

⑤④ SYNTHÈSE HORS ÉQUILIBRE HAUTE ET BASSE TEMPÉRATURE PAR SYNTHÈSE SPRAY
FLASH.

②② Date de dépôt : 22.10.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE —FR, ISL - INSTITUT
FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHES DE SAINT-
LOUIS FR et UNIVERSITE DE STRASBOURG
Etablissement public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 24.04.20 Bulletin 20/17.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 16.07.21 Bulletin 21/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : SPITZER DENIS, COMET MARC,
KELLER VALERIE et KLAUMUNZER MARTIN.

⑦③ Titulaire(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE, ISL - INSTITUT
FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHES DE SAINT-
LOUIS, UNIVERSITE DE STRASBOURG
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : LAVOIX.



Synthèse hors équilibre haute et basse température par synthèse spray flash

L'invention concerne un dispositif et un procédé de synthèse chimique de produits organiques, inorganiques, métalliques et l'un quelconque de leurs mélanges, par une technique d'évaporation instantanée ou évaporation flash ou encore dénommée Synthèse Spray Flash (ou « SFS » pour l'expression anglaise "Spray Flash Synthesis").

L'invention concerne des composés ou particules ainsi obtenues par SFS.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Des procédés de préparation de particules, en particulier de nanoparticules, sont connus dans l'art antérieur. Cependant les procédés de l'état de la technique sont essentiellement de type discontinus ou « batch ». En général, on utilise des techniques de type sol-gel. Cependant les techniques sol-gel ont des performances limitées en termes de quantité de produits élaborés et de qualité des produits obtenus notamment en ce qui concerne leur morphologie et leur pureté. Jusqu'ici les besoins industriels, notamment en nanoparticules, sont satisfaits par des techniques d'élaboration discontinue de type sol-gel.

Plus largement, pour la synthèse de composés chimiques, les besoins industriels sont satisfaits jusqu'à présent par l'utilisation de réactions chimiques à rendements parfois relativement faibles comme par exemple, mais pas uniquement, les réactions d'estérifications utilisant les techniques discontinue (« batch ») classiques avec des rendements qui plafonnent à 60%. L'augmentation de ces rendements, ne serait-ce que de quelques pourcents, représenterait un gain très conséquent du fait des forts tonnages des produits synthétisés.

Le besoin industriel est aussi satisfait par l'utilisation de divers produits qui sont tout simplement moins bons du point de vue de leurs qualités intrinsèques, à l'exemple des oxydes obtenus par les techniques sol-gel dont la séparation des impuretés reste ainsi toujours un problème, de même que la nécessité de faire un traitement thermique post-synthèse pour les cristalliser de manière satisfaisante, ce qui a pour effet de faire grossir les particules et de les agglomérer fortement (frittage).

Les limites des techniques de synthèses actuelles sont l'obtention de produits de moins bonnes qualités (du point de vue de leur cristallinité, taille des particules obtenus, et/ou présence d'impuretés, etc.) et avec *a fortiori* des rendements qui demandent à être améliorés. Ces techniques demandent en plus dans certains cas des étapes de purifications additionnelles longues et donc coûteuses,

En outre, la plupart des techniques existantes, du fait de leurs limitations (notamment avec l'impossibilité de contrôler localement finement la réaction) ne permettent pas de fabriquer de bons produits ou les produits voulus, en particulier lors d'une synthèse "one pot".

5

BUTS DE L'INVENTION

L'invention a pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un dispositif et un procédé de préparation continue ou discontinue de composés notamment sous forme de particules, et en particulier de particules de taille micrométrique, submicrométrique ou nanométrique.

10

L'invention a notamment pour but de résoudre le problème technique consistant à faciliter ou rendre possible la préparation de particules cristallisées.

15

En particulier la présente invention a pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir des composés, notamment sous forme de particules, présentant des propriétés pour des applications dans les domaines variés d'application des composés chimiques.

20

L'invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à rendre possible la préparation de composés, notamment sous forme de particules, qui ne sont pas accessibles par les techniques classiques, notamment de type sol-gel.

L'invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fabriquer des composés, notamment sous forme de particules, en améliorant les rendements des réactions.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

25

L'invention permet de résoudre au moins l'un, et de préférence l'ensemble des problèmes techniques posés selon l'invention.

L'invention concerne une invention de rupture, appelée « SFS » pour Synthèse par Spray Flash (en anglais « Spray Flash Synthesis »).

30

L'invention concerne un procédé de synthèse chimique, ledit procédé comprenant une brumisation par évaporation flash, également connue sous le sigle SFE pour l'acronyme anglais « Spray Flash Evaporation », comprenant la réaction chimique d'au moins un premier composé avec au moins un deuxième composé, dans des conditions dans lesquelles le premier composé et le deuxième composé réagissent pour former au moins un troisième composé.

35

L'invention concerne également un dispositif de synthèse chimique, ledit dispositif comprenant :

- au moins un premier réservoir comprenant :
 - une alimentation d'une composition liquide comprenant ou constituée d'un premier composé ;
 - au moins un dispositif de mise sous une pression P_1 , P_1 étant de préférence choisi dans une plage de pression de 3 à 300 bars ;
 - au moins un dispositif de chauffage ;
- au moins un deuxième réservoir comprenant :
 - une alimentation d'une composition liquide comprenant ou constituée d'un deuxième composé ;
 - au moins un dispositif de mise sous une pression P_1' , P_1' étant de préférence choisi dans une plage de pression de 3 à 300 bars et égale à ou différente de P_1 ;
 - au moins un dispositif de chauffage ;

lesdits premier composé et deuxième composé étant réactifs ensemble,

- une chambre d'atomisation comprenant :
 - au moins un dispositif de dispersion des compositions liquide de chaque réservoir, de préférence sous un angle allant de 30 à 150°, et à une pression P_2 inférieure à P_1 et P_1' , P_2 étant de préférence choisi dans une plage de pression allant de 0,0001 à 2 bars, les dispositifs de dispersion étant positionnés de sorte que le premier composé et le deuxième composé réagissent ensemble dans les gouttelettes formée dans la chambre d'atomisation, ledit dispositif de dispersion étant de préférence chauffé par un dispositif de chauffage à une température choisie dans une plage de 200 à 2000°C ;
 - au moins un dispositif de séparation de liquides ; et
- éventuellement un ou plusieurs dispositifs de récupération du troisième composé formé par réaction du premier composé et du deuxième composé.

L'invention concerne aussi un dispositif de synthèse chimique, ledit dispositif comprenant :

- au moins un réservoir comprenant :
 - une alimentation d'une ou plusieurs compositions liquides comprenant le premier composé et/ou le deuxième composé ;
 - au moins un dispositif de mise sous une pression P_1 , P_1 étant de préférence choisi dans une plage de pression de 3 à 300 bars ;
 - au moins un dispositif de chauffage ;

lesdits premier composé et deuxième composé étant réactifs ensemble,

- une chambre d'atomisation comprenant :
 - au moins un dispositif de dispersion du fluide de chaque réservoir, de préférence sous un angle allant de 30 à 150°, et à une pression P2 inférieure à P1, P2 étant de préférence choisi dans une plage de pression allant de 0,0001 à 2 bars, ledit dispositif étant de préférence chauffé par un dispositif de chauffage à une température choisie dans une plage de 200 à 2000°C ;
 - au moins un dispositif de séparation de liquides ; et
- éventuellement un ou plusieurs dispositifs de récupération du troisième composé formé par réaction du premier composé et du deuxième composé.

La technique SFS selon l'invention est une nouvelle technique dérivée du SFE, mais qui intègre une rupture conceptuelle dans l'approche de la synthèse et une rupture technique. Ces ruptures constituent une véritable révolution dans la synthèse chimique en général (synthèse organique et inorganique).

La rupture conceptuelle consiste à réaliser une synthèse d'un ou plusieurs composés chimiques en passant du milieu en surpression en amont d'une buse de nébulisation (spray), à un vide primaire en aval de cette dernière. La synthèse est ainsi intégrée dans un procédé d'atomisation sous vide, représenté par la SFE. La synthèse selon l'invention peut se faire à la fois à travers une seule buse de nébulisation ou en faisant s'interpénétrer des jets de plusieurs buses de nébulisation. On peut ainsi réaliser un nombre quasi infini de différents types de synthèses et de produits à synthétiser.

L'invention est décrite en référence au premier, deuxième et troisième composés de manière générique. Ainsi, l'invention couvre tout mode de réalisation de synthèse chimique incluant la réaction entre deux ou plus composés réactifs (dénommés ici à titre purement arbitraire toujours premier et deuxième composés) pour former au moins un ou plusieurs troisième composés (dénommés ici à titre purement arbitraire toujours troisième composé). Les termes de premier composé et deuxième composé sont donc arbitraires pour désigner au moins deux composés réactifs entre eux. Les termes de troisième composé sont donc arbitraires pour désigner au moins un produit de réaction d'au moins deux réactifs. Ainsi, l'invention couvre par exemple la réaction entre au moins deux composés, réactifs, pour former un ou plusieurs troisièmes composés, produits de la réaction.

Selon une variante, il est intéressant selon l'invention que le premier composé et le deuxième composé soient sous forme liquide jusqu'à leur réaction et que le troisième composé soit sous forme solide. Les conditions, notamment de température et pression du procédé et dispositif selon l'invention sont donc avantageusement choisies en conséquence.

Selon une variante, la réaction est mise en œuvre entre deux composés d'état différent (liquide, solide, gaz), comme par exemple entre un solide et un liquide, comme par exemple pour la synthèse de la nitrocellulose, la cellulose est solide et l'agent de nitration (HNO_3) est liquide.

5 L'invention permet avantageusement une synthèse très localisée, dans des espaces très restreints (notion de micro voire nano-réacteurs, ou encore de réacteurs métastables...) constitués par les gouttes largement plus fines encore que celles du SFE des brevets antérieurs, notamment du fait du chauffage plus élevé, et qui forment des nanoréacteurs ou microréacteurs ou des intersections de nanoréacteurs ou
10 microréacteurs différents (cas des multiples buses) dans lesquelles a lieu la réaction chimique de synthèse. Ceci permet de faire avantageusement une synthèse ciblée, très localisée, en évitant tout emballement dû aux effets de masse (accumulation de la chaleur) découlant de l'usage de quantités trop grandes de réactifs. De manière particulièrement avantageuse, cette réaction chimique mise en œuvre selon l'invention
15 permet de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction opérée dans des conditions de réaction « standard » sans dispositif ou procédé SFE. On parle ainsi de synthèse hors-équilibre. Ce déplacement explique au moins en partie l'amélioration des rendements constatés selon la présente invention.

De plus, du fait de la possibilité de chauffer la buse, on peut dans certains cas
20 directement obtenir la phase cristalline souhaitée du produit en évitant une phase de traitement thermique ultérieur, pour obtenir le produit voulu. Dans certains cas, lorsque cela s'avère nécessaire, il faut également prévoir des post-traitements dans l'aérosol de composés, notamment sous forme de particules, par exemple sous forme cristallisée. Ainsi, selon une variante, les composés notamment sous forme de particules, obtenus
25 sont cristallins, de préférence la phase cristalline étant contrôlée lors du passage au travers du dispositif de dispersion.

Avantageusement, l'invention permet la synthèse en continu (allant jusqu'à plusieurs kilogrammes par heure), bien plus contrôlée que la plupart des techniques qui existent. Selon un mode de réalisation, l'invention permet de synthétiser des molécules et
30 la cristallisation des molécules synthétisées. Avantageusement, cette synthèse est réalisée très localement dans un dispositif selon l'invention, pour faciliter les réactions chimiques en favorisant le contact entre les réactifs (premier et deuxième composés), en particulier pour augmenter les rendements et/ou pour augmenter la sécurité de synthèse. Ainsi, l'invention constitue une technique beaucoup plus performante que bon nombre,
35 voire l'ensemble des techniques de synthèse chimique existantes.

Différents (troisièmes) composés peuvent être ainsi synthétisés comme des oxydes, des céramiques ou des produits organiques à l'exemple de matériaux énergétiques, de médicaments, d'esters ou de composés organiques en général, de polymères conducteurs ou non, de catalyseurs ou des complexes de métaux de transition. La synthèse peut avoir lieu à l'aide d'un dispositif de nébulisation (ou « spray ») d'une seule buse ou les produits peuvent être synthétisés dans l'intersection des jets de plusieurs buses, apportant chacune les différents (premier(s) et deuxième(s)) composés à mettre en contact pour synthétiser les différents produits (troisième composé).

Selon un mode de réalisation, les buses pulvérisent des jets qui rentrent en contact les uns les autres. Par exemple, avec deux buses, les jets sont positionnés en regard l'un de l'autre.

L'invention concerne également un dispositif et procédé comprenant un dispositif de chauffage ou une étape de chauffage de la ou des buses de nébulisation permettant une montée à température élevée, en général supérieure à 200°C. Avantageusement, le dispositif et procédé comprend un moyen ou dispositif de régulation du ou des débits du premier composé et du deuxième composé. Selon l'art antérieur, le débit était régulé par la pression au travers de la buse. Selon l'invention, on peut utiliser un débit mètre positionné sur les conduites d'approvisionnement des buses de manière à réguler finement le débit pour mieux contrôler les réactions mises en œuvre selon l'invention. Les débit d'une buse peut être régulé indépendamment du débits des autres buses.

Lorsque l'on indique que le dispositif de dispersion est chauffé, il s'agit notamment de la ou des buses de nébulisation qui sont chauffées. La ou des buses de nébulisation sont chauffées dans une gamme de température très large qui va typiquement de 20°C à 2000°C. Typiquement, la température de la ou des buses est comprise entre 20°C et 2000°C. Selon une variante, la température de la ou des buses est comprise entre 40°C et 2000°C. Selon une variante, la température de la ou des buses est comprise entre 40°C et 200°C. Avantageusement, le dispositif et procédé selon l'invention comprennent un moyen ou dispositif de traitement thermique (de chauffage) de l'aérosol formé. Typiquement, le moyen ou dispositif de traitement thermique est disposé de manière à chauffer la buse elle-même ou en aval de la buse et par exemple dans la partie haute de la chambre d'atomisation, c'est-à-dire à proximité de jets nébulisés dans la chambre d'atomisation. Cela permet avantageusement de calciner ou cristalliser de manière plus complète certains produits désirés, formés par la réaction des réactifs.

Selon une variante, le dispositif comprend un dispositif ou moyen de traitement thermique est choisi parmi un chauffage par micro-ondes, par lumière pulsée (flashes), laser, lumière infrarouge (rayonnement) ou un autre moyen de chauffage adapté. Le

moyen ou dispositif de traitement thermique peut être une source de radiation, par exemple par micro-onde, de préférence positionnée de manière à ce que les radiations atteignent au moins la sortie de la buse ou des buses et ainsi permettre un chauffage suffisant.

5 Selon une variante, la ou des buses de nébulisation sont chauffées dans une gamme de température très large qui va typiquement de 200°C à 2000°C, et par exemple de 250°C à 2000°C ou encore par exemple de 300°C à 1500°C.

Selon un mode de réalisation, le dispositif de dispersion est chauffé par résistance électrique et/ou induction et/ou par vibrations (ultrasons ou autres).

10 Selon une variante, on utilise avantageusement des buses en matériau céramique.

Avantageusement, le chauffage du dispositif de dispersion, permet de diminuer encore davantage que pour le SFE, la taille des gouttelettes de liquide formées du fait d'une évaporation plus rapide et plus contrôlée des solvants ou des produits de dispersion. La technique SFS selon l'invention réduit aussi les coûts ultérieurs du fait de l'efficacité des produits qu'elle permet de synthétiser. On aura ainsi des médicaments, des engrais, des produits organiques en général et de manière plus générale des matériaux plus efficaces, à l'exemple de semi-conducteurs à bande interdite ajustée. Les médicaments obtenus, du fait de leur plus grande efficacité, seront utilisés dans des posologies (et par conséquent des tonnages) impliquant des quantités inférieures, ce qui abaissera leur empreinte écologique, et favorisera de ce fait le développement durable.

Ce dispositif technique ou étape de chauffage présente un avantage technique en réalisant deux fonctions très importantes, qui sont de permettre une évaporation des solvants ou des fluides de dispersion bien plus rapide encore que dans le cas du SFE, et d'assurer également par la même occasion un traitement thermique, comme par exemple la calcination des produits obtenus, ce qui permet souvent leur cristallisation optimale. Ce traitement thermique, par exemple dans les techniques de types sol-gel selon l'art antérieur, est souvent réalisé trop longtemps après la synthèse des matériaux, ce qui rend difficile une obtention des produits optimaux, dont il est souvent difficile de séparer les impuretés. La présente invention permet donc avantageusement de réaliser des synthèses "one pot" en continu de matériaux cristallisés ou non.

Le procédé de synthèse selon l'invention peut être avantageusement mis en œuvre à grande échelle et peut par exemple atteindre, voire dépasser des capacités de production de plusieurs kilogrammes par heure.

L'invention concerne un procédé de préparation comprenant une atomisation, et en particulier par évaporation instantanée ou évaporation flash, qui permet d'apporter une solution à tout ou partie des problèmes des procédés de l'état de la technique.

L'invention concerne les composés, notamment sous forme de particules, et leurs procédés de préparation, en particulier un procédé de préparation de composés notamment sous forme de particules, ledit procédé comprenant l'atomisation simultanée d'au moins un premier composé et d'au moins un deuxième composé, dans des conditions de réaction au moins du premier composé et du deuxième composé pour former au moins un troisième composé. Le dispositif selon l'invention d'opérer dans des conditions de réaction au moins du premier composé et du deuxième composé pour former au moins un troisième composé.

Comme cela a été indiqué précédemment, on désigne par « premier composé » un composé différent du « deuxième composé ». Les composés désignés par « premiers composés » peuvent être multiples. Il est fait référence à ce ou ces « premiers composés » essentiellement pour les distinguer du ou des « deuxièmes composés ».

La technique SFS selon l'invention concerne donc la synthèse chimique, c'est-à-dire la formation de nouvelles molécules cristallisées ou non sous forme de particules, et en particulier de nanoparticules (de préférence dont au moins une dimension ou la plus grande dimension est inférieure à 100 nm (nanomètre)), de particules dont au moins une dimension ou la plus grande dimension est submicrométrique (de préférence inférieure à 1 μ m) ou micrométrique (de préférence inférieure à 1 mm).

Selon un mode de réalisation, le ou les premiers composés et le ou les deuxièmes composés sont dissous et/ou dispersés dans un ou plusieurs solvants, et sont envoyés à travers une ou plusieurs buses à température ambiante ou chauffés dans une chambre maintenue sous vide primaire (typiquement de 100 à 0,1 Pa).

Dans cette chambre le ou les troisièmes composés sont synthétisés à l'état cristallisé ou non cristallisé sous forme de particules nanométriques, submicrométriques ou micrométriques.

Selon une variante particulière, les particules de l'invention sont des particules comprenant avantageusement l'ensemble de leurs dimensions inférieures à 1000 nm.

Selon une variante, les particules sont des nanoparticules, c'est-à-dire comprenant avantageusement au moins une et de préférence l'ensemble de leurs dimensions, inférieures à 100 nm.

L'invention concerne en particulier des particules solides, et plus particulièrement des particules dont la plus petite dimension et de préférence l'ensemble des dimensions va de 30 à 100 nm.

Selon une variante, les particules synthétisées comprennent ou sont constituées d'un ou plusieurs éléments métalliques.

Selon une variante, les particules synthétisées comprennent ou sont constituées d'un ou plusieurs composés organiques.

Comme exemples non exhaustifs on cite la synthèse d'esters par des réactions d'estérification en mélangeant des alcools et des acides, la synthèse de la nitrocellulose par la réaction de nitration de la cellulose ou la nitration de molécules à sites encombrés stériquement, la synthèse de polymères conducteurs comme par exemple la polyaniline, la synthèse d'oxydes, notamment d'oxydes métalliques comme par exemple TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 ou leurs mélanges, la synthèse de sulfures (chalocogénures (comme par exemple Tellure de cadmium, Sélénure d'hydrogène, Disulfure de molybdène, Oxyde d'indium-étain (ITO), Tellure de sodium, Sélénure de zinc)) ou de non oxydes, de terres rares, de matériaux carbonés comme C_3N_4 ou d'autres céramiques et composés carbonés, et de catalyseurs, en partant de leur précurseurs respectifs ou encore la synthèse de MOF (« Metal Organic Frameworks ») par une ou plusieurs buses.

Parmi les composés synthétisables selon la présente invention, on peut citer à titre d'exemple les composés suivants ou les composés des domaines techniques suivants :

Les médicaments, la galénique, la pharmacie, la parfumerie,

Les matériaux énergétiques : explosifs (primaires et secondaires) et les poudres propulsives,

La cosmétique,

Les oxydes et les céramiques,

Les phytosanitaires.

L'agroalimentaire,

Les pigments et les peintures,

La chimie organique,

Les semi-conducteurs,

La catalyse,

Le stockage de l'énergie, en particulier le stockage de l'hydrogène.

Le procédé selon l'invention concerne la préparation de particules, et en particulier des nanoparticules, de composés choisis parmi les composés énergétiques, les composés pharmaceutiques, les composés phytopharmaceutiques, les composés de contraste médicaux, les composés fluorescents, les composés optiques, les composés colorants, les arômes, fragrances (parfum), les pigments, les encres, les peintures, les métaux, les oxydes métalliques, les composés semi-conducteurs, les composés optiques, les composés optoélectroniques, les composés ferroélectriques, les composés à réponse non-linéaire ou les composés bio-électroniques.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux pour la préparation de particules, et en particulier des nanoparticules, de composés cristallisés choisis parmi les composés métalliques, leurs oxydes, et l'un quelconque de leurs mélanges.

De manière également avantageuse, le procédé selon l'invention permet de
5 préparer des particules, et en particulier des nanoparticules, dont la taille est micrométrique ou qui possèdent au moins une dimension inférieure à 500 μm , de préférence qui possèdent au moins une dimension inférieure à 100 μm .

De manière également avantageuse, le procédé selon l'invention permet de
10 préparer des particules, et en particulier des nanoparticules, dont la taille est submicrométrique ou qui possèdent au moins une dimension comprise entre 100 et 1 000 nm.

Par « taille » de particules, on désigne le diamètre ou la plus petite dimension pour des particules non sensiblement sphériques, et avantageusement l'ensemble des dimensions des particules. La taille des particules peut être mesurée par microscopie
15 électronique à balayage et par transmission.

De manière préférée, le procédé selon l'invention permet de préparer des particules, et en particulier des nanoparticules, dont la taille est nanométrique ou qui possèdent au moins une dimension inférieure à 100 nm.

De manière plus préférée, les particules, et en particulier les nanoparticules,
20 préparées selon l'invention ont une taille allant de 2 à 100 nm ; ou allant de 5 à 90 nm ; ou allant de 10 à 80 nm ; ou allant de 50 à 300 nm ; ou allant de 50 à 200 nm ; ou allant de 50 à 120 nm ; ou allant de 10 à 100 nm ; ou allant de 60 à 100 nm.

Selon une autre variante, le troisième composé est obtenu sous forme de particules, par exemple dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm, de
25 préférence la plus grande dimension allant de 5 à 100 nm, plus préférentiellement allant de 10 à 30 nm.

Les particules de l'invention peuvent comprendre à titre d'exemple des composés semi-conducteurs, et/ou des co-cristaux ou composites, avantageusement dopés.

Les composés de l'invention peuvent également comprendre des matériaux
30 fluorescents, en particulier pour des applications médicales, thérapeutiques ou de diagnostic, comme par exemple en radiologie, sans aucune limitation.

Les composés de l'invention peuvent également comprendre des composés actifs d'un point de vue pharmaceutique, notamment pour la préparation de médicaments ou des applications pharmaceutiques ou thérapeutiques. De tels composés, notamment sous
35 forme de particules, permettent notamment d'améliorer la biocompatibilité, la biodisponibilité et l'assimilation corporelle.

Dans le domaine médical, l'invention permet d'augmenter le pouvoir traçant pour le diagnostic, en particulier en radiologie et en imagerie médicale en général.

Les composés de l'invention, notamment sous forme de particules, peuvent également comprendre des matériaux de catalyse, comme par exemple des matériaux pour la catalyse hétérogène, notamment pour des applications dans la pétrochimie à titre d'exemple, sans être limitatif.

L'invention est encore particulièrement adaptée dans le domaine de l'élaboration de semi-conducteurs à bande interdite adaptée et ajustée pour augmenter le rendement des systèmes photocatalytiques ou de photoconversion.

Dans le domaine pharmaceutique, l'invention permet l'élaboration de matériaux possédant une biocompatibilité améliorée, et par exemple l'enrobage de substances toxiques ou dont la toxicité est à diminuer par au moins une écorce ou couche superficielle biocompatible. Ainsi la présente invention est particulièrement avantageuse en chimiothérapie afin de limiter la toxicité des composés utilisés.

La présente invention permet également la préparation de particules multicouches.

Par « particules multicouches », on entend une particule comprenant un cœur (appelé aussi « noyau ») et au moins une couche en surface du cœur. La surface du cœur est de préférence totalement recouverte d'une couche. Ainsi les particules de l'invention concernent des particules comprenant un cœur et une couche superficielle recouvrant, de préférence totalement, la surface du cœur. La présente invention concerne également des particules, en particulier des nanoparticules, comprenant un cœur et plusieurs couches superficielles disposées de manière concentrique.

L'un ou les deux parmi le cœur et une ou plusieurs couches superficielles peuvent être obtenus par réaction d'au moins un premier composé et deuxième composé. Ainsi, selon un mode de réalisation, on peut enrober le troisième composé synthétisé par une ou plusieurs couches superficielles. Selon un mode de réalisation, on peut enrober un ou plusieurs composés par une ou plusieurs couches superficielles comprenant un ou plusieurs troisièmes composés synthétisés. Dans l'ensemble des variantes, modes de réalisation, préférés ou avantageux, chaque couche peut être constituée indépendamment des autres couches d'un ou plusieurs composés, le ou les composés d'une couche pouvant être différents de celui ou ceux d'une autre couche.

L'invention concerne également des particules de type hybride organique/inorganique ou organique/métallique.

L'invention concerne en outre spécifiquement des particules susceptibles d'être obtenues par un procédé tel que décrit selon l'invention, lesdites particules comprenant au moins un troisième composé synthétisé.

Selon une variante, le procédé comprend la formation de particules comprenant ledit troisième composé, lesdites particules étant sous forme liquide, solide ou gazeuse.

L'invention concerne plus spécifiquement un procédé comprenant :

- (a) la préparation d'une phase liquide comprenant le premier composé et le deuxième composé pour former une composition liquide atomisable ;
- (b) le chauffage de la composition liquide à une pression P_1 supérieure à la pression atmosphérique, de préférence P_1 allant de 3 à 300 bars, le chauffage étant réalisé à une température supérieure au point d'ébullition de la phase liquide ;
- (c) l'atomisation de la composition liquide comprenant le premier composé et le deuxième composé, l'atomisation étant de préférence réalisée dans une chambre d'atomisation au moyen d'un dispositif de dispersion à une pression P_2 inférieure à P_1 , de préférence P_2 allant de 0,0001 à 2 bars ;
- (d) l'obtention dudit troisième composé par réaction du premier composé et du deuxième composé, et
- (e) éventuellement, la séparation du troisième composé de la phase liquide.

La séparation des liquides des composés synthétisés, notamment sous forme de particules, se produit avantageusement lors de l'atomisation.

Selon une variante, le procédé comprend :

- (a) la préparation d'une première phase liquide comprenant le premier composé pour former une première composition liquide disposée dans un premier réservoir, et la préparation d'une deuxième phase liquide comprenant le deuxième composé formant une deuxième composition liquide disposée dans un deuxième réservoir ;
- (b) le chauffage de la première composition, sous une pression P_1 , à une température supérieure au point d'ébullition du liquide, et le chauffage de la deuxième composition sous une pression P_1' , de préférence P_1 et P_1' , égales ou différentes, allant de 3 à 300 bars, le chauffage de chaque composition liquide étant réalisé à une température supérieure au point d'ébullition respectivement de la phase liquide considérée; et
- (c) l'atomisation simultanée des première et deuxième compositions chauffées sous pression, dans une chambre d'atomisation au moyen d'au moins un dispositif de dispersion sous une pression P_2 inférieure à P_1 , de préférence allant de 0,0001 à 2 bars, ladite dispersion étant réalisée de préférence sous chauffage, de préférence à une température comprise entre 20°C et 2000°C ;
- (d) l'obtention dudit troisième composé par réaction du premier composé et du deuxième composé, et
- (e) éventuellement, la séparation dudit troisième composé des phases liquides.

Selon une autre variante, le premier composé et/ou le deuxième composé sont indépendamment liquides ou solides ou gazeux.

Selon une autre variante, indépendamment, la première et la deuxième phase liquide comprennent ou sont constituées respectivement du premier composé sous forme liquide, éventuellement après dissolution dans un solvant, ou sous forme solide dispersée dans un solvant, et/ou du deuxième composé sous forme liquide, éventuellement après dissolution dans un solvant, ou sous forme solide dispersée dans un solvant, les solvants des première et deuxième phases liquides pouvant être identiques ou différents.

Selon une variante, le procédé comprend la dispersion ou dissolution du premier composé solide dans un premier liquide.

Selon une variante, le procédé comprend la dispersion ou dissolution du deuxième composé solide dans un deuxième liquide.

Selon une variante, les premier et deuxième liquides sont différents ou identiques.

Selon une variante, le premier composé sous forme liquide constitue la première composition fluide.

Selon une variante, le deuxième composé sous forme liquide constitue la deuxième composition fluide.

Avantageusement, la réaction est mise en œuvre dans des conditions de pression et température d'obtention du troisième composé sous forme solide.

Selon une variante, le dispositif ou procédé de l'invention met en œuvre un fluide polyphasique comprenant des particules dispersées dans une phase liquide de manière à former le ou les troisièmes composés synthétisés, de préférence sous forme de particules micrométriques, submicrométriques ou nanométriques.

Selon une variante, le procédé de l'invention met en œuvre un fluide monophasique comprenant des particules dispersées dans une phase liquide de manière à former le ou les troisièmes composés synthétisés, de préférence sous forme de particules micrométriques, submicrométriques ou nanométriques.

Selon une variante, la première composition comprenant le premier composé solide forme un fluide monophasique.

Selon une variante, la première composition comprenant le premier composé solide forme un fluide polyphasique.

Selon une variante, la deuxième composition comprenant le deuxième composé solide forme un fluide monophasique.

Selon une variante, la deuxième composition comprenant le deuxième composé solide forme un fluide polyphasique.

Au sens de l'invention, on entend par « liquide » en particulier un liquide comprenant éventuellement une ou plusieurs dispersions solides et/ou un ou plusieurs gaz.

5 Au sens de l'invention, on entend par « fluide » en particulier un liquide comprenant éventuellement une dispersion solide. Dans l'invention ce terme « fluide » ne couvre pas un gaz dans lequel seraient dispersées des particules solides.

Par la présente invention, on désigne par fluide polyphasique un fluide comprenant une ou plusieurs phases non miscibles telles que par exemple une phase liquide et une phase solide ou deux phases liquides non miscibles.

10 Selon une variante, le fluide polyphasique est constitué d'une phase liquide et d'au moins une phase solide de préférence dispersée sous la forme de particules et typiquement sous la forme de nano-particules.

Selon une variante, le fluide polyphasique est constitué d'une phase liquide et de plusieurs solides de préférence dispersés sous la forme de particules et typiquement sous la forme de nano-particules.

Selon une variante, le fluide polyphasique est constitué de deux phases liquides.

20 Selon une variante, le fluide polyphasique est constitué de plusieurs phases liquides et de plusieurs phases solides, de préférence dispersées dans une ou plusieurs phases liquides sous la forme de particules, et typiquement sous la forme de nanoparticules, lesdites phases solides pouvant être dispersées dans des phases liquides différentes.

Par « phase liquide », on désigne une phase liquide comprenant un ou plusieurs composés liquides. Un composé est défini comme « composé liquide » notamment lorsqu'il est liquide à température et pression dans les conditions après obtention du fluide polyphasique. Selon une variante, le composé est liquide à température et pression ambiantes, c'est-à-dire à 25°C et 101325 Pa.

30 Parmi les composés liquides, on peut citer notamment les agents solvants ou dispersants des premier et/ou deuxième composés utilisés dans le cadre de la présente invention. Lorsque le procédé de l'invention comprend le chauffage des première et deuxième compositions, le chauffage des première et deuxième compositions peut être simultané ou indépendant.

Selon une variante spécifique, le procédé de l'invention comprend les étapes suivantes :

35 - la dispersion d'au moins un composé solide organique ou minéral dans un liquide,

- la dissolution d'au moins un composé organique ou minéral dans un liquide, les liquides comprenant le composé dispersé ou le composé dissous pouvant être identiques ou différents,

- le chauffage simultané ou indépendant, sous pression, des liquides comprenant le composé dispersé et le composé dissous,

- l'atomisation des liquides comprenant le composé dispersé et le composé dissous,

- l'obtention de particules, et notamment de nanoparticules, et

- la séparation des nanoparticules obtenues des liquides.

Le procédé selon l'invention est avantageusement mis en œuvre de manière continue ou de manière semi-continue. De préférence, il est mis en œuvre de manière continue.

De manière également préférée, le procédé selon l'invention comprend la préparation d'au moins deux phases, une première phase liquide comprenant au moins un composé liquide, appelé premier composé liquide, et au moins un composé solide, organique, minéral ou organométallique, appelé premier composé solide, et une deuxième phase liquide comprenant au moins un composé liquide, appelé deuxième composé liquide, et au moins un composé, organique, minéral ou organométallique, appelé deuxième composé solide, dissous dans la phase liquide. Ces phases liquides peuvent chacune indépendamment comprendre plusieurs de ces composés.

Selon une variante, le procédé comprend la préparation de particules comprenant une ou plusieurs couches entourant un cœur. On peut par exemple préparer de telles particules par itération du procédé selon l'invention en réutilisant les particules formées par le procédé, c'est-à-dire que les particules formées par le procédé de l'invention subissent une nouvelle fois le procédé de l'invention pour déposer en surface au moins une nouvelle couche superficielle avec ou sans réaction de synthèse d'un nouveau troisième composé. Ainsi les particules dispersées dans l'étape a) peuvent être elles-mêmes des particules à enrober par une ou plusieurs couches. Selon cette variante à chaque mise en œuvre du procédé de l'invention, une ou plusieurs couches superficielles additionnelles sont déposées sur les particules.

Selon une variante, le procédé comprend la préparation de particules comprenant plusieurs couches entourant le cœur des particules en mettant en œuvre des composés présentant des solubilités différentes dans les liquides dans lesquels ils sont dissous. Par exemple, lorsque les solubilités sont suffisamment différentes, le composé le moins soluble est déposé en premier sur la surface des particules puis le composé le plus

soluble est déposé en surface de la couche du composé (le moins soluble) déjà déposé en surface des particules.

Selon une variante, le procédé comprend la dispersion d'un composé destiné à former le cœur des particules dans un premier liquide comprenant un composé destiné à former une première couche de surface et la dissolution dans un second liquide d'un composé destiné à former une deuxième couche de surface. De préférence, la solubilité dans le second liquide du composé destiné à former la deuxième couche de surface est plus élevée que la solubilité dans le premier liquide le composé destiné à former la première couche de surface.

Selon une variante, le procédé comprend la préparation de particules cristallines comprenant plusieurs cristaux, appelés co-cristaux.

Le choix du ou des liquides peut notamment être adapté en fonction du composé à disperser ou du composé à dissoudre.

De manière préférée, le chauffage de la composition ou des compositions fluides est, indépendamment, effectué sous une pression allant de 5 à 150 bars, de préférence allant de 10 à 60 bars.

Comme solvant, on peut citer les alcanes, par exemple le pentane (PE= 36°C) le cyclopentane (PE= 49°C) ou l'hexane (PE= 68°C) rajouter aussi le cyclohexane (PE= 81°C) ; les acides organiques (comme par exemple l'acide formique, l'acide oxalique, ou l'acide trifluoroacétique) ; l'eau (PE= 100°C) les alcools, par exemple le méthanol (PE= 65°C) ou l'éthanol (PE= 78-79°C) ; les thiols, par exemple l'éthane-thiol (PE= 35°C) ; les aldéhydes, par exemple l'éthanal (PE= 20°C) ou l'aldéhyde propionique (PE= 48°C) ; les cétones, par exemple l'acétone (PE= 56°C) ; les éthers, le méthylal (Diméthoxyméthane, PE= 42°C), par exemple le méthyl-tert-butyl éther (PE= 55°C) ou le tétrahydrofurane (PE= 66°C) ; les esters d'acides, notamment les esters d'acide formique, par exemple le formiate de méthyle (PE= 32°C), les esters d'acide acétique, par exemple l'acétate de méthyle (PE= 57-58°C) ; les amines, par exemple la triméthylamine (PE= 2-3°C), les hydrocarbures halogénés ; et de manière plus générale les liquides et mélanges azéotropiques.

Avantageusement, la composition comprenant le composé solide dispersé comprend également au moins un agent dispersant.

De manière préférée, le procédé selon l'invention comprend une étape finale de récupération des composés synthétisés, notamment sous forme de particules. Avantageusement, la récupération des particules est réalisée au moyen d'un ou plusieurs dispositifs de rétention des particules choisis parmi un séparateur électrostatique, un cyclone, un cyclone comprenant un dispositif électrostatique et les filtres (treillis

métalliques, mousses, frittés, etc...). Ainsi, selon une variante, le procédé comprend la récupération finale de particules comprenant le troisième composé synthétisé, par exemple au moyen d'un ou plusieurs dispositifs de rétention des particules choisi parmi un filtre, un séparateur électrostatique, un cyclone, un cyclone comprenant un dispositif électrostatique et un filtre.

Les conditions de mise en œuvre du procédé selon l'invention peuvent varier assez largement, notamment en fonction des composés synthétisés, par exemple formant les particules ou bien en fonction des liquides utilisés.

La présente invention concerne en particulier un procédé de synthèse hors-équilibre d'un troisième composé à partir d'un premier composé et d'un deuxième composé par réaction du premier composé et du deuxième composé entre eux en mettant en œuvre un dispositif ou procédé de SFE.

De manière avantageuse, le chauffage des compositions est effectué sous une pression allant de 5 à 150 bars ou allant de 10 à 60 bars. Lors de la mise en œuvre de plusieurs solutions, le chauffage respectif de chaque solution peut être effectué sous une pression allant de 5 à 150 bars ou allant de 10 à 60 bars qui peut être identique ou différente pour chaque composition.

De manière également avantageuse, la réaction est réalisée avec un chauffage de la composition ou des compositions fluides, indépendamment ou dépendamment, de préférence sous pression d'un gaz inerte. Selon une variante, le chauffage des compositions est effectué sous pression d'un gaz inerte choisi parmi l'azote, l'argon, l'hélium, le néon, le xénon, SF₆, CFC, etc.

Selon une variante, le chauffage des compositions est effectué sous pression d'un ou plusieurs gaz réactifs. Par exemple le gaz réactif peut constituer le premier et/ou le deuxième composé et participer à la réaction de synthèse du troisième composé.

Typiquement, l'atomisation de la composition ou des compositions est, indépendamment, réalisée à une pression allant de 0,001 à moins de 1 bars, de préférence de 0,02 à 0,2 bars, et/ou sous un angle de 60 à 80°.

Selon une variante, la pression de la chambre d'atomisation (P2) est 10 fois, de préférence 100 fois, de préférence encore 1000 fois, voire 10000 fois, inférieure à la surpression appliquée lors du chauffage (P1).

Le dispositif de dispersion mis en œuvre lors de l'atomisation des compositions est avantageusement choisi parmi une buse à cône creux, une buse à cône plein, une buse à jet plat, une buse à jet rectiligne, un atomiseur pneumatique et leurs associations. Une buse à cône creux est particulièrement avantageuse.

De manière générale, l'atomisation peut être effectuée sous un angle pouvant varier très largement, et de préférence sous un angle allant de 30 à 150°. On peut également citer une gamme d'angle d'atomisation allant de 60 à 80°.

Ces conditions s'appliquent également lors de l'atomisation d'au moins deux compositions.

L'invention concerne également un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé.

A titre d'information quelques exemples de points d'amélioration que permet le dispositif et le procédé selon l'invention :

- 1) Une augmentation des rendements des réactions de synthèse telles que les estérifications. Ces réactions, qui consistent à faire réagir des alcools avec des acides, sont souvent limitées à des rendements de 60%, voire moins selon notamment la nature de l'alcool. Le dispositif et le procédé selon l'invention augmentent fortement le rendement réactionnel.
- 2) La synthèse de polymères conducteurs comme la polyaniline, pure ou dans des nanocomposites.
- 3) La synthèse de nitrocellulose (nitration de cellulose). Le dispositif et le procédé selon l'invention permettent l'obtention d'une molécule de nitrocellulose plus stable dans le temps contrairement à des techniques existantes qui mélangent souvent des phases solides et liquides. Le dispositif et le procédé selon l'invention améliorent les problèmes d'instabilité des nitrocelluloses basement nitrées (verniss) ou fortement nitrées (poudres propulsives) et ne nécessite plus l'utilisation de stabilisants pour éviter la dégradation de ces dernières comme par exemple les décompositions hasardeuses qui peuvent conduire à des explosions dangereuses dans le cas des nitrocelluloses plus fortement nitrées.
- 4) Les réactions de nitration de molécules où les sites visés sont relativement stériquement encombrés. Ces réactions menées sur de grandes quantités, connaissent souvent des retards à la nitration, et peuvent s'emballer ensuite très vite lorsque de grandes quantités sont présentes et lorsque la réaction de nitration se fait alors instantanément. La réaction de nitration permise par le dispositif et le procédé selon l'invention, notamment en continu, et localement sur de très petites quantités, évite les retards, et augmente très fortement la sécurité des nitrations.
- 5) La synthèse de MOF (« Metal Organic Frameworks ») en utilisant une ou plusieurs buses de nébulisation.
- 6) Les réactions de synthèse de différents oxydes ou de mélanges d'oxydes par l'utilisation d'une ou de plusieurs buses de nébulisation. Ici on donne les exemples comme TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , etc, y compris des oxydes complexes. L'avantage

d'un dispositif et du procédé selon l'invention est ici à la fois de produire en continu de très petites tailles de particules, souvent jamais atteintes auparavant, mais également d'être en mesure de les obtenir à l'état cristallin ciblé après leur calcination par passage au travers d'une buse chauffée (chauffage des particules formées par l'évaporation flash (micro-ondes, flash lumineux, etc....) à la température adaptée au type de composé.

7) La synthèse d'autres céramiques ou matériaux carbonés comme C_3N_4 ou de mélanges notamment au travers de la décomposition thermique de différents précurseurs, ceci par l'utilisation d'une seule buse ou de plusieurs buses.

8) Les réactions acides base (formation d'eau qui s'évapore))

9) les réactions de complexation (ligands/centre métallique)

L'invention concerne aussi un composé ou des particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon l'invention.

La présente invention permet de produire par exemple des structures de composés synthétisés, notamment sous forme de particules, de manière continue et reproductible, et est dans un sens plus performante que les procédés de type discontinus (Batch) comme la méthode sol-gel. Notamment, la présente invention est beaucoup plus performante en termes de quantité des produits élaborés et de qualité des produits obtenus, notamment en regard de la morphologie, de la pureté, etc.

Le procédé selon la présente invention est plus performant que les techniques continues ou discontinues classiques dans les différents domaines d'applications visés qui sont notamment :

La technique selon la présente invention présente l'avantage de ne traiter qu'une quantité de matière minimale à chaque instant, contrairement à la technique discontinue qui implique la totalité de l'échantillon.

Avantageusement, l'invention permet également de fournir un recyclage des liquides utilisés.

Sur les figures :

La figure 1 représente un schéma du dispositif de l'invention pour l'élaboration des composés synthétisés, notamment sous forme de particules.

Un mode de mise en œuvre d'un dispositif selon l'invention est représenté par la figure 1. Le dispositif est composé de quatre parties principales : un ensemble de deux réservoirs 1 et 1' pour le stockage sous forte pression des fluides contenant la ou les substances à atomiser, une chambre d'atomisation comprenant deux buses en céramique chauffées 3 intégrées, deux cyclones axiaux 5 montés en parallèle et permettant une production semi-continue, une pompe à vide 6.

Dans les réservoirs 1 et 1' de 5 L contenant le fluide avec le premier composé ou le deuxième composé, on applique une surpression d'azote comprimé. Dans un premier temps, cette surpression permet de déplacer l'oxygène et empêche l'évaporation du fluide. Le débit volumique dans ce système est induit par la surpression d'azote comprimé.

Des filtres 2 et 2' par exemple de 15 μm retiennent toutes les impuretés solides, ayant une dimension ne permettant pas le passage des filtres, dans le fluide initial. Les filtres permettent le passage du premier composé solide, en général sous la forme de nanoparticules.

Deux buses en céramique à cône creux 3, chacune équipée d'un système de chauffage électrique, sont installées côte à côte dans la chambre d'atomisation. On contrôle les paramètres de pression, de température et de distribution de la taille des particules. Le type de branchement permet un changement rapide des buses. La température du chauffage électrique est choisie par l'utilisateur et régulée automatiquement, notamment pour contrôler la phase cristalline formée. Les buses sont orientées l'une par rapport à l'autre de manière à ce que leurs jets s'interpénètrent.

Un réservoir ou bac de liquide 4 est rempli avec le même liquide que le réservoir 1 et sert à rincer la conduite et la buse après utilisation. De même, le réservoir ou bac de liquide 4' est rempli avec le même liquide que le réservoir 1'.

Les cyclones axiaux 5 sont installés en parallèle. Pendant l'opération, seul un cyclone est en service ; le deuxième cyclone est en veille. Grâce à la force centrifuge, les particules solides se déposent à l'intérieur du cyclone, les composants gazeux quittent le cyclone par un tuyau plongeur. Pour vider le cyclone, on ouvre d'abord le circuit conduisant vers le second cyclone, pour ensuite fermer le premier circuit conduisant vers le premier cyclone.

La pompe à vide 6 assure un écoulement permanent dans l'installation et permet d'extraire les vapeurs de liquides du système.

Différents aspects de l'invention sont illustrés par les exemples qui suivent.

Exemples

Exemple 1 : La synthèse de MOFs (Metal Organic Frameworks)

Les MOFs ont un grand intérêt dans le stockage d'énergie.

Dans cet exemple, on illustre la synthèse du polymère de coordination (MOF) nommé le « HKUST-1 ».

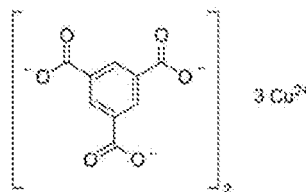
La synthèse est réalisée sur une installation selon l'invention comprenant deux buses, qui pulvérisent l'une vers l'autre. Une buse pulvérise une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ d'une concentration de 3,3 grammes par litre d'acétone. La seconde buse pulvérise une solution de BTC (1,3,5-BenzeneTriCarboxylic acid) de 1,85 grammes par litre d'acétone.

Températures des deux buses : 160 °C.

Pressions dans les deux buses : 40 bar.

Pression dans la chambre d'atomisation : 7 mbar. La pression réduite est obtenue par une pompe à vide en communication avec la chambre d'atomisation.

On obtient par le procédé SFS des fines particules du MOF « HKUST1 » de formule chimique :



Les techniques classiques qui utilisent par exemple l'atomisation (« spray-drying » en anglais) ou une technique en autoclave donnent des particules de taille micrométriques alors que l'invention permet l'obtention de particules de taille inférieure, typiquement dont les particules unitaires ont une plus grande dimension inférieure à 200 nm. Elles peuvent former des agglomérats de plus grande dimension.

Les particules peuvent être préparées en continu par un système ou procédé selon l'invention.

Exemple 2 : La synthèse de dioxyde de Titane (TiO_2).

Le TiO_2 est très employé en photocatalyse et dans le domaine de l'énergie en général. Dans cet exemple, on illustre synthèse de particules de dioxyde de Titane.

La synthèse est réalisée sur une installation selon l'invention comprenant deux buses, qui pulvérisent l'une vers l'autre. Une buse pulvérise une solution à 1 % massique de Tétra Isopropoxyde de Titane (TTIP) dans l'isopropanol. La seconde buse pulvérise de l'eau.

Températures des deux buses : 160 °C.

Pressions dans les deux buses : 40 bar.

Pression dans la chambre d'atomisation : 20 mbar. La pression réduite est obtenu par une pompe à vide en communication avec la chambre d'atomisation.

On obtient par le procédé SFS selon l'invention de fines particules de TiO_2 .

- 5 Les techniques classiques donnent des particules nanométriques. Une installation ou procédé selon l'invention d'obtenir des particules encore plus fines. Il est en général nécessaire de prévoir un précipitateur électrostatique pour récolter ces particules de faible taille nanométrique (inférieur typiquement à 20nm mesuré par microscopies AFM par exemple).
- 10 L'invention permet de limiter les impuretés, notamment au regard des procédés de sol-gel classiques.

Autres exemples de mise en œuvre de l'invention :

- 15
 - 1) Les réactions d'estérification, La synthèse de la nitrocellulose ;
 - 2) Les réactions de nitration,
 - 3) L'hydrolyse d'alkoxydes pour la synthèse des oxydes (ex. les alkoxydes de Ti)
 - 4) Les réactions de précipitation (réaction acide/base), ex. des picrates
 - 5) Les réactions de complexation (métal/ligands) ;
- 20
 - 6) La synthèse de polymères conducteurs ;
 - 7) La synthèse d'oxydes ;
 - 8) La synthèse de céramiques

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse chimique, ledit procédé comprenant une brumisation par évaporation flash, également connue sous le sigle SFE pour l'acronyme anglais « Spray Flash Evaporation », comprenant la réaction chimique d'au moins un premier composé avec au moins un deuxième composé, dans des conditions dans lesquelles le premier composé et le deuxième composé réagissent pour former au moins un troisième composé.
2. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend la formation de particules comprenant ledit troisième composé.
3. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend :
 - (a) la préparation d'une phase liquide comprenant le premier composé et le deuxième composé pour former une composition liquide atomisable ;
 - (b) le chauffage de la composition liquide à une pression P1 supérieure à la pression atmosphérique, le chauffage étant réalisé à une température supérieure au point d'ébullition de la phase liquide ;
 - (c) l'atomisation de la composition liquide comprenant le premier composé et le deuxième composé, l'atomisation étant réalisée dans une chambre d'atomisation au moyen d'un dispositif de dispersion à une pression P2 inférieure à P1 ;
 - (d) l'obtention dudit troisième composé par réaction du premier composé et du deuxième composé, et
 - (e) éventuellement, la séparation du troisième composé de la phase liquide.
4. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend :
 - (a) la préparation d'une première phase liquide comprenant le premier composé pour former une première composition liquide disposée dans un premier réservoir, et la préparation d'une deuxième phase liquide comprenant le deuxième composé formant une deuxième composition liquide disposée dans un deuxième réservoir ;
 - (b) le chauffage de la première composition, sous une pression P1, à une température supérieure au point d'ébullition du liquide, et le chauffage de la deuxième composition sous une pression P1', le chauffage de chaque composition liquide étant réalisé à une

température supérieure au point d'ébullition respectivement de la phase liquide considérée; et

(c) l'atomisation simultanée des première et deuxième compositions chauffées sous pression, dans une chambre d'atomisation au moyen d'au moins un dispositif de dispersion sous une pression P2 inférieure à P1 et P1', ladite dispersion étant réalisée de préférence sous chauffage ;

(d) l'obtention dudit troisième composé par réaction du premier composé et du deuxième composé, et

(e) éventuellement, la séparation dudit troisième composé des phases liquides.

10

5. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier composé et/ou le deuxième composé sont indépendamment liquides ou solides ou gazeux.

15

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que, indépendamment, la première et la deuxième phase liquide comprennent ou sont constituées respectivement du premier composé sous forme liquide, éventuellement après dissolution dans un solvant, ou sous forme solide dispersée dans un solvant, et/ou du deuxième composé sous forme liquide, éventuellement après dissolution dans un solvant, ou sous forme solide dispersée dans un solvant, les solvants des première et deuxième phases liquides pouvant être identiques ou différents.

20

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le troisième composé est obtenu sous forme de particules, par exemple dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm.

25

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le procédé comprend la récupération finale de particules comprenant le troisième composé synthétisé, par exemple au moyen d'un ou plusieurs dispositifs de rétention des particules choisi parmi un filtre, un séparateur électrostatique, un cyclone, un cyclone comprenant un dispositif électrostatique et un filtre.

30

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la réaction est réalisée avec un chauffage de la composition ou des compositions fluides, indépendamment ou dépendamment et en ce que le chauffage de la composition ou des

35

compositions fluides est, indépendamment, effectué sous une pression allant de 5 à 150 bars.

5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réaction est réalisée avec un chauffage de la composition ou des compositions fluides, indépendamment ou dépendamment sous pression d'un gaz inerte.

10 11. Procédé selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que l'atomisation de la composition ou des compositions est, indépendamment, réalisée

- à une pression allant de 0,001 à moins de 1 bars; et/ou
- sous un angle de 60 à 80°.

15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les composés sont choisis parmi les composés énergétiques, les composés pharmaceutiques, les composés phytopharmaceutiques, les composés de contraste médicaux, les composés fluorescents, les composés optiques, les composés colorants, les arômes, fragrances (parfum), les pigments, les encres, les peintures, les métaux, les oxydes métalliques, les composés semi-conducteurs, les composés optiques, les composés optoélectroniques, les composés ferroélectriques, les composés à réponse non-linéaire ou les composés bio-

20 électroniques.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre dans des conditions de pression et température d'obtention du troisième composé sous forme solide.

25

14. Nanoparticule susceptible d'être obtenu par un procédé tel que décrit selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Dispositif de synthèse chimique, ledit dispositif comprenant :

30

- au moins un premier réservoir comprenant :
 - une alimentation d'une composition liquide comprenant ou constituée d'un premier composé ;
 - au moins un dispositif de mise sous une pression P1 ;
 - au moins un dispositif de chauffage ;

35

- au moins un deuxième réservoir comprenant :

- une alimentation d'une composition liquide comprenant ou constituée d'un deuxième composé ;
- au moins un dispositif de mise sous une pression $P1'$;
- au moins un dispositif de chauffage ;

5 lesdits premier composé et deuxième composé étant réactifs ensemble,

- une chambre d'atomisation comprenant :
 - au moins un dispositif de dispersion des compositions liquide de chaque réservoir, et à une pression $P2$ inférieure à $P1$ et $P1'$, ledit dispositif de dispersion étant positionné de sorte que le premier composé et le deuxième composé réagissent ensemble dans les gouttelettes formée dans la chambre d'atomisation ;
 - au moins un dispositif de séparation de liquides ; et
- éventuellement un ou plusieurs dispositifs de récupération du troisième composé formé par réaction du premier composé et du deuxième composé.

15

16. Dispositif de synthèse chimique, ledit dispositif comprenant :

- au moins un réservoir comprenant :
 - une alimentation d'une ou plusieurs compositions liquides comprenant le premier composé et/ou le deuxième composé ;
 - au moins un dispositif de mise sous une pression $P1$;
 - au moins un dispositif de chauffage ;

20

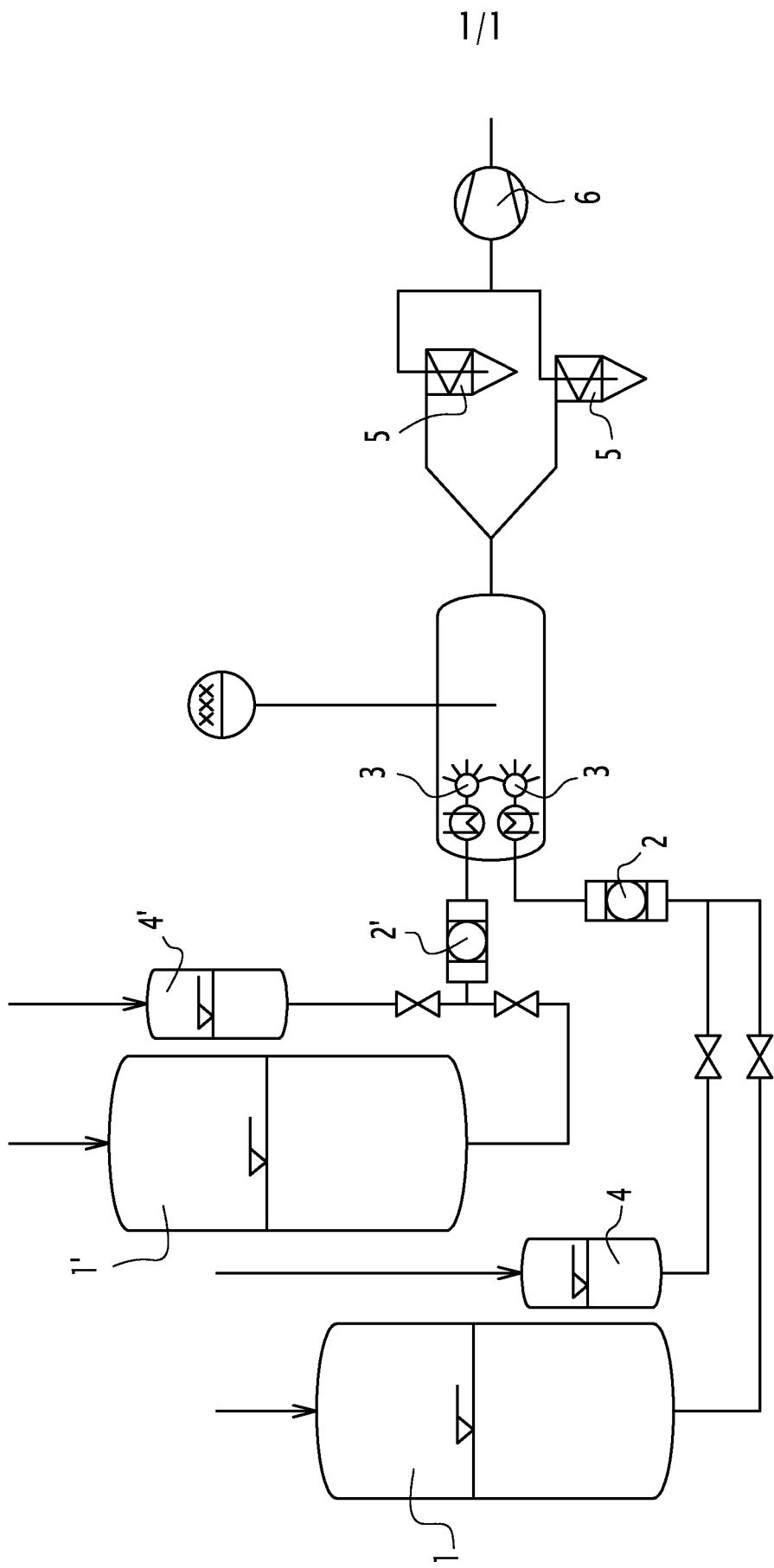
lesdits premier composé et deuxième composé étant réactifs ensemble,

- une chambre d'atomisation comprenant :
 - au moins un dispositif de dispersion du fluide de chaque réservoir, et à une pression $P2$ inférieure à $P1$, ledit dispositif étant de préférence chauffé par un dispositif de chauffage à une température choisie dans une plage de 200 à 2000°C ;
 - au moins un dispositif de séparation de liquides ; et
- éventuellement un ou plusieurs dispositifs de récupération du troisième composé formé par réaction du premier composé et du deuxième composé.

25

30

17. Dispositif selon la revendication 15 ou 16, ledit dispositif comprenant un dispositif ou moyen de traitement thermique du troisième composé.



1/1

FIG.1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2016/001445 A1 (C.N.R.S. [FR]; UNIV. STRASBOURG [FR]; I.S.L. [FR])
7 janvier 2016 (2016-01-07)

WO 2013/117671 A1 (C.N.R.S. [FR]; I.S.L. [FR].)
15 août 2013 (2013-08-15)

FR 3 061 439 A1 (C.N.R.S. [FR]; UNIV. STRASBOURG [FR]; I.S.L. [FR])
6 juillet 2018 (2018-07-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT