

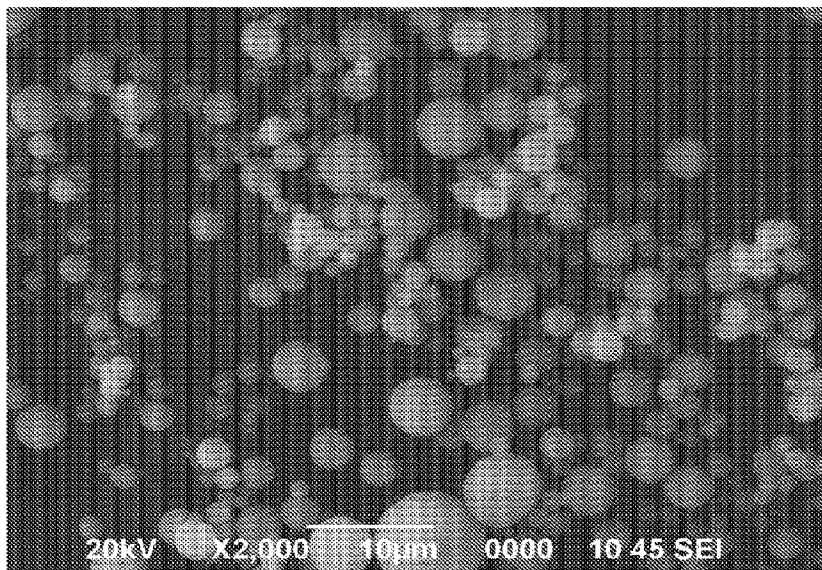


(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/05/07
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2015/11/12
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/03/14
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/10/28
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2015/051223
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2015/170060
(30) Priorité/Priority: 2014/05/07 (FR1454141)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09C 3/04* (2006.01),
C01B 13/18 (2006.01), *C01B 13/34* (2006.01),
C01B 25/37 (2006.01), *C01B 33/18* (2006.01),
C01B 33/26 (2006.01), *C01B 33/40* (2006.01),
C01F 17/00 (2020.01), *C01F 5/06* (2006.01),
C01F 5/14 (2006.01), *C01F 5/40* (2006.01),
C01F 7/36 (2006.01), *C01G 1/02* (2006.01),
C01G 23/00 (2006.01), *C01G 23/053* (2006.01),
C01G 25/00 (2006.01), *C01G 25/02* (2006.01),
C01G 3/00 (2006.01), *C01G 3/02* (2006.01),
C01G 49/00 (2006.01), *C01G 49/02* (2006.01),
C01G 51/00 (2006.01), *C01G 53/00* (2006.01),
C01G 9/02 (2006.01), *C08K 7/18* (2006.01)

(72) Inventeur/Inventor:

(54) Titre : PARTICULES INORGANIQUES INDIVIDUALISEES
(54) Title: INDIVIDUALISED INORGANIC PARTICLES



(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne des particules inorganiques ayant la propriété particulière d'être spontanément individualisées, à la fois à l'état sec sous forme de poudre, et quand elles sont dispersées dans une matrice. L'invention concerne également un

(72) Inventeurs(suite)/Inventors(continued): MARCHIN, LOIC, FR

(73) Propriétaires(suite)/Owners(continued):PYLOTE, FR

(74) Agent: ROBIC

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

procédé de préparation de ces particules, ainsi que des matériaux obtenus par inclusion de ces particules dans des matrices.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 novembre 2015 (12.11.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/170060 A1

(51) Classification internationale des brevets :

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

(30) Données relatives à la priorité :

1454141 7 mai 2014 (07.05.2014) FR

(71) Déposant : PYLOTE [FR/FR]; 22, avenue de la Mouyssa-
guèse, 31280 Dremil-lafage (FR).(72) Inventeur : MARCHIN, Loïc; 47, avenue des Pyrénées,
31280 Mons (FR).(74) Mandataires : TEZIER HERMAN, Béatrice et al.; c/o
Becker & Associates, 25, rue Louis le Grand, 75002 Paris
(FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/051223

(22) Date de dépôt international :

7 mai 2015 (07.05.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : INDIVIDUALISED INORGANIC PARTICLES

(54) Titre : PARTICULES INORGANIQUES INDIVIDUALISÉES

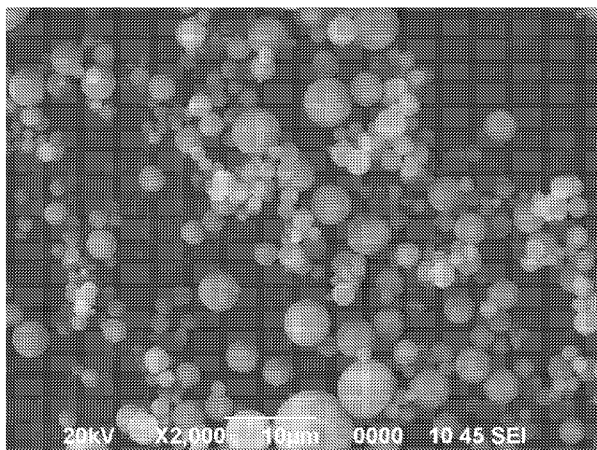


Figure 2

(57) Abstract : The invention relates to inorganic particles having the particular property of being spontaneously individualised, both in the dry state in the form of a powder and when they are dispersed in a matrix. The invention also relates to a method for producing said particles, and to the materials produced by including said particles in matrices.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des particules inorganiques ayant la propriété particulière d'être spontanément individualisées, à la fois à l'état sec sous forme de poudre, et quand elles sont dispersées dans une matrice. L'invention concerne également un procédé de préparation de ces particules, ainsi que des matériaux obtenus par inclusion de ces particules dans des matrices.

WO 2015/170060 A1



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, **Publiée :**

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,

GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Particules inorganiques individualisées

La présente invention concerne des particules inorganiques ayant la propriété
5 particulière d'être spontanément individualisées, à la fois à l'état sec sous forme de
poudre, et quand elles sont dispersées dans une matrice. L'invention concerne
également un procédé de préparation de ces particules, ainsi que des matériaux obtenus
par inclusion de ces particules dans des matrices.

10 Etat de l'art de l'invention

Dans le domaine des matériaux, il est courant d'utiliser des particules pour conférer à un
matériau des propriétés désirées, car il existe une très large gamme de particules, celles-
ci permettant d'obtenir une gamme tout aussi large de propriétés. Les propriétés
15 conférées au matériau par les nano et/ou microparticules sont généralement liées aux
propriétés des particules elles-mêmes, telles que leurs propriétés morphologiques,
structurales et/ou chimiques notamment.

Les particules de morphologie sphérique sont particulièrement intéressantes dans
différents domaines. Les particules qui sont dites sphériques sont souvent soit des
20 agrégats de particules non sphériques, l'agrégat ayant lui-même une forme s'approchant
d'une sphère, soit présentent une sphéricité non satisfaisante. Différents procédés ont
été développés pour optimiser la sphéricité des particules synthétisées. La plupart de ces
procédés sont optimisés pour un seul type de particules, par exemple un type chimique
(les particules de silice par exemple) ou une morphologie (les particules creuses par
25 exemple).

Il serait par conséquent intéressant de disposer de nouveaux procédés permettant la
synthèse de particules sphériques de toute nature et de toute morphologie.

La dispersion de particules dans des matrices est également une technique classique
30 pour conférer une propriété désirée à ladite matrice. Par exemple, des pigments peuvent
être dispersés dans des matrices pour leur conférer des propriétés de couleur. La nature
des particules, leurs propriétés de surface, et éventuellement leur enrobage doivent être

optimisés pour obtenir une dispersion satisfaisante dans la matrice. L'optimisation de la dispersabilité des particules dans la matrice va dépendre à la fois de la nature des particules et de la nature de la matrice. Il est important de pouvoir disperser de façon relativement homogène les particules dans la matrice, afin de répartir de façon homogène la propriété recherchée dans l'ensemble du volume de la matrice. Lorsque les particules s'agglomèrent dans la matrice, les propriétés recherchées ne sont pas conférées à la matrice de façon homogène et le résultat recherché (la matrice avec la propriété recherchée) n'est pas obtenu de façon satisfaisante.

Il serait par conséquent intéressant de disposer de nouveaux procédés permettant de disperser de façon aussi satisfaisante que possible n'importe quel type de particules dans n'importe quelle matrice.

Dans ce cadre, la Demanderesse a trouvé un procédé permettant de préparer des particules inorganiques parfaitement sphériques micrométriques de différentes natures chimiques et de différentes morphologies. De façon surprenante, les particules obtenues par ce procédé, quelles que soient leur nature chimique et leur morphologie, restent à l'état individualisé et ne forment pas d'agrégats aussi bien à l'état sec que lorsqu'elles sont dispersées dans une matrice.

Résumé de l'invention

Le premier objet de la présente invention est un ensemble de particules inorganiques sphériques micrométriques, caractérisé en ce que les particules sont individualisées, notamment à l'état sec ou dans une matrice.

Une autre réalisation de l'invention vise un aspect préféré du premier objet ci-dessus mentionné, à savoir un ensemble de particules inorganiques sphériques micrométriques, caractérisé en ce que les particules sont individualisées, elles ont un diamètre moyen en nombre compris entre 0,5 et 5 micromètres et des surfaces spécifiques supérieures ou égales à 15m²/g, dans lequel les particules ont un coefficient de sphéricité supérieur ou égal à 0,85, et dans lequel les particules sont des particules de ZnO, des particules d'alumine, des particules de boehmite, des particules de silice, des particules d'oxyde de cuivre, des particules d'oxyde de titane, des particules d'oxyde mixte de titane et silicium, des particules de montmorillonite, des

particules d'hydrotalcite, des particules de dihydroxyde de magnésium, des particules d'oxyde de magnésium, des particules de dioxyde de zirconium, des particules d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , des particules de dioxyde de cérium, des particules de zircone stabilisée à l'yttrium, des particules de $CaCu_3Ti_4O_{12}$, des particules de $BaTiO_3$, des particules d'oxyde de fer, des particules de sulfate de magnésium, des particules de $Zn_{0,18}Mn_{0,82}Fe_2O_4$, des particules de $Mn_2P_2O_7$, des particules d'oxyde de nickel manganèse, des particules de mullite, des particules de $ZnFe_2O_4$, des particules de $MnFe_2O_4$, des particules de $NiFe_2O_4$, des particules de $CoFe_2O_3$, des particules de $MgAl_2O_4$, ou des particules de $Y_3Al_5O_{12}$, ou de telles particules dopées avec un dopant choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, l'erbium, l'euporium et l'ytterbium.

Un second objet de l'invention est un matériau comprenant un ensemble de particules selon l'invention dispersées de façon substantiellement homogène dans une matrice.

Un troisième objet de l'invention est un procédé de préparation d'un ensemble de particules selon l'invention.

Une autre réalisation de l'invention vise un aspect préféré du troisième objet ci-dessus mentionné, à savoir un procédé de préparation d'un ensemble de particules inorganiques, sphériques, micrométriques, et individualisées par pyrolyse d'aérosol, comprenant la mise en œuvre des étapes suivantes dans un réacteur :

- la nébulisation à une température entre 10 et 40 °C d'une solution liquide contenant un précurseur du ou des matériaux inorganiques duquel ou desquels on veut former des particules à une concentration molaire donnée dans un solvant, de sorte à obtenir un brouillard de gouttelettes de solution,
- le chauffage du brouillard à une température apte à assurer l'évaporation du solvant et la formation de particules, ladite température étant entre 40 et 120 °C,
- le chauffage de ces particules à une température apte à assurer la décomposition du précurseur pour former le matériau inorganique, ladite température étant entre 120 et 400 °C,
- optionnellement la densification des particules,
- éventuellement la trempe des particules, et

- la récupération des particules ainsi formées.

Un dernier objet de l'invention est un procédé de préparation d'un matériau selon l'invention, comprenant la mise en contact d'une matrice avec un ensemble de particules selon l'invention.

Une autre réalisation de l'invention vise un aspect préféré du dernier objet ci-dessus mentionné, à savoir un procédé de préparation d'un matériau tel que défini ci-dessus, ledit procédé comprenant la mise en contact d'une matrice avec au moins un ensemble de particules tel que défini ci-dessus.

Brève description des figures

Figure 1 : Représentation schématique d'un réacteur adapté pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Figure 2 : Image de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de silice mésoporeuses selon l'invention.

Figure 3 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de boehmite mésoporeuses selon l'invention (figures 3a, 3b, 3c, 3d).

Figure 4 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules d'oxyde de cuivre creuses selon l'invention (figures 4a, 4b, 4c).

Figure 5 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules d'alumine mésoporeuses selon l'invention (figures 5a, 5b, 5c).

Figure 6 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules mixtes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mésoporeuses selon l'invention: SITI_01 (figure 6a), SITI_02 (figure 6b) et SITI_03 (figure 6c).

Figure 7 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules d'alumine creuses selon l'invention (figures 7a et 7b).

Figure 8 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de silice denses selon l'invention (figures 8a et 8b).

Figure 9 : Image de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules d'oxyde de magnésium creuses selon l'invention.

Figure 10 : Image de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de boehmite mésoporeuses selon l'invention dans une matrice de polyéthylène.

Figure 11 : Image de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de ZrO_2 creuses selon l'invention dans une matrice d'émail.

Figure 12 : Images de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de ZnO denses selon l'invention dans une matrice d'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène) (figures 12a et 12b).

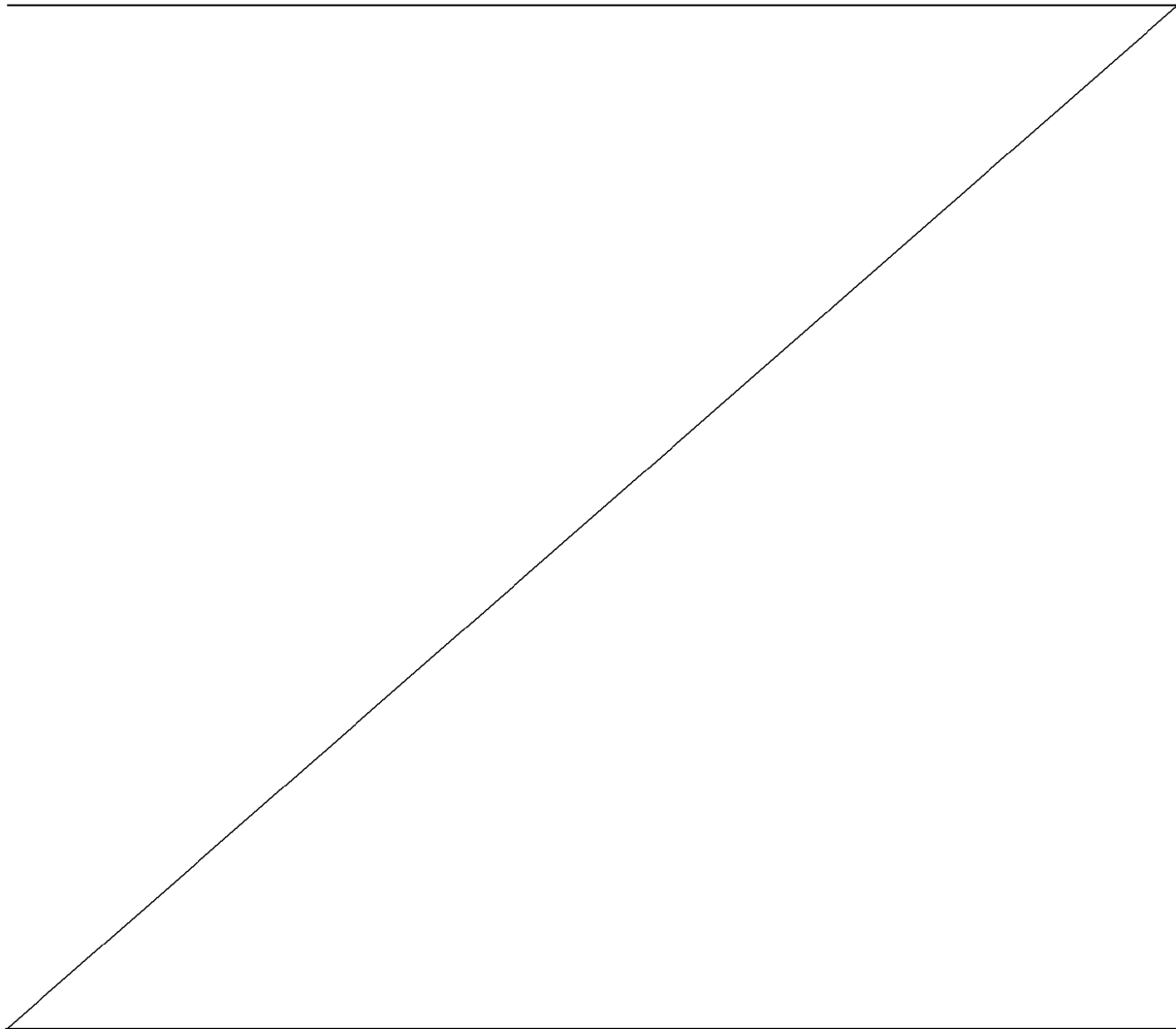


Figure 13 : Image de MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules de silice mésoporeuses commerciales.

Description détaillée de l'invention

5

Le premier objet de la présente invention est un ensemble de particules inorganiques sphériques micrométriques, caractérisé en ce que les particules sont individualisées, notamment à l'état sec ou dans une matrice.

10 Dans la présente invention, un ensemble de particules individualisées désigne un ensemble de particules dans lequel les particules ne sont pas agrégées, c'est-à-dire que chaque particule de l'ensemble n'est pas liée à d'autres particules par des liaisons chimiques fortes telles que des liaisons covalentes.

Un ensemble de particules selon l'invention peut éventuellement contenir de façon
15 ponctuelle des particules ne répondant pas à cette caractéristique, dans la mesure où le critère de non agrégation est respecté par au moins 50% en nombre des particules de l'ensemble. De préférence, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80%, au moins 90%, au moins 95% en nombre des particules de l'ensemble considéré sont individualisées.

20

De préférence, une particule de l'ensemble selon l'invention n'est pas constituée par l'agrégation de plusieurs particules de taille inférieure. Ceci peut être clairement visualisé par exemple par des études en microscopie, notamment en microscopie électronique à balayage ou en transmission. Ceci signifie que les seuls constituants
25 possibles des particules selon l'invention sont des cristallites de taille nettement inférieure à celle des particules selon l'invention. Une particule selon l'invention est de préférence formée d'au moins deux cristallites. Une cristallite est un domaine de matière ayant la même structure qu'un monocristal, c'est-à-dire qu'au sein de chaque plan atomique définissant cette structure il n'y a pas de discontinuité majeure de l'ordre
30 cristallin hormis des défauts ponctuels (lacunes, atomes en insertion ou substitution) ou linéaires (dislocations).

A titre de comparaison, les techniques d'atomisation classiquement utilisées dans l'art fournissent généralement des particules non sphériques agrégées. Les objets qui sont formés par ces agrégats de particules peuvent être sphériques. La figure 13 présente une image de microscopie électronique à balayage de particules de silice mésoporeuses commerciales. Les particules ne sont pas parfaitement sphériques et peuvent être agrégées, ce qui n'est pas le cas avec les particules de la présente invention.

Les particules selon l'invention sont sphériques, c'est-à-dire qu'elles ont un coefficient de sphéricité supérieur ou égal à 0,75. De préférence, le coefficient de sphéricité est supérieur ou égal à 0,8, supérieur ou égale à 0,85, supérieur ou égal à 0,9, ou encore supérieur ou égal à 0,95.

Le coefficient de sphéricité d'une particule est le rapport du plus petit diamètre de la particule au plus grand diamètre de celle-ci. Pour une sphère parfaite, ce rapport est égal à 1. Le coefficient de sphéricité peut être calculé par exemple par mesure du rapport d'aspect au moyen de tout logiciel adapté à partir d'images, par exemple d'images obtenues par microscopie, en particulier microscopie électronique à balayage ou en transmission, des particules.

Dans un mode de réalisation, l'invention concerne un ensemble de particules telles que définies ci-avant. Dans ce mode de réalisation, l'ensemble peut éventuellement contenir de façon ponctuelle des particules n'ayant pas les critères requis de sphéricité dans la mesure où la sphéricité moyenne en nombre sur l'ensemble des particules répond aux critères fixés dans la présente invention. Ainsi, les termes « ensemble de particules sphériques » désigne une pluralité de particules dont au moins 50% des particules en nombre présentent une sphéricité telle que définie ci-avant. De préférence, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80%, au moins 90%, au moins 95% en nombre des particules de l'ensemble considéré ont une sphéricité telle que définie ci-dessus.

Par particule inorganique, on désigne dans la présente invention une particule constituée au moins en partie par un produit non organique, c'est-à-dire qui n'est pas issu de la chimie du carbone (hormis CO_3^{2-}). La diversité chimique des particules inorganiques est bien connue de l'homme du métier. Les particules inorganiques peuvent notamment être

des particules de métal (ou d'alliage), d'oxyde métallique, de silicate, de phosphate (ou apatite), de borate, de fluorure, de carbonate, d'hydroxycarbonate, de vanadate, de tungstate, de sulfure et/ou d'oxysulfure, éventuellement associés à des composés organiques tels que par exemple des latex, cette liste n'étant nullement limitative. En

5 particulier, les particules inorganiques peuvent comprendre des oxydes d'éléments métalliques ou semi-conducteurs, tels que la silice, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, le dioxyde de titane, l'alumine, le titanate de baryum ou un mélange de ceux-ci. Les particules inorganiques peuvent également comprendre des métaux de transition comme le cuivre, le zinc ou le fer, ou des terres rares comme l'yttrium ou les

10 lanthanides, et/ou des dérivés de ceux-ci comme des oxydes.

Les particules inorganiques selon l'invention peuvent éventuellement comprendre au moins un dopant, tel que par exemple l'aluminium, l'erbium, l'euporium ou l'ytterbium. Le dopant est compris en une proportion de 10% en masse au maximum, de préférence 5% en masse au maximum, en particulier 2% en masse au maximum.

15 Bien entendu, les particules selon l'invention peuvent comprendre une proportion minimale, par exemple inférieure ou égale à 5% en masse, de contaminants qui peuvent avoir une nature chimique différente de celle desdites particules.

Dans un mode de réalisation préféré, les particules inorganiques sont des particules de

20 ZnO, en particulier de ZnO hexagonal, éventuellement dopées, par exemple dopées à l'aluminium, des particules d'alumine, en particulier d'alumine amorphe, cubique ou rhomboédrique, des particules de boehmite, en particulier orthorhombique, des particules de silice, en particulier de silice amorphe, des particules d'oxyde de cuivre, de préférence oxyde de cuivre cubique, des particules d'oxyde de titane, en particulier

25 d'anatase ou de rutile, des particules d'oxyde mixte de titane et silicium, en particulier d'anatase, des particules de montmorillonite, en particulier monoclinique, des particules d'hydrotalcite, en particulier hexagonale, des particules de dihydroxyde de magnésium, en particulier hexagonal, des particules d'oxyde de magnésium, en particulier cubique, des particules de dioxyde de zirconium, en particulier quadratique, des particules

30 d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , en particulier cubique, éventuellement dopées à l'euporium et/ou à l'erbium et/ou à l'ytterbium, des particules de dioxyde de cérium, des particules de zircone stabilisée à l'yttrium, des particules de $CaCu_3Ti_4O_{12}$, des particules de

BaTiO₃, de préférence cubique, des particules d'oxyde de fer, de préférence sous forme hématite, des particules de sulfate de magnésium, de préférence orthorombique, des particules de Zn_{0,18}Mn_{0,82}Fe₂O₄, de préférence cubique, des particules de Mn₂P₂O₇, de préférence monoclinique, des particules d'oxyde de nickel manganèse, des particules de mullite, des particules de ZnFe₂O₄, des particules de MnFe₂O₄, des particules de NiFe₂O₄, des particules de CoFe₂O₃, des particules de MgAl₂O₄, ou des particules de Y₃Al₅O₁₂.

Dans un mode particulier, les particules inorganiques sont des particules de ZnO, en particulier de ZnO hexagonal, éventuellement dopées, par exemple dopées à l'aluminium, des particules d'alumine, en particulier d'alumine amorphe, cubique ou rhomboédrique, des particules de boehmite, en particulier orthorhombique, des particules d'oxyde de cuivre, de préférence oxyde de cuivre cubique, des particules de montmorillonite, en particulier monoclinique, des particules d'hydrotalcite, en particulier hexagonale, des particules de dihydroxyde de magnésium, en particulier hexagonal, des particules d'oxyde de magnésium, en particulier cubique, des particules de dioxyde de cérium, des particules de zircone stabilisée à l'yttrium, des particules de CaCu₃Ti₄O₁₂, des particules de BaTiO₃, de préférence cubique, des particules d'oxyde de fer, de préférence sous forme hématite, des particules de sulfate de magnésium, de préférence orthorombique, des particules de Zn_{0,18}Mn_{0,82}Fe₂O₄, de préférence cubique, des particules de Mn₂P₂O₇, de préférence monoclinique, des particules d'oxyde de nickel manganèse, des particules de mullite (SiO₂/Al₂O₃), des particules de ZnFe₂O₄, des particules de MnFe₂O₄, des particules de NiFe₂O₄, des particules de CoFe₂O₃, des particules de MgAl₂O₄, ou des particules de Y₃Al₅O₁₂.

Dans un mode plus particulier, les particules sont des particules de MgO, de ZnO, de ZrO₂ stabilisée à l'yttrium, de Mullite (SiO₂/Al₂O₃), d'alumine, ou de telles particules dopées. Dans un autre mode plus particulier, les particules sont des particules de MgO, de ZnO, de ZrO₂ stabilisée à l'yttrium, de Mullite (SiO₂/Al₂O₃), ou de telles particules dopées.

Dans un mode de réalisation, la particule inorganique comprend plusieurs éléments chimiques, de préférence de 2 à 16 éléments chimiques différents, ce nombre d'éléments ne prenant pas en compte les éléments O et H éventuellement compris dans

la particule. Il s'agit alors de particules hétérogènes, c'est-à-dire qui comprennent différents éléments dont la stœchiométrie est de préférence contrôlée par le procédé de synthèse.

- 5 De par la rapidité du procédé de préparation des particules, et l'existence éventuelle d'une étape de trempe à la fin du procédé de préparation des particules selon l'invention, celles-ci peuvent comprendre n'importe quel constituant chimique qu'il est possible de densifier, notamment de cristalliser, même les phases métastables. En effet, les conditions particulières mises en œuvre dans le procédé permettent d'obtenir sous
- 10 forme densifiée des composés dont la température de dégradation est inférieure à la température effectivement appliquée, car le temps passé à haute température est très court. Dans ce contexte, les termes « haute température » désignent de préférence une température supérieure à 40°C. Le « temps passé à haute température » désigne généralement le temps passé pour les étapes de séchage, pyrolyse et densification. De
- 15 préférence, le temps passé à haute température n'excède pas 70 secondes, en particulier il est compris entre 30 et 70 secondes. De préférence, la trempe est caractérisée par une vitesse de refroidissement supérieure ou égale à 100°C ou supérieure à 300°C par seconde. Dans un mode de réalisation, les particules selon l'invention comprennent un type d'oxyde qui nécessite un apport d'énergie pour densifier, notamment pour
- 20 cristalliser. On peut mentionner par exemple l'alumine, l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer, le dioxyde de titane (rutile), le ZrO_2 cubique ou monoclinique, et les oxydes de terres rares (lanthanides et/ou yttrium). De telles particules ne peuvent pas être obtenues de la même façon par les procédés classiques utilisés dans l'art antérieur, notamment ceux qui ne comprennent pas d'étape de trempe.
- 25 Les particules hétérogènes peuvent soit comprendre plusieurs éléments chimiques (sauf O et H), de préférence tous les éléments chimiques (sauf O et H) constituant la particule, au sein de chaque cristallite, soit comprendre des cristallites formées chacune d'un seul élément chimique (sauf O et H). Dans un mode de réalisation particulier, chaque cristallite de la particule hétérogène comprend un seul élément chimique (sauf O
- 30 et H).

Les particules selon l'invention sont micrométriques, c'est-à-dire que le diamètre des particules est compris entre 0,1 et 1000 micromètres. De préférence, le diamètre des particules selon l'invention est compris entre 0,1 et 600 micromètres, en particulier entre 0,1 et 100 micromètres. Dans un mode de réalisation préféré, il est compris entre 5 0,1 et 10 micromètres. Selon un autre mode particulier, le diamètre des particules selon l'invention est compris entre 0,2 et 5 micromètres et de préférence entre 0,5 et 3 micromètres. L'homme du métier connaît les techniques adaptées pour déterminer le diamètre des particules ou des ensembles de particules selon l'invention, et il connaît également le degré d'incertitudes existant sur ces mesures. Par exemple, le diamètre 10 moyen des particules d'un ensemble, l'écart-type et la distribution des tailles notamment peuvent être déterminés par des études statistiques à partir d'images de microscopie, par exemple de microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET).

Dans le cas où les particules sont au sein d'un ensemble, les valeurs de diamètres ci-dessus peuvent correspondre au diamètre moyen des particules en nombre, même si 15 certaines des particules de l'ensemble ont des diamètres en dehors de cette gamme. Avantageusement, toutes les particules de la population ont un diamètre tel que défini ci-dessus.

Dans un mode de réalisation, l'écart-type relatif à la taille des particules dans une 20 population de particules selon l'invention est inférieur ou égal à 25%, de préférence inférieur ou égal à 20%.

La distribution des tailles des particules dans l'ensemble de particules selon l'invention peut être monomodale ou multimodale.

25 L'utilisation de particules micrométriques dans la présente invention permet de favoriser les propriétés de dispersion de particules car elles ne sont pas trop grosses mais de ne pas avoir les inconvénients (difficultés de mise en œuvre, toxicité, ...) des nanoparticules.

30 Les particules selon l'invention peuvent avoir différentes morphologies. Par exemple, elles peuvent être pleines, creuses, poreuses, mésoporeuses, non poreuses, et peuvent également encapsuler ou comprendre d'autres entités telles que des molécules

organiques, auquel cas il s'agit de particules hydrides organiques-inorganiques, ou des composés inorganiques, notamment sous forme de nanoparticules. L'encapsulation peut être réalisée soit pendant la synthèse des particules, soit en post-traitement. Dans le cas où les particules sont creuses, l'épaisseur de paroi peut être contrôlée, en particulier au
5 moyen des paramètres du procédé de synthèse.

Dans la présente invention, conformément à la définition IUPAC, un matériau est dit microporeux lorsqu'il présente des pores de taille inférieure à 2 nm. Un matériau est dit mésoporeux lorsqu'il présente des pores de taille comprise entre 2 et 50 nm. Un matériau est dit macroporeux lorsqu'il présente des pores de taille supérieure à 50 nm.

10 Typiquement, les matériaux mésoporeux peuvent être des composés de type silices amorphes ou paracrystallines, dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec une distribution de la taille des pores pouvant être très large.

Un des principaux avantages de l'invention est de proposer des particules
15 micrométriques, selon des tailles telles que définies ci-dessus, tout en pouvant présenter des surfaces spécifiques élevées. Selon un mode particulier, les particules selon l'invention présentent des surfaces spécifiques supérieures ou égales à $15\text{m}^2/\text{g}$, de préférence supérieures ou égales à $30\text{m}^2/\text{g}$. Les surfaces spécifiques des particules selon l'invention peuvent aller jusqu'à $700\text{ m}^2/\text{g}$ ou $600\text{ m}^2/\text{g}$. Bien entendu, les surfaces
20 spécifiques varient, notamment en fonction du diamètre des particules et de leur porosité. Selon un mode particulier, le diamètre des particules selon l'invention est compris entre 0,2 et 5 micromètres et de préférence entre 0,5 et 3 micromètres, et présentent des surfaces spécifiques supérieures ou égales à $15\text{m}^2/\text{g}$, de préférence supérieures ou égales à $30\text{m}^2/\text{g}$. Les surfaces spécifiques peuvent être mesurées selon
25 différentes méthodes, en particulier selon la méthode Brunauer, Emmett, Teller (BET) ou la méthode Barrett, Joyner, Halenda (BJH). Les valeurs de surfaces spécifiques spécifiées ci-dessus sont données selon la méthode BET, sauf mention contraire.

Un second objet de l'invention est un matériau comprenant des particules selon
30 l'invention, dispersées de façon substantiellement homogène dans une matrice.

Selon la présente invention, le terme matrice désigne n'importe quel matériau pouvant avantageusement bénéficier de l'inclusion de particules selon l'invention. Il peut s'agir notamment de matrices solides ou liquides, quelle que soit la viscosité de la matrice liquide.

5

Dans un mode de réalisation, la matrice est une matrice liquide, par exemple un solvant, de préférence un solvant aqueux, tel que l'eau ou un alcool tel que l'éthanol ou l'éthylène glycol, ou encore un solvant organique tel que le méthacrylate de méthyle. La matrice liquide peut également comprendre un mélange de solvants, ou un prémélange concentré ou non de solvants.

10

Dans un mode de réalisation, la matrice est une matrice solide, par exemple une matrice métallique, céramique ou polymérique, en particulier une matrice polymérique thermoplastique. Parmi les matrices polymériques thermoplastiques utilisables selon l'invention, on peut citer notamment le polyéthylène, le polyéthylène téréphtalate, le polypropylène, le polyoxyméthacrylate, l'ABS (Acrylonitrile Butyrène Styrene) ou le polyéthylènevinylacétate.

15

L'inclusion des particules selon l'invention dans une matrice permet de conférer des propriétés, notamment mécaniques, thermiques et/ou physicochimiques, particulières à la matrice. L'inclusion des particules dans la matrice peut être effectuée par les techniques classiquement utilisées dans l'art, notamment par agitation mécanique lorsque la matrice est liquide.

20

Le matériau selon l'invention peut être notamment obtenu sous forme de liquide, de poudre, de billes, de pastilles, de granulés, et/ou d'extrudés, les opérations de mise en forme étant réalisées par les techniques classiques connues de l'homme du métier, en particulier lorsque la matrice est une matrice polymérique.

25

En particulier, le procédé de mise en forme du matériau ne nécessite pas d'étape supplémentaire de dispersion des particules au sein de la matrice par rapport au procédé de mise en forme classiquement utilisé pour les matrices sans inclusion de particules. Le procédé de mise en forme peut de préférence être mis en œuvre sur les équipements et

30

filières de transformation utilisés classiquement pour les matrices sans inclusion de particules. La dispersion des particules au sein de la matrice peut, dans certains modes de réalisation, être réalisée sans agent dispersant chimique supplémentaire.

Dans un mode de réalisation particulier, la dispersion des particules au sein de la matrice est réalisée en présence ou non d'un agent dispersant chimique, tel qu'un surfactant. L'homme du métier est à même de déterminer si l'utilisation d'un agent dispersant est nécessaire pour obtenir la dispersion recherchée et d'adapter la quantité d'agent dispersant à utiliser le cas échéant. Par exemple, l'agent dispersant peut être utilisé en une quantité de 0,5 à 50% en masse par rapport à la masse de particules, notamment en une quantité de 0,5 à 20% en masse par rapport à la masse de particules.

Les particules selon l'invention ont la particularité de se disperser de façon substantiellement homogène en volume dans la matrice, quelles que soient leur nature chimique, leur morphologie et la nature de la matrice. Cela signifie que la densité de particules par unité de volume est généralement la même en tout point de la matrice.

Dans le cas d'une matrice solide, la densité de particules par unité de surface est de préférence à peu près la même quelle que soit la surface de la matrice considérée, qu'il s'agisse d'une surface d'extrémité de la matrice, ou d'une surface obtenue par coupe du matériau par exemple. Ainsi, la ou les propriétés qui est/sont conférée(s) à la matrice par l'inclusion des particules selon l'invention est/sont répartie(s) de façon substantiellement homogène dans l'ensemble du volume de matrice.

Le matériau selon l'invention peut comprendre des particules selon l'invention en toute proportion adaptée pour lui conférer les propriétés désirées. Par exemple, le matériau peut comprendre de 0,1 à 80% en masse de particules par rapport à la masse totale de matrice et de particules, de préférence de 1 à 60% en masse, en particulier de 2 à 25% en masse.

De préférence, les particules selon l'invention sont des particules individualisées non déformables. Aussi, la surface de chaque particule qui est en contact avec d'autres particules est généralement très faible. Dans un mode de réalisation, le rayon de courbure du ménisque formant le contact entre deux particules différentes de l'ensemble

est inférieur à 5%, de préférence inférieur à 2%, du rayon de chacune des deux particules, en particulier au sein d'une matrice ou sous forme de poudre.

La sphéricité des particules selon l'invention permet également, pour un même taux de charge dans une matrice liquide, d'obtenir une viscosité plus faible qu'avec des particules non sphériques.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un ensemble de particules selon l'invention, tel que décrit ci-avant. Le procédé selon l'invention est un procédé dit « par pyrolyse d'aérosol » (ou spray pyrolyse) qui est mis en œuvre à des températures de séchage et pas nécessairement de pyrolyse. Ce procédé est un procédé amélioré par rapport au procédé de pyrolyse d'aérosol notamment décrit dans la demande FR 2 973 260. Plus précisément, le procédé selon l'invention est généralement mis en œuvre dans un réacteur. L'ensemble de particules ainsi obtenu peut ainsi correspondre à des grandes quantités, plus spécifiquement la quantité obtenue peut être de plus de 100g, 500g, 1kg, 15 kg, ou 20kg, cette quantité variant en fonction de l'alimentation en solution fournie et/ou désirée au réacteur. L'ensemble des particules ainsi obtenu présente donc l'avantage d'être obtenu en grande quantité, tout en respectant les caractéristiques des particules telles que décrites ci-avant.

20

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- (1) la nébulisation d'une solution liquide contenant un précurseur du ou des matériaux inorganiques duquel ou desquels on veut former des particules à une concentration molaire donnée dans un solvant, de sorte à obtenir un brouillard de gouttelettes de solution,
- (2) le chauffage du brouillard à une température (dite de séchage) apte à assurer l'évaporation du solvant et la formation de particules,
- (3) le chauffage de ces particules à une température (dite de pyrolyse) apte à assurer la décomposition du précurseur pour former le matériau inorganique,
- (4) optionnellement la densification des particules, et
- (5) la récupération des particules ainsi formées.

L'étape (1) de nébulisation est réalisée de préférence à une température de 10 à 40 °C, et/ou de préférence pendant une durée inférieure ou égale à 10 secondes, en particulier inférieure ou égale à 5 secondes. A l'étape (1), la solution liquide est en général sous forme de solution aqueuse ou hydro alcoolique ou sous forme d'un sol colloïdal. Plus
5 spécifiquement, la solution liquide de l'étape (1) est introduite dans un réacteur par nébulisation.

L'étape (2) de chauffage (séchage) est réalisée de préférence à une température de 40 à 120 °C, et/ou de préférence pendant une durée inférieure ou égale à 10 secondes, en particulier comprise entre 1 et 10 secondes.

10 L'étape (3), dite de pyrolyse, est réalisée de préférence à une température de 120 à 400 °C, et/ou de préférence pendant une durée inférieure ou égale à 30 secondes, en particulier comprise entre 10 et 30 secondes.

L'étape (4) optionnelle de densification peut être réalisée dans une large gamme de températures, notamment entre 200 et 1000°C. Cette étape est réalisée de préférence à
15 une température de 400 à 1000 °C, en particulier lorsque les particules que l'on veut préparer sont au moins en partie sous forme cristallisée. Lorsque l'on cherche à obtenir des particules denses mais non cristallisées, en particulier des particules amorphes, la température de densification peut être plus faible, par exemple elle peut être aux alentours de 200°C à 300°C, notamment pour la silice amorphe. De préférence, l'étape
20 de densification est réalisée pendant une durée inférieure ou égale à 30 secondes, en particulier comprise entre 20 et 30 secondes.

L'étape (5) de récupération est réalisée de préférence à une température inférieure à 100 °C, et/ou de préférence pendant une durée inférieure ou égale à 10 secondes, en particulier inférieure ou égale à 5 secondes. L'étape (5) de récupération des particules
25 est réalisée de préférence par dépôt des particules sur un filtre en sortie du réacteur.

Les températures de chacune des étapes peuvent se situer en dehors des gammes de températures fournies ci-dessus. En effet, pour les mêmes particules, la température à appliquer pourra dépendre de la vitesse à laquelle les gouttes puis les particules circulent dans le réacteur. Plus les gouttes puis les particules circulent vite dans le
30 réacteur, moins elles y passent de temps et plus la température de consigne doit être élevée pour obtenir le même résultat.

De préférence, les étapes (2), (3) et (4) sont réalisées dans le même réacteur. En particulier, l'ensemble des étapes du procédé (excepté les étapes de post-traitement) sont réalisées dans le même réacteur.

- 5 L'ensemble des étapes du procédé, en particulier les étapes (2), (3) et (4), sont réalisées dans la continuité l'une de l'autre. Le profil de température appliqué dans le réacteur est adapté en fonction des particules que l'on souhaite former pour que ces trois étapes aient lieu les unes après les autres. De préférence, la température dans le réacteur est ajustée par l'intermédiaire d'au moins un, de préférence 3, éléments chauffants dont les
10 températures peuvent être définies indépendamment.

Le procédé selon la présente invention comprend de préférence en outre entre l'étape (3), ou éventuellement l'étape de densification des particules (4) lorsqu'elle est mise en œuvre, et l'étape de récupération des particules (5) une étape (4') de trempe des
15 particules. L'étape de trempe (4') correspond à une diminution en température rapide. Plus spécifiquement, lorsque l'étape de densification des particules (4) est mise en œuvre, l'étape de trempe a de préférence lieu, et elle correspond avantageusement à une diminution de température d'au moins 300°C/s, par exemple pour atteindre une température comprise entre 15 et 50°C. Plus spécifiquement, lorsque l'étape de
20 densification des particules (4) n'est pas mise en œuvre, l'étape de trempe a éventuellement lieu, et, si elle a lieu, elle correspond avantageusement à une diminution de température d'au moins 100°C/s. L'étape de trempe (4') est de préférence réalisée par entrée d'un gaz, de préférence de l'air, froid sur tout ou partie de la circonférence du réacteur. Un gaz est dit froid dans la présente invention s'il est à une température
25 comprise entre 15 et 50°C, de préférence entre 15 et 30°C. Dans un mode de réalisation, le gaz entrant dans le réacteur est un gaz différent de l'air. En particulier, il peut s'agir d'un gaz neutre (tel que l'azote ou l'argon), d'un gaz réducteur (tel que l'hydrogène ou le monoxyde de carbone), ou d'un quelconque mélange de tels gaz.

Le procédé est mis en œuvre de préférence en absence de flux de gaz vectorisant le
30 brouillard depuis le début (e.g. le bas) du réacteur. Le flux laminaire permettant d'amener la matière dans la zone dans laquelle la température est plus élevée est avantageusement créé uniquement par l'aspiration en fin (e.g. haut) du réacteur,

produisant une dépression, par exemple de l'ordre de quelques pascals ou quelques dizaines de pascals.

Un tel mode de réalisation permet d'utiliser un réacteur sans entrée de gaz dans sa partie inférieure, limitant ainsi les perturbations du procédé et les pertes, et optimisant ainsi le
5 rendement du procédé et la distribution en taille des particules obtenues.

Dans un autre mode de réalisation, le réacteur dans lequel le procédé est mis en œuvre comprend également une entrée de gaz au niveau où le brouillard est formé. Le gaz qui entre dans le réacteur à ce niveau est de préférence de l'air, en particulier de l'air chaud, c'est-à-dire à une température de 80 à 200°C.

10

De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'autre étape de chauffage que celles mises en œuvre à l'intérieur du réacteur de pyrolyse d'aérosol.

La figure 1 présente un exemple de schéma de réacteur pour la mise en œuvre du
15 procédé selon l'invention. La partie basse (1) du réacteur comprend la solution liquide contenant un précurseur du ou des matériaux inorganiques duquel ou desquels on veut former des particules à une concentration molaire donnée dans un solvant. Cette solution est nébulisée au niveau de la partie intermédiaire (2), et les gouttelettes montent par aspiration dans le réacteur. L'entrée de gaz froid, en particulier d'air froid, permet
20 une trempe des particules. La partie supérieure (3) du réacteur est également à une température froide (inférieure à 100°C, par exemple comprise entre 15 et 50°C).

Le précurseur ou les précurseurs du ou des matériaux inorganiques duquel ou desquels on veut former des particules peut être de toute origine. Il(s) est(sont) introduit(s) à
25 l'étape (1) du procédé sous forme d'une solution liquide, en particulier une solution aqueuse ou hydro alcoolique contenant les ions métalliques (comme un sel organique ou minéral du métal considéré) ou les molécules précurseurs (comme des organosilanes) ou encore sous forme d'un sol colloïdal (comme une dispersion colloïdale de nanoparticules du métal ou de l'oxyde du métal considéré). De préférence, Le
30 précurseur ou les précurseurs du ou des matériaux inorganiques est(sont) introduit(s) à l'étape (1) du procédé sous forme d'une solution liquide, en particulier une solution aqueuse ou hydro alcoolique contenant les ions métalliques (comme un sel organique ou

minéral du métal considéré). Le ou les précurseurs du ou des matériaux inorganiques est ou sont choisi(s) en fonction des particules que l'on souhaite former. Dans un mode de réalisation particulier, ce précurseur est au moins en partie issu de rebuts de plantes ou alimentaires, qui représentent des biosources. Comme exemples de tels précurseurs de matériau inorganique, on peut notamment citer le silicate de sodium issu des coques de riz. Des résidus d'abattoir, comme des os, peuvent servir de source de phosphate de calcium, du sang peut servir de précurseur d'oxyde de fer et/ou des coquilles de crustacés peuvent servir de source de carbonate de calcium.

- 10 Comme spécifié précédemment, selon un mode particulier de l'invention, les particules selon l'invention sont constitués au moins en partie par une composante métallique, éventuellement hybride organique-inorganique. Cette composante peut être obtenue par voie sol-gel à partir d'au moins un précurseur moléculaire métallique comportant un ou plusieurs groupes hydrolysables, éventuellement en présence d'au moins un tensioactif amphiphile (ou agent texturant particulier), le tensioactif étant éventuellement conservé.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des particules présentant un haut degré de pureté. Ces particules ne nécessitent pas nécessairement la mise en œuvre d'étapes ultérieures de traitement, telles qu'un lavage, un traitement thermique, un broyage, etc., avant leur utilisation.

Dans le procédé selon l'invention, toutes les entités introduites dans le réacteur sont transformées, ce qui est un avantage important car le procédé génère peu de déchets. En outre, le taux d'utilisation des atomes est élevé et conforme aux exigences de la chimie verte.

25 Le procédé selon l'invention peut comprendre au moins une étape de post-traitement des particules. Par exemple, il peut s'agir d'une étape de lavage avec un solvant adapté, d'une étape de mise en contact avec des conditions réductrices, d'une étape d'encapsulation à l'intérieur des particules, d'une étape de chauffage des particules, et/ou d'une étape de revêtement des particules, en particulier pour « étanchéifier » lesdites particules.

En particulier, une étape de post-traitement par chauffage des particules peut être nécessaire pour optimiser les propriétés des particules telles que leur composition ou leur structure cristalline. Une étape de post-traitement par chauffage des particules sera généralement d'autant moins nécessaire que la vitesse des gouttes puis des particules dans le réacteur sera moins grande.

Le procédé selon l'invention permet de contrôler précisément la taille des particules en sortie de procédé. En effet, il existe un rapport constant, lequel est aux alentours de 5, entre le diamètre des gouttes du brouillard utilisé et le diamètre des particules en sortie de procédé lorsque les concentrations en précurseurs sont molaires, ce qui est usuellement le cas. L'homme du métier sait déterminer en fonction de la concentration en précurseur le rapport entre ces deux diamètres. Par exemple, si la concentration en précurseur est diminuée d'un facteur 10, alors la taille des particules obtenues est diminué d'un facteur racine cubique de 10, soit environ 3. Le diamètre des gouttes peut en outre être notamment contrôlé par les paramètres du mode de nébulisation, par exemple la fréquence des éléments piézoélectriques utilisés pour former le brouillard.

Dans un mode de réalisation, au moins certaines des gouttes comprennent, en plus du ou des composés dont on souhaite former des particules, au moins un composé dit sacrificiel qui est par exemple soit soluble dans un solvant, tel que l'eau, l'eau acide ou l'eau basique, soit thermosensible, en particulier ce composé sacrificiel est vaporisé ou dégradé à la température du réacteur. Dans le cas où le composé sacrificiel est soluble dans un solvant, le procédé comprend avantageusement une étape de post-traitement comprenant le lavage des particules avec ledit solvant. La présence du composé dit sacrificiel dans les gouttes permet d'obtenir finalement des particules de propriétés telles que la taille, la porosité, la surface spécifique, différentes de celles des particules obtenues directement à partir des gouttes. Le composé sacrificiel peut être n'importe quel composé chimique liquide, solide ou gazeux qui possède les propriétés par exemple de solubilité et/ou thermosensibilité désirées.

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d'encapsulation au sein des particules inorganiques d'autres entités telles que des molécules organiques, auquel cas il s'agit de particules hydrides organiques-inorganiques, ou des composés inorganiques,

notamment sous forme de nanoparticules. L'encapsulation peut être réalisée soit pendant la synthèse des particules, soit en post-traitement.

Un autre objet de l'invention est un ensemble de particules susceptible d'être préparé selon le procédé défini ci-dessus, et en particulier par la mise en œuvre du procédé comprenant ou constitué des étapes (1) à (5), telles que définies ci-dessus. Les particules ainsi préparées présentent les caractéristiques décrites ci-avant. Ce procédé permet en particulier d'obtenir des particules sphériques individualisées et micrométriques, et avantageusement présentant des surfaces spécifiques telles que décrites ci-dessus. De préférence, il permet également que chaque particule ne soit pas constituée par l'agrégation de plusieurs particules de taille inférieure. De préférence, les particules obtenues par ce procédé sont individualisées et non déformables.

Un dernier objet de l'invention est un procédé de préparation d'un matériau selon l'invention, comprenant la mise en contact d'une matrice telle que précédemment définie avec au moins un ensemble de particules selon l'invention. Ce procédé comprend ensuite de préférence une étape de mise en forme du matériau telle que décrite ci-avant.

Sauf précision contraire, les pourcentages mentionnés dans la présente invention sont des pourcentages en masse.

Les exemples qui suivent sont fournis à titre illustratif, et non limitatif, de l'invention.

Exemples

25

Sauf précision contraire, dans les présents exemples, les mesures de surface spécifique, de volume poreux, de diamètre de pores ont été réalisées par la méthode BET ou BJH.

Les mesures de granulométrie LASER ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre LASER Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), sur des dispersions des particules dans l'eau.

Exemple 1 : Particules de silice mésoporeuses

Exemple 1.1 : Particules de silice mésoporeuses avec encapsulation *in situ* de composés organiques

Des particules de silice mésoporeuses encapsulant des molécules organiques ont été préparées à partir de deux précurseurs différents : un sol de silice commercial

5

a) A partir du sol de silice

51 mL de sol de silice commercial mélangé à 238 mL d'eau déminéralisée sont préparés. Le composé organique est introduit à 50 % en poids par rapport à la masse de silice.

10

La solution « précurseur » est nébulisée par le procédé de spray pyrolyse.

La température maximale du four dans lequel se déroulent les étapes de séchage, pyrolyse et densification est réglée à 250°C.

b) A partir du TEOS

15

145 mL d'eau déminéralisée dont le pH est ajusté à 1,4 par un acide fort (HCl ou HNO₃ par exemple) et 23 mL de TEOS (tetraéthylorthosilicate) sont introduits dans un bécher de 500 mL et le tout est laissé sous agitation pendant 3 heures. Le composé organique est introduit à hauteur de 50 % en poids par rapport à la masse de silicate.

20

La solution précurseur est nébulisée par le procédé de spray pyrolyse. La température maximale du four dans lequel se déroulent les étapes de séchage, pyrolyse et densification est réglée à 250°C.

Exemple 1.2 : Particules de silice mésoporeuses avec encapsulation de molécules organiques en post-traitement

25

25 grammes de particules de silice mésoporeuses obtenues par spray pyrolyse selon l'invention (surface spécifique de 124 m²/g (BET), diamètre moyen 1,2 µm (granulométrie laser)) sont introduits dans une fiole de 500 mL munie d'une sortie à vide. Le milieu est chauffé à 140°C, sous vide pendant 6 heures.

30

400 mL d'une solution concentrée de composé organique (25 g) sont alors introduits et le tout est laissé sous agitation vigoureuse pendant 12 heures.

Les particules sont ensuite centrifugées et séchées sous air.

Le taux de charge est alors déterminé par différence de masse et est de l'ordre de 50

% en poids.

Une image MEB (Microscopie Electronique à balayage) des particules de silice mésoporeuses obtenues à l'exemple 1.1a) est présentée sur la figure 2. Des particules
5 similaires ont été obtenues aux exemples 1.1b) et 1.2. Les analyses en granulométrie LASER ont fourni les valeurs suivantes : $d_{50}=1,72\text{ }\mu\text{m}$. La surface spécifique BET des particules obtenues est de $122\text{ m}^2/\text{g}$.

Exemple 2 : Particules de boehmite AlOOH mésoporeuses

10 Les particules ont été synthétisées selon le procédé ci-dessous.

1- Chauffer 300 mL d'eau à 80°C .

2- Pendant la montée en température (vers 60°C), ajouter l'alcooxyde d'aluminium à 0,7M (soit 42,9g) sous très forte agitation.

3- Couvrir et agiter une heure à 80°C .

15 4- Au bout d'une heure, ajouter 2,6% massiques (soit 1,11g) d'acide nitrique.

5- Couvrir et agiter deux heures à 80°C .

La solution précurseur est nébulisée par le procédé de spray pyrolyse (SP100) selon l'invention. La température maximale atteinte dans le réacteur dans lequel se déroulent les étapes de séchage, pyrolyse et densification est 500°C .

20 La figure 3 présente des images de MEB des particules de boehmite obtenues. Les analyses en Diffraction des rayons X ont permis d'identifier qu'il s'agit de boehmite orthorombique. La surface spécifique BET de la poudre obtenue est de $402\text{ m}^2/\text{g}$, et le diamètre moyen des pores (BET) est de 3 nm. Les analyses en granulométrie LASER
25 ont fourni les valeurs suivantes : $d_{10}=0,76\mu\text{m}$, $d_{50}=1,09\mu\text{m}$ et $d_{90}=1,8\mu\text{m}$.

Exemple 3 : Préparation de particules de CuO creuses

Une solution aqueuse est préparée avec 241 g de poudre de nitrate de cuivre trihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dissous dans 1L d'eau.

30 La solution précurseur est nébulisée par le procédé de spray pyrolyse. La température maximale du four dans lequel se déroulent les étapes de séchage, pyrolyse et densification est réglée à 800°C .

Les particules sont ensuite traitées thermiquement, en four sous air, 2 heures à 500°C afin de compléter la décomposition des nitrates qui n'est pas totale en sortie du réacteur.

La figure 4 présente des images de MEB des particules de CuO obtenues. Les analyses en Diffraction des rayons X ont permis d'identifier qu'il s'agit de CuO monoclinique. Les analyses en granulométrie LASER ont fourni les valeurs suivantes : $d_{10}=0,416\mu\text{m}$, $d_{50}=0,700\mu\text{m}$ et $d_{90}=0,999\mu\text{m}$.

Exemple 4 : Préparation de particules de cuivre métallique creuses

La poudre de CuO obtenue à l'exemple 3 est placée dans l'enceinte d'un four. Un flux de gaz réducteur (par exemple 5% H_2 , 95% N_2) circule dans ce four durant toute la réaction. La réduction est réalisée pendant 3 heures à 500°C. Des analyses de Diffraction aux Rayons-X ont montré que toutes les particules obtenues sont du cuivre.

Exemple 5 : Particules d'alumine Al_2O_3 mésoporeuses

Les particules ont été préparées selon le procédé ci-dessous.

1- Chauffer 300mL d'eau à 80°C.

2- Pendant la montée en température (vers 60°C), ajouter l'alcooxyde d'aluminium à 0,7M (soit 42,9g) sous très forte agitation.

3- Couvrir et agiter une heure à 80°C.

4- Au bout d'une heure, ajouter 2,6% massiques (soit 1,11g) d'acide nitrique.

5- Couvrir et agiter deux heures à 80°C.

La solution précurseur est nébulisée par le procédé de spray pyrolyse selon l'invention. Le profil des températures maximales atteintes dans le réacteur dans lequel se déroulent les étapes de séchage, pyrolyse et densification est le suivant : 350°C, 600°C, 800°C.

La figure 5 présente des images de MEB des particules d' Al_2O_3 obtenues. Les analyses en Diffraction des rayons X ont permis d'identifier qu'il s'agit de Al_2O_3 amorphe. La surface spécifique BET de la poudre obtenue est de 383 m^2/g , et le diamètre moyen des pores est de 2,4 nm. Les analyses en granulométrie LASER ont fourni les valeurs suivantes : $d_{10}=0,95\mu\text{m}$, $d_{50}=1,33\mu\text{m}$ et $d_{90}=2,26\mu\text{m}$.

Exemple 6 : Particules mixtes SiO₂/TiO₂ mésoporeuses

Le sol de silice

- 5 Dans un bécher sont introduits 627 mL d'eau déminéralisée et 8 grammes d'un tensio-actif (poloxamère tel que Pluronic, CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) ou dérivé de polyoxyéthylène de la marque Brij par exemple). Après dissolution du tensioactif, 28 g de TEOS sont introduits sous agitation en une seule fois. Le mélange est maintenu sous agitation vigoureuse 15 heures afin de permettre l'hydrolyse et la
- 10 condensation du TEOS et ainsi former le gel de silice.

Le sol d'oxyde de titane

- En parallèle, dans un ballon contenant 100 mL d'eau déminéralisée, un volume de 1,5 mL d'acide nitrique est introduit. La solution est portée à 70°C, et 17 grammes de butoxyde de titane sont ajoutés. La synthèse est laissée sous agitation vigoureuse
- 15 pendant 12 heures pour permettre la synthèse des nanoparticules d'oxyde de titane. La dispersion est laissée à décanter 2 heures pour éliminer le butanol en surface.

Spray Pyrolyse

- Le sol de titane est introduit dans le sol de silice sous agitation magnétique pendant 5 minutes.
- 20 La solution précurseur est nébulisée par le procédé de spray pyrolyse selon l'invention. La température maximale du four dans lequel se déroulent les étapes de séchage, pyrolyse et densification est réglée à 500°C.

Post-traitement

- Les particules sont ensuite traitées thermiquement, en four sous air, 4 heures à 700°C.
- 25 Le procédé est reproduit en faisant varier la quantité de TiO₂, pour obtenir les trois échantillons suivants : SITI_01, SITI_02 et SITI_03 (voir tableau 1 ci-dessous).

Référence	Masse TEOS	Masse Butoxyde titane	Ratio masse TiO ₂ / masse SiO ₂	Surface spécifique BET	Surface spécifique BJH	Volume poreux BJH	Volume poreux BET	Diamètre moyen de pores 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

Tableau 1

La figure 6 présente des images MEB des particules obtenues : SITI_01 (a), SITI_02 (b) et SITI_03 (c).

5 Le tableau 2 ci-dessous résume les propriétés des trois échantillons obtenus.

Référence	Diamètre moyen	Diamètre granulométrie laser (nombre)	Surface spécifique BET	Surface spécifique BJH	Diamètre moyen de pores	DRX de la phase TiO ₂ (SiO ₂ amorphe)
SITI_01	1,1 µm ±0,6 µm	d10=0,52 µm d50=0,78 µm d90=1,60 µm	563 m ² /g	581 m ² /g	3,2 nm	Rutile / brookite
SITI_02	2,0 µm ±0,5 µm	d10=0,49 µm d50=0,73 µm d90=1,48 µm	518 m ² /g	614 m ² /g	3,5 nm	Rutile / brookite
SITI_03	1,8 µm ±1,1 µm	d10=0,53 µm d50=0,79 µm d90=1,64 µm	595 m ² /g	544 m ² /g	3,0 nm	Rutile / brookite

Tableau 2

Les valeurs de diamètres moyens sont obtenues par étude statistique sur des images de microscopie électronique.

10

Exemple 7 : Autres types de particules

D'autres particules ont été préparées et caractérisées selon l'invention. Par exemple, les figures 7 à 9 présentent des images de Microscopie Electronique à Balayage de particules selon l'invention :

- 15 - particules d'alumine creuses, (figure 7)
 - particules de silice denses (figure 8), et
 - particules d'oxyde de magnésium (MgO) creuses (figure 9).

Le tableau 3 ci-dessous donne des exemples de différents types de particules synthétisées selon l'invention.

20 Les éléments suivant le signe « : » dans le nom des particules dans le tableau 3 sont des dopants des particules.

Le terme « Bio-SiO₂ » désigne une silice biosourcée issue de silicate de sodium qui peut être obtenu par extraction de rebuts de plantes alimentaires.

	Taille (µm)	Morphologie	Phase cristalline
h-ZnO	0,5	dense	Hexagonal

h-ZnO:Al	1	creux	hexagonal
h-ZnO:Al	5	creux	hexagonal
Al ₂ O ₃	1,2	creuse	amorphe
γ-Al ₂ O ₃	1,2	creuse	cubique
α-Al ₂ O ₃	1,5	creuse	rhomboédrique
SiO ₂	1,9	dense	amorphe
SiO ₂	1,2	meso	amorphe
O-AlOOH	1,1	meso	Orthorombique
C-CuO	0,7	creux	Cubique
Anatase-TiO ₂	0,8	meso	mélange anatase rutile
Rutile-TiO ₂	1	meso	quadratique
Al ₂ O ₃	1,1	meso	amorphe
γ-Al ₂ O ₃	1,4	meso	cubique
α-Al ₂ O ₃	1,2	dense	rhomboédrique
SiO ₂ TiO ₂	1,3	meso	Anatase
m-MMTHPS = Montmorillonite (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	1	meso	monoclinique
h-LDHMG63HT = hydrotalcite (aluminum magnesium hydroxy carbonate)	1	meso	Hexagonal
h-Mg(OH) ₂	0,7	meso	hexagonal
h-ZnO:Al	1	meso	hexagonal
C-MgO	1,9	creuse	cubique
Q-ZrO ₂	0,4	creux	quadratique
Q-ZrO ₂	0,6	dense	quadratique
h-ZnO:Al	1	creux	hexagonal
h-ZnO:Al	1	creux	hexagonal
C-Y ₂ O ₃	0,6	creux	Cubique
C-MgO	1,9	creux	cubique
C-Y ₂ O ₃ :Eu	0,5	creux	Cubique
C-Y ₂ O ₃ :Er:Eu:Yb	0,6	creux	cubique
C-CeO ₂	0,7	creux	Cubique
YSZ = Ytria-stabilized zirconia	0,7	creuse	quadratique
YSZ = Ytria-stabilized zirconia	0,6	dense	quadratique
C-CCTO =CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	0,3	dense	Cubique
Bio-SiO ₂	1	meso	amorphe
Q-ZrO ₂	0,6	mésos	quadratique
c-BaTiO ₃		non mesuré	Cubique
α-Fe ₂ O ₃	1	dense	hématite
O-MgSO ₄	1,5	creuse	Orthorombique
C-ZMFO (Zn _{0,18} Mn _{0,82} Fe ₂ O ₄)	1,5	dense	Cubique
M-Mn ₂ P ₂ O ₇	0,8	dense	monoclinique
NiMnOxyde	0,8	dense	mélange
Mullite (SiO ₂ , Al ₂ O ₃)		creuse	non mesuré

Fe ₃ O ₄		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>
ZnFe ₂ O ₄		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>
MnFe ₂ O ₄		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>
NiFe ₂ O ₄		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>
CoFe ₂ O ₃		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>
MgAl ₂ O ₄		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>
Y ₃ Al ₅ O ₁₂		<i>non mesuré</i>	<i>non mesuré</i>

Tableau 3

Les valeurs de tailles dans le tableau 3 sont obtenues par étude statistique sur des images de microscopie électronique. La surface spécifique BET de la poudre obtenue TiO₂ rutile est de 47 m²/g. La surface spécifique BET de la poudre obtenue TiO₂ anatase est de 198 m²/g. La surface spécifique BET de la poudre obtenue ZnO Wurtzite (ou encore appelée h-ZnO dans le tableau 3) est de 39 m²/g.

Exemple 8 : Incorporation des particules obtenues à l'exemple 2 dans une matrice de polyéthylène

Les particules de boehmite obtenues selon l'exemple 2 sont introduites dans une matrice de polyéthylène par extrusion-compoundage. L'extrudeuse est une bi-vis corotative de Clextral modèle EVOLUM HT 32 avec un L/D = 44 et un diamètre de vis de 32 mm. Les proportions sont les suivantes : 80% de polyéthylène, 20% de particules de boehmite en masse. Le profil de température de l'extrusion est le suivant :

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

La vitesse de vis est de 250 tours/min, le couple moteur de 44%, la pression en tête est de 40 bar, la température de la matière est à 180°C et le séchage est effectué à 50°C pendant 4 heures.

La figure 10 présente des images de MEB des particules de boehmite selon l'invention au sein de la matrice de polyéthylène.

Exemple 9 : Incorporation de particules obtenues à l'exemple 4 dans une matrice

Les particules de cuivre métallique obtenues à l'exemple 4 ont été dispersées en proportion de 58% en poids dans une matrice aqueuse comprenant notamment 13% d'alcool (éthanol ou éthylène glycol + acide citrique).

Le protocole est le suivant :

- 5 - La surface des particules de cuivre est lavée : les particules de cuivre sont mises en suspension dans une solution concentrée d'acide citrique pendant 24 heures à température ambiante. Les particules sont ensuite filtrées et mise en suspension dans une solution d'éthanol et d'acide citrique pendant 24 heures à température ambiante. Les particules sont filtrées et séchées.
- 10 - Les particules sont dispersées mécaniquement dans l'éthanol afin d'obtenir une pâte. Celle-ci est mélangée à la solution aqueuse.

- La solution finale obtenue est constituée de 58 % en poids de particules de cuivre, 13 % en poids de solution alcoolique (par exemple 90 % éthanol+10 % d'acide citrique en
- 15 poids) et 29 % en poids de solution aqueuse.

Exemple 10 : Incorporation de particules de ZrO_2 creuses dans une matrice d'émail

Des particules de ZrO_2 creuses selon l'invention ont été dispersées dans une matrice d'émail en barbotine aqueuse selon le protocole suivant :

- 20 1/ Pré-dispersion des particules creuses en solution aqueuse : les particules creuses sont mises en suspension dans une solution aqueuse. La proportion de particules creuses peut varier entre 50% et 90 % en masse de matière solide.
- 2/ Pré-dispersion de la poudre d'émail en solution aqueuse. La proportion de poudre d'émail peut varier entre 50% et 90 % en masse de matière solide.
- 25 3/ La suspension de particules creuses est ajoutée sous agitation mécanique à la barbotine d'émail. Cette barbotine peut être constituée au final de 30 % à 60 % en masse de matière solide et 40 % à 70 % en masse de solution aqueuse.

- La barbotine obtenue peut être déposée sur substrat métallique par projection. Le
- 30 substrat, revêtu d'émail, est séché sous air vers 100°C puis subit une cuisson à haute température (entre 800 et 1000°C) selon la qualité de l'émail.

La figure 11 présente une image de MEB d'une matrice d'émail dense contenant 20 % de particules creuses d'oxyde de zirconium déposée par projection sur un substrat acier.

Exemple 11 : Incorporation de particules de ZnO denses dans une matrice d'ABS

- 5 La figure 12 est une image de MEB de particules de ZnO denses selon l'invention incorporées dans une matrice d'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styène).

REVENDEICATIONS

1. Un ensemble de particules inorganiques sphériques micrométriques, caractérisé en ce que les particules sont individualisées, elles ont un diamètre moyen en nombre compris entre 0,5 et 5 micromètres et des surfaces spécifiques supérieures ou égales à 15m²/g,

dans lequel les particules ont un coefficient de sphéricité supérieur ou égal à 0,85, et

dans lequel les particules sont des particules de ZnO, des particules d'alumine, des particules de boehmite, des particules d'oxyde de cuivre, des particules d'oxyde de titane, des particules d'oxyde mixte de titane et silicium, des particules de montmorillonite, des particules d'hydrotalcite, des particules de dihydroxyde de magnésium, des particules d'oxyde de magnésium, des particules de dioxyde de zirconium, des particules d'oxyde d'yttrium Y₂O₃, des particules de dioxyde de cérium, des particules de zircone stabilisée à l'yttrium, des particules de CaCu₃Ti₄O₁₂, des particules de BaTiO₃, des particules d'oxyde de fer, des particules de sulfate de magnésium, des particules de Zn_{0,18}Mn_{0,82}Fe₂O₄, des particules de Mn₂P₂O₇, des particules d'oxyde de nickel manganèse, des particules de mullite, des particules de ZnFe₂O₄, des particules de MnFe₂O₄, des particules de NiFe₂O₄, des particules de CoFe₂O₃, des particules de MgAl₂O₄, des particules de Y₃Al₅O₁₂, ou de telles particules dopées avec un dopant choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, l'erbium, l'euporium et l'ytterbium.
2. L'ensemble de particules selon la revendication 1, dans lequel chaque particule n'est pas constituée par l'agrégation de plusieurs particules de taille inférieure.
3. L'ensemble de particules selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les particules sont pleines ou creuses.
4. L'ensemble de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les particules sont poreuses, mésoporeuses ou non poreuses.

5. L'ensemble de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les particules ont un diamètre compris entre 0,5 et 3 micromètres.
6. L'ensemble de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les particules sont des particules de MgO, de ZnO, de ZrO₂ stabilisées à l'yttrium, de Mullite (SiO₂/Al₂O₃), ou de telles particules dopées avec un dopant choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, l'erbium, l'euporium et l'ytterbium.
7. Un matériau comprenant un ensemble de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dispersées de façon substantiellement homogène dans une matrice.
8. Le matériau selon la revendication 7, dans lequel la matrice est une matrice liquide.
9. Le matériau selon la revendication 7, dans lequel la matrice est une matrice solide.
10. Le matériau selon la revendication 9, dans lequel la matrice est une matrice polymérique thermoplastique.
11. Un procédé de préparation d'un ensemble de particules inorganiques, sphériques, micrométriques, et individualisées par pyrolyse d'aérosol, ledit procédé comprenant la mise en œuvre des étapes suivantes dans un réacteur :
 - la nébulisation à une température entre 10°C et 40°C d'une solution liquide contenant un précurseur du ou des matériaux inorganiques duquel ou desquels on veut former des particules à une concentration molaire donnée dans un solvant, de sorte à obtenir un brouillard de gouttelettes de solution,
 - le chauffage du brouillard à une température apte à assurer l'évaporation du solvant et la formation de particules, ladite température étant entre 40°C et 120°C,

- le chauffage de ces particules à une température apte à assurer la décomposition du précurseur pour former le matériau inorganique, ladite température étant entre 120°C et 400°C
 - optionnellement la densification des particules,
 - éventuellement la trempe des particules, et
 - la récupération des particules ainsi formées.
- 12.** Un procédé de préparation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 7 à 10, ledit procédé comprenant la mise en contact de ladite matrice avec un ensemble de particules tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 13.** Le procédé selon la revendication 12, comprenant en outre une étape de mise en forme du matériau.

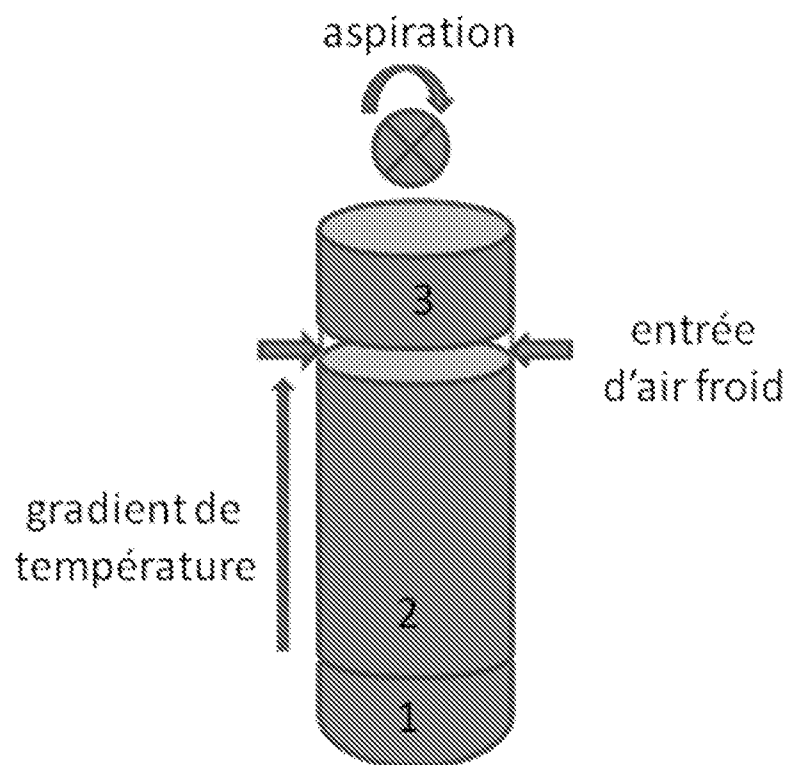


Figure 1

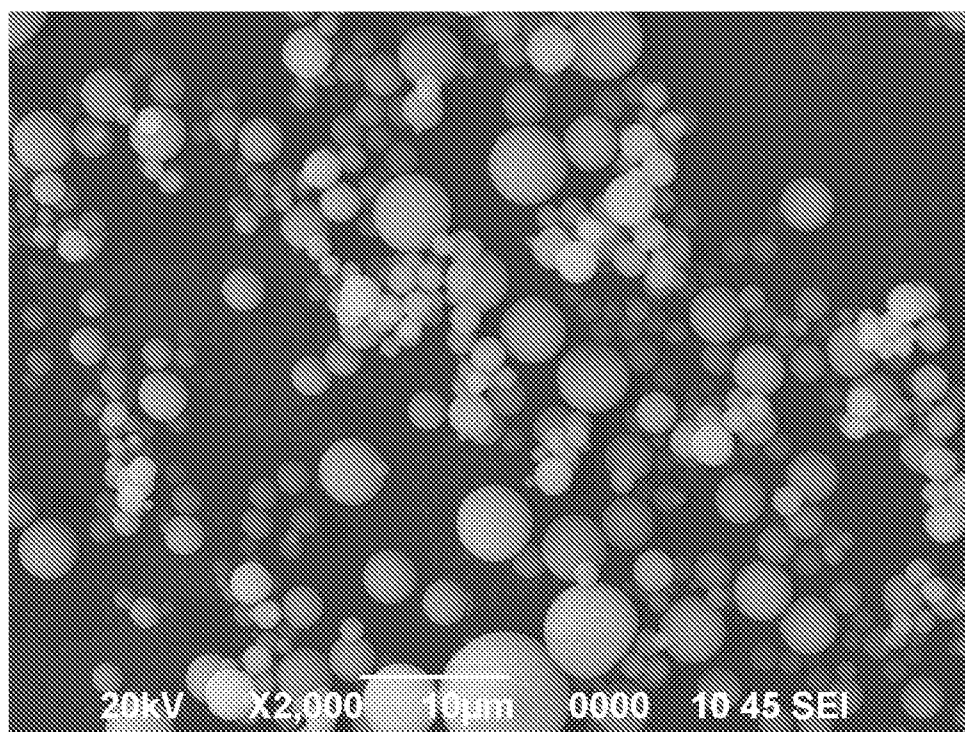


Figure 2

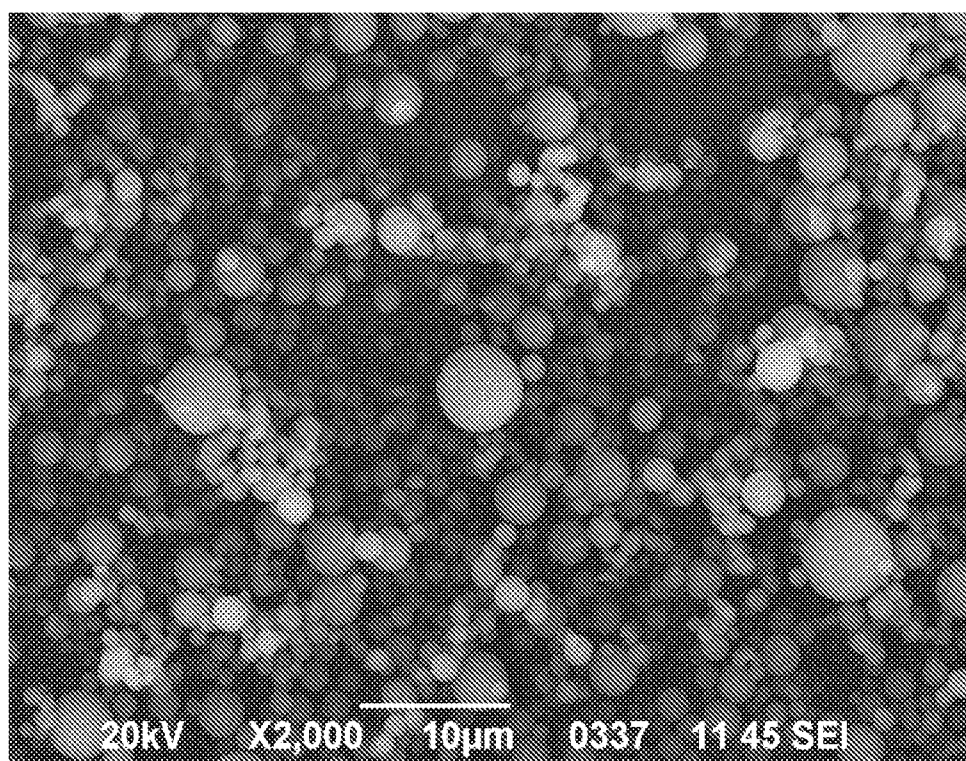


Figure 3a

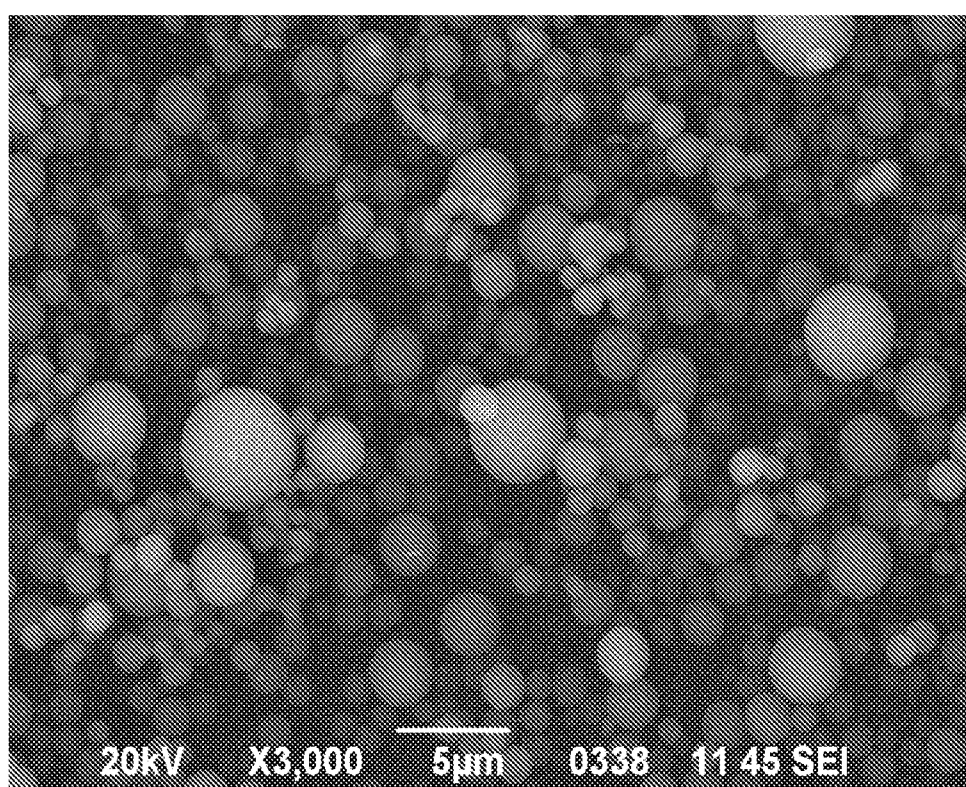


Figure 3b

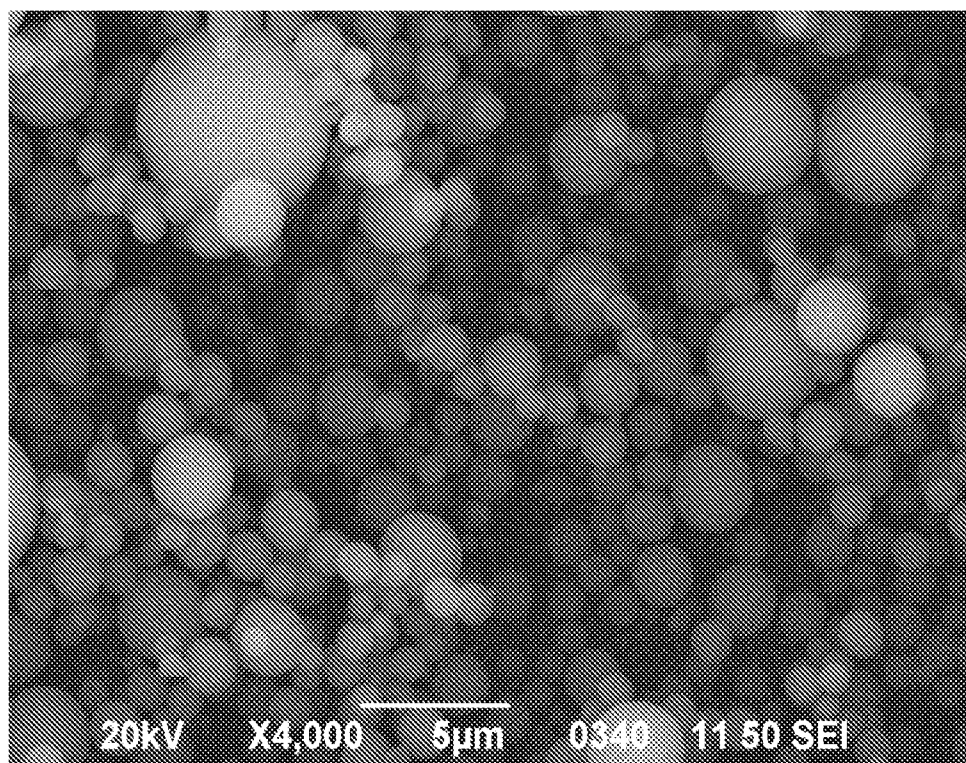


Figure 3c

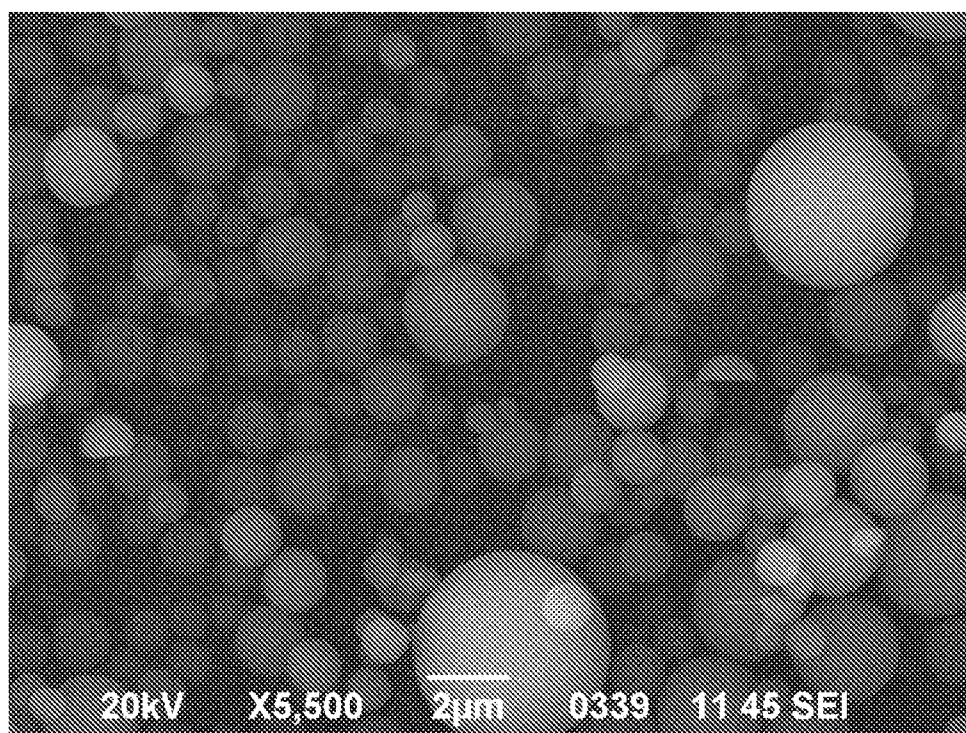


Figure 3d

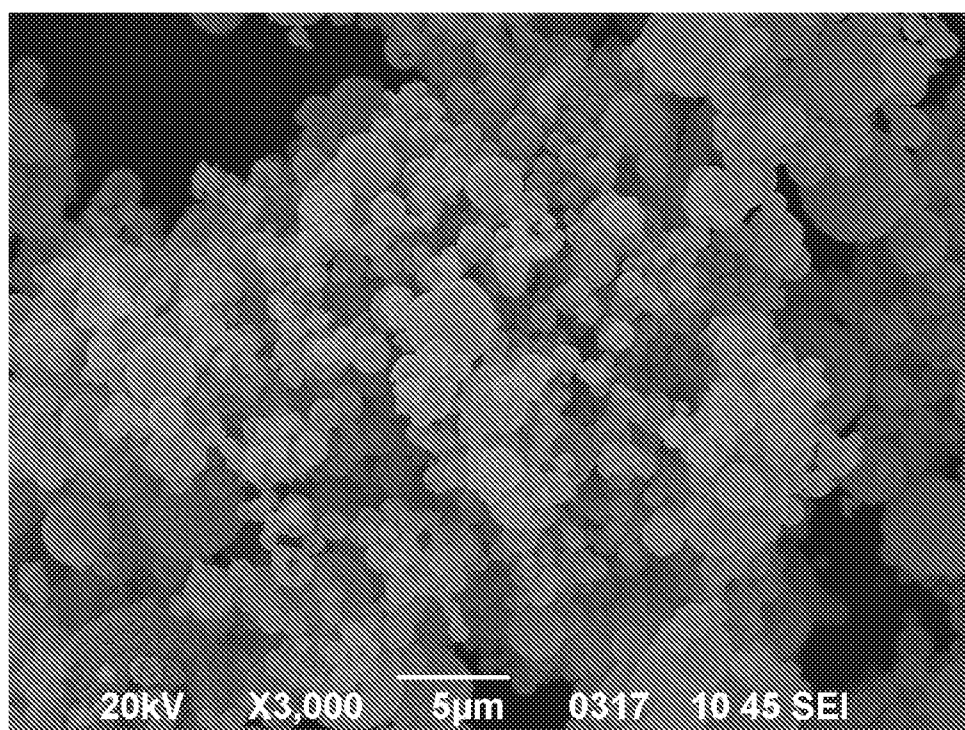


Figure 4a

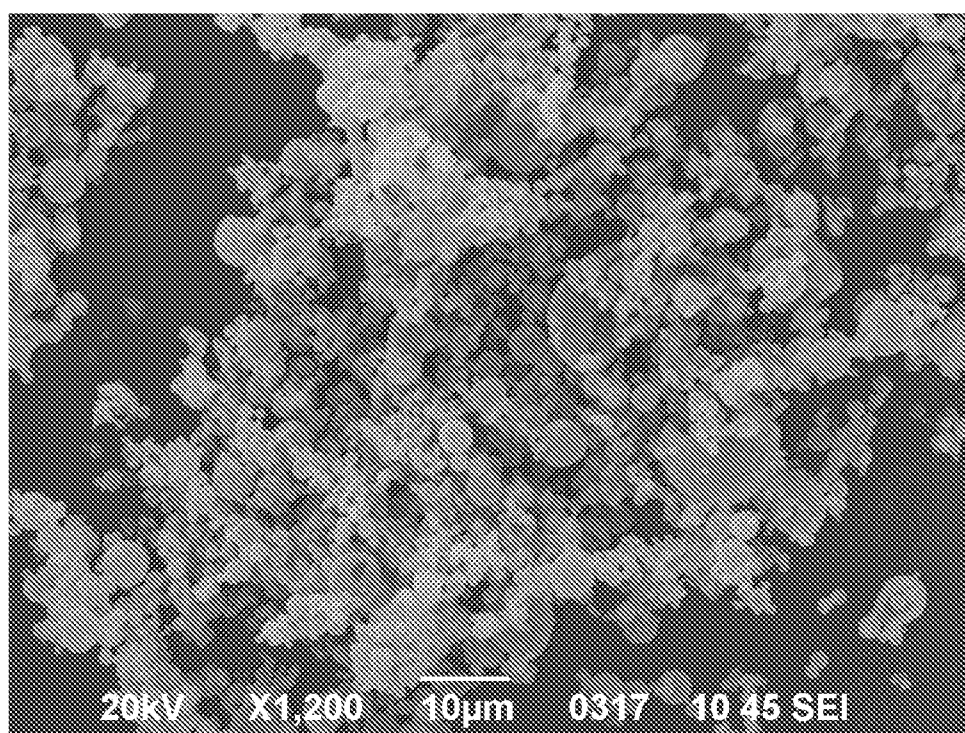


Figure 4b

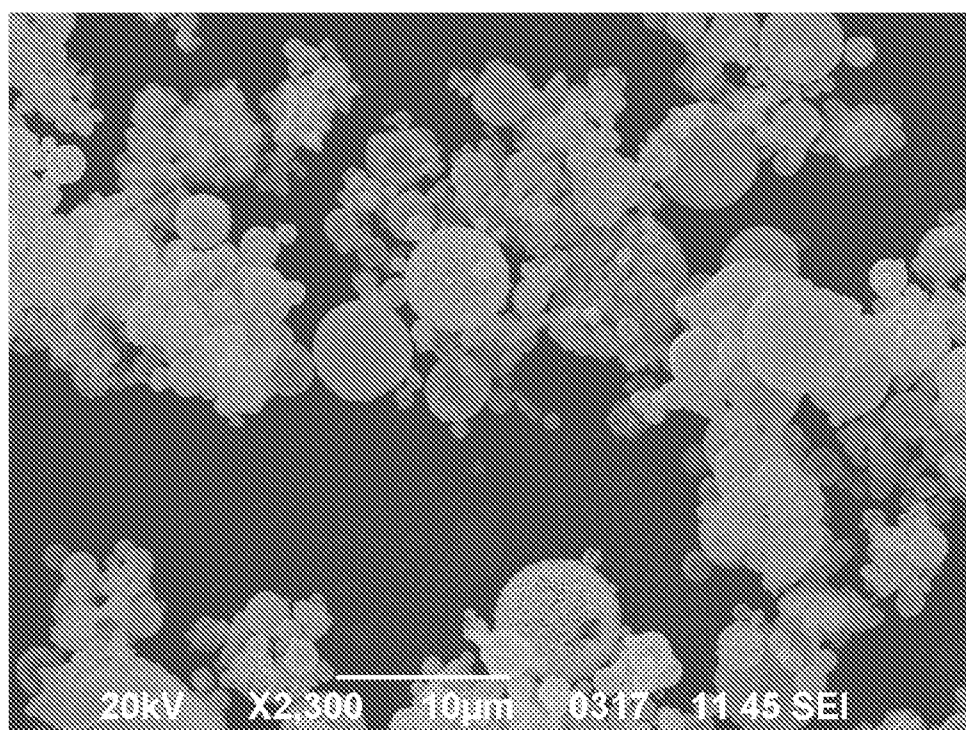


Figure 4c

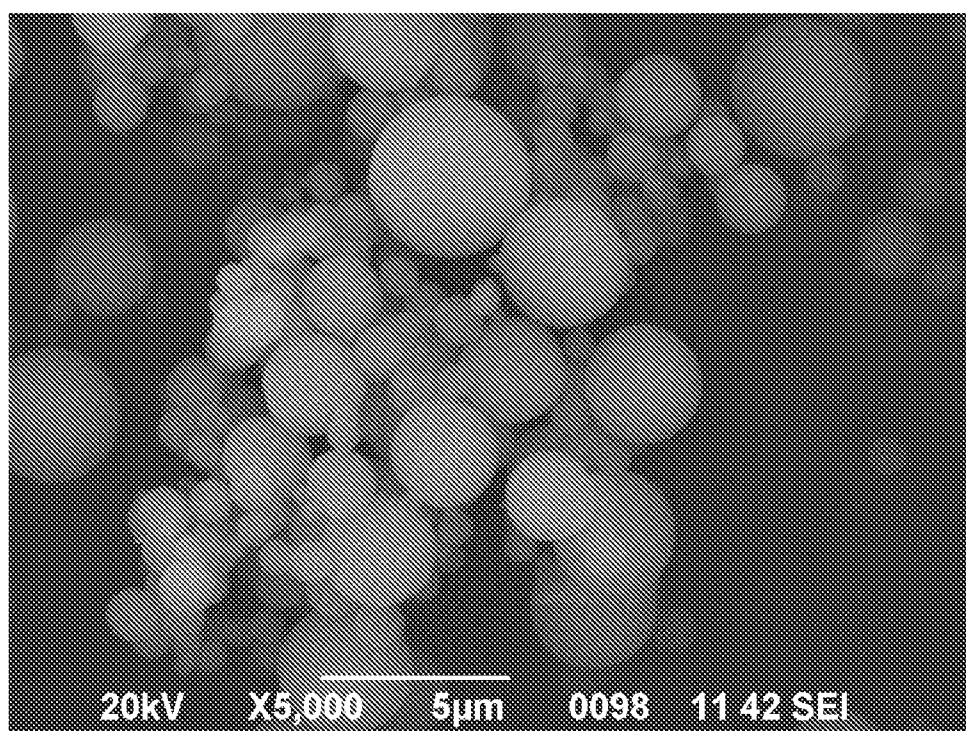


Figure 5a

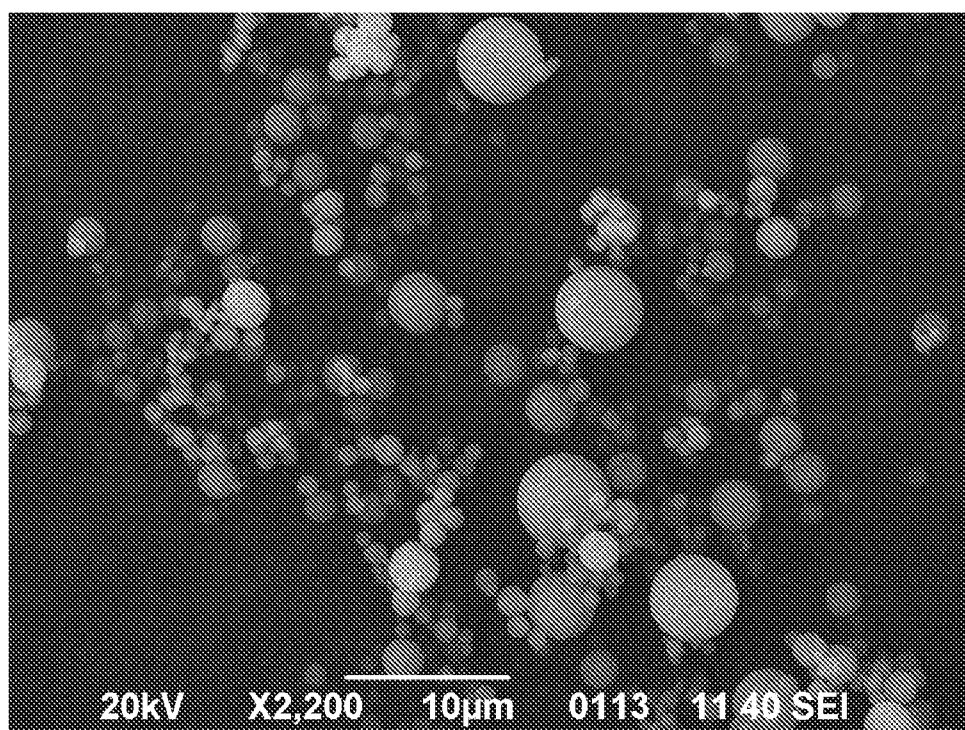


Figure 5b

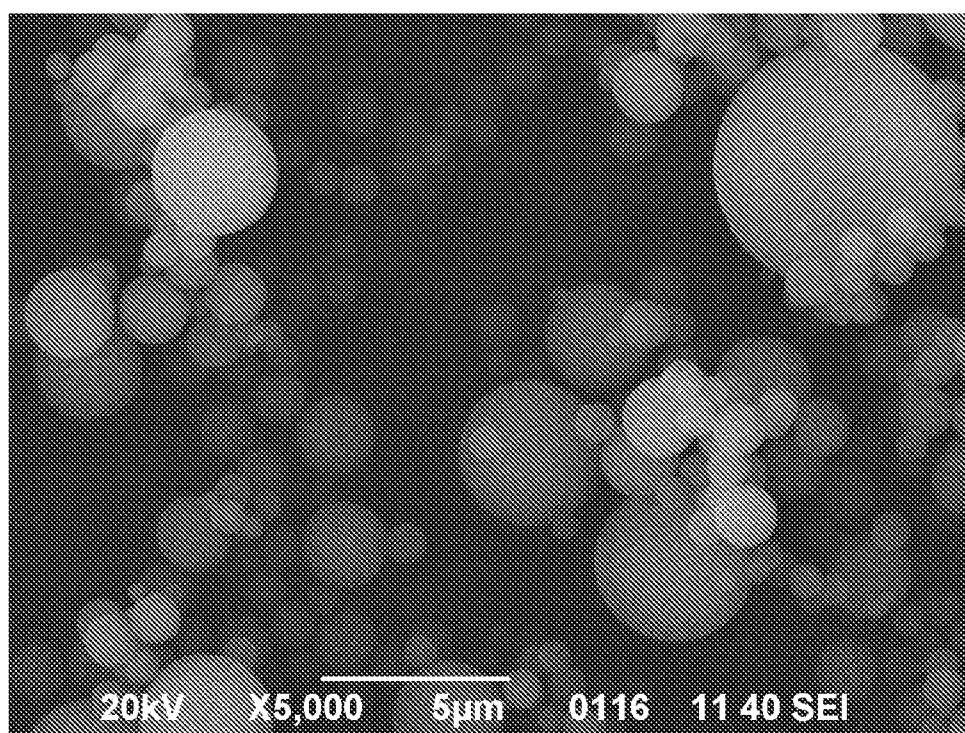


Figure 5c

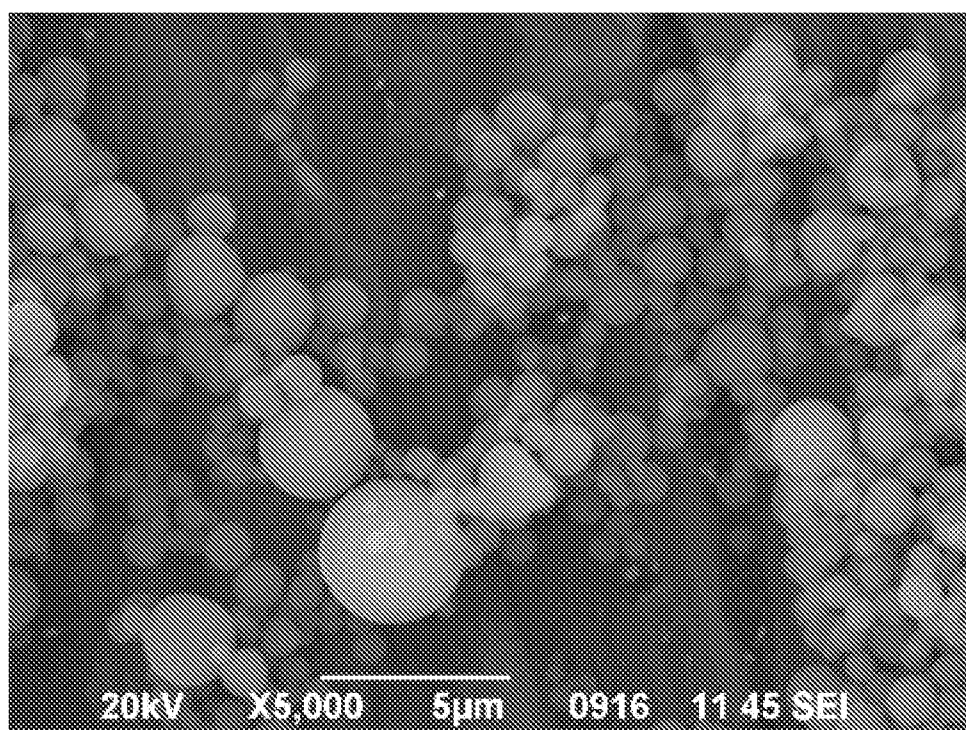


Figure 6a

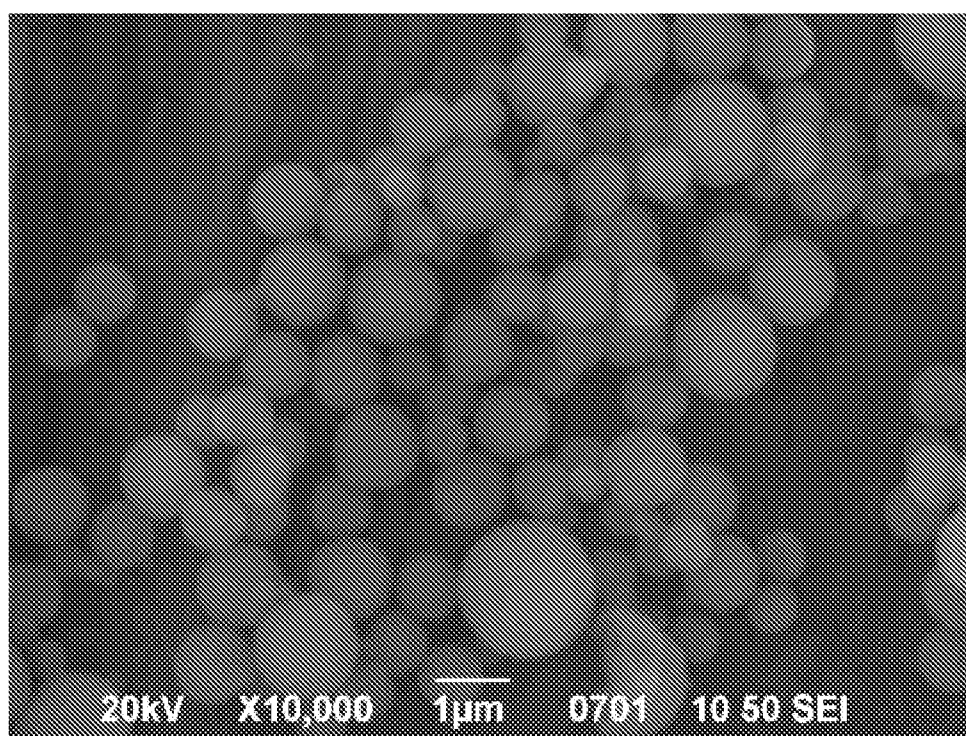


Figure 6b

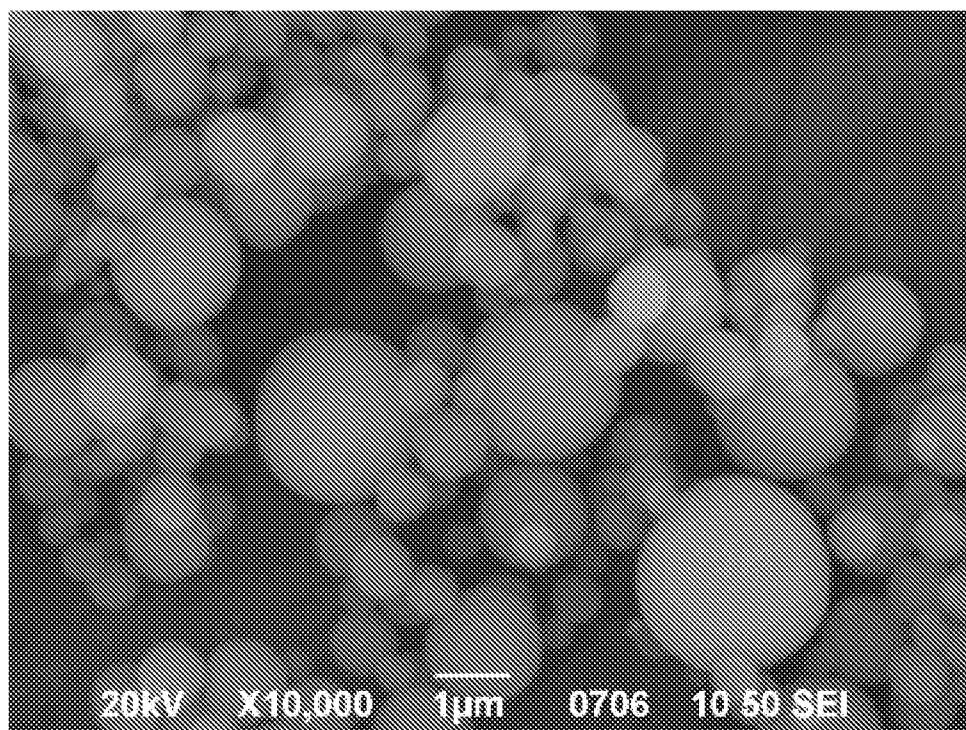


Figure 6c

9/13

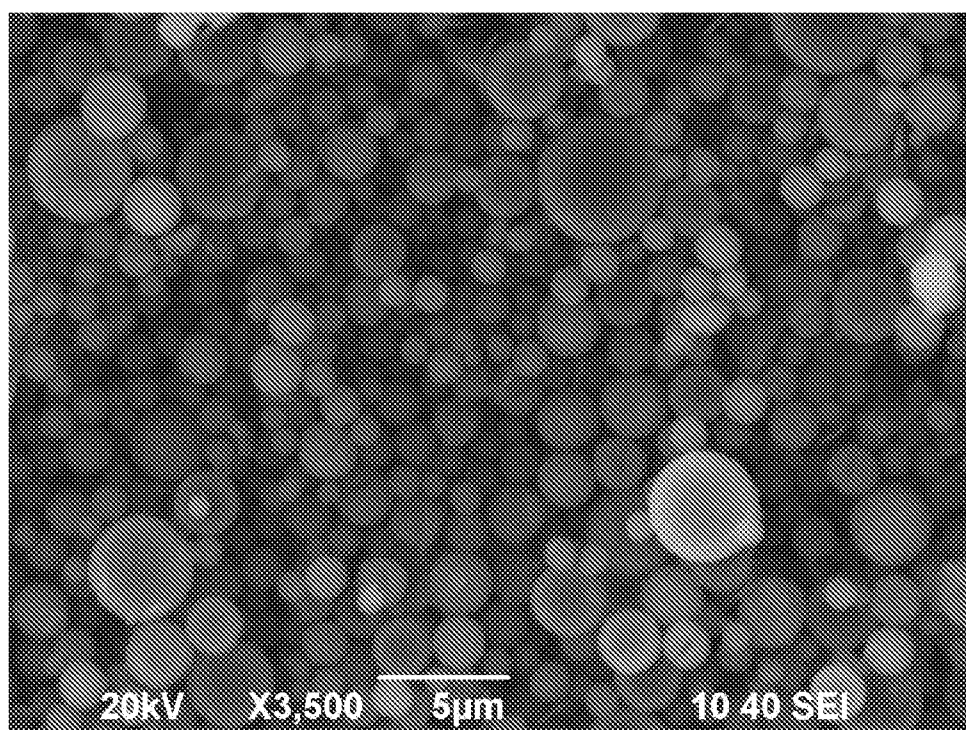


Figure 7a

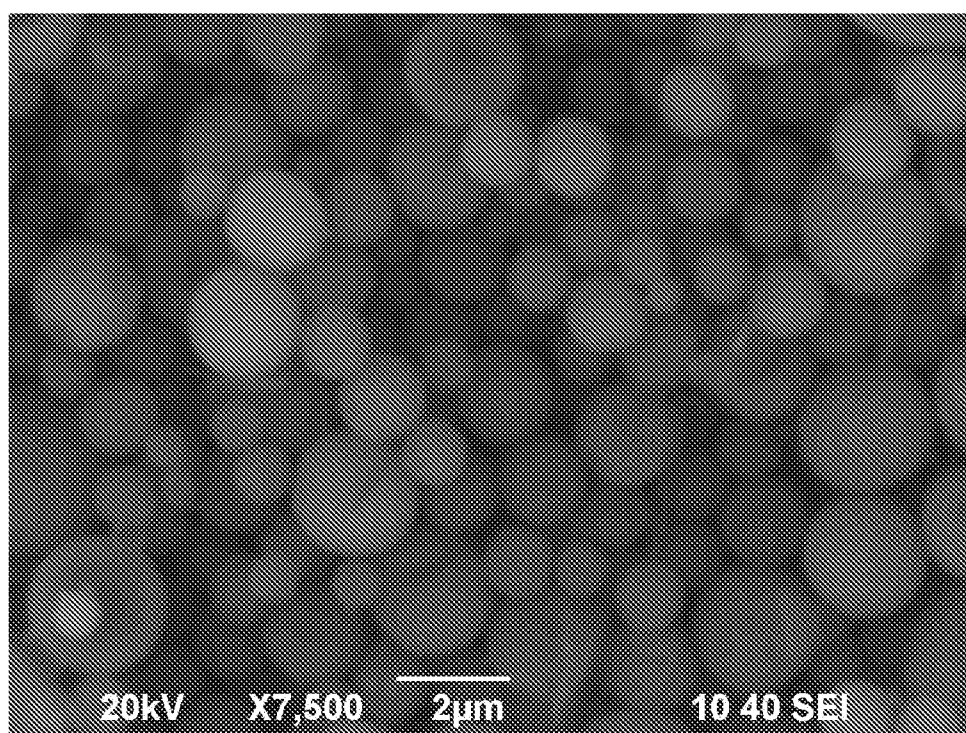


Figure 7b

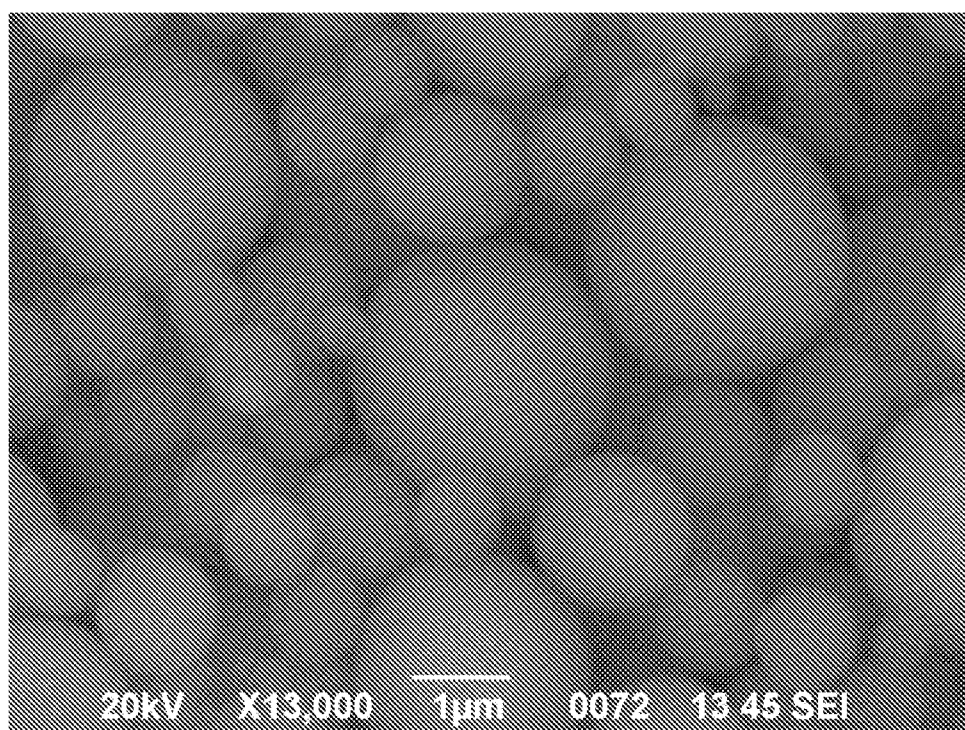


Figure 8a

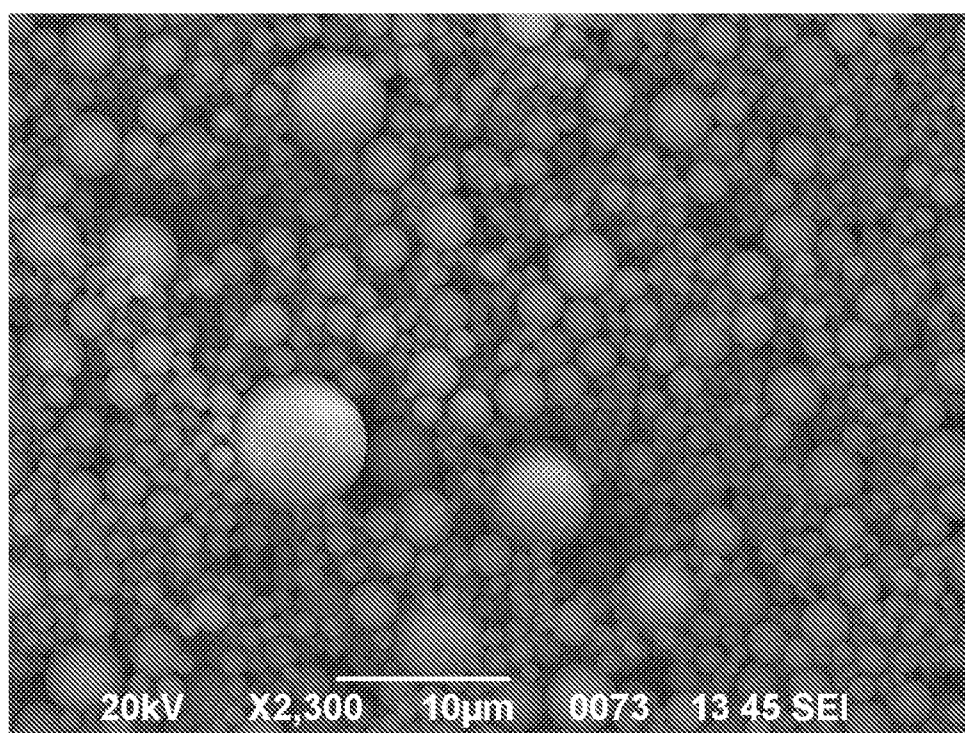


Figure 8b

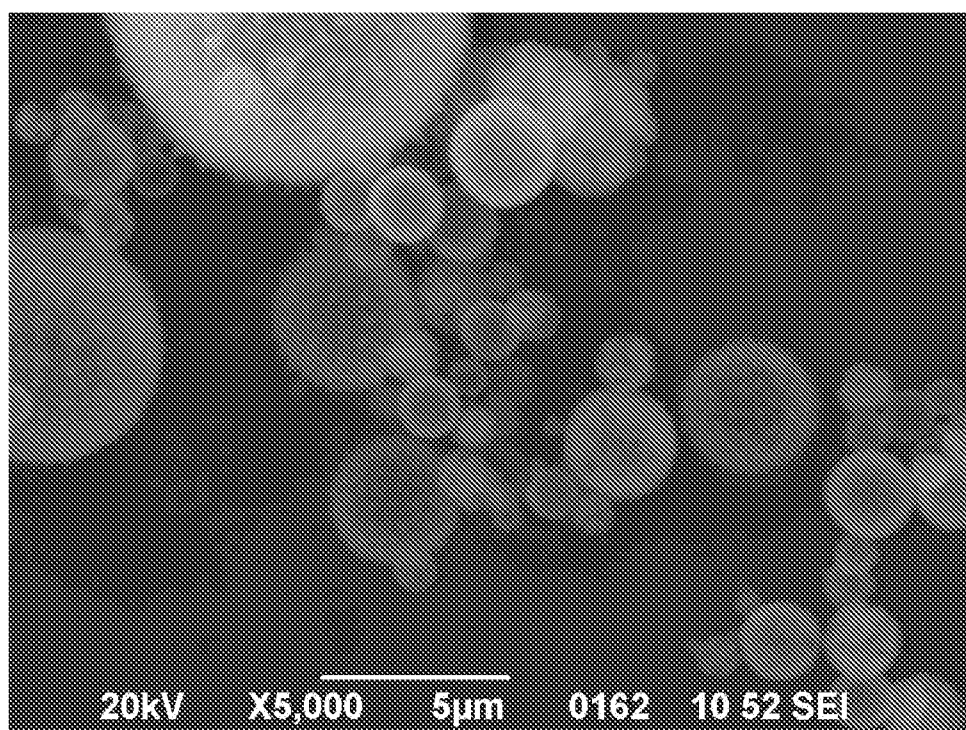


Figure 9

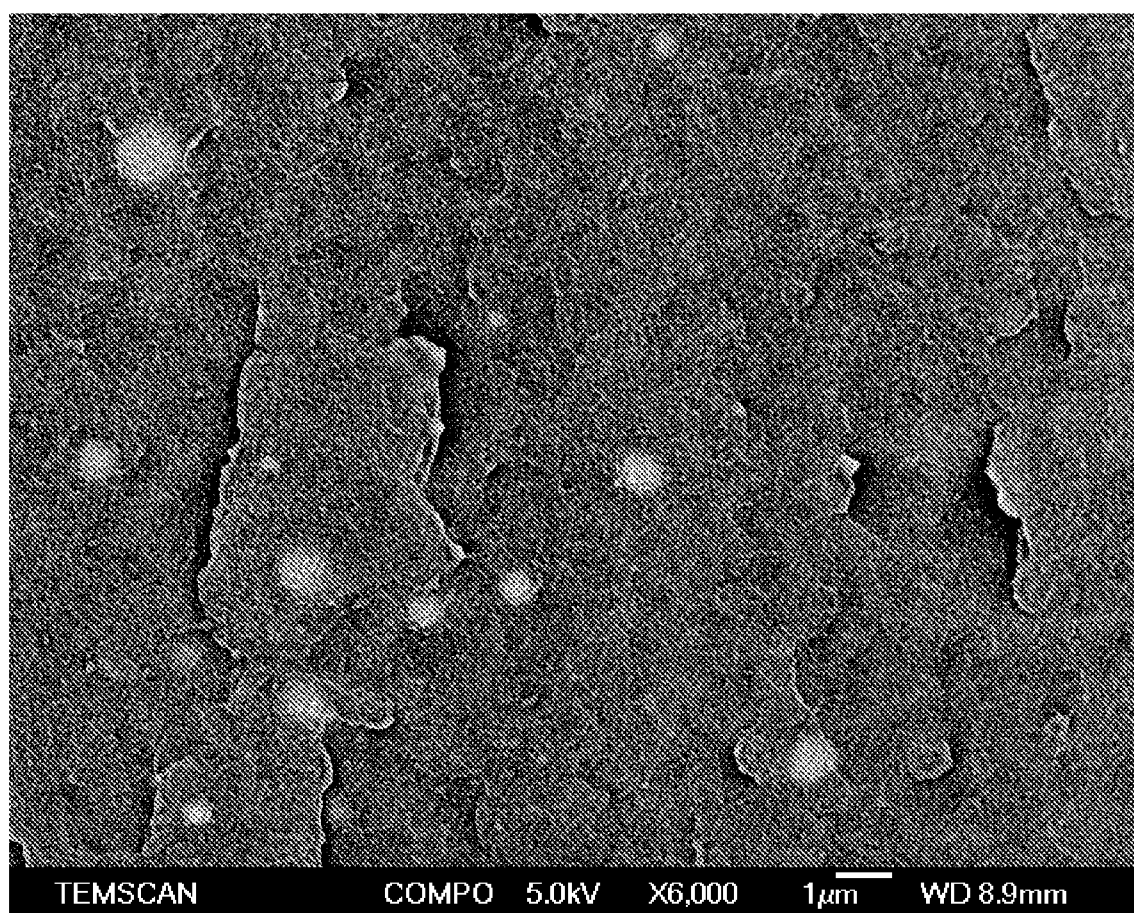


Figure 10

12/13

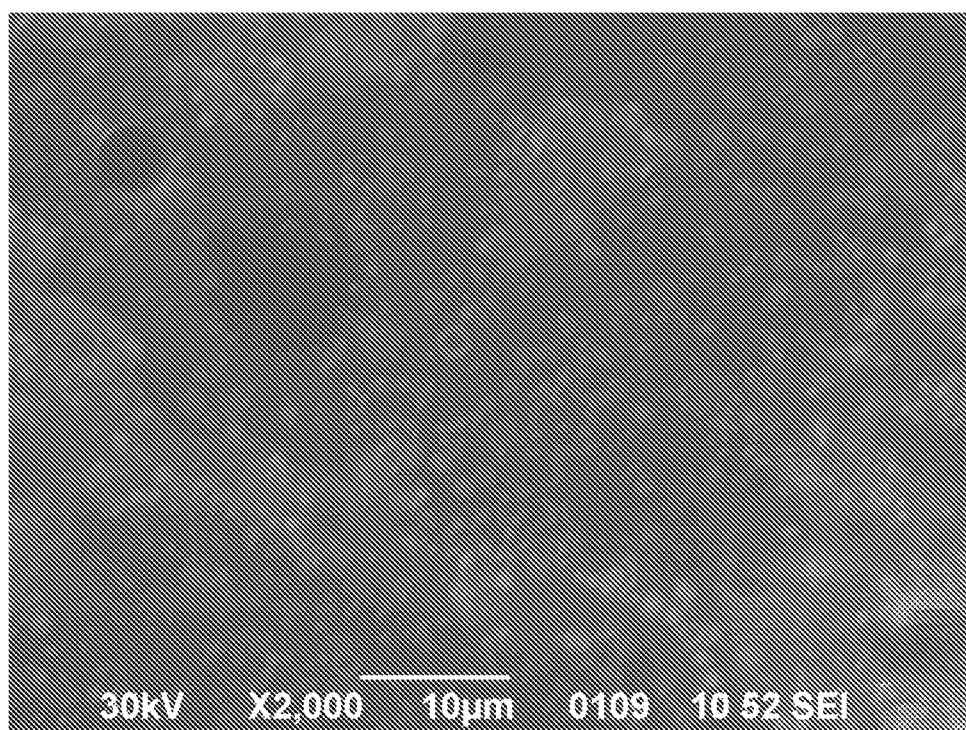


Figure 11

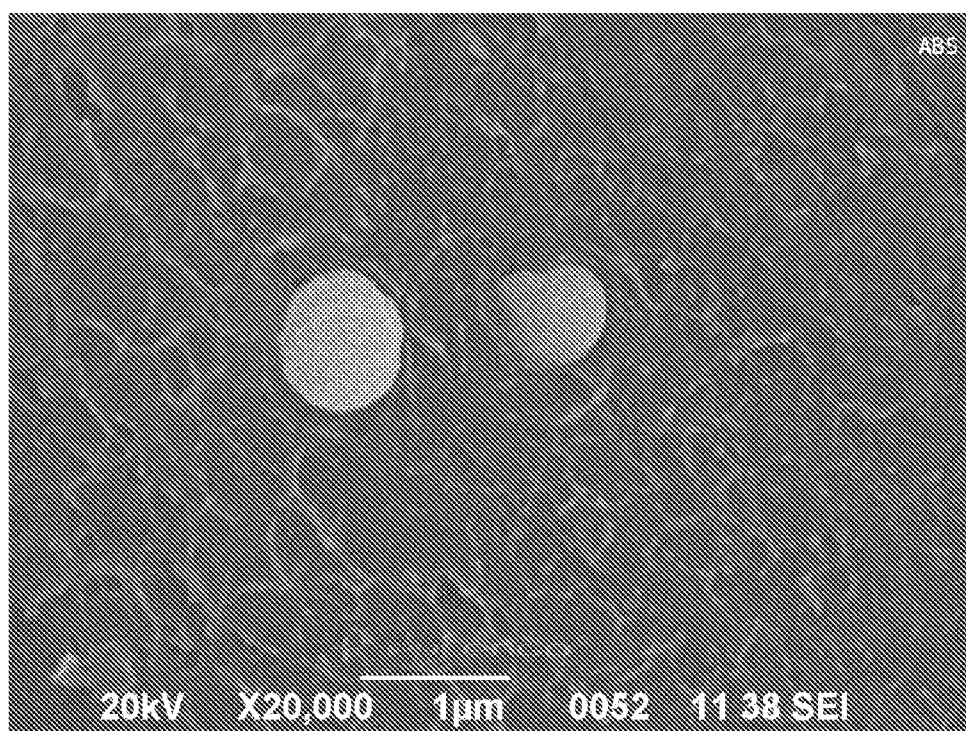


Figure 12a

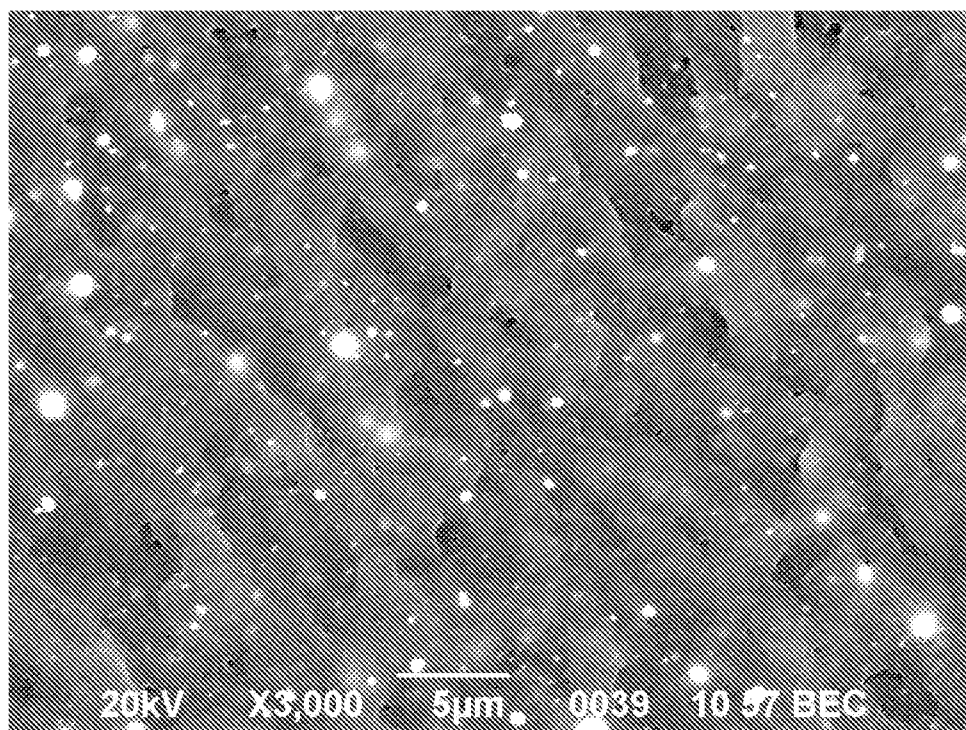


Figure 12b

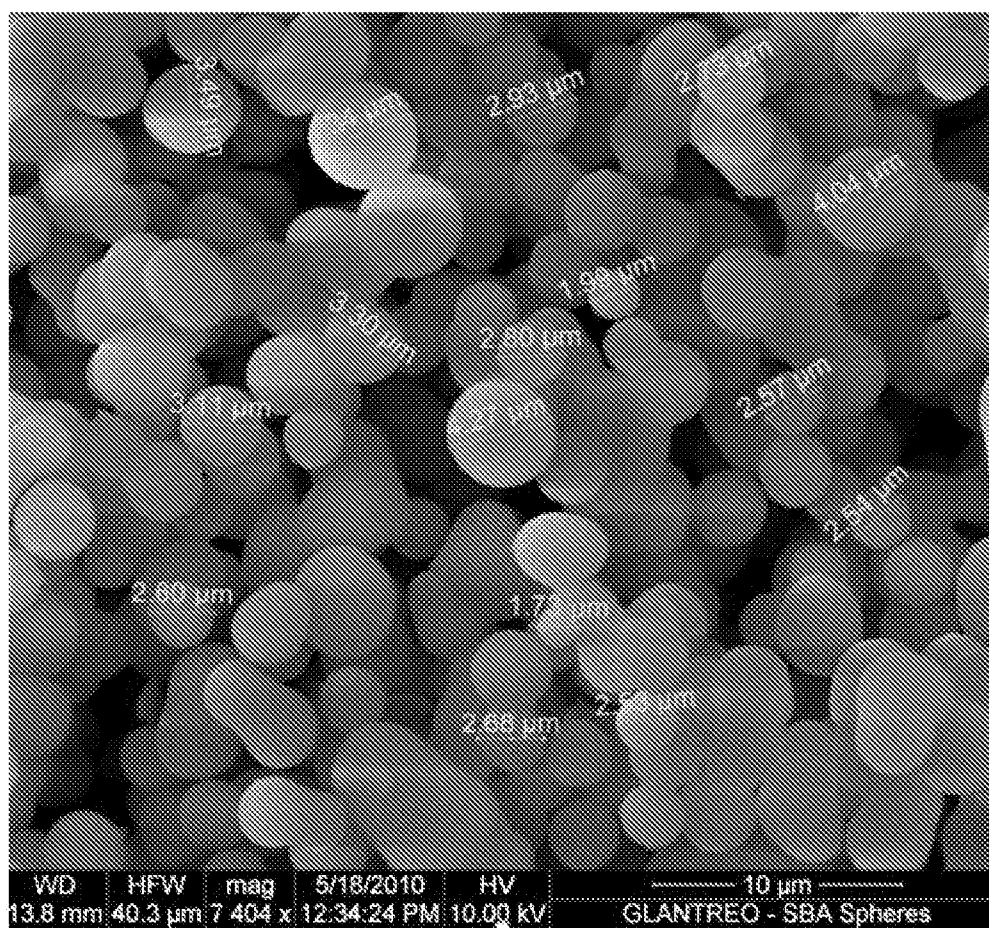


Figure 13

