

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 810**

51 Int. Cl.:

C01G 9/02	(2006.01) C01G 3/00	(2006.01)
C09C 1/36	(2006.01) C01G 51/00	(2006.01)
C09C 1/62	(2006.01) C01G 53/00	(2006.01)
C09C 1/40	(2006.01) C01G 49/00	(2006.01)
C09C 1/30	(2006.01) C01G 3/02	(2006.01)
C01F 17/00	(2010.01) C01G 49/02	(2006.01)
C01F 7/02	(2012.01) C01G 25/02	(2006.01)
C01F 5/40	(2006.01) C01G 25/00	(2006.01)
C01F 5/14	(2006.01) C01G 23/053	(2006.01)
C01G 1/02	(2006.01) C01G 23/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2015** **PCT/FR2015/051223**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015** **WO15170060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2015** **E 15725838 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024** **EP 3140255**

54 Título: **Partículas inorgánicas individualizadas**

30 Prioridad:

07.05.2014 FR 1454141

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.11.2024

73 Titular/es:

PYLOTE (100.0%)
22 Avenue de la Mouyssaguèse
31280 Dremil-Lafage, FR

72 Inventor/es:

MARCHIN, LOÏC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 985 810 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas inorgánicas individualizadas

5 La presente invención se refiere a partículas inorgánicas que tienen la particular propiedad de individualizarse espontáneamente, tanto en estado seco en forma de polvo como cuando están dispersas en una matriz. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar estas partículas, así como a materiales obtenidos mediante la inclusión de estas partículas en matrices.

10 Estado de la técnica de la invención

En el campo de los materiales, es común utilizar partículas para dar a un material las propiedades deseadas, ya que existe una gama muy amplia de partículas, permitiendo estas obtener una gama igualmente amplia de propiedades. Las propiedades conferidas al material por las nano y/o micropartículas están generalmente ligadas a las propiedades de las propias partículas, tales como sus propiedades morfológicas, estructurales y/o químicas en particular.

15 Las partículas de morfología esférica son particularmente interesantes en diferentes campos. Las partículas denominadas esféricas son a menudo agregados de partículas no esféricas, teniendo el propio agregado una forma que se aproxima a una esfera, o presentan una esfericidad insatisfactoria. Se han desarrollado diferentes procedimientos para optimizar la esfericidad de las partículas sintetizadas. La mayoría de estos procedimientos están optimizados para un único tipo de partícula, por ejemplo un tipo químico (partículas de sílice, por ejemplo) o una morfología (partículas huecas, por ejemplo). Procedimientos para la síntesis de partículas inorgánicas se describen en particular en los siguientes documentos: WO 2013/123517; US 5,851,715; DE 10 2012206004; Mueller et al. Powder Tech. 2004, 140, 40-48; Imai et al. Materials Letters, 2007, 61, 4124-4127; Speckman et al. MRS Proceedings, 1994, 372; Strobel et al. J. Mater. Chem. 2007, 17, 4743-4756; Hong et al. J. Electrochem. Soc. 2001, 148, H161; US 2010/247914; y Teleki et al. J. Mater. Res. 2005, 20, 1336-1347.

Por lo tanto, sería interesante disponer de nuevos procedimientos que permitan la síntesis de partículas esféricas de cualquier naturaleza y de cualquier morfología.

30 La dispersión de partículas en matrices es también una técnica habitual para conferir una propiedad deseada a dicha matriz. Por ejemplo, se pueden dispersar pigmentos en matrices para conferirles propiedades de color. La naturaleza de las partículas, sus propiedades superficiales y eventualmente su recubrimiento deben optimizarse para obtener una dispersión satisfactoria en la matriz. La optimización de la dispersabilidad de las partículas en la matriz dependerá al mismo tiempo de la naturaleza de las partículas y de la naturaleza de la matriz. Es importante poder dispersar las partículas de manera relativamente homogénea en la matriz, a fin de distribuir de manera homogénea la propiedad deseada en el conjunto del volumen de la matriz. Cuando las partículas se aglomeran en la matriz, las propiedades deseadas no se confieren a la matriz de manera homogénea y el resultado deseado (la matriz con la propiedad deseada) no se obtiene de manera satisfactoria.

40 Por lo tanto, sería interesante disponer de nuevos procedimientos que permitan dispersar de la forma más satisfactoria posible cualquier tipo de partícula en cualquier matriz.

45 En este contexto, la Solicitante ha encontrado un procedimiento que permite preparar partículas inorgánicas perfectamente esféricas micrométricas, de diferentes naturalezas químicas y de diferentes morfologías. Sorprendentemente, las partículas obtenidas mediante este procedimiento, cualquiera que sea su naturaleza química y su morfología, permanecen en estado individualizado y no forman agregados ni en estado seco ni cuando están dispersas en una matriz.

50 Resumen de la invención

La presente invención es tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

55 El primer objeto de la presente invención es un conjunto de partículas inorgánicas esféricas micrométricas, caracterizado por que las partículas están individualizadas, en particular en estado seco o en una matriz. Más precisamente, la presente invención se refiere a un conjunto de partículas inorgánicas, esféricas, micrométricas e individualizadas, caracterizadas por que las partículas tienen:

- un diámetro medio numérico comprendido entre 0,5 y 5 μm ,
- un coeficiente de esfericidad mayor o igual a 0,85, y
- una superficie específica mayor o igual a 15 m^2/g ,

65 en el que las partículas son partículas de ZnO, partículas de alúmina, partículas de boehmita, partículas de óxido de cobre, partículas de óxido de titanio, partículas de óxido mixto de titanio y silicio, partículas de montmorillonita,

partículas de hidrotalcita, partículas de dihidróxido de magnesio, partículas de óxido de magnesio, partículas de dióxido de circonio, partículas de óxido de itrio Y_2O_3 , partículas de dióxido de cerio, partículas de circonia estabilizada con itrio, partículas de $CaCu_3Ti_4O_{12}$, partículas de $BaTiO_3$, partículas de óxido de hierro, partículas de sulfato de magnesio, partículas de $Zn_{0,18}Mn_{0,82}Fe_2O_4$, partículas de $Mn_2P_2O_7$, partículas de óxido de níquel manganeso, partículas de mullita, partículas de $ZnFe_2O_4$, partículas de $MnFe_2O_4$, partículas de $NiFe_2O_4$, partículas de $CoFe_2O_3$, partículas de $MgAl_2O_4$, o partículas de $Y_3Al_5O_{12}$.

Un segundo objeto de la invención es un material que comprende un conjunto de partículas según la invención dispersas de forma sustancialmente homogénea en una matriz.

Un tercer objeto de la invención es un procedimiento de preparación de un conjunto de partículas inorgánicas, esféricas, micrométricas e individualizadas, mediante pirólisis en aerosol, que comprende la implementación de las siguientes etapas, en un reactor:

- nebulizar a una temperatura de 10 a 40 °C una disolución líquida que contiene un precursor del o de los materiales inorgánicos del o de los cuales se desea formar partículas a una concentración molar determinada en un disolvente, de manera a obtener una niebla de gotitas de disolución,
- calentar la niebla a una temperatura capaz de asegurar la evaporación del disolvente y la formación de partículas, a una temperatura de 40 a 120 °C,
- calentar estas partículas a una temperatura de 120 a 400 °C, capaz de asegurar la descomposición del precursor para formar el material inorgánico,
- opcionalmente densificar las partículas a una temperatura entre 200 y 1000 °C,
- eventualmente templar las partículas, y
- recuperar las partículas así formadas.

Un último objeto de la invención es un procedimiento para preparar un material según la invención, que comprende poner en contacto una matriz con un conjunto de partículas según la invención.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Representación esquemática de un reactor adecuado para implementar el procedimiento según la invención.

Figura 2: Imagen MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de sílice mesoporosas obtenidas mediante el procedimiento según la invención.

Figura 3: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de boehmita mesoporosas según la invención (figuras 3a, 3b, 3c, 3d).

Figura 4: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de óxido de cobre huecas según la invención (figuras 4a, 4b, 4c).

Figura 5: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de alúmina mesoporosas según la invención (figuras 5a, 5b, 5c).

Figura 6: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas mixtas de SiO_2/TiO_2 mesoporosas según la invención: SITI_01 (figura 6a), SITI_02 (figura 6b) y SITI_03 (figura 6c).

Figura 7: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de alúmina huecas según la invención (figuras 7a y 7b).

Figura 8: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de sílice densas obtenidas mediante el procedimiento según la invención (figuras 8a y 8b).

Figura 9: Imagen MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de óxido de magnesio huecas según la invención.

Figura 10: Imagen MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de boehmita mesoporosas según la invención en una matriz de polietileno.

Figura 11: Imagen MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de ZrO_2 huecas según la invención en una matriz de esmalte.

Figura 12: Imágenes MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de ZnO densas según la invención en una matriz de ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno) (figuras 12a y 12b).

Figura 13: Imagen MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de partículas de sílice mesoporosas comerciales.

Descripción detallada de la invención

El primer objeto de la presente invención es un conjunto de partículas inorgánicas, esféricas, micrométricas e individualizadas, caracterizadas por que las partículas tienen:

- un diámetro medio numérico comprendido entre 0,5 y 5 μm ,
- un coeficiente de esfericidad mayor o igual a 0,85, y
- una superficie específica mayor o igual a 15 m^2/g ,

en el que las partículas son partículas de ZnO , partículas de alúmina, partículas de boehmita, partículas de óxido de cobre, partículas de óxido de titanio, partículas de óxido mixto de titanio y silicio, partículas de montmorillonita, partículas de hidrotalcita, partículas de dihidróxido de magnesio, partículas de óxido de magnesio, partículas de dióxido de circonio, partículas de óxido de itrio Y_2O_3 , partículas de dióxido de cerio, partículas de circonia estabilizada con itrio, partículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, partículas de BaTiO_3 , partículas de óxido de hierro, partículas de sulfato de magnesio, partículas de $\text{Zn}_{0,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Fe}_2\text{O}_4$, partículas de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, partículas de óxido de níquel manganeso, partículas de mullita, partículas de ZnFe_2O_4 , partículas de MnFe_2O_4 , partículas de NiFe_2O_4 , partículas de CoFe_2O_3 , partículas de MgAl_2O_4 , o partículas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Dichas partículas están individualizadas, en particular en estado seco o en una matriz.

En la presente invención, un conjunto de partículas individualizadas designa un conjunto de partículas en el que las partículas no están agregadas, es decir, cada partícula del conjunto no está unida a otras partículas mediante enlaces químicos fuertes tales como enlaces covalentes.

Un conjunto de partículas puede eventualmente contener ocasionalmente partículas que no cumplan esta característica, en la medida en que el criterio de no agregación sea respetado por al menos 50 % en número de las partículas del conjunto. Preferentemente, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, al menos el 95 % en número de las partículas del conjunto considerado están individualizadas.

Preferiblemente, una partícula del conjunto no está constituida por la agregación de varias partículas de menor tamaño. Esto se puede visualizar claramente, por ejemplo, mediante estudios de microscopía, en particular microscopía electrónica de barrido o de transmisión. Esto significa que los únicos constituyentes posibles de las partículas son cristallitos de un tamaño significativamente menor que el de las partículas. Preferiblemente, una partícula se forma a partir de al menos dos cristallitos. Un cristallito es un dominio de materia que tiene la misma estructura que un monocristal, es decir que dentro de cada plano atómico que define esta estructura no existe ninguna discontinuidad importante del orden cristalino aparte de defectos puntuales (vacíos, átomos en inserción o sustitución) o lineales (dislocaciones).

A modo de comparación, las técnicas de atomización utilizadas convencionalmente en la técnica generalmente proporcionan partículas no esféricas agregadas. Los objetos que se forman a partir de estos agregados de partículas pueden ser esféricos. La figura 13 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de partículas de sílice mesoporosas comerciales. Las partículas no son perfectamente esféricas y pueden agregarse, lo que no es el caso de las partículas de la presente invención.

Las partículas según la descripción son esféricas, es decir que tienen un coeficiente de esfericidad mayor o igual a 0,75.

Las partículas según la invención tienen un coeficiente de esfericidad mayor o igual a 0,85, preferentemente mayor o igual a 0,9, o incluso mayor o igual a 0,95.

El coeficiente de esfericidad de una partícula es la relación entre el diámetro más pequeño de la partícula y su diámetro más grande. Para una esfera perfecta, esta relación es igual a 1. El coeficiente de esfericidad se puede calcular, por ejemplo, midiendo la relación de aspecto por medio de cualquier software adaptado a partir de imágenes, por ejemplo de imágenes obtenidas por microscopía, en particular microscopía electrónica de barrido o de transmisión, de las partículas.

En una realización, el conjunto de partículas según la invención puede contener eventualmente de manera puntual partículas que no tienen los criterios de esfericidad requeridos en la medida en que la esfericidad promedio en número sobre el conjunto de las partículas cumple con los criterios establecidos en la presente invención. Así, la expresión "conjunto de partículas esféricas" designa una pluralidad de partículas de las cuales al menos 50 % de las partículas en número tienen esfericidad como se define anteriormente. Preferentemente, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, al menos el 95 % en número de las partículas del conjunto considerado tienen una esfericidad tal como se define anteriormente.

Por partícula inorgánica, se designa en la presente invención una partícula constituida al menos en parte por un producto no orgánico, es decir que no proviene de la química del carbono (aparte del CO_3^{2-}). Los expertos en la técnica conocen bien la diversidad química de las partículas inorgánicas.

Las partículas inorgánicas según la invención son partículas de ZnO , partículas de alúmina, partículas de boehmita, partículas de óxido de cobre, partículas de óxido de titanio, partículas de óxido mixto de titanio y silicio, partículas de montmorillonita, partículas de hidrotalcita, partículas de dihidróxido de magnesio, partículas de óxido de magnesio, partículas de dióxido de circonio, partículas de óxido de itrio Y_2O_3 , partículas de dióxido de cerio, partículas de circonia estabilizada con itrio, partículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, partículas de BaTiO_3 , partículas de óxido de hierro, partículas de sulfato de magnesio, partículas de $\text{Zn}_{0.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_2\text{O}_4$, partículas de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, partículas de óxido de níquel manganeso, partículas de mullita, partículas de ZnFe_2O_4 , partículas de MnFe_2O_4 , partículas de NiFe_2O_4 , partículas de CoFe_2O_3 , partículas de MgAl_2O_4 , o partículas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Las partículas inorgánicas según la invención o según la descripción pueden comprender eventualmente al menos un dopante, como por ejemplo aluminio, erbio, europio o iterbio. El dopante se incluye en una proporción de 10 % en masa como máximo, preferiblemente 5 % en masa como máximo, en particular 2 % en masa como máximo.

Por supuesto, las partículas pueden comprender una proporción mínima, por ejemplo menor o igual a 5 % en masa, de contaminantes que pueden tener una naturaleza química diferente a la de dichas partículas.

En una forma de realización preferida, las partículas inorgánicas son partículas de ZnO , en particular de ZnO hexagonal, eventualmente dopadas, por ejemplo dopadas con aluminio, partículas de alúmina, en particular de alúmina amorfa, cúbica o romboédrica, partículas de boehmita, en particular ortorrómbica, partículas de óxido de cobre, preferiblemente óxido de cobre cúbico, partículas de óxido de titanio, en particular anatasa o rutilo, partículas de óxido mixto de titanio y silicio, en particular anatasa, partículas de montmorillonita, en particular monoclinica, partículas de hidrotalcita, en particular hexagonal, partículas de dihidróxido de magnesio, en particular hexagonal, partículas de óxido de magnesio, en particular cúbico, partículas de dióxido de circonio, en particular cuadrático, partículas de óxido de itrio Y_2O_3 , en particular cúbico, eventualmente dopadas con europio y/o erbio y/o iterbio, partículas de dióxido de cerio, partículas de circonia estabilizada con itrio, partículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, partículas de BaTiO_3 , preferentemente cúbico, partículas de óxido de hierro, preferentemente en forma de hematita, partículas de sulfato de magnesio, preferentemente ortorrómbico, partículas de $\text{Zn}_{0.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_2\text{O}_4$, preferentemente cúbico, partículas de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, preferentemente monoclinico, partículas de óxido de níquel manganeso, partículas de mullita, partículas de ZnFe_2O_4 , partículas de MnFe_2O_4 , partículas de NiFe_2O_4 , partículas de CoFe_2O_3 , partículas de MgAl_2O_4 , o partículas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

En un modo particular, las partículas inorgánicas son partículas de ZnO , en particular de ZnO hexagonal, eventualmente dopadas, por ejemplo dopadas con aluminio, partículas de alúmina, en particular de alúmina amorfa, cúbica o romboédrica, partículas de boehmita, en particular ortorrómbica, partículas de óxido de cobre, preferiblemente óxido de cobre cúbico, partículas de montmorillonita, en particular monoclinica, partículas de hidrotalcita, en particular hexagonal, partículas de dihidróxido de magnesio, en particular hexagonal, partículas de óxido de magnesio, en particular cúbico, partículas de dióxido de cerio, partículas de circonia estabilizadas con itrio, partículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, partículas de BaTiO_3 , preferentemente cúbico, partículas de óxido de hierro, preferentemente en forma de hematita, partículas de sulfato de magnesio, preferentemente ortorrómbico, partículas de $\text{Zn}_{0.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_2\text{O}_4$, preferentemente cúbico, partículas de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, preferentemente monoclinico, partículas de óxido de níquel manganeso, partículas de mullita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), partículas de ZnFe_2O_4 , partículas de MnFe_2O_4 , partículas de NiFe_2O_4 , partículas de CoFe_2O_3 , partículas de MgAl_2O_4 , o partículas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

En un modo más particular, las partículas son partículas de MgO , ZnO , ZrO_2 estabilizada con itrio, mullita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), alúmina o tales partículas dopadas. Según otro modo más particular, las partículas son partículas de MgO , ZnO , ZrO_2 estabilizada con itrio, mullita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), o tales partículas dopadas.

En una realización, la partícula inorgánica comprende varios elementos químicos, preferiblemente de 2 a 16 elementos químicos diferentes, sin tener en cuenta este número de elementos los elementos O y H eventualmente comprendidos en la partícula. Se trata entonces de partículas heterogéneas, es decir que comprenden diferentes elementos cuya estequiometría está preferentemente controlada por el procedimiento de síntesis.

Debido a la velocidad del procedimiento de preparación de partículas, y a la posible existencia de una etapa de templado rápido al final del procedimiento de preparación de partículas según la invención, éstas pueden comprender cualquier constituyente químico que sea posible densificar, en particular cristalizar, incluso en fases metaestables. En

efecto, las condiciones particulares implementadas en el procedimiento permiten obtener en forma densificada compuestos cuya temperatura de degradación es menor que la temperatura realmente aplicada, ya que el tiempo transcurrido a temperatura elevada es muy corto. En este contexto, la expresión "alta temperatura" designa preferiblemente una temperatura mayor que 40 °C. El "tiempo transcurrido a alta temperatura" designa generalmente el tiempo transcurrido en las etapas de secado, pirólisis y densificación. Preferiblemente, el tiempo transcurrido a alta temperatura no supera los 70 segundos, en particular está comprendido entre 30 y 70 segundos. Preferiblemente, el enfriamiento se caracteriza por una velocidad de enfriamiento mayor o igual a 100 °C o mayor que 300 °C por segundo. En una realización, las partículas comprenden un tipo de óxido que requiere un aporte de energía para densificar, en particular para cristalizar. Se pueden citar por ejemplo la alúmina, el óxido de zinc, el óxido de hierro, el dióxido de titanio (rutilo), el ZrO₂ cúbico o monoclinico, y los óxidos de tierras raras (lantánidos y/o itrio). Tales partículas no pueden obtenerse de la misma manera mediante los procedimientos convencionales utilizados en la técnica anterior, en particular aquellos que no comprenden una etapa de templado.

Las partículas heterogéneas pueden comprender varios elementos químicos (excepto O y H), preferiblemente todos los elementos químicos (excepto O y H) que constituyen la partícula, dentro de cada cristalito, o comprender cristalitos formados cada uno de ellos por un único elemento químico (excepto O y H). En una realización particular, cada cristalito de la partícula heterogénea comprende un único elemento químico (excepto O y H).

Las partículas según la invención tienen un diámetro medio numérico comprendido entre 0,5 y 5 µm, por ejemplo entre 0,5 y 3 micrómetros.

El experto en la materia conoce las técnicas adecuadas para determinar el diámetro de las partículas o conjuntos de partículas, y conoce también el grado de incertidumbre existente en estas medidas. Por ejemplo, el diámetro medio de las partículas de un conjunto, la desviación estándar y la distribución de tamaños en particular pueden determinarse mediante estudios estadísticos a partir de imágenes de microscopía, por ejemplo de microscopía electrónica de barrido (MEB) o en transmisión (MET).

En el caso en que las partículas estén dentro de un conjunto, los valores de diámetros anteriores pueden corresponder al diámetro promedio de las partículas en número, incluso si algunas de las partículas en el conjunto tienen diámetros fuera de este intervalo. Ventajosamente, todas las partículas de la población tienen un diámetro tal como se ha definido anteriormente.

En una realización, la desviación estándar relativa al tamaño de las partículas en una población de partículas es menor o igual a 25 %, preferiblemente menor o igual a 20 %.

La distribución de tamaños de partículas en el conjunto de partículas puede ser monomodal o multimodal.

El uso de partículas micrométricas en la presente invención permite favorecer las propiedades de dispersión de las partículas ya que no son demasiado grandes pero no presentan los inconvenientes (dificultades de implementación, toxicidad, etc.) de las nanopartículas.

Las partículas pueden tener diferentes morfologías. Por ejemplo, pueden ser sólidas, huecas, porosas, mesoporosas, no porosas, y también pueden encapsular o comprender otras entidades tales como moléculas orgánicas, en cuyo caso se tratan de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas, o compuestos inorgánicos, en particular en forma de nanopartículas. La encapsulación se puede llevar a cabo durante la síntesis de partículas o en postratamiento. En el caso de que las partículas sean huecas, el grosor de la pared se puede controlar, en particular mediante los parámetros del procedimiento de síntesis.

En la presente invención, de acuerdo con la definición de la IUPAC, un material se denomina microporoso cuando tiene poros de tamaño menor que 2 nm. Un material se denomina mesoporoso cuando tiene poros de tamaño comprendido entre 2 y 50 nm. Un material se denomina macroporoso cuando tiene poros de tamaño mayor que 50 nm.

Típicamente, los materiales mesoporosos pueden ser compuestos del tipo sílices amorfas o paracristalinas, en las que los poros están generalmente distribuidos de forma aleatoria, con una distribución de tamaño de poros que puede ser muy amplia.

Una de las principales ventajas de la invención es proporcionar partículas micrométricas, según tamaños tales como se han definido anteriormente, pudiendo al mismo tiempo tener superficies específicas altas. Las partículas según la invención tienen superficies específicas mayores o iguales a 15 m²/g, preferentemente mayores o iguales a 30 m²/g.

Las superficies específicas de las partículas pueden alcanzar hasta 700 m²/g o 600 m²/g. Por supuesto, las superficies específicas varían, en particular en función del diámetro de las partículas y de su porosidad. Según un modo particular, el diámetro de las partículas según la invención está comprendido entre 0,5 y 3 micrómetros, y presentan superficies específicas mayores o iguales a 15 m²/g, preferentemente mayores o iguales a 30 m²/g. Las superficies específicas se pueden medir de acuerdo con diferentes métodos, en particular de acuerdo con el método de Brunauer, Emmett,

Teller (BET) o el método de Barrett, Joyner, Halenda (BJH). Los valores de superficies específicas especificados anteriormente se dan de acuerdo con el método BET, a menos que se indique lo contrario.

Un segundo objeto de la invención es un material que comprende partículas según la invención dispersas de forma sustancialmente homogénea en una matriz.

Según la presente invención, el término matriz designa cualquier material que puede beneficiarse ventajosamente de la inclusión de partículas según la invención. En particular, pueden tratarse de matrices sólidas o líquidas, cualquiera que sea la viscosidad de la matriz líquida.

En una realización, la matriz es una matriz líquida, por ejemplo un disolvente, preferentemente un disolvente acuoso, tal como agua, o un alcohol tal como etanol o etilenglicol, o incluso un disolvente orgánico tal como metacrilato de metilo. La matriz líquida también puede comprender una mezcla de disolventes, o una premezcla concentrada o no de disolventes.

En una realización, la matriz es una matriz sólida, por ejemplo una matriz metálica, cerámica o polimérica, en particular una matriz polimérica termoplástica. Entre las matrices poliméricas termoplásticas que se pueden usar según la invención, se pueden citar en particular el polietileno, el tereftalato de polietileno, el polipropileno, el polioximetacrilato, el ABS (Acrilonitrilo Butireno Estireno) o el acetato de polietilenvinilo.

La inclusión de las partículas según la invención en una matriz permite conferir propiedades, en particular mecánicas, térmicas y/o fisicoquímicas, particulares a la matriz. La inclusión de las partículas en la matriz puede llevarse a cabo mediante técnicas convencionalmente utilizadas en la técnica, en particular mediante agitación mecánica cuando la matriz es líquida.

El material según la invención puede obtenerse en particular en forma de líquido, polvo, perlas, pastillas, gránulos, y/o de extruidos, llevándose a cabo las operaciones de conformación mediante técnicas convencionales conocidas por el experto en la técnica, en particular cuando la matriz es una matriz polimérica.

En particular, el procedimiento de conformación del material no requiere una etapa adicional de dispersión de las partículas dentro de la matriz en comparación con el procedimiento de conformación utilizado convencionalmente para matrices sin inclusión de partículas. El procedimiento de conformación se puede implementar preferentemente en los equipos y líneas de transformación utilizados convencionalmente para matrices sin inclusión de partículas. La dispersión de las partículas dentro de la matriz puede, en determinadas realizaciones, llevarse a cabo sin agente dispersante químico adicional.

En una realización particular, la dispersión de las partículas dentro de la matriz se realiza en presencia o no de un agente químico dispersante, como por ejemplo un tensioactivo. El experto en la materia podrá determinar si es necesario el uso de un agente dispersante para obtener la dispersión deseada y adaptar la cantidad de agente dispersante a utilizar si es necesario. Por ejemplo, el agente dispersante se puede utilizar en una cantidad de 0,5 a 50 % en masa con respecto a la masa de partículas, en particular en una cantidad de 0,5 a 20 % en masa con respecto a la masa de partículas.

Las partículas según la invención tienen la particularidad de dispersarse de forma sustancialmente homogénea en volumen en la matriz, cualquiera que sea su naturaleza química, su morfología y la naturaleza de la matriz. Esto significa que la densidad de partículas por unidad de volumen es generalmente la misma en cualquier punto de la matriz. En el caso de una matriz sólida, la densidad de partículas por unidad de superficie es preferiblemente aproximadamente la misma cualquiera que sea la superficie de la matriz considerada, que se trate de una superficie de extremo de la matriz o una de superficie obtenida por corte del material, por ejemplo. Así, la o las propiedades que se confieren a la matriz mediante la inclusión de las partículas según la invención se distribuyen sustancialmente de forma homogénea por el conjunto del volumen de la matriz.

El material según la invención puede comprender partículas según la invención en cualquier proporción adaptada para conferirle las propiedades deseadas. Por ejemplo, el material puede comprender de 0,1 a 80 % en masa de partículas con respecto a la masa total de matriz y de partículas, preferiblemente de 1 a 60 % en masa, en particular de 2 a 25 % en masa.

Preferiblemente, las partículas según la invención son partículas individualizadas no deformables. Además, la superficie de cada partícula que está en contacto con otras partículas es generalmente muy pequeña. En una realización, el radio de curvatura del menisco que forma el contacto entre dos partículas diferentes del conjunto es menor que 5 %, preferentemente menor que 2 %, del radio de cada una de las dos partículas, en particular dentro de una matriz o en forma de polvo.

La esfericidad de las partículas según la invención permite también, para la misma velocidad de carga en una matriz líquida, obtener una viscosidad más baja que con las partículas no esféricas.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar un conjunto de partículas, tal como se describe anteriormente. El procedimiento según la invención es un procedimiento denominado por "pirólisis en aerosol" (o pirólisis por pulverización) que se realiza a temperaturas de secado y no necesariamente de pirólisis. Este procedimiento es un procedimiento mejorado con respecto al procedimiento de pirólisis en aerosol descrito en particular en la solicitud FR 2 973 260. Más precisamente, el procedimiento según la invención se realiza generalmente en un reactor. El conjunto de partículas así obtenido puede de esta manera corresponder a grandes cantidades, más concretamente la cantidad obtenida puede ser mayor que 100 g, 500 g, 1 kg, 15 kg o 20 kg, variando esta cantidad en función del suministro de disolución suministrada y/o deseada al reactor. El conjunto de partículas así obtenido presenta, por lo tanto, la ventaja de obtenerse en grandes cantidades, respetando las características de las partículas como se han descrito anteriormente.

Este procedimiento comprende las siguientes etapas:

- (1) nebulizar una disolución líquida que contiene un precursor del o de los materiales inorgánicos del o de los cuales se desea formar partículas a una concentración molar determinada en un disolvente, de manera a obtener una niebla de gotitas de disolución,
- (2) calentar la niebla a una temperatura (denominada de secado) capaz de asegurar la evaporación del disolvente y la formación de partículas,
- (3) calentar estas partículas a una temperatura (denominada de pirólisis), capaz de asegurar la descomposición del precursor para formar el material inorgánico,
- (4) opcionalmente densificar las partículas, y
- (5) recuperar las partículas así formadas.

La etapa de nebulización (1) se realiza a una temperatura de 10 a 40 °C, preferentemente durante un período menor o igual a 10 segundos, en particular menor o igual a 5 segundos. En la etapa (1), la solución líquida está generalmente en forma de una solución acuosa o hidroalcohólica o en forma de un sol coloidal. Más específicamente, la solución líquida de la etapa (1) se introduce en un reactor mediante nebulización.

La etapa (2) de calentamiento (secado) se realiza a una temperatura de 40 a 120 °C, preferentemente durante un período menor o igual a 10 segundos, en particular comprendido entre 1 y 10 segundos.

La etapa (3), denominada de pirólisis, se realiza a una temperatura de 120 a 400 °C, preferentemente durante un período menor o igual a 30 segundos, en particular comprendido entre 10 y 30 segundos.

La etapa de densificación opcional (4) se realiza a una temperatura comprendida entre 200 y 1000 °C. Esta etapa se realiza preferiblemente a una temperatura de 400 a 1000 °C, en particular cuando las partículas que se desean preparar están al menos parcialmente en forma cristalizada. Cuando se busca obtener partículas densas pero no cristalizadas, en particular partículas amorfas, la temperatura de densificación puede ser más baja, por ejemplo puede estar alrededor de 200 °C a 300 °C, en concreto para sílice amorfa. Preferentemente, la etapa de densificación se realiza durante un período inferior o igual a 30 segundos, en particular comprendido entre 20 y 30 segundos.

La etapa de recuperación (5) se realiza preferentemente a una temperatura menor que 100 °C, y/o preferentemente durante un período menor o igual a 10 segundos, en particular menor o igual a 5 segundos. La etapa (5) de recuperación de partículas se realiza preferentemente depositando partículas sobre un filtro a la salida del reactor.

Las temperaturas de cada una de las etapas pueden estar fuera de los intervalos de temperaturas proporcionados anteriormente. En efecto, para las mismas partículas, la temperatura a aplicar podrá depender de la velocidad a la que las gotas y después las partículas circulan en el reactor. Cuanto más rápido circulan las gotas y después las partículas en el reactor, menos tiempo pasan allí y mayor debe ser la temperatura establecida para obtener el mismo resultado.

Las etapas (2), (3) y (4) se realizan en el mismo reactor. En particular, el conjunto de las etapas del procedimiento (excepto las etapas de postratamiento) se realizan en el mismo reactor.

El conjunto de las etapas del procedimiento, en particular las etapas (2), (3) y (4), se realizan en continuidad entre sí. El perfil de temperatura aplicado en el reactor se adapta en función de las partículas que se desee formar para que estas tres etapas se produzcan una detrás de otra. Preferentemente, la temperatura en el reactor se ajusta por medio de al menos uno, preferentemente 3, elementos calefactores cuyas temperaturas se pueden definir de forma independiente.

El procedimiento según la presente invención comprende preferiblemente además entre la etapa (3), u opcionalmente la etapa de densificar las partículas (4) cuando se implementa, y la etapa de recuperar las partículas (5), una etapa (4') de templado de las partículas. La etapa de enfriamiento rápido (4') corresponde a una rápida disminución de la

temperatura. Más específicamente, cuando se implementa la etapa de densificación de las partículas (4), preferentemente tiene lugar la etapa de enfriamiento rápido, y corresponde ventajosamente a una disminución de temperatura de al menos 300 °C/s, por ejemplo para alcanzar una temperatura comprendida entre 15 y 50 °C. Más específicamente, cuando no se implementa la etapa de densificación de las partículas (4), es posible que tenga lugar la etapa de enfriamiento rápido y, si tiene lugar, corresponde ventajosamente a una disminución de temperatura de al menos 100 °C/s. La etapa de enfriamiento rápido (4') se realiza preferentemente mediante la entrada de un gas, preferentemente aire, frío en toda o parte de la circunferencia del reactor. En la presente invención se dice que un gas está frío si está a una temperatura comprendida entre 15 y 50 °C, preferentemente entre 15 y 30 °C. En una realización, el gas que entra al reactor es un gas distinto del aire. En particular, puede tratarse de un gas neutro (tal como nitrógeno o argón), un gas reductor (tal como hidrógeno o monóxido de carbono) o cualquier mezcla de dichos gases.

El procedimiento se implementa preferiblemente en ausencia de un flujo de gas que actúa como vectorización de la niebla desde el principio (por ejemplo, la parte baja) del reactor. El flujo laminar que permite llevar el material a la zona de mayor temperatura se crea ventajosamente únicamente mediante aspiración en el extremo (por ejemplo, en la parte superior) del reactor, produciendo una presión negativa, por ejemplo del orden de algunos pascales o algunas docenas de pascales.

Tal realización permite utilizar un reactor sin entrada de gas en su parte inferior, limitando así las perturbaciones del procedimiento y las pérdidas, y optimizando así el rendimiento del procedimiento y la distribución de tamaño de las partículas obtenidas.

En otra realización, el reactor en el que se implementa el procedimiento también comprende una entrada de gas a nivel en el que se forma la niebla. El gas que entra en el reactor a este nivel es preferentemente aire, en particular aire caliente, es decir a una temperatura de 80 a 200 °C.

Preferiblemente, el procedimiento según la invención no comprende ninguna etapa de calentamiento distinta de las implementadas dentro del reactor de pirólisis de aerosol.

La figura 1 muestra un ejemplo de un esquema de reactor para implementar el procedimiento según la invención. La parte baja (1) del reactor comprende la disolución líquida que contiene un precursor del o de los materiales inorgánicos a partir del o de los cuales se desea formar partículas a una concentración molar determinada en un disolvente. Esta disolución se nebuliza en la parte intermedia (2) y las gotas ascienden por aspiración en el reactor. La entrada de gas frío, en particular de aire frío, permite templar las partículas. La parte superior (3) del reactor también está a temperatura fría (menor que 100 °C, por ejemplo entre comprendida 15 y 50 °C).

El o los precursores del o de los materiales inorgánicos a partir del o de los cuales se desean formar las partículas pueden ser de cualquier origen. Se introduce o introducen en la etapa (1) del procedimiento en forma de una disolución líquida, en particular una disolución acuosa o hidroalcohólica que contiene los iones metálicos (como una sal orgánica o mineral del metal considerado) o las moléculas precursoras (como organosilanos) o incluso en forma de un sol coloidal (como una dispersión coloidal de nanopartículas del metal o del óxido del metal considerado). Preferiblemente, el o los precursores del o de los materiales inorgánicos se introduce o se introducen en la etapa (1) del procedimiento en forma de una disolución líquida, en particular una disolución acuosa o hidroalcohólica que contiene los iones metálicos (como una sal orgánica o mineral del metal considerado). El o los precursores del o de los materiales inorgánicos se selecciona(n) en función de las partículas que se desea formar. En una realización particular, este precursor resulta al menos en parte de residuos de plantas o de alimentos, que representan fuentes biológicas. Como ejemplos de tales precursores de material inorgánico se puede citar en particular el silicato de sodio procedente de cáscaras de arroz. Los residuos de mataderos, como los huesos, pueden servir como fuente de fosfato cálcico, la sangre puede servir como precursor de óxido de hierro y/o los caparazones de crustáceos pueden servir como fuente de carbonato de calcio.

Como se ha especificado anteriormente, según una realización particular de la invención, las partículas según la invención están constituidas al menos en parte por un componente metálico, eventualmente un híbrido orgánico-inorgánico. Este componente puede obtenerse por vía sol-gel a partir de al menos un precursor molecular metálico que comprende uno o más grupos hidrolizables, eventualmente en presencia de al menos un tensioactivo anfifílico (o un agente texturizante particular), estando eventualmente conservado el tensioactivo.

El procedimiento según la invención permite obtener partículas que tienen un alto grado de pureza. Estas partículas no requieren necesariamente la implementación de etapas posteriores de tratamiento, tales como lavado, tratamiento térmico, trituración, etc., antes de su uso.

En el procedimiento según la invención, todas las entidades introducidas en el reactor se transforman, lo cual es una ventaja importante ya que el procedimiento genera pocos residuos. Además, la tasa de utilización de átomos es alta y cumple con las exigencias de la química verde.

El procedimiento según la invención puede comprender al menos una etapa de postratamiento de partículas. Por ejemplo, puede tratarse de una etapa de lavar con un disolvente adecuado, una etapa de poner en contacto con

condiciones reductoras, una etapa de encapsular dentro de las partículas, una etapa de calentar las partículas y/o una etapa de recubrir las partículas, en particular para "impermeabilizar" dichas partículas.

En particular, puede ser necesaria una etapa de postratamiento mediante el calentamiento de las partículas para optimizar las propiedades de las partículas tales como su composición o su estructura cristalina. Una etapa de postratamiento mediante calentamiento de las partículas será generalmente menos necesaria ya que la velocidad de las gotas y después de las partículas en el reactor será menor.

El procedimiento según la invención permite controlar con precisión el tamaño de las partículas a la salida del procedimiento. En efecto, existe una relación constante, la cual está a alrededor de 5, entre el diámetro de las gotas de la niebla utilizada y el diámetro de las partículas a la salida del procedimiento cuando las concentraciones de precursores son molares, como suele ser el caso. El experto en la materia sabe determinar, en función de la concentración de precursor, la relación entre estos dos diámetros. Por ejemplo, si la concentración del precursor se reduce de un factor 10, entonces el tamaño de las partículas obtenidas se reduce de un factor raíz cúbica de 10, es decir aproximadamente 3. El diámetro de las gotas también puede controlarse en particular mediante los parámetros del modo de nebulización, por ejemplo la frecuencia de los elementos piezoeléctricos utilizados para formar la niebla.

En una realización, al menos algunas de las gotas comprenden, además del o de los compuestos de los cuales se desea formar partículas, al menos un compuesto denominado sacrificial que es, por ejemplo, soluble en un disolvente, tal como agua, agua ácida o agua básica, es decir termosensible, en particular este compuesto sacrificial se vaporiza o se degrada a la temperatura del reactor. En el caso en que el compuesto sacrificial sea soluble en un disolvente, el procedimiento comprende ventajosamente una etapa de postratamiento que comprende lavar las partículas con dicho disolvente. La presencia del compuesto denominado sacrificial en las gotas permite finalmente obtener partículas con propiedades tales como tamaño, porosidad, superficie específica, diferentes de las de las partículas obtenidas directamente de las gotas. El compuesto sacrificial puede ser cualquier compuesto químico líquido, sólido o gaseoso que tiene las propiedades deseadas, por ejemplo solubilidad y/o termosensibilidad.

El procedimiento según la invención puede comprender una etapa de encapsular dentro de las partículas inorgánicas otras entidades tales como moléculas orgánicas, en cuyo caso se trata de partículas híbridas orgánico-inorgánicas, o de compuestos inorgánicos, en particular en forma de nanopartículas. La encapsulación se puede llevar a cabo durante la síntesis de partículas o en postratamiento.

Otro objeto de la descripción es un conjunto de partículas susceptible de prepararse según el procedimiento definido anteriormente, y en particular implementando el procedimiento que comprende o consta de las etapas (1) a (5), tales como se definen anteriormente. Las partículas así preparadas tienen las características descritas anteriormente para las partículas según la invención y según la descripción. Este procedimiento permite en particular obtener partículas esféricas individualizadas y micrométricas, que presentan ventajosamente superficies específicas tales como las descritas anteriormente. Preferiblemente, también permite que cada partícula no esté constituida por la agregación de varias partículas de menor tamaño. Preferiblemente, las partículas obtenidas mediante este procedimiento están individualizadas y no deformables.

Un último objeto de la invención es un procedimiento para preparar un material según la invención, que comprende poner en contacto una matriz tal como se ha definido anteriormente con al menos un conjunto de partículas según la invención. Este procedimiento comprende entonces preferiblemente una etapa conformación del material tal como se describe anteriormente.

A menos que se especifique lo contrario, los porcentajes mencionados en la presente invención son porcentajes en masa.

Los ejemplos que siguen se dan a modo ilustrativo, y no limitativo, de la invención.

Ejemplos

A menos que se especifique lo contrario, en los presentes ejemplos, las medidas de la superficie específica, del volumen de poros, del diámetro de los poros, se realizaron mediante el método BET o BJH. Las medidas de granulometría LÁSER se realizaron utilizando un granulómetro LASER Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), sobre dispersiones de partículas en agua.

Ejemplo 1: Partículas de sílice mesoporosas obtenidas mediante el procedimiento según la invención

Ejemplo 1.1: Partículas de sílice mesoporosas con encapsulación *in situ* de compuestos orgánicos

Se prepararon partículas de sílice mesoporosas que encapsulan moléculas orgánicas a partir de dos precursores diferentes: un sol de sílice comercial que comprende partículas de 10 a 30 nm y TEOS (ortosilicato de tetraetilo).

a) A partir de sol de sílice

Se preparan 51 ml de sol de sílice comercial mezclado con 238 ml de agua desmineralizada. El compuesto orgánico se introduce a 50 % en peso con respecto a la masa de sílice.

5 La disolución "precursora" se nebuliza mediante el procedimiento de pirólisis por pulverización.

La temperatura máxima del horno en el que se desarrollan las etapas de secado, pirólisis y densificación se ajusta a 250 °C.

10 b) A partir de TEOS

En un vaso de precipitados de 500 ml se introducen 145 ml de agua desmineralizada cuyo pH se ajusta a 1,4 mediante un ácido fuerte (HCl o HNO₃ por ejemplo) y 23 ml de TEOS (ortosilicato de tetraetilo), y se deja el conjunto bajo agitación durante 3 horas. El compuesto orgánico se introduce en una cantidad de 50 % en peso con respecto a la masa de silicato.

La disolución precursora se nebuliza mediante el procedimiento de pirólisis por pulverización. La temperatura máxima del horno en el que se desarrollan las etapas de secado, pirólisis y densificación se ajusta a 250 °C.

20 **Ejemplo 1.2:** Partículas de sílice mesoporosas con encapsulación de moléculas orgánicas en postratamiento

Se introducen 25 gramos de partículas de sílice mesoporosas obtenidas mediante pirólisis por pulverización según la invención (superficie específica de 124 m²/g (BET), diámetro medio de 1,2 µm (granulometría láser)) en un vial de 500 ml proporcionado de una salida a vacío. El medio se calienta a 140 °C, a vacío durante 6 horas.

A continuación, se introducen 400 ml de una disolución concentrada de compuesto orgánico (25 g) y se deja el conjunto bajo agitación vigorosa durante 12 horas.

A continuación, las partículas se centrifugan y se secan bajo aire.

La tasa de carga se determina entonces por diferencia de masa y es del orden de 50 % en peso.

En la Figura 2, se muestra una imagen MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) de las partículas de sílice mesoporosa obtenidas en el ejemplo 1.1a). Se obtuvieron partículas similares en los ejemplos 1.1b) y 1.2. El análisis en granulometría LASER proporcionó los siguientes valores: d₅₀ = 1,72 µm. La superficie específica BET de las partículas obtenidas es de 122 m²/g.

Ejemplo 2: Partículas de boehmita AlOOH mesoporosas

Las partículas se sintetizaron según el procedimiento siguiente

[0098]

1- Calentar 300 ml de agua a 80 °C.

2- Durante la subida en temperatura (alrededor de 60 °C), añadir el alcóxido de aluminio a 0,7 M (es decir, 42,9 g) bajo agitación muy vigorosa.

3- Tapar y agitar durante una hora a 80 °C.

4- Pasada una hora, añadir 2,6 % en masa (es decir, 1,11 g) de ácido nítrico.

5- Tapar y agitar durante dos horas a 80 °C.

La disolución precursora se nebuliza mediante el procedimiento de pirólisis por pulverización (SP100) según la invención. La temperatura máxima alcanzada en el reactor en el que se desarrollan las etapas de secado, pirólisis y densificación es de 500 °C.

La figura 3 presenta imágenes MEB de las partículas de boehmita obtenidas. Los análisis de difracción de rayos X permitieron identificar que se trata de boehmita ortorrómbica. La superficie específica BET del polvo obtenido es de 402 m²/g, y el diámetro medio de poros (BET) es de 3 nm. Los análisis de granulometría LASER proporcionaron los siguientes valores: d₁₀ = 0,76 µm, d₅₀ = 1,09 µm y d₉₀ = 1,8 µm.

Ejemplo 3: Preparación de partículas de CuO huecas

Se prepara una disolución acuosa con 241 g de nitrato de cobre trihidratado en polvo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, disuelto en 1 l de agua.

La disolución precursora se nebuliza mediante el procedimiento de pirólisis por pulverización. La temperatura máxima del horno en el que se desarrollan las etapas de secado, pirólisis y densificación se ajusta a 800 °C.

A continuación, las partículas se tratan térmicamente, en un horno con aire, durante 2 horas a 500 °C para completar la descomposición de los nitratos que no es completa a la salida del reactor.

La figura 4 muestra imágenes MEB de las partículas de CuO obtenidas. Los análisis de difracción de rayos X permitieron identificar que se trata de CuO monoclinico. Los análisis de granulometría LASER proporcionaron los siguientes valores: $d_{10} = 0,416 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0,700 \mu\text{m}$ y $d_{90} = 0,999 \mu\text{m}$.

Ejemplo 4: Preparación de partículas de cobre metálico huecas

El polvo de CuO obtenido en el ejemplo 3 se coloca en el recinto de un horno. Un flujo de gas reductor (por ejemplo 5 % de H_2 , 95 % de N_2) circula en este horno durante toda la reacción. La reducción se realiza durante 3 horas a 500 °C.

Los análisis de difracción de rayos X han demostrado que todas las partículas obtenidas son de cobre.

Ejemplo 5: Partículas de alúmina Al_2O_3 mesoporosas

Las partículas se prepararon según el procedimiento siguiente.

1- Calentar 300 ml de agua a 80 °C.

2- Durante la subida en temperatura (alrededor de 60 °C), añadir el alcóxido de aluminio a 0,7 M (es decir, 42,9 g) bajo agitación muy vigorosa.

3- Tapar y agitar durante una hora a 80 °C.

4- Pasada una hora, añadir 2,6 % en masa (es decir, 1,11 g) de ácido nítrico.

5- Tapar y agitar durante dos horas a 80 °C.

La disolución precursora se nebuliza mediante el procedimiento de pirólisis por pulverización según la invención. El perfil de temperaturas máximas alcanzadas en el reactor en el que se desarrollan las etapas de secado, pirólisis y densificación es el siguiente: 350 °C, 600 °C, 800 °C.

La figura 5 muestra imágenes MEB de las partículas de Al_2O_3 obtenidas. Los análisis de difracción de rayos X permitieron identificar que se trata de Al_2O_3 amorfo. La superficie específica BET del polvo obtenido es de 383 m²/g, y el diámetro promedio de poros es de 2,4 nm. Los análisis de granulometría LASER proporcionaron los siguientes valores: $d_{10} = 0,95 \mu\text{m}$, $d_{50} = 1,33 \mu\text{m}$ y $d_{90} = 2,26 \mu\text{m}$.

Ejemplo 6: Partículas mixtas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mesoporosas

Sol de sílice

En un vaso de precipitados se introducen 627 ml de agua desmineralizada y 8 gramos de un tensioactivo (poloxámero tal como Pluronic, CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) o derivado de polioxietileno de la marca Brij por ejemplo). Después de la disolución del tensioactivo, se introducen de una vez 28 g de TEOS bajo agitación. La mezcla se mantiene bajo agitación vigorosa durante 15 horas a fin de permitir la hidrólisis y la condensación del TEOS y así formar gel de sílice.

Sol de óxido de titanio

Paralelamente, en un matraz que contiene 100 ml de agua desmineralizada, se introduce un volumen de 1,5 ml de ácido nítrico. La disolución se lleva a 70 °C y se añaden 17 gramos de butóxido de titanio. La síntesis se deja bajo agitación vigorosa durante 12 horas para permitir la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio. Se deja reposar la dispersión durante 2 horas para eliminar el butanol en la superficie.

Pirólisis por pulverización

Se introduce el sol de titanio en el sol de sílice bajo agitación magnética durante 5 minutos.

La disolución precursora se nebuliza mediante el procedimiento de pirólisis por pulverización según la invención. La temperatura máxima del horno en el que se desarrollan las etapas de secado, pirólisis y densificación se ajusta a 500 °C.

5 Postratamiento

A continuación, las partículas se tratan térmicamente, en un horno con aire, durante 4 horas a 700 °C. El procedimiento se reproduce haciendo variar la cantidad de TiO₂, para obtener las siguientes tres muestras: SITI_01, SITI_02 y SITI_03 (véase la tabla 1 a continuación).

10

Tabla 1

Referencia	Masa TEOS	Butóxido de titanio en masa	Relación masa TiO ₂ / masa SiO ₂	Superficie específica BET	Superficie específica BJH	Volumen poroso BJH	Volumen poroso BET	Diámetro promedio de poros BET
SITI_01	28 g	17,0 g	0,48	563 m ² /g	581 m ² /g	0,45 cm ³ /g	0,45 cm ³ /g	3,2 nm
SITI_02	28 g	22,4 g	0,65	518 m ² /g	614 m ² /g	0,41 cm ³ /g	0,45 cm ³ /g	3,5 nm
SITI_03	28 g	11,2 g	0,32	595 m ² /g	544 m ² /g	0,37 cm ³ /g	0,46 cm ³ /g	3,0 nm

La figura 6 muestra imágenes MEB de las partículas obtenidas: SITI_01 (a), SITI_02 (b) y SITI_03 (c).

15 La Tabla 2 a continuación resume las propiedades de las tres muestras obtenidas.

Tabla 2

Referencia	Diámetro promedio	Diámetro de granulometría láser (número)	Superficie específica BET	Superficie específica BJH	Diámetro promedio de poros	DRX de la fase TiO ₂ (SiO ₂ amorfo)
SITI_01	1,1 µm ± 0,6 µm	d10 = 0,52 µm	563 m ² /g	581 m ² /g	3,2 nm	Rutilo / brookita
		d50 = 0,78 µm				
		d90 = 1,60 µm				
SITI_02	2,0 µm ± 0,5 µm	d10 = 0,49 µm	518 m ² /g	614 m ² /g	3,5 nm	Rutilo / brookita
		d50 = 0,73 µm				
		d90 = 1,48 µm				
SITI_03	1,8 µm ± 1,1 µm	d10 = 0,53 µm	595 m ² /g	544 m ² /g	3,0 nm	Rutilo / brookita
		d50 = 0,79 µm				
		d90 = 1,64 µm				

Los valores de diámetros promedios se obtienen mediante estudio estadístico sobre imágenes de microscopía electrónica.

20

Ejemplo 7: Otros tipos de partículas

Se prepararon y caracterizaron otras partículas según la invención. Por ejemplo, las figuras 7 a 9 muestran imágenes mediante microscopía electrónica de barrido de partículas:

25

- partículas de alúmina huecas, según la invención (figura 7)
- partículas de sílice densas, obtenidas según el procedimiento de la invención (figura 8), y
- partículas de óxido de magnesio (MgO) huecas, según la invención (figura 9).

30

La Tabla 3 a continuación proporciona ejemplos de diferentes tipos de partículas sintetizadas según la invención.

Los elementos que siguen al signo «:» en el nombre de la partícula en la tabla 3 son dopantes de las partículas.

35

El término "Bio-SiO₂" designa una sílice de origen biológico derivada de silicato de sodio que se puede obtener mediante extracción de residuos de plantas alimentarias.

	Tamaño (µm)	Morfología	Fase cristalina
h-ZnO	0,5	densa	Hexagonal
h-ZnO:Al	1	hueca	hexagonal

h-ZnO:Al	5	hueca	hexagonal
Al ₂ O ₃	1,2	hueca	amorfa
γ-Al ₂ O ₃	1,2	hueca	cúbica
α-Al ₂ O ₃	1,5	hueca	romboédrica
SiO ₂	1,9	densa	amorfa
SiO ₂	1,2	meso	amorfa
O-AlOOH	1,1	meso	ortorrómbica
C-CuO	0,7	hueca	Cúbica
Anatasa-TiO ₂	0,8	meso	mezcla anatasa rutilo
Rutilo-TiO ₂	1	meso	cuadrática
Al ₂ O ₃	1,1	meso	amorfa
γ-Al ₂ O ₃	1,4	meso	cúbica
α-Al ₂ O ₃	1,2	densa	romboédrica
SiO ₂ TiO ₂	1,3	meso	Anatasa
m-MMTHPS = Montmorillonita ((Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O)	1	meso	monoclínica
h-LDHMG63HT = hidrotalcita (hidroxicarbonato de aluminio y magnesio)	1	meso	Hexagonal
h-Mg(OH) ₂	0,7	meso	hexagonal
h-ZnO: Al	1	meso	hexagonal
C-MgO	1,9	hueca	cúbica
Q-ZrO ₂	0,4	hueca	cuadrática
Q-ZrO ₂	0,6	densa	cuadrática
h-ZnO:Al	1	hueca	hexagonal
h-ZnO:Al	1	hueca	hexagonal
C Y ₂ O ₃	0,6	hueca	Cúbica
C-MgO	1,9	hueca	cúbica
C-Y ₂ O ₃ :Eu	0,5	hueca	Cúbica
C Y ₂ O ₃ :Er:Eu:Yb	0,6	hueca	cúbica
C-CeO ₂	0,7	hueca	Cúbica
YSZ = circonita estabilizada con itria	0,7	hueca	cuadrática
YSZ = circonita estabilizada con itria	0,6	densa	cuadrática
C-CCTO =CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	0,3	densa	Cúbica
Bio-SiO ₂	1	meso	amorfa
Q-ZrO ₂	0,6	meso	cuadrática
c-BaTiO ₃		no medido	Cúbica

Tabla 3

α-Fe ₂ O ₃	1	densa	hematita
O-MgSO ₄	1,5	hueca	ortorrómbica
C-ZMFO (Zn _{0,18} Mn _{0,82} Fe ₂ O ₄)	1,5	densa	Cúbica
M-Mn ₂ P ₂ O ₇	0,8	densa	monoclínica
NiMnÓxido	0,8	densa	mezcla
Mullita (SiO ₂ , Al ₂ O ₃)		hueca	no medido
Fe ₃ O ₄		no medido	no medido
ZnFe ₂ O ₄		no medido	no medido
MnFe ₂ O ₄		no medido	no medido
NiFe ₂ O ₄		no medido	no medido
CoFe ₂ O ₃		no medido	no medido
MgAl ₂ O ₄		no medido	no medido
Y ₃ Al ₅ O ₁₂		no medido	no medido

Los valores de tamaño en la tabla 3 se obtienen mediante estudio estadístico en imágenes de microcopia electrónica. La superficie específica BET del polvo obtenido TiO₂ de rutilo es de 47 m²/g. La superficie específica BET del polvo obtenido TiO₂ anatasa es de 198 m²/g. La superficie específica BET del polvo obtenido ZnO Wurtzita (o también denominado h-ZnO en la tabla 3) es de 39 m²/g,

Ejemplo 8: Incorporación de las partículas obtenidas en el ejemplo 2 a una matriz de polietileno

Las partículas de boehmita obtenidas según el ejemplo 2 se introducen en una matriz de polietileno mediante extrusión-compounding. La extrusora es una de doble husillo co-rotativa de Clextral modelo EVOLUM HT 32 con un L/D = 44 y un diámetro de husillo de 32 mm. Las proporciones son las siguientes: 80 % de polietileno, 20 % de partículas de boehmita en masa. El perfil de temperatura de extrusión es el siguiente:

	F	Z11	Z10	Z9	Z8	Z7	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1
T °C consigna	180	180	180	180	180	180	180	180	170	150	100	15
T °C real	178	178	182	185	180	181	181	182	169	154	100	15

La velocidad del husillo es de 250 rpm, el par motor es de 44 %, la presión en la cabeza es de 40 bar, la temperatura del material es de 180 °C y el secado se realiza a 50 °C durante 4 horas.

- 5 La figura 10 muestra imágenes MEB de las partículas de boehmita según la invención dentro de la matriz de polietileno.

Ejemplo 9: Incorporación de partículas obtenidas en el ejemplo 4 a una matriz

- 10 Las partículas de cobre metálico obtenidas en el ejemplo 4 se dispersaron en una proporción de 58 % en peso en una matriz acuosa que comprende en particular 13 % de alcohol (etanol o etilenglicol + ácido cítrico).

El protocolo es el siguiente:

- 15 - Se lava la superficie de las partículas de cobre: las partículas de cobre se suspenden en una disolución concentrada de ácido cítrico durante 24 horas a temperatura ambiente. Las partículas se filtran entonces y se suspenden en una disolución de etanol y de ácido cítrico durante 24 horas a temperatura ambiente. Las partículas se filtran y se secan.
- 20 - Las partículas se dispersan mecánicamente en etanol a fin de obtener una pasta. Ésta se mezcla con la disolución acuosa.

La disolución final obtenida consta de 58 % en peso de partículas de cobre, 13 % en peso de disolución alcohólica (por ejemplo 90 % de etanol + 10 % de ácido cítrico en peso), y 29 % en peso de disolución acuosa.

- 25 **Ejemplo 10:** Incorporación de partículas de ZrO₂ en una matriz de esmalte

Se dispersaron partículas de ZrO₂ huecas según la invención en una matriz acuosa de esmalte en barbotina acuosa según el siguiente protocolo:

- 30 1/ Pre-dispersión de partículas huecas en disolución acuosa: las partículas huecas se suspenden en una disolución acuosa. La proporción de partículas huecas puede variar entre 50 % y 90 % en masa de material sólido.
- 35 2/ Pre-dispersión del polvo de esmalte en disolución acuosa. La proporción de polvo de esmalte puede variar entre 50 % y 90 % en masa de material sólido.
- 40 3/ La suspensión de partículas huecas se añade mediante agitación mecánica a la barbotina de esmalte. Esta barbotina puede estar constituida al final de 30 % a 60 % en masa de material sólido y 40 % a 70 % en masa de disolución acuosa.
- 40 La barbotina obtenida se puede depositar sobre un sustrato metálico mediante proyección. El sustrato, recubierto de esmalte, se seca al aire a unos 100 °C y después se somete a una cocción a alta temperatura (entre 800 y 1000 °C), según la calidad del esmalte.

- 45 La figura 11 muestra una imagen MEB de una matriz de esmalte densa que contiene 20 % de partículas huecas de óxido de circonio depositada por proyección sobre un sustrato de acero.

Ejemplo 11: Incorporación de partículas de ZnO densas en una matriz de ABS

- 50 La figura 12 es una imagen MEB de partículas de ZnO densas según la invención incorporadas en una matriz de ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un conjunto de partículas inorgánicas, esféricas, micrométricas e individualizadas, mediante pirólisis en aerosol, que comprende la implementación de las siguientes etapas, en un reactor:
 - nebulizar a una temperatura de 10 a 40 °C una disolución líquida que contiene un precursor del o de los materiales inorgánicos del o de los cuales se desea formar partículas a una concentración molar determinada en un disolvente, de manera a obtener una niebla de gotitas de disolución,
 - calentar la niebla a una temperatura capaz de asegurar la evaporación del disolvente y la formación de partículas, a una temperatura de 40 a 120 °C,
 - calentar estas partículas a una temperatura de 120 a 400 °C, capaz de asegurar la descomposición del precursor para formar el material inorgánico,
 - opcionalmente densificar las partículas a una temperatura entre 200 y 1000 °C,
 - eventualmente templar las partículas, y
 - recuperar las partículas así formadas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de nebulización (1) se realiza durante una duración menor o igual a 10 segundos, en particular menor o igual a 5 segundos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de calentamiento (2) se realiza durante una duración menor o igual a 10 segundos, en particular comprendida entre 1 y 10 segundos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-3, en el que la etapa de pirólisis (3) se realiza durante una duración menor o igual a 30 segundos, en particular comprendida entre 10 y 30 segundos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4, en el que la etapa de densificación (4) se realiza durante una duración menor o igual a 30 segundos, en particular comprendida entre 20 y 30 segundos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-5, en el que la etapa de recuperación se realiza a una temperatura menor que 100 °C, y preferiblemente durante una duración menor o igual a 10 segundos, en particular menor o igual a 5 segundos.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-6, en el que la etapa de templado se realiza mediante la entrada de un gas, preferentemente aire, frío sobre toda o parte de la circunferencia del reactor.
8. Procedimiento para preparar un material que comprende un conjunto de partículas dispersas, que comprende poner en contacto una matriz con al menos un conjunto de partículas obtenidas según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además una etapa de conformación del material.
10. Conjunto de partículas inorgánicas, esféricas, micrométricas e individualizadas, caracterizado por que las partículas tienen:
 - un diámetro medio numérico comprendido entre 0,5 y 5 µm,
 - un coeficiente de esfericidad mayor o igual a 0,85, y
 - una superficie específica mayor o igual a 15 m²/g,en el que las partículas son partículas de ZnO, partículas de alúmina, partículas de boehmita, partículas de óxido de cobre, partículas de óxido de titanio, partículas de óxido mixto de titanio y silicio, partículas de montmorillonita, partículas de hidrotalcita, partículas de dihidróxido de magnesio, partículas de óxido de magnesio, partículas de dióxido de circonio, partículas de óxido de itrio Y₂O₃, partículas de dióxido de cerio, partículas de circonia estabilizada con itrio, partículas de CaCu₃Ti₄O₁₂, partículas de BaTiO₃, partículas de óxido de hierro, partículas de sulfato de magnesio, partículas de Zn_{0,18}Mn_{0,82}Fe₂O₄, partículas de Mn₂P₂O₇, partículas de óxido de níquel manganeso, partículas de mullita, partículas de ZnFe₂O₄, partículas de MnFe₂O₄, partículas de NiFe₂O₄, partículas de CoFe₂O₃, partículas de MgAl₂O₄, o partículas de Y₃Al₅O₁₂.
11. Conjunto de partículas según la reivindicación 10, en el que las partículas son partículas de MgO, ZnO, ZrO₂, estabilizadas con itrio, mullita (SiO₂/Al₂O₃), o tales partículas dopadas.

12. Material que comprende un conjunto de partículas según la reivindicación 10 u 11 dispersas homogéneamente en una matriz.

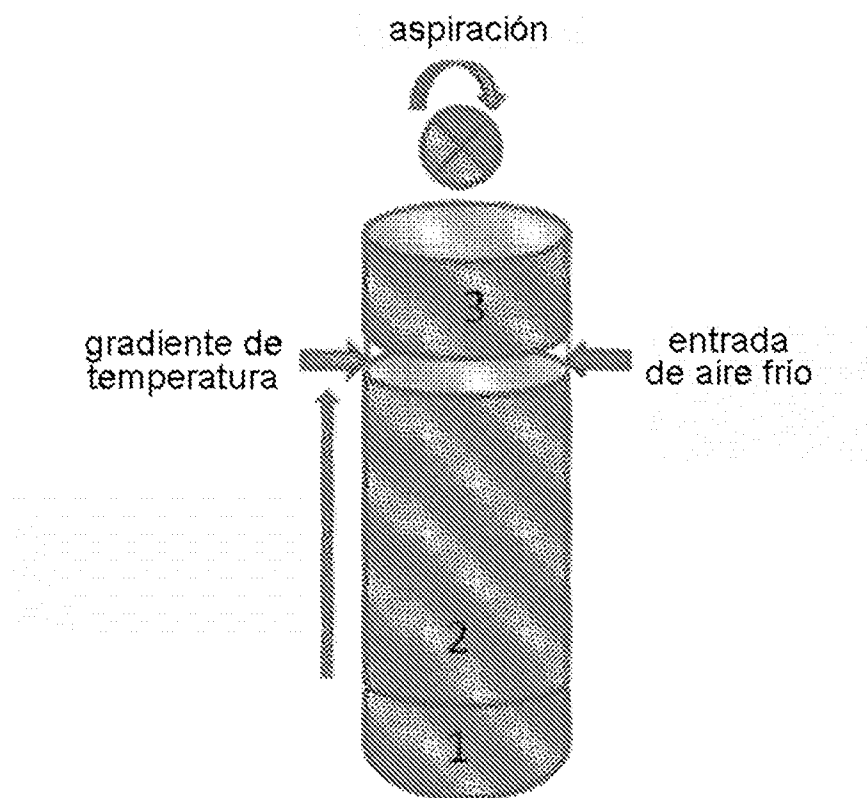


Figura 1

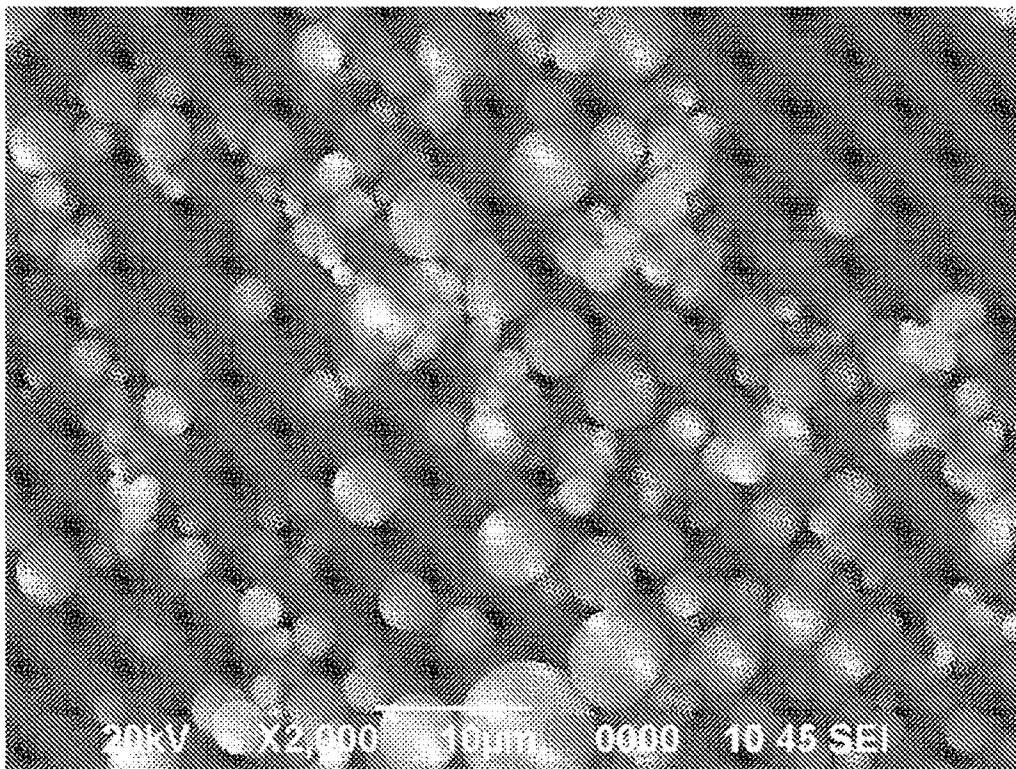


Figura 2

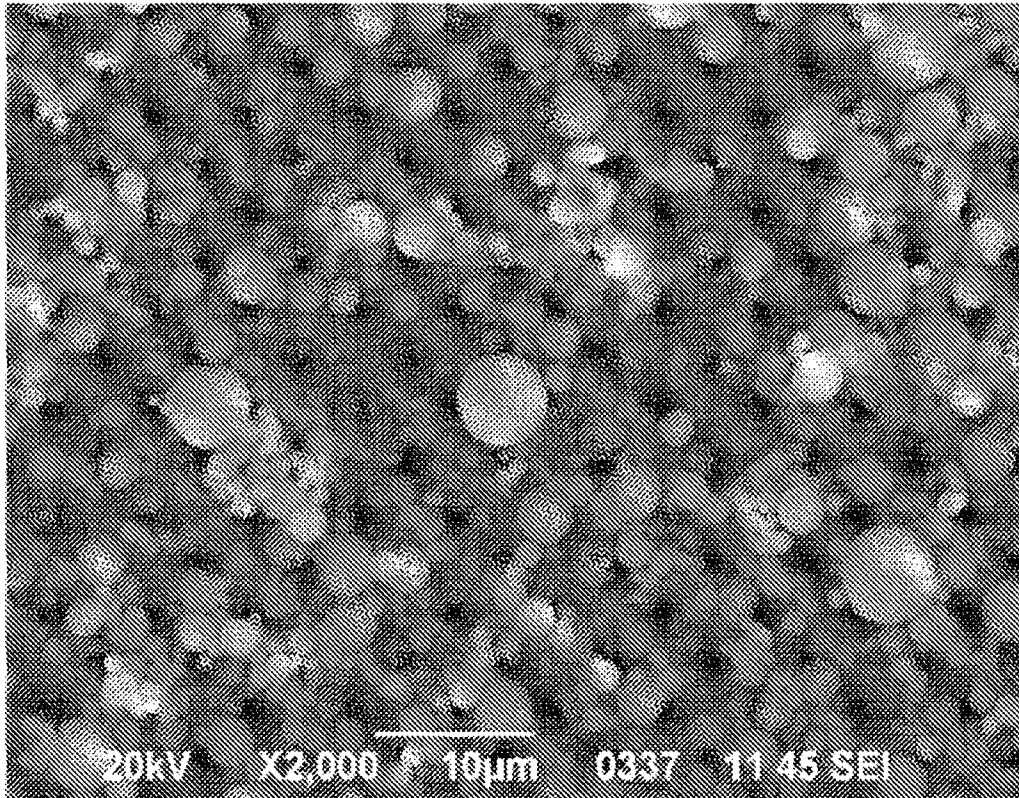


Figura 3a

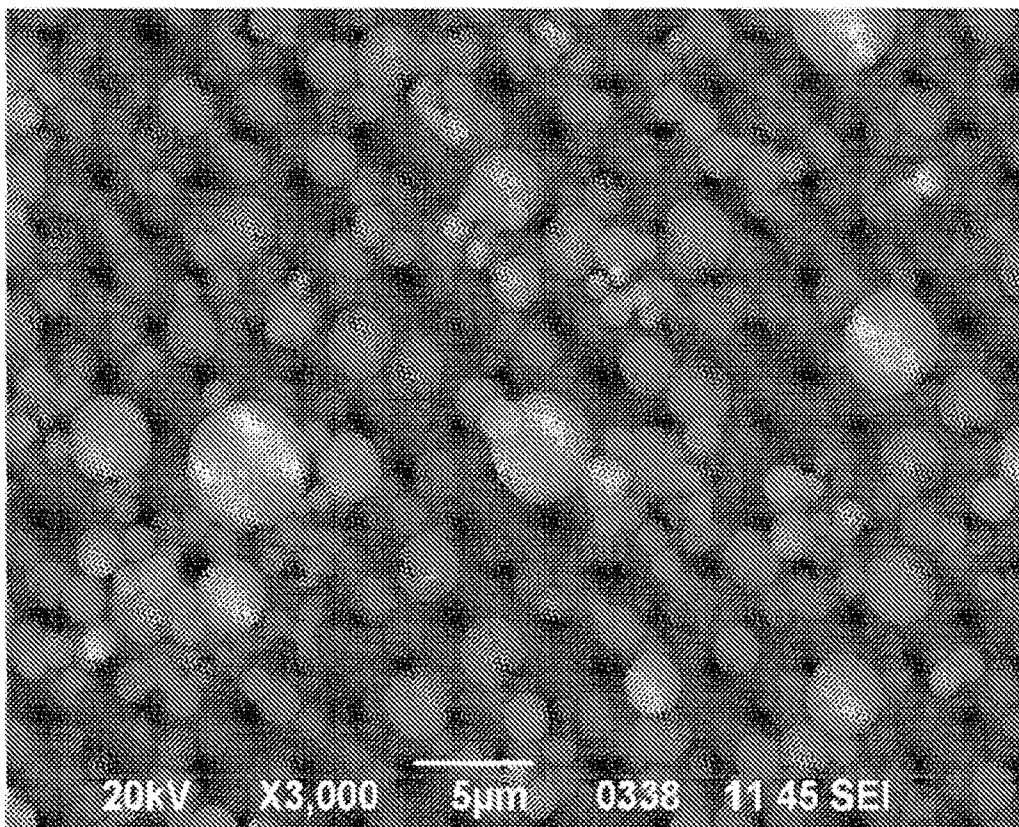


Figura 3b

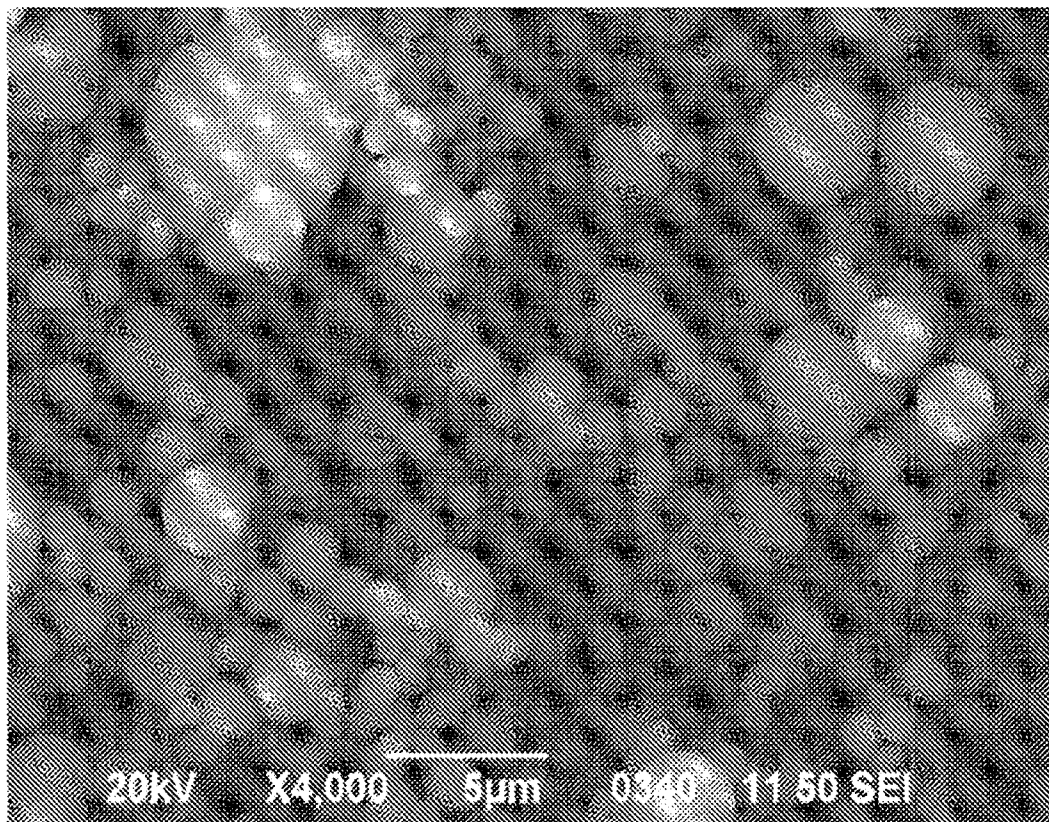


Figura 3c

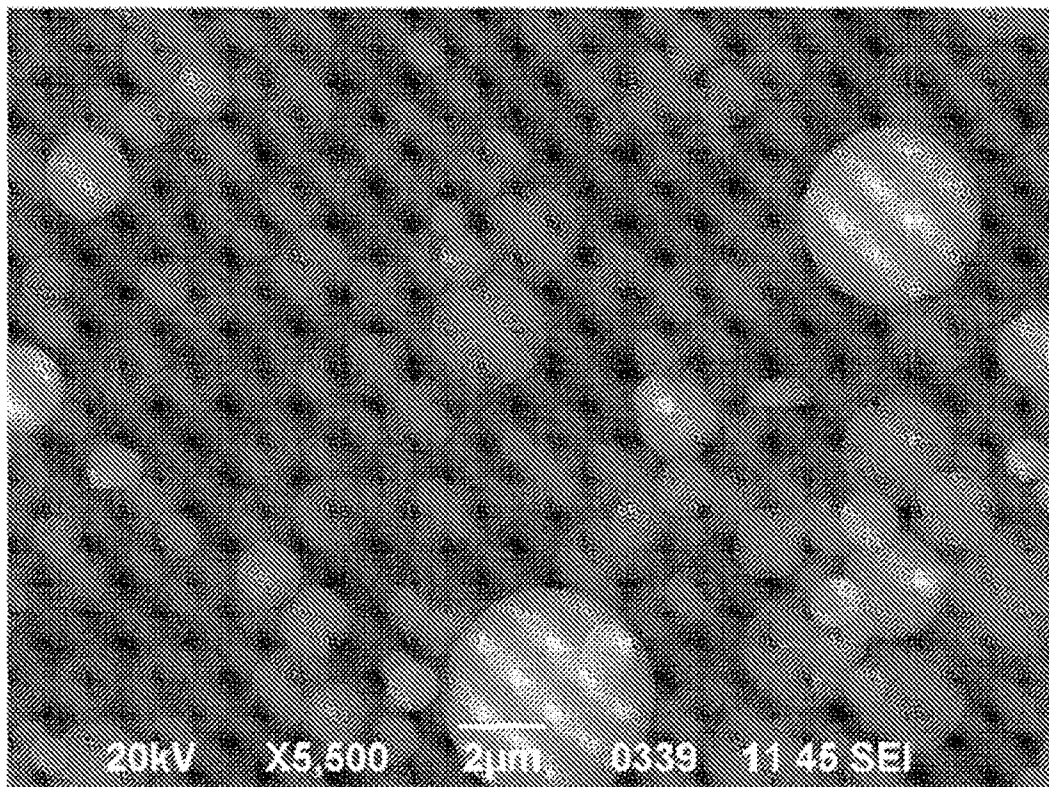


Figura 3d

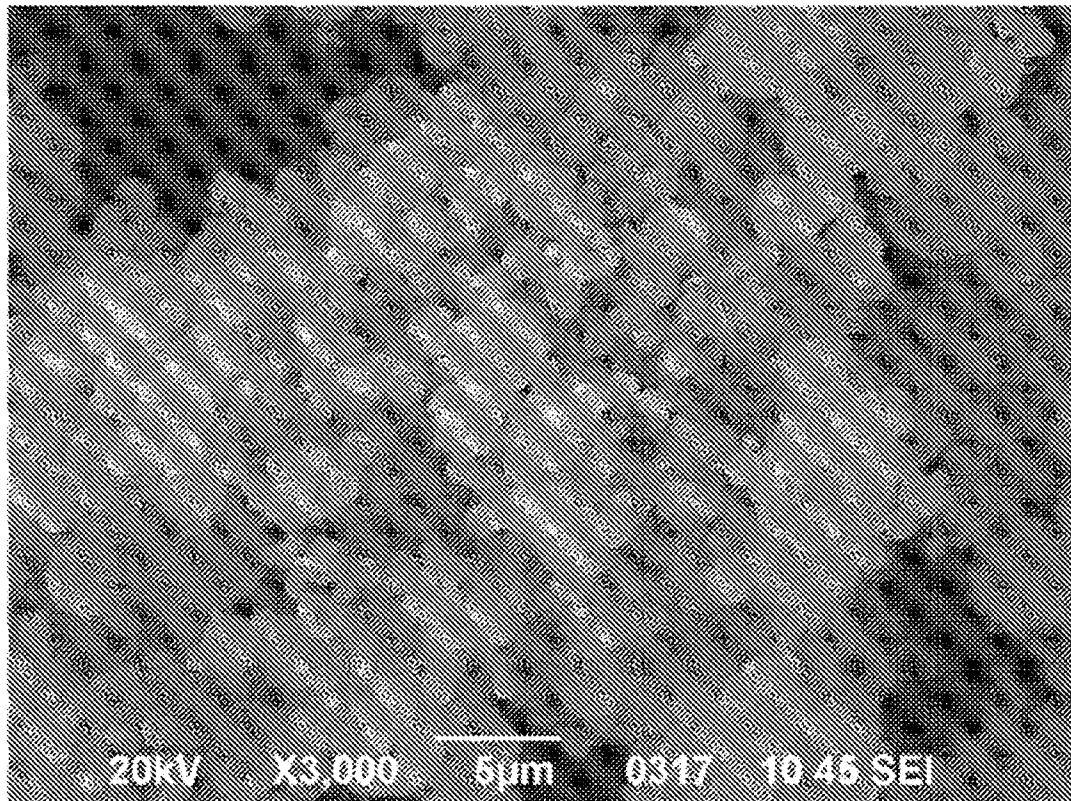


Figura 4a

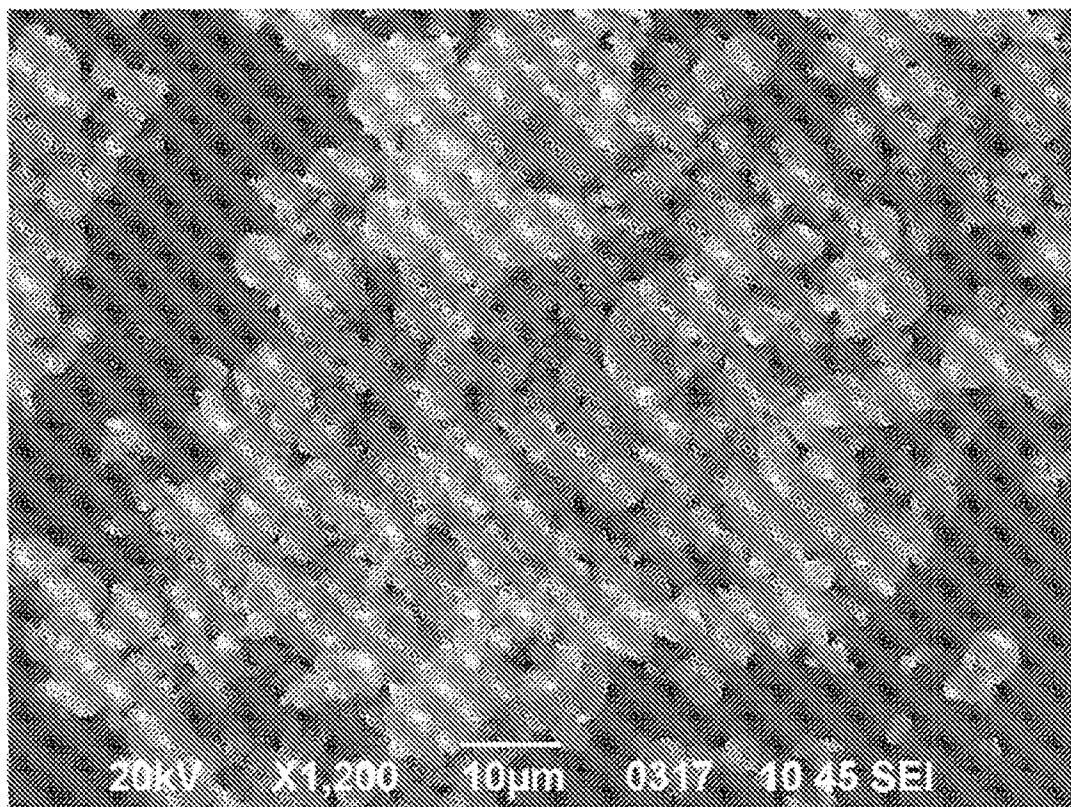


Figura 4b

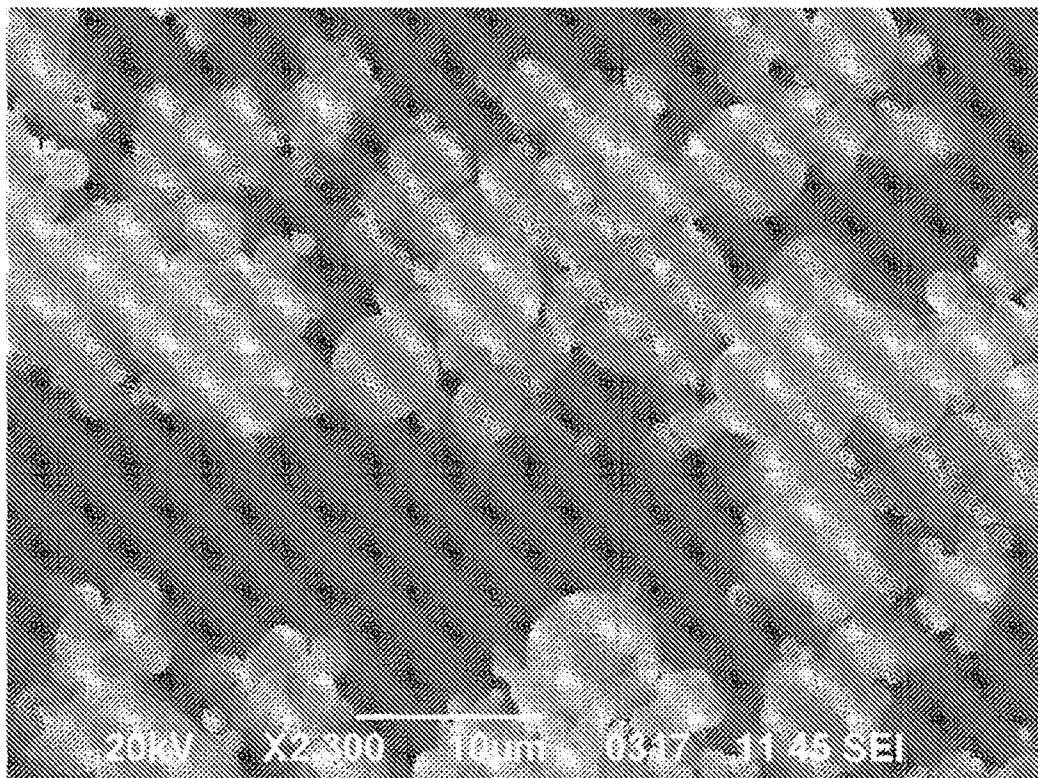


Figura 4c

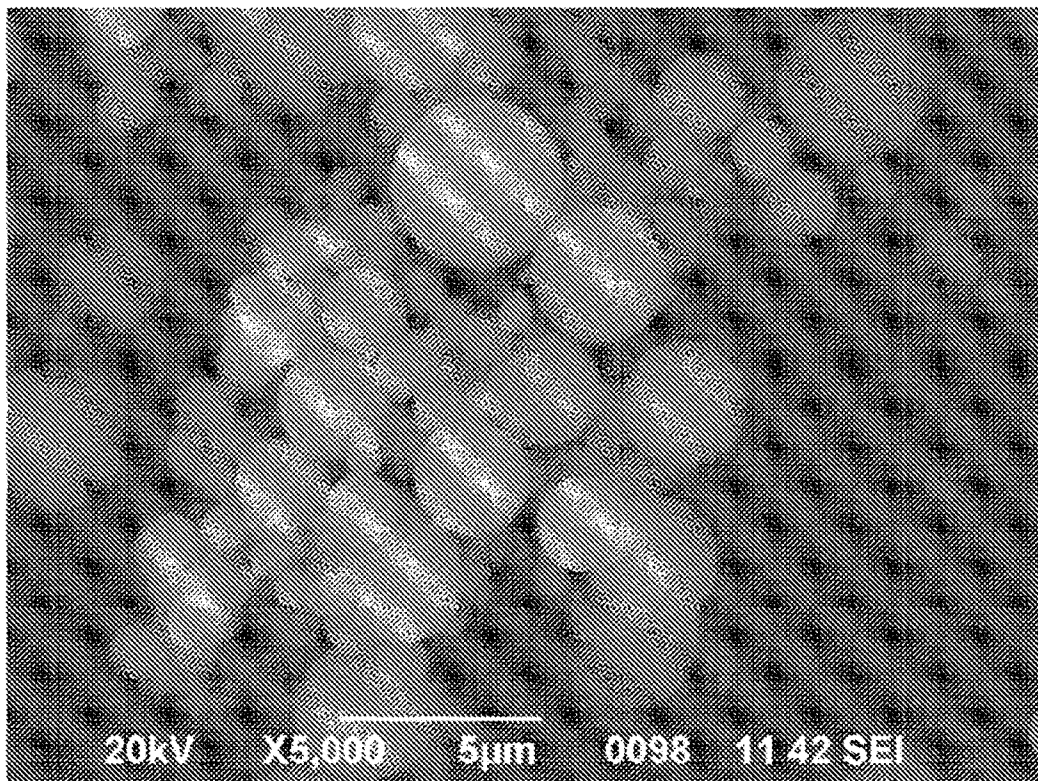


Figura 5a

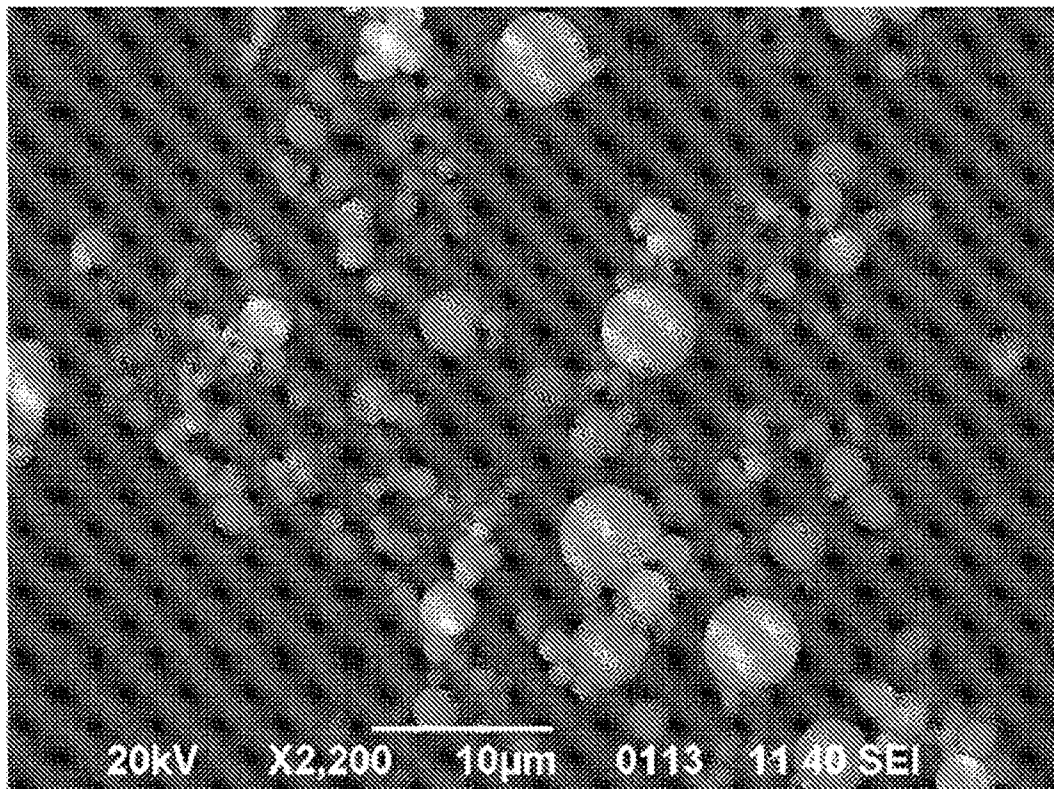


Figura 5b

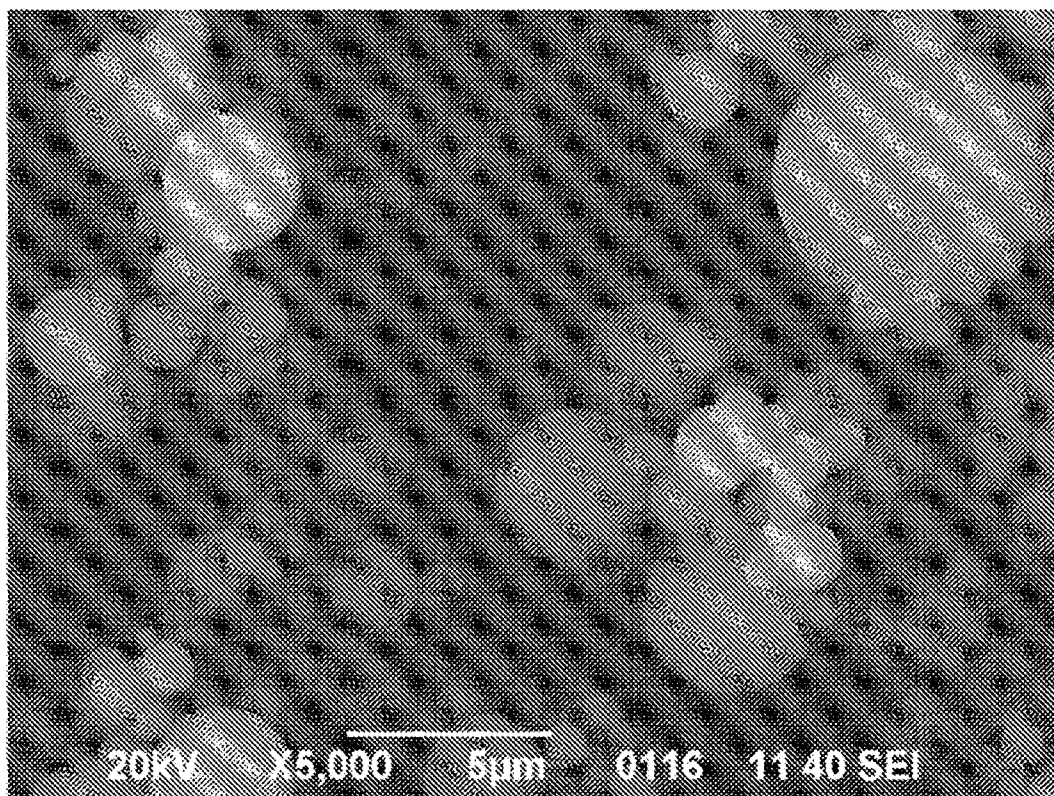


Figura 5c

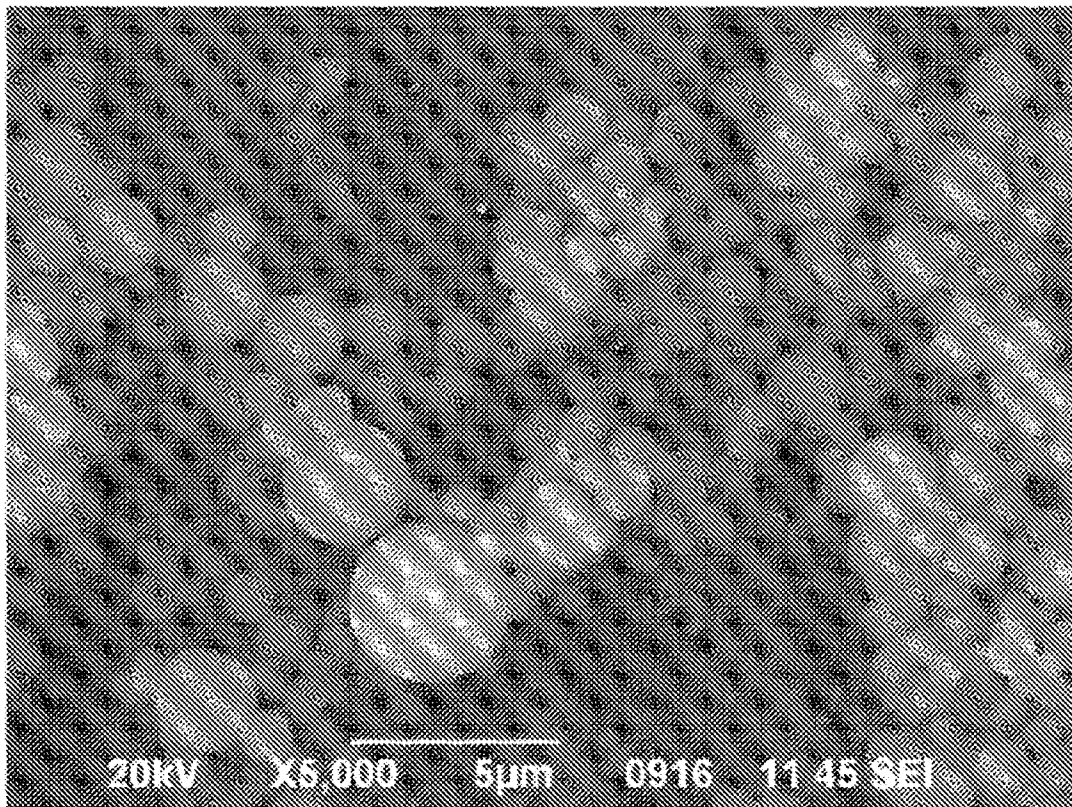


Figura 6a

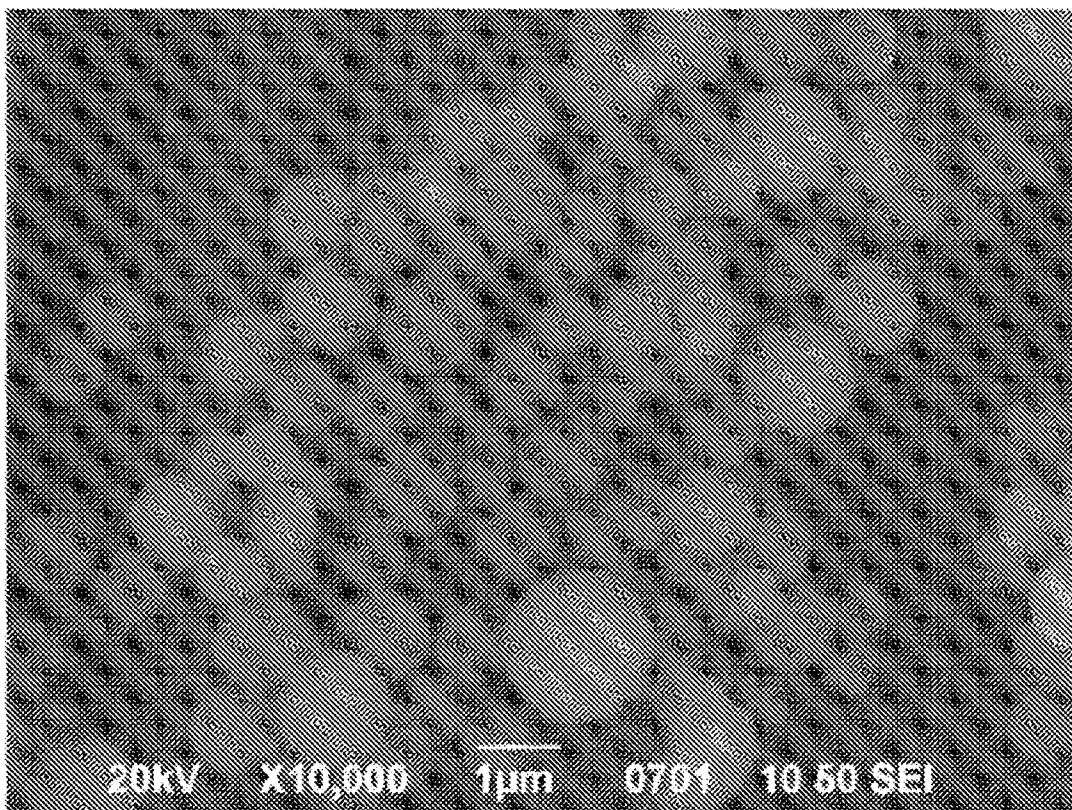


Figura 6b

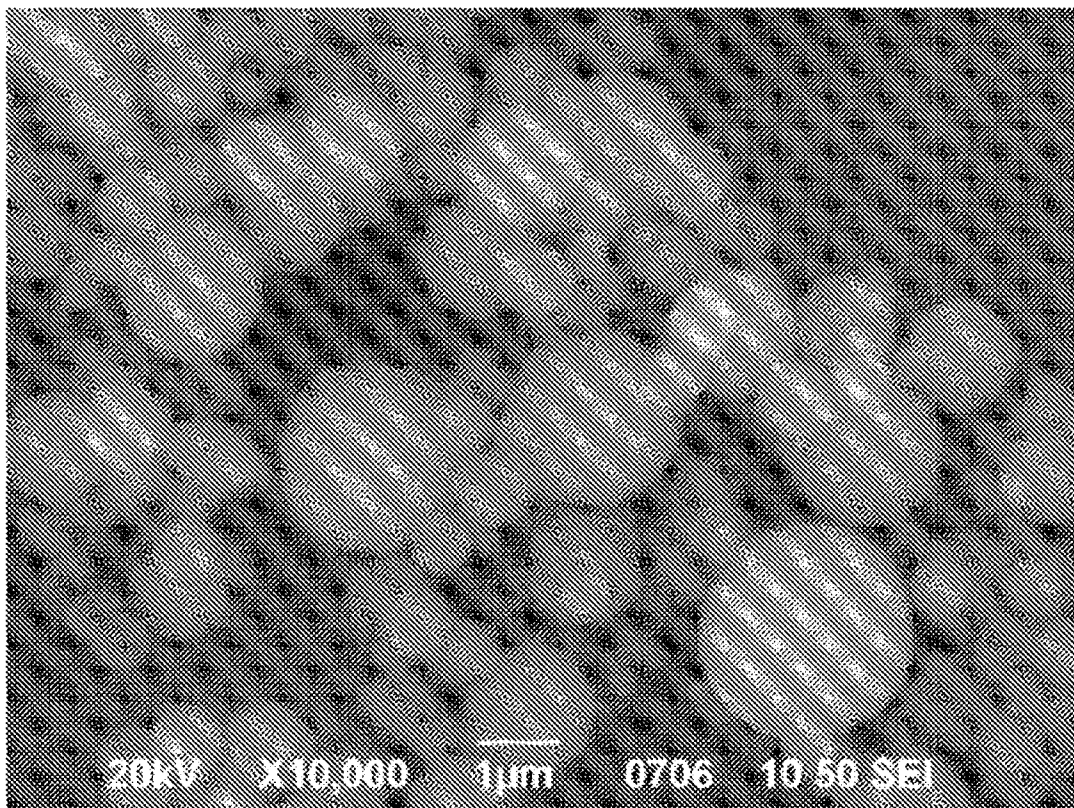


Figura 6c

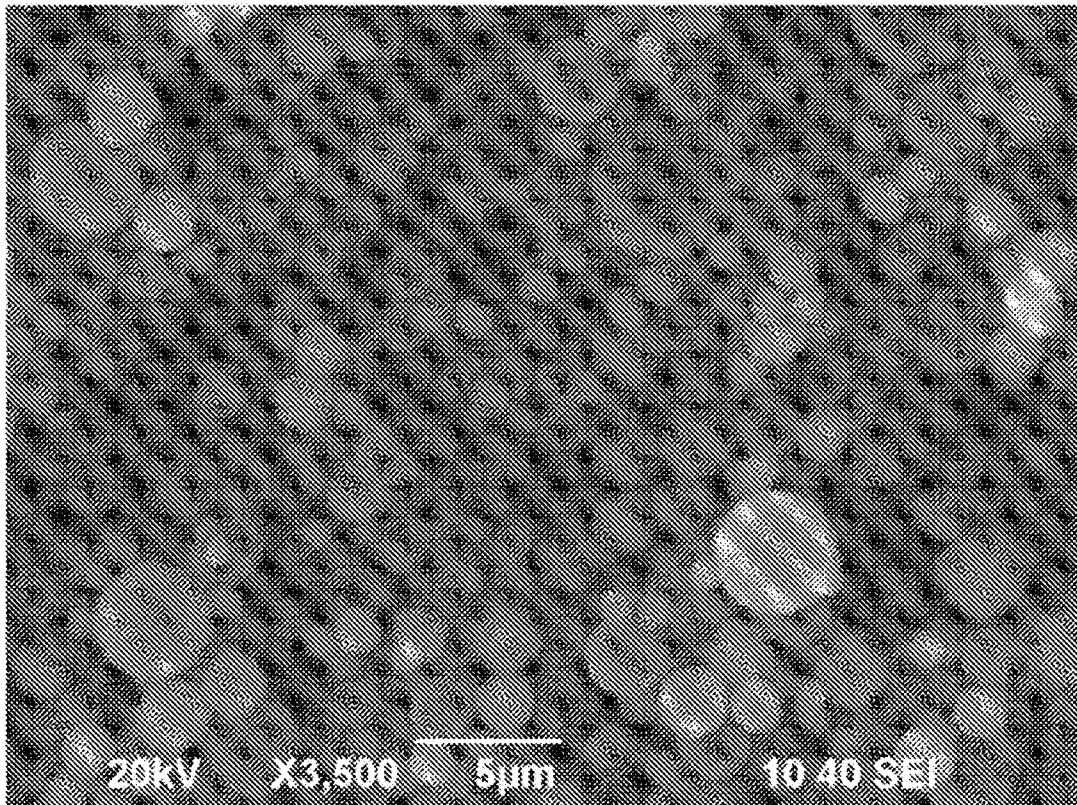


Figura 7a

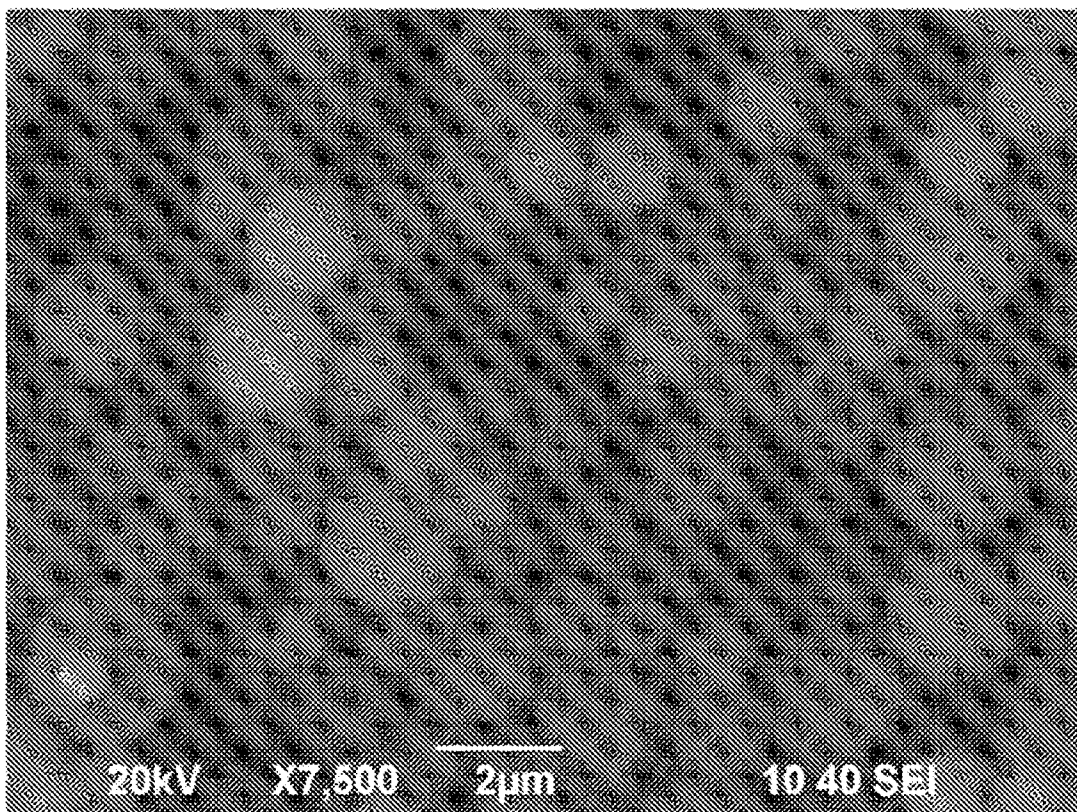


Figura 7b

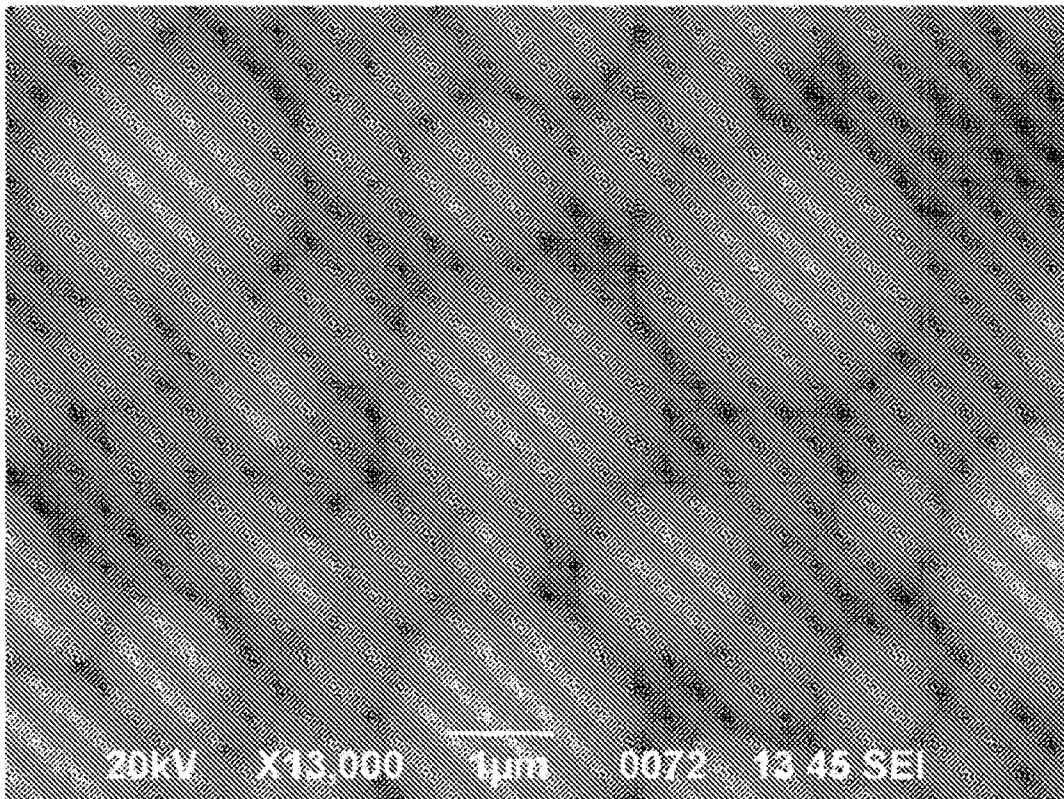


Figura 8a

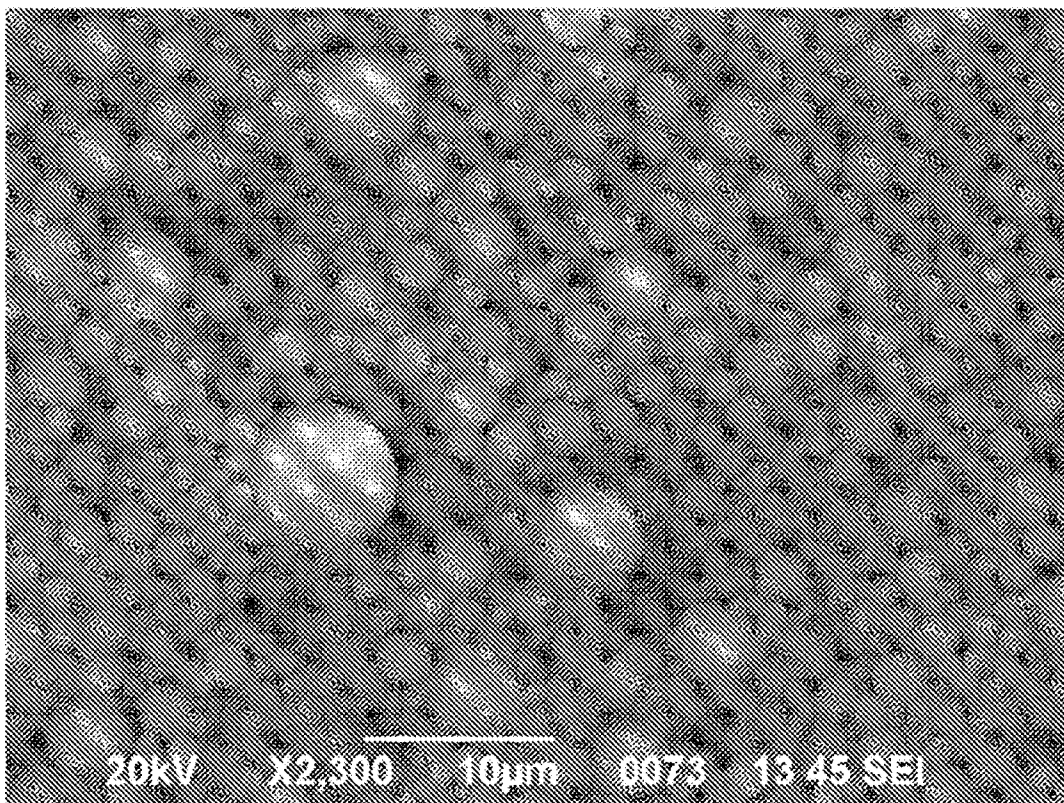


Figura 8b

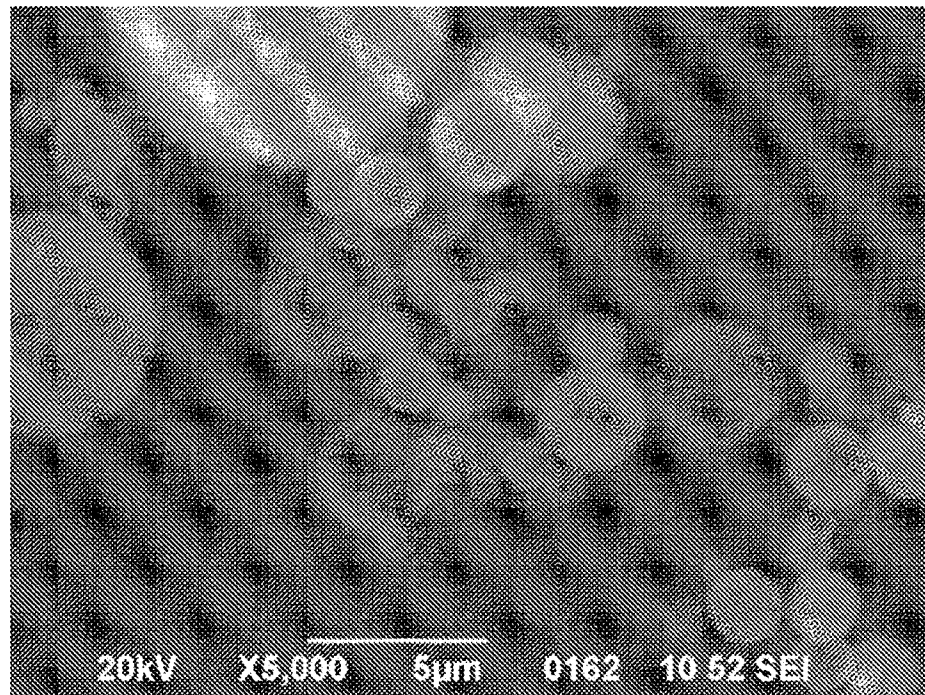


Figura 9

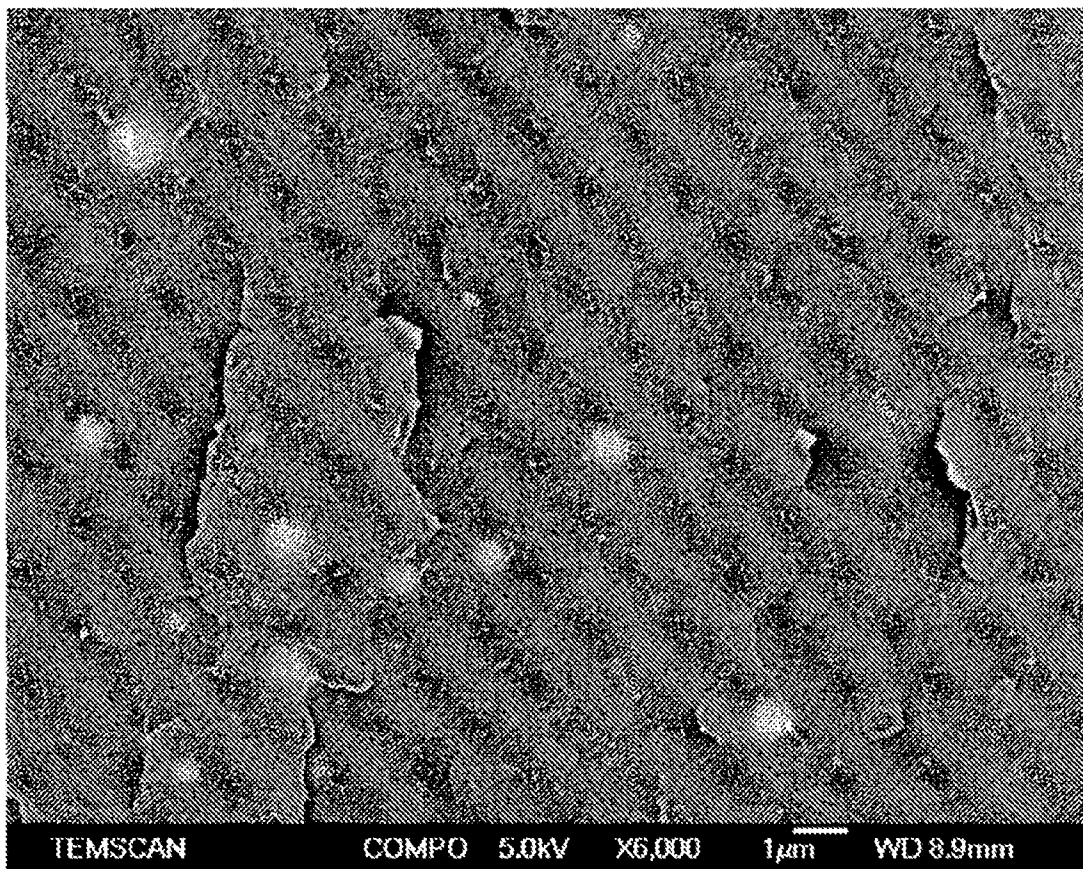


Figura 10

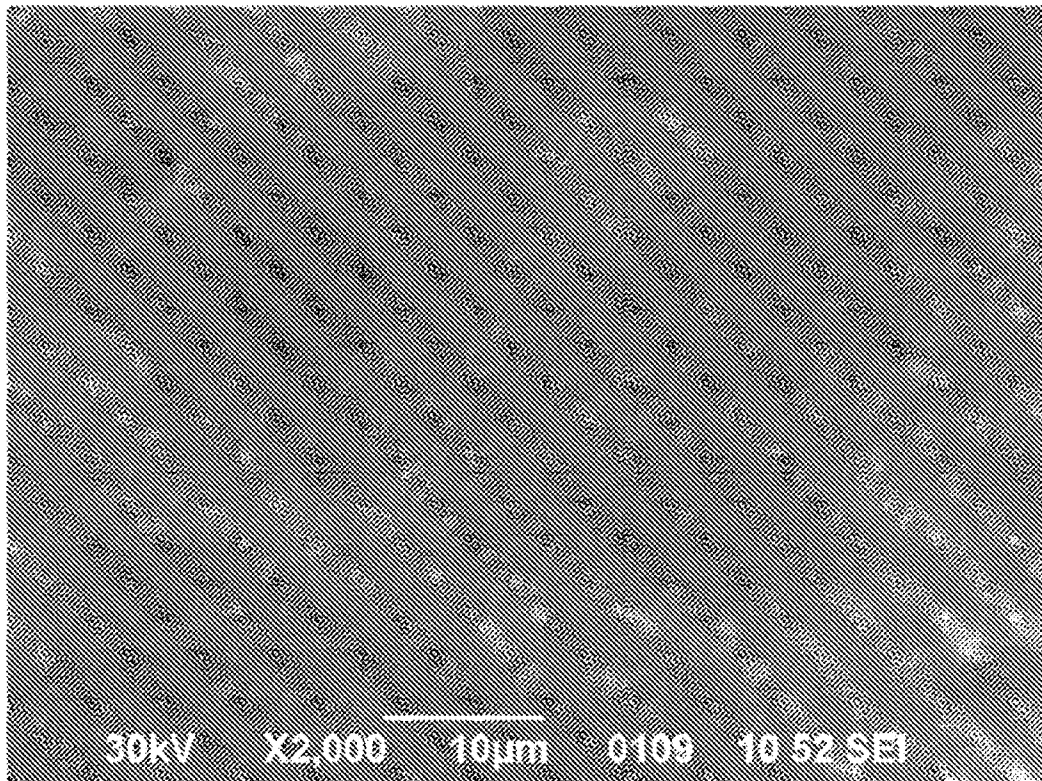


Figura 11

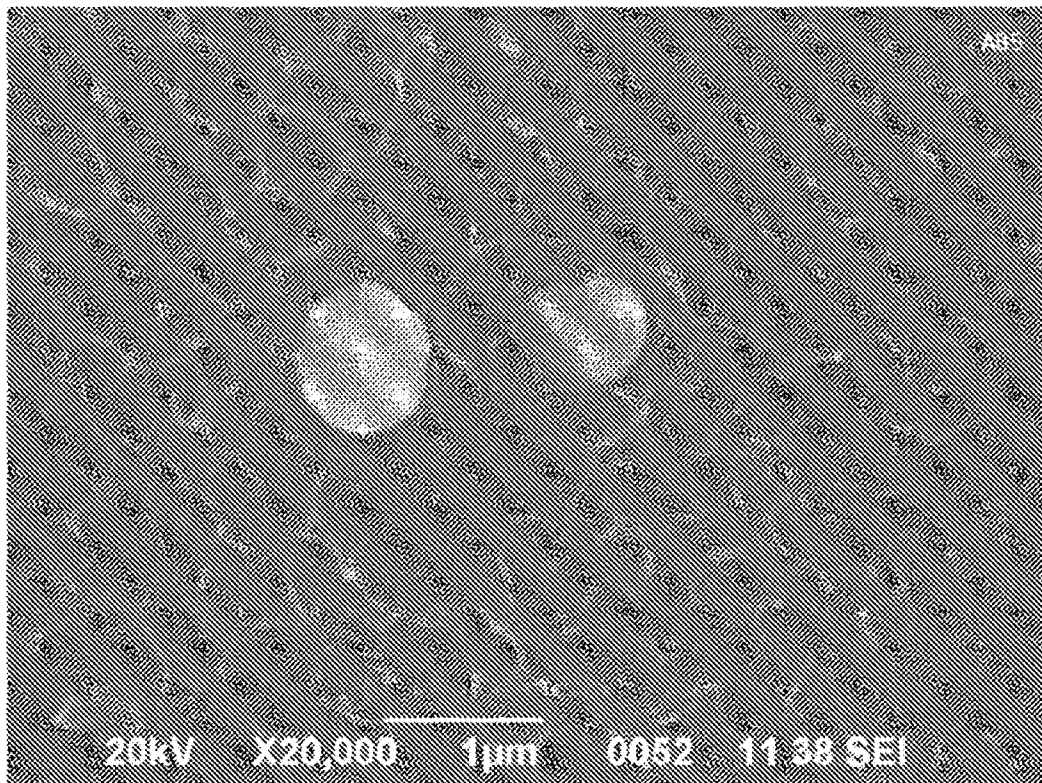


Figura 12a

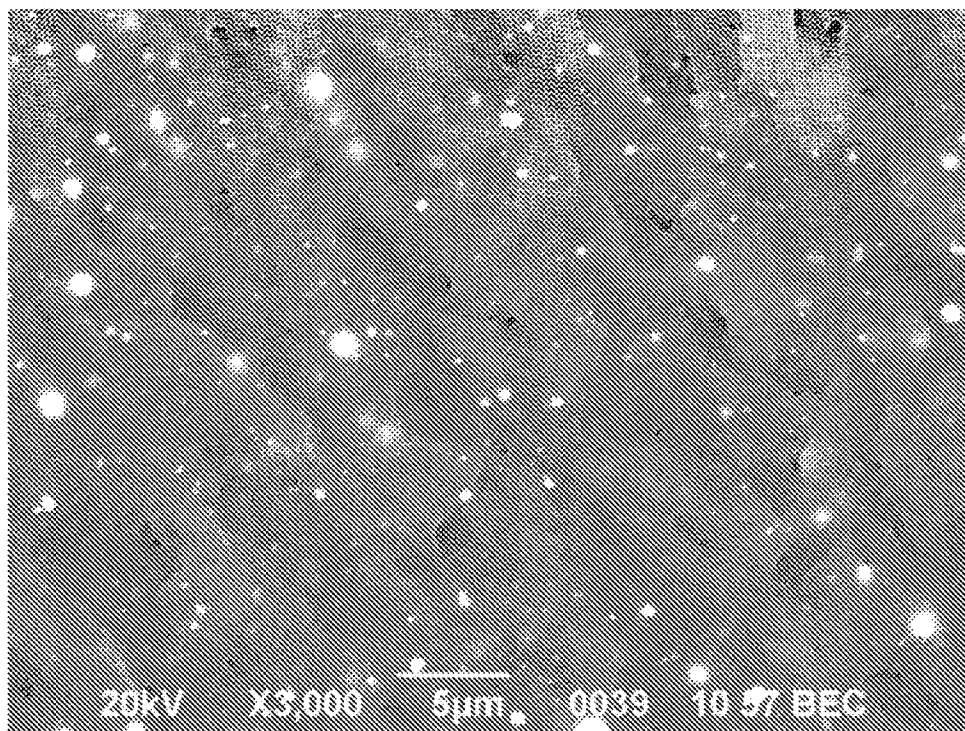


Figura 12b

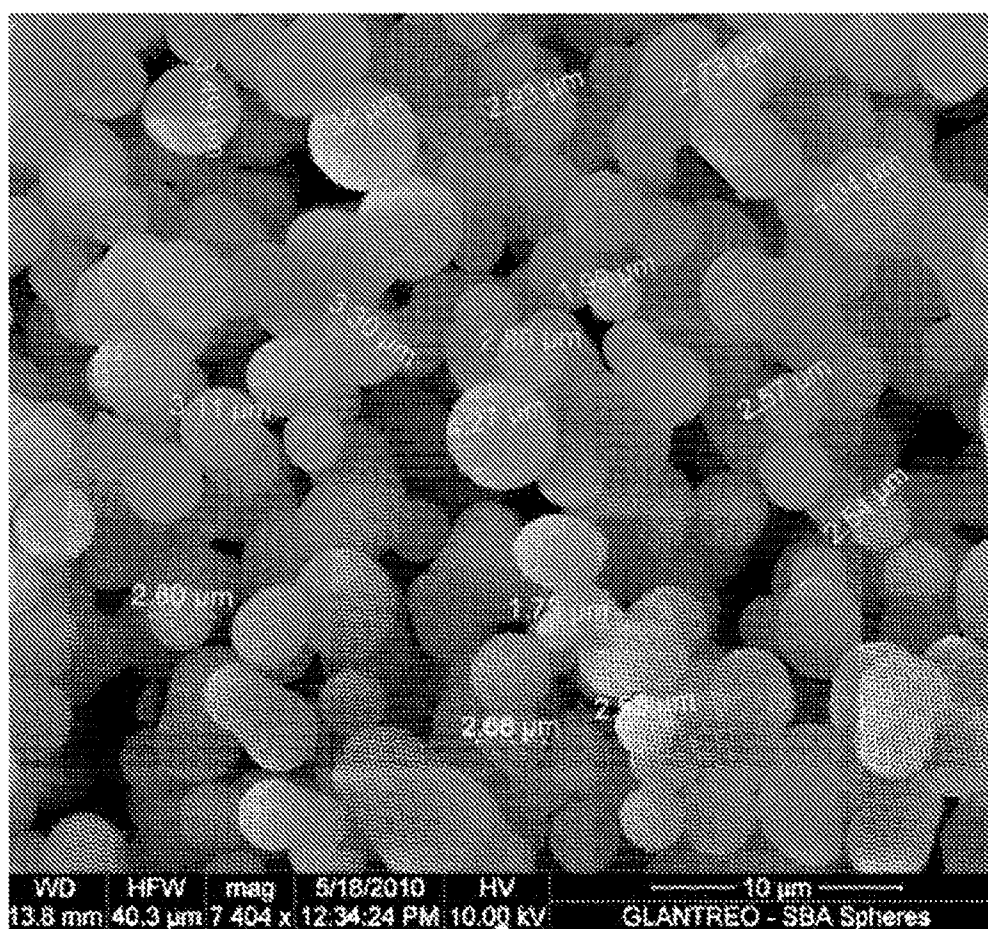


Figura 13