10 combustion supplémentaire. La distribution granulométrique de la poudre après combustion supplémentaire a été déterminée, et il a apparue que le rapport de formation des particules pleines (68,2 %) était supérieur à celui des particules creuses (31,8 %) comme indiqué sur la figure 7.

Exemple 4

Un traitement a été réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 mais avec addition du copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène avec une masse moléculaire moyenne en masse de 2 900 en quantité
20 correspondant à 0,0008 M par rapport au nitrate d'aluminium, et la poudre obtenue a subi une nouvelle combustion. La distribution granulométrique de la poudre après combustion supplémentaire a été déterminée, et bien que les particules pleines se soient formées dans une plage partielle de
25 petites dimensions granulométriques, on a obtenu des particules creuses d'alumine avec un rendement élevé (65,7 %) comme indiqué sur la figure 8.

Exemple 5

Un traitement a été réalisé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, mis à part l'addition d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant une masse moléculaire moyenne en masse de 4 600 en quantité comprise entre 0,0008 M par rapport au nitrate d'aluminium, et la
30 poudre obtenue a subi une combustion supplémentaire. La distribution granulométrique de la poudre après combustion supplémentaire a été déterminée, et bien que des particules pleines se soient formées dans une plage partielle de
35 petites dimensions granulométriques, des particules creuses

d'alumine ont été obtenues avec un rendement élevé (94,0 %) comme indiqué sur la figure 9.

La comparaison des exemples 4 et 5 indique que le rendement en particules creuses augmente même pour une même
5 quantité ajoutée lorsque la masse moléculaire de l'agent tensioactif augmente.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple non limitatif
10 sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de particules creuses d'alumine, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 la création de microgouttelettes liquides à un état atomisé à partir d'une solution aqueuse contenant un sel choisi parmi le nitrate d'aluminium et l'acétate d'aluminium, et un adjuvant choisi parmi un agent tensioactif et un acide organique, par irradiation par des ondes ultrasonores,
- 10 la sélection des microgouttelettes de liquide créées de dimensions granulométriques prédéterminées ou plus petites par un courant d'air,
- l'introduction des microgouttelettes liquides créées dans un four, et
- 15 la combustion des microgouttelettes liquides créées à l'air.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration du sel choisi parmi le nitrate et l'acétate d'aluminium est comprise entre 0,1 et 1,0 M.

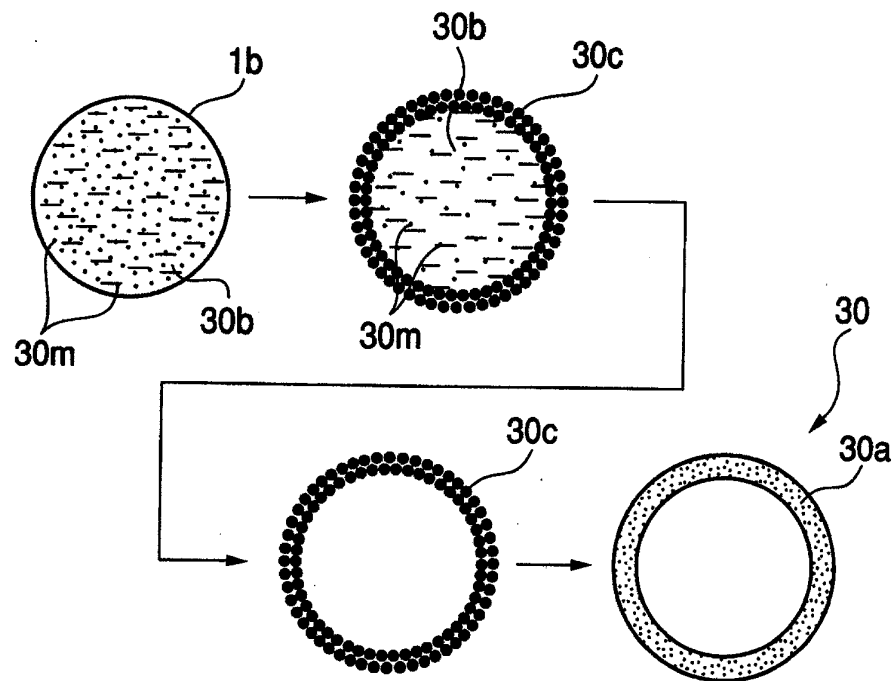
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'une quantité choisie parmi une quantité comprise entre 0,0005 et 0,05 M d'un agent tensioactif et une quantité comprise entre 0,03 et 0,5 M d'un acide organique est ajoutée à 1 M d'un sel choisi parmi le nitrate
- 25 d'aluminium et l'acétate d'aluminium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide organique correspond à un acide choisi dans le groupe qui comprend l'acide citrique, un aminoacide et l'acide maléique.

- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent tensioactif comporte un polymère oléfinique ayant une masse moléculaire moyenne en masse comprise entre 2 500 et 6 000.

- 35 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les particules creuses d'alumine obtenues subissent une combustion supplémentaire.

FIG. 2



3/9

FIG. 3

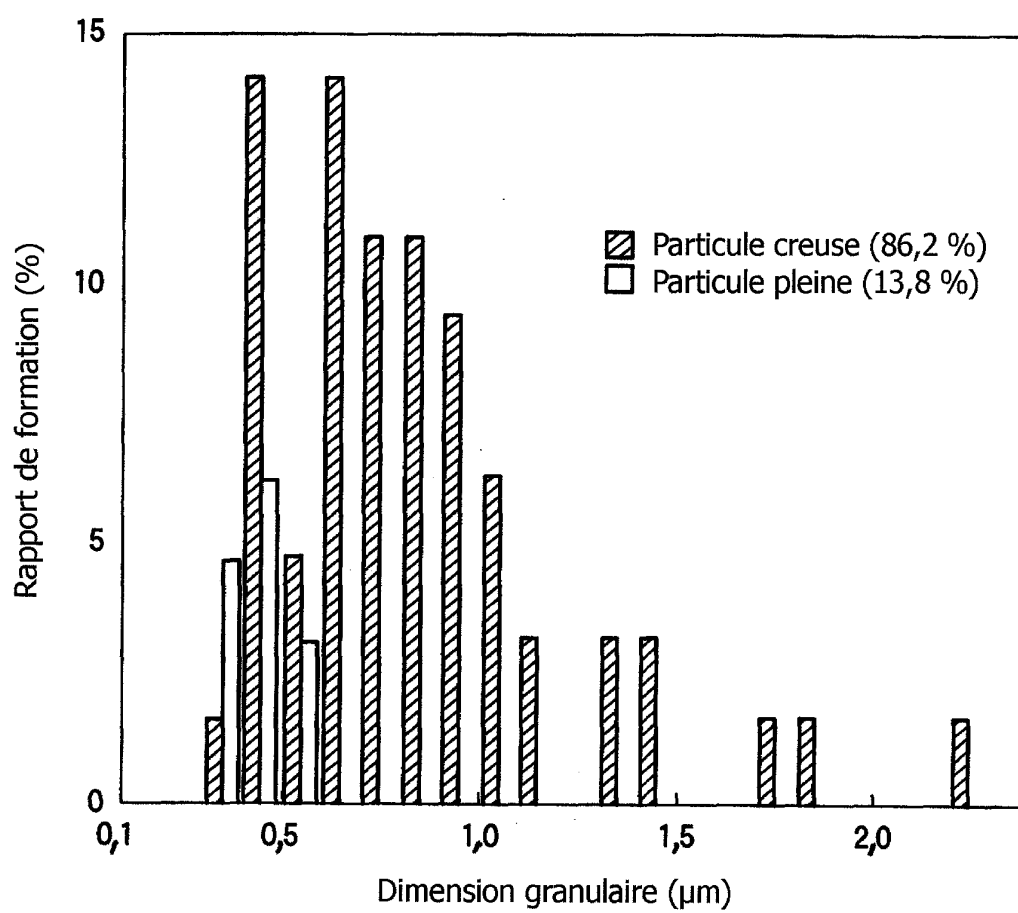
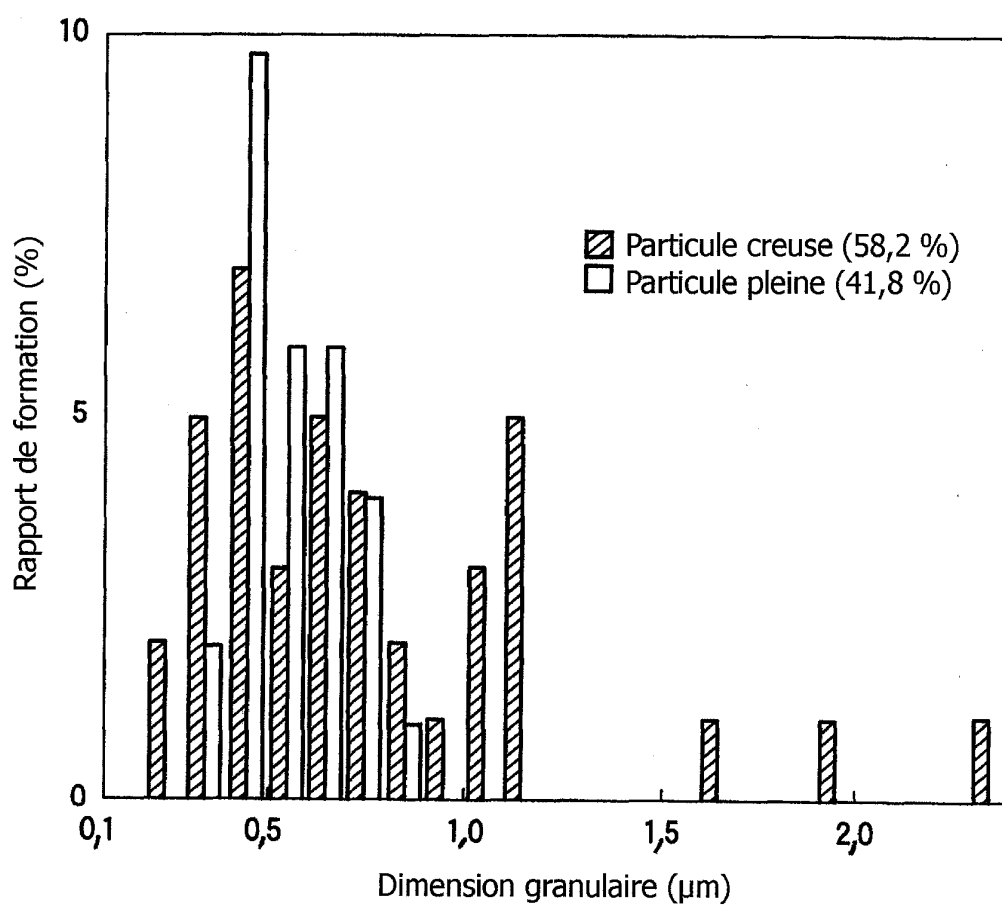
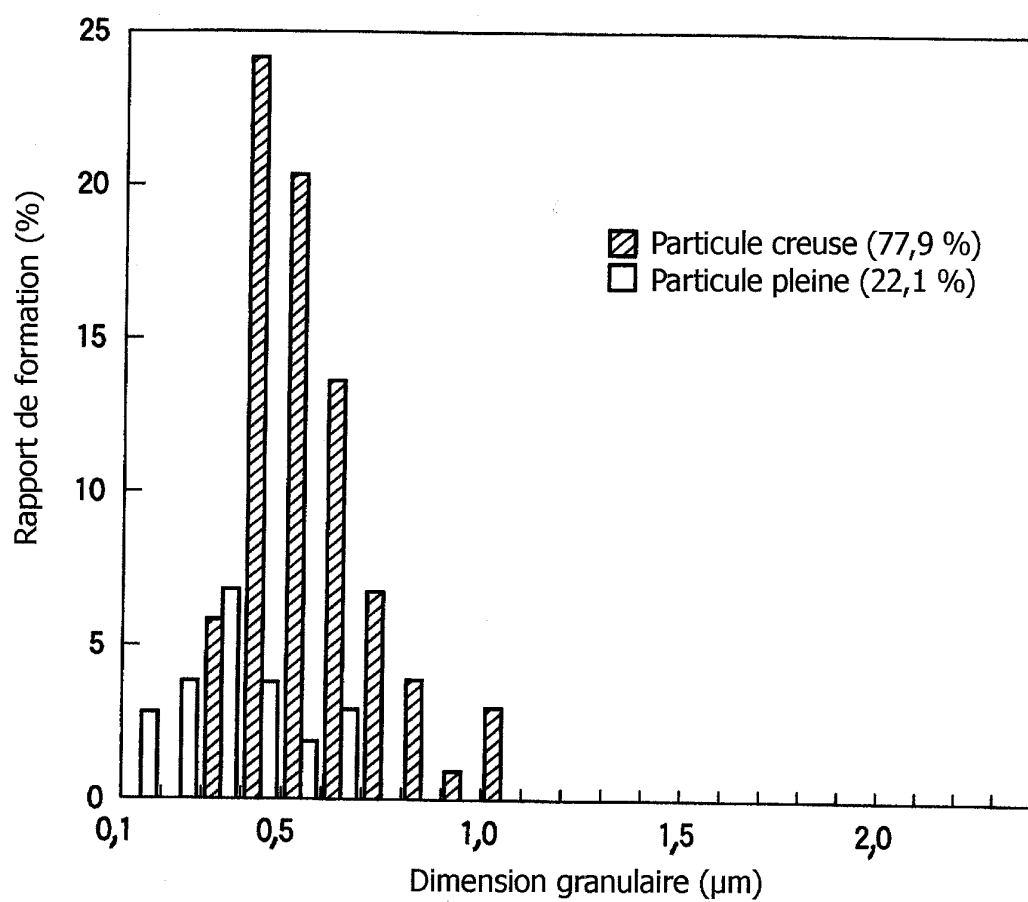


FIG. 4



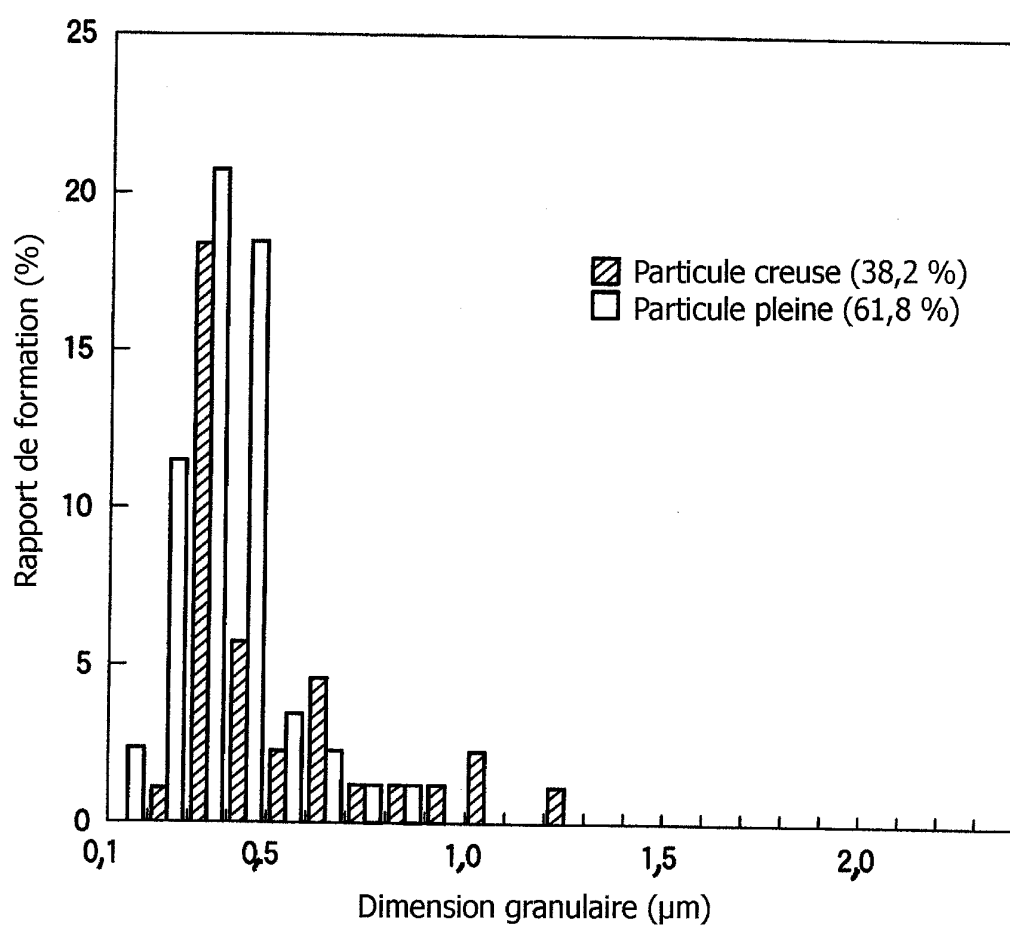
5/9

FIG. 5



6/9

FIG. 6



7/9

FIG. 7

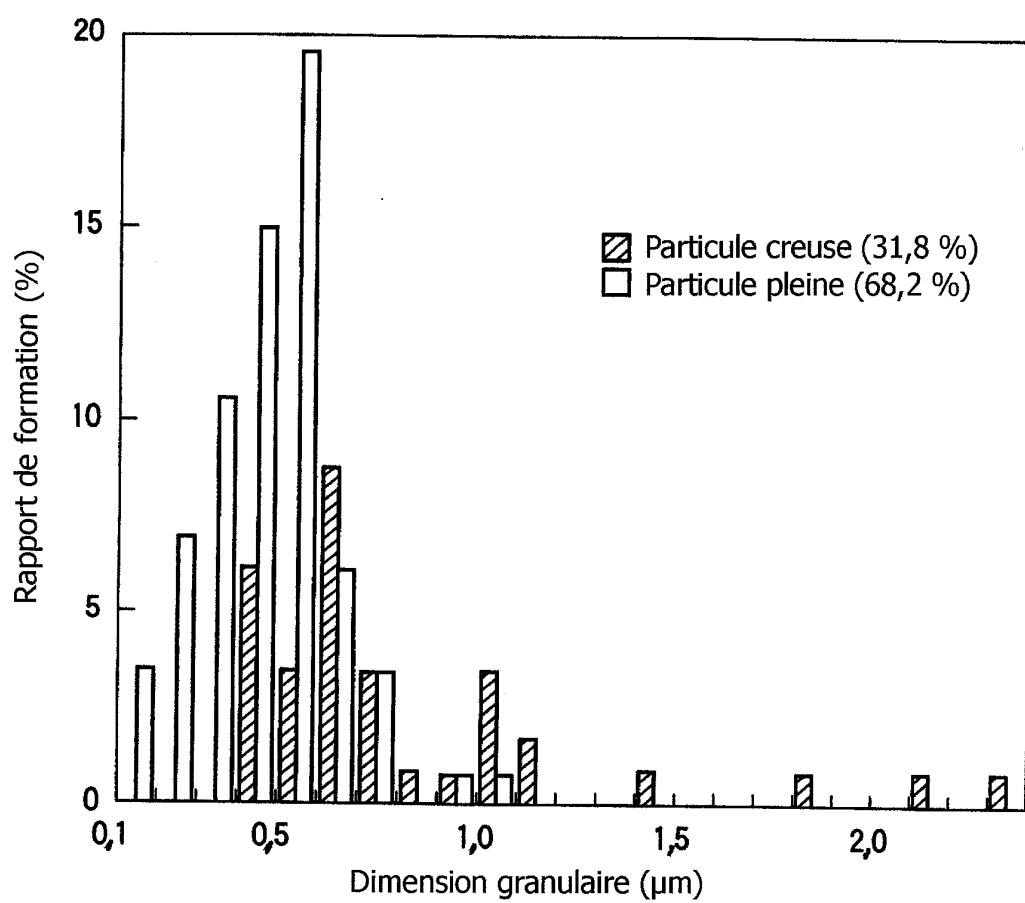


FIG. 8

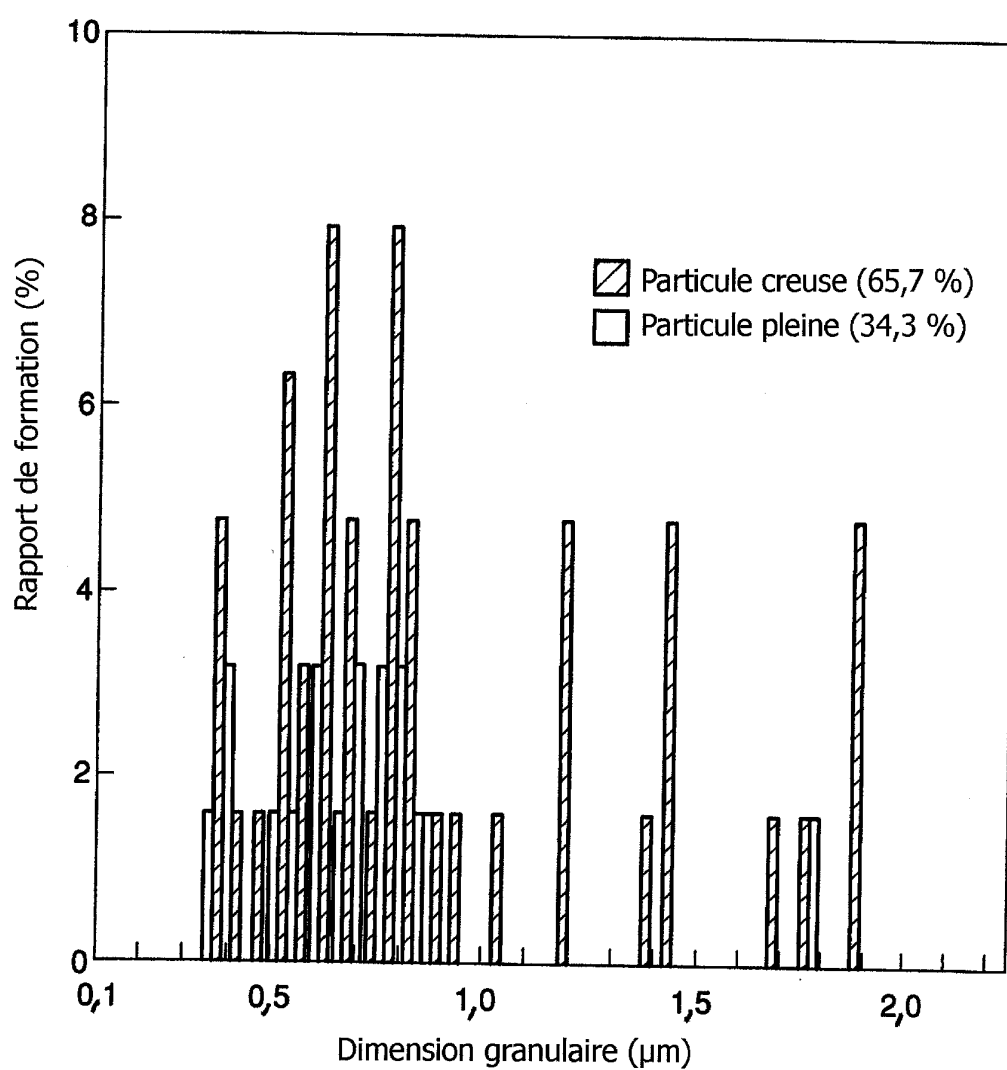


FIG. 9

