

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 361**

51 Int. Cl.:

**B82Y 30/00** (2011.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

**C25D 15/00** (2006.01)

**C25D 15/02** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08865682 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2012 EP 2235237**

54 Título: **Material compuesto constituido por una matriz metálica en la cual están repartidas nanopartículas filosilicatadas laminares sintéticas**

30 Prioridad:

**19.12.2007 FR 0708875**

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

**21.02.2013**

73 Titular/es:

**IMERYS TALC EUROPE (33.3%)  
2 place Edouard Bouillères  
31100 Toulouse, FR;  
UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III  
(33.3%) y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MARTIN, FRANÇOIS;  
BONINO, JEAN-PIERRE;  
MICOUD, PIERRE;  
FERRET, JOCELYNE;  
LEBRE, CÉDRIC y  
BAYLAC, VINCENT**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

ES 2 396 361 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

Material compuesto constituido por una matriz metálica en la cual están repartidas nanopartículas filossilicadas laminares sintéticas

5

**[0001]** La invención se refiere a un material compuesto, a su utilización como revestimiento metálico lubricante, y a un procedimiento para su elaboración.

10

**[0002]** En numerosos terrenos industriales tales como, por ejemplo, el transporte, la conéctica o el armamento, se utilizan conjuntos mecánicos en los cuales hay piezas en contacto que están en movimiento unas con respecto a otras. En muchos casos es deseable tratar las superficies de las piezas que están en contacto a fin de conferirles, además de sus propiedades de base, propiedades lubricantes estables a las temperaturas elevadas, a fin de aumentar la longevidad y la fiabilidad de los conjuntos mecánicos en los cuales hay superficies en contacto.

15

**[0003]** Es conocida la técnica de depositar revestimientos compuestos lubricantes por procedimientos electrolíticos, ya sea por vía química (procedimiento "electroless") ("electroless" = "no eléctrico") o bien por vía electroquímica. Un procedimiento de codeposición llamado "electroless" sobre un sustrato es un procedimiento que consiste en incorporar partículas a lo largo del proceso de crecimiento de un metal o de una aleación por oxidorreducción catalizada. Un procedimiento de codeposición por vía electroquímica consiste en incorporar partículas a lo largo del proceso de crecimiento de un metal o de una aleación sobre un sustrato a revestir, a partir de un electrólito en una célula de electrólisis.

20

25

**[0004]** Por ejemplo es conocida por X. Hu et al. (Plating and surface finishing, marzo de 1997) la deposición de un revestimiento lubricante de PTFE en una matriz metálica a base de níquel por un procedimiento "electroless" a partir de una suspensión de PTFE en una solución de precursor de níquel. Pero los revestimientos de esta naturaleza no son estables, siendo el PTFE destruido a temperaturas superiores a 300°C. La elaboración de depósitos antifricción de NiP que incorporan nanopartículas minerales de fullereno-WS<sub>2</sub> por un procedimiento "electroless" está descrita en particular por W. X. Chen et al. [Advanced Engineering Materials, vol. 4, N° 9, septiembre de 2002]. Mediante la técnica "electroless" pueden asimismo depositarse revestimientos lubricantes de NiP-B<sub>4</sub>C [véase J. P. Ge et al., Plating and surface finishing, octubre de 1998].

30

35

**[0005]** Además, están descritos por M. Pushpavanam et al., [(Metal Finishing, junio de 1995)] revestimientos de Ni-BN<sub>n</sub>, y están descritos por Yu-Chi Chang et al., [Electrochimica Acta, vol. 43, ediciones 3-4, 1998, pp. 315-324] revestimientos compuestos de níquel cargado con NoS<sub>2</sub>. En los dos casos los revestimientos pueden ser obtenidos por vía electroquímica. Sin embargo, los nitruros de boro tienen muy escasas resistencias químicas en medio ácido y básico.

40

**[0006]** Por otro lado, la WO 2004/063428 describe un material compuesto que comprende una matriz metálica en cuyo seno están repartidas partículas de talco natural que tienen una dimensión media inferior a 15 µm y llevan en su superficie un compuesto derivado de celulosa, fijado por sustitución de la totalidad o parte de los grupos hidroxilo, para así conferirle propiedades hidrofílicas al talco (que de manera natural es marcadamente hidrofóbico), permitiendo la formación de una suspensión sin precaución en un medio acuoso que forma un electrólito.

**[0007]** Sin embargo, se comprueba que este material compuesto presenta diversos inconvenientes.

45

**[0008]** En primer lugar, las partículas de talco natural modificadas están en forma general de copos que presentan zonas hidrofílicas situadas esencialmente al nivel de los cantos periféricos de las partículas, conservando propiedades hidrofóbicas las caras principales de estas partículas. En consecuencia, al realizarse la elaboración del material compuesto mediante deposición electrolítica (química o electroquímica), las partículas de talco se orientan de manera espontánea principalmente con sus caras principales extendiéndose según las direcciones normales a la superficie del sustrato a revestir. Esta orientación es desfavorable con vistas a las propiedades de lubricación que se persiguen, para las cuales sería por el contrario deseable que las hojas se orientasen sobre todo paralelamente a la superficie del sustrato. Además, dicha orientación trae consigo, junto con el segundo inconveniente que se menciona más adelante, una gran rugosidad superficial que es generalmente incompatible con las aplicaciones en las cuales se busca un revestimiento metálico lubricante con superficies en contacto susceptibles de deslizarse unas sobre otras. Para poner remedio a esta rugosidad, es pues necesario proceder posteriormente a una etapa de rodaje del revestimiento metálico realizado. Pero, además de que esta etapa es costosa, la misma tiene asimismo la consecuencia de generar defectos en el seno del material compuesto que constituye el revestimiento, y en particular en la superficie de la matriz metálica, en particular al ocasionar un desplazamiento o una eliminación de las partículas de talco salientes.

50

55

**[0009]** Además, la granulometría (la finura y la distribución granulométrica de las partículas pulverulentas) de un talco natural depende esencialmente de las técnicas de molienda mecánica y del material que se empleen. A partir de un talco natural, los polvos obtenidos por molienda mecánica tienen generalmente una granulometría del orden de varias micras a varias centenas de micras.

60

[0010] Además de una no despreciable fluctuación de la distribución granulométrica de las partículas, la molienda mecánica ocasiona un progresivo y significativo deterioro estructural del talco y la aparición de numerosos defectos en su estructura cristalina. Cuanto más fina es la molienda, tanto más alterada se ve la estructura cristalina inicial.

5 [0011] Así, las partículas de talco natural laminar más finas que pueden ser obtenidas tienen una dimensión media que es siempre superior a 1  $\mu\text{m}$  y presentan una distribución granulométrica mal controlada, a menudo polimodal, no simétrica y de fuerte dispersión. En consecuencia, el material compuesto incluye partículas de talco natural de tamaño relativamente considerable, en todo caso del mismo orden dimensional como o bien de un orden dimensional superior al de los granos metálicos que se forman a medida que se realiza la deposición electrolítica. Estas partículas de talco  
10 relativamente grandes afectan de manera sensible al crecimiento del depósito metálico y a los fenómenos de oxidorreducción y/o electroquímicos que se producen a lo largo de la deposición.

[0012] Además, las composiciones de talco natural no son puras al 100%. En efecto, actualmente no existe ninguna composición sólida dividida de talco natural que sea pura al 100%; las partículas de talco natural no responden todas a la fórmula química  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , que así no es más que muy teórica. El grado de pureza (ausencia de asociación mineralógica con otros minerales tales como calcita, clorita, pirita, ...) y la naturaleza de las impurezas (contenidos más o menos importante de Fe, Al y F y trazas de Mn, Ti, Cr, Ni, Ca, Na y/o K) de un talco natural es función del yacimiento de origen.

20 [0013] Resulta de ello en la práctica una insuficiente calidad del material compuesto obtenido, sobre todo para poder ser utilizado a título de revestimiento metálico lubricante.

[0014] Hay que señalar que han sido descritas ciertas composiciones de talco natural de dimensión media más pequeña y que presenta una distribución granulométrica mejorada. Sin embargo, cuando se muelen partículas de talco natural hasta una dimensión inferior a 1  $\mu\text{m}$ , las mismas pierden sus propiedades ligadas a su carácter laminar, que desaparece. En efecto, por debajo de esta dimensión la molienda induce probablemente tanto una separación de las hojas como una disminución de la dimensión radial media de las partículas. En consecuencia, tales partículas nanométricas de talco natural ya no son laminares, y no son por lo tanto apropiadas para la realización de un material compuesto que presente propiedades lubricantes. Por añadidura plantea problemas la puesta en ejecución del procedimiento de injerto de un derivado de celulosa en tales partículas de talco natural.

35 [0015] La invención pretende remediar estos inconvenientes proponiendo un material compuesto que presente las ventajas del material compuesto descrito por la WO 2004/063428, sin presentar los inconvenientes anteriormente mencionados.

[0016] Así, la invención pretende aportar un material compuesto que sea apto para formar un revestimiento metálico lubricante que presente propiedades de estado superficial, de homogeneidad, de dureza y de resistencia al desgaste como las que clásicamente se requieren para las piezas mecánicas que están en contacto unas con otras y se desplazan unas con respecto a las otras en un conjunto mecánico, y propiedades lubricantes estables a temperaturas elevadas, por ejemplo del orden de 800°C, y ello sin requerir etapa de rodaje alguna.

[0017] Más en particular, la invención pretende proponer un material compuesto de este tipo cuyas propiedades mecánicas son esencialmente las de la matriz metálica que lo compone, pero con un coeficiente de rozamiento dinámico y un coeficiente de rozamiento bajo desplazamientos restringidos considerablemente disminuidos. Dicho de otro modo, la invención pretende proponer un material compuesto de este tipo en el cual estén mejoradas las propiedades tribológicas (coeficientes de rozamiento, tasa de desgaste, ...) pero en el cual las otras propiedades mecánicas (resistencias, módulos de elasticidad, dureza, ...) estén conservadas y correspondan al menos sensiblemente a las de su matriz metálica.

50 [0018] Es por ello que la presente invención tiene por objeto un material compuesto y su utilización como revestimiento autolubricante de un sustrato, así como un procedimiento para su elaboración.

[0019] La invención se refiere pues a un material compuesto que comprende una matriz metálica en cuyo seno están repartidas partículas minerales filosilicatadas laminares, caracterizado por el hecho de que las partículas minerales filosilicatadas laminares son partículas llamadas nanopartículas filosilicatadas sintéticas, minerales silicio/germano-metálicas laminares sintéticas hidrofílicas que presentan una dimensión media comprendida entre 10 nm y 1  $\mu\text{m}$ .

60 [0020] Más en particular, el material compuesto según la invención está constituido por una matriz metálica en cuyo seno están repartidas nanopartículas filosilicatadas sintéticas que son laminares e hidrofílicas.

[0021] Las nanopartículas filosilicatadas sintéticas de un material compuesto según la invención pueden constituir el objeto de distintas variantes, siempre que sean laminares e hidrofílicas y compatibles con su procedimiento de elaboración. En un material compuesto según la invención, las nanopartículas están en realidad embebidas en los

granos metálicos de la matriz metálica y no redundan sensiblemente en detrimento de la calidad y la homogeneidad de esta matriz metálica.

5 **[0022]** Los inventores han logrado en particular obtener nanopartículas filossilicatadas sintéticas que presentan estas propiedades y se mantienen estables hasta a elevadas temperaturas, típicamente del orden de 700°C a 800°C, y que pueden ser obtenidas con una distribución granulométrica monodispersa y unimodal. Estas nanopartículas filossilicatadas sintéticas están pues particularmente adaptadas para formar un material compuesto según la invención apto para ser utilizado a título de revestimiento metálico lubricante.

10 **[0023]** Así, ventajosamente, en una primera variante un material compuesto según la invención comprende, a título de nanopartículas filossilicatadas sintéticas, nanopartículas llamadas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas, de fórmula – (Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - en la cual:

- M designa al menos a un metal divalente y tiene por fórmula Mg<sub>y(1)</sub>CO<sub>y(2)</sub>Zn<sub>y(3)</sub> Cu<sub>y(4)</sub>Mn<sub>y(5)</sub>Fe<sub>y(6)</sub>Ni<sub>y(7)</sub> Cr<sub>y(8)</sub>; siendo cada

y<sub>(i)</sub> un número real del intervalo [0; 1], tal como 
$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1,$$

15

- x es un número real del intervalo [0; 1],

- un análisis por difracción de rayos X de dichas nanopartículas minerales silico/germano-metálicas sintéticas conduce a la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos siguientes:

20

- un pico situado a una distancia del orden de 9,40-9,68 Å, para un plano (001);

- un pico situado a 4,50-4,75 Å, para un plano (020);

- un pico situado a 3,10-3,20 Å, para un plano (003);

- un pico situado a 1,50-1,55 Å, para un plano (060).

25

**[0024]** Estas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas presentan una estructura cristalina y laminar.

**[0025]** y(i) hace referencia a la relación [número de sitios octaédricos ocupados por un catión metálico (i) considerado] / [número total de sitios octaédricos].

30

**[0026]** x corresponde a la relación siguiente:

$$\frac{\text{número de sitios tetraédricos ocupados por los cationes Si}^{4+}}{\text{número total de sitios tetraédricos}}$$

### Primer procedimiento de preparación

35

**[0027]** Un primer procedimiento de preparación de tales nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas según la invención está caracterizado por un tratamiento hidrotérmico de un gel silico/germano-metálico de fórmula – (Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O -, en estado líquido.

### Preparación del gel

40

**[0028]** En una primera etapa, se forma un coprecipitado inicial por medio de una reacción entre una solución de metasilicato de sodio y una solución de cloruro de magnesio (o de níquel). Se obtiene entonces un gel silicometalico fuertemente hidratado, de consistencia gelatinosa y que tiene por fórmula química la siguiente: Si<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O (o Si<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O). Una serie de centrifugación y de lavado con agua destilada permite liberar a este gel silicometalico del NaCl formado al final de la reacción de coprecipitación. n' designa el número de moléculas de agua aprisionadas en el gel hidratado. El gel silico/germano-metálico de partida, que es directamente sometido al tratamiento hidrotérmico, se presenta en forma de una sustancia fuertemente hidratada, que tiene una consistencia gelatinosa. Por su comportamiento tixotrópico, este gel puede hacerse líquido por medio de una simple agitación mecánica.

50

**[0029]** Según un modo particular de puesta en ejecución, se prepara el gel silico/germano-metálico de partida por medio de una reacción de coprecipitación entre:

- una composición líquida que comprende al menos una solución salina elegida de entre los miembros del grupo que consta de: una solución de metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>OSiO<sub>2</sub>) y una solución de metagermanato de sodio (Na<sub>2</sub>OGeO<sub>2</sub>); siendo las respectivas cantidades de estas dos soluciones elegidas para obtener una composición líquida que presente las siguientes relaciones de concentración molar:

55

$$\frac{[\text{Na}_2\text{OSiO}_2]}{[\text{Na}_2\text{OSiO}_2] + [\text{Na}_2\text{OGeO}_2]} = x \quad \text{y} \quad \frac{[\text{Na}_2\text{OGeO}_2]}{[\text{Na}_2\text{OSiO}_2] + [\text{Na}_2\text{OGeO}_2]} = 1 - x ;$$

60

y

- una solución de cloruro(s) metálico(s) (MCl<sub>2</sub>) que comprende al menos un cloruro de metal divalente elegido de entre los miembros del grupo que consta: cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>), cloruro de níquel (NiCl<sub>2</sub>), cloruro de cobalto (CoCl<sub>2</sub>), cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>), cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>), cloruro de manganeso (MnCl<sub>2</sub>), cloruro de hierro (FeCl<sub>2</sub>) y cloruro de cromo (CrCl<sub>2</sub>); con una relación de concentración molar para cada uno de dichos cloruros de metal tal que:

5

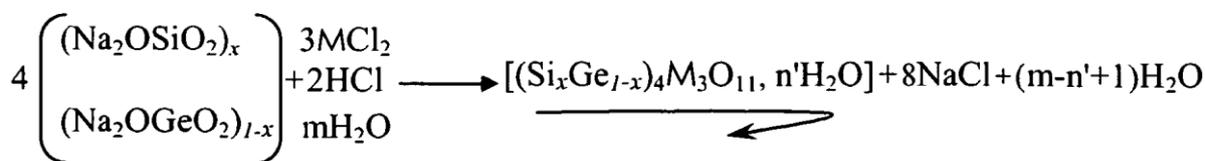
$$\frac{[\text{metal divalente}]_{(i)}}{[M]_{(\text{total})}} = y(i) ;$$

10

- en presencia de una solución de ácido clorhídrico.

**[0030]** Al hacer esto, se realiza la reacción química siguiente:

15



20

siendo m, n' y (m-n'+1) números enteros positivos.

25

**[0031]** La preparación de este tipo de gel es perfectamente conocida y, a título de ejemplo, pueden seguirse las instrucciones que se dan en la publicación Decarreau et al., 1989 ("Síntesis y estabilidad de las estevensitas, las querolitas y los talcos, magnésicos y níquelíferos, entre 80 y 240°C" - R. Acad. Scie. Paris, t. 308, serie II, pp. 301-306).

30

**[0032]** Ventajosamente y en la práctica, para realizar el gel silico/germano-metálico de fórmula (Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O, se realizan sucesivamente las etapas siguientes:

- se prepara una composición ácida de cloruro de metal (MCl<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>O) haciendo que se disuelva en un volumen de agua una cantidad apropiada de una composición de cristales higroscópicos de al menos un cloruro de metal elegido de entre los miembros del grupo que consta de: cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>), cloruro de níquel (NiCl<sub>2</sub>), cloruro de cobalto (CoCl<sub>2</sub>), cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>), cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>), cloruro de manganeso (MnCl<sub>2</sub>), cloruro de hierro (FeCl<sub>2</sub>) y cloruro de cromo (CrCl<sub>2</sub>); y después se añade a ello el ácido clorhídrico (HCl),

35

- se prepara una composición líquida haciendo que se disuelva en un volumen de agua apropiado una cantidad de al menos una sal elegida de entre los miembros del grupo que consta de: metasilicato de sodio y metagermanato de sodio, - se mezclan las dos composiciones acuosas en proporciones elegidas (estequiometría de un talco (Si-Ge)<sub>4</sub>/M<sub>3</sub>) para provocar la formación de un gel de coprecipitación.

40

**[0033]** Las cantidades utilizadas de los distintos reactivos se eligen para que los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> al final de la reacción de coprecipitación estén presentes en cantidades equimolares. La solución salina (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) así formada puede ser eliminada simplemente procediendo a una separación de líquido/sólido).

45

**[0034]** Una vez que se ha producido la coprecipitación, se recupera el gel silico/germano-metálico, por ejemplo por centrifugación o filtración, para someterlo a un tratamiento hidrotérmico según la invención. Recuperando así este gel de coprecipitación, se le libera en la misma ocasión de los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, que son particularmente nefastos para una buena cristalización de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas.

50

**[0035]** Ventajosamente, una vez recuperado el gel de coprecipitación, se realiza al menos un lavado del mismo con agua destilada, sobre todo para liberarlo de todos los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> de reacción. Este lavado puede asimismo ser efectuado con agua osmosada, o simplemente con agua del grifo.

#### Tratamiento hidrotérmico

55

**[0036]** En dicho primer procedimiento, se realiza dicho tratamiento hidrotérmico durante un periodo de tiempo y con una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C que se eligen en función de la granulometría y de la estabilidad estructural deseadas para las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas a preparar.

60

**[0037]** Para poner en ejecución el tratamiento hidrotérmico del gel silico/germano-metálico, preferiblemente puede preverse una adición complementaria de agua para prevenir la calcinación de la fracción sólida (el gel de partida, el producto final y los eventuales productos intermedios). La necesidad de esta adición de agua y la mínima cantidad de agua a añadir para evitar la calcinación dependen esencialmente del grado de hidratación del gel inicial, de la temperatura de tratamiento y de la duración de este tratamiento.

**[0038]** La duración del tratamiento hidrotérmico, que puede ir de un día a varios días, tiene gran influencia sobre todo en la cristalinidad del mineral sintético obtenido al final.

5 **[0039]** Este primer procedimiento de preparación de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas se deriva de las siguientes constataciones esenciales y sorprendentes:

10 - por una parte, un tratamiento hidrotérmico realizado a temperaturas relativamente elevadas (con respecto a los 110-240°C que se preconizan en la publicación Decarreau et al., 1989) comprendidas entre 300°C y 500°C conduce a la formación de partículas minerales sintéticas que tienen características estructurales (en particular laminaridad y cristalinidad) muy similares a las de los talcos naturales, y una excelente estabilidad térmica,  
 - por otra parte, este primer procedimiento de preparación, en particular en función de la selección de la temperatura, permite de manera extremadamente sencilla sintetizar nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas estables y puras, con un tamaño y con unas características cristalinas muy precisamente definidos y previsibles.

15 **[0040]** Ventajosamente, el tratamiento hidrotérmico de dicho gel silico/germano-metálico se efectúa por medio de una autoclave. Preferiblemente se utiliza una autoclave de acero con encamisado interior de titanio o de acero inoxidable.

20 **[0041]** Ventajosamente, se añade dentro de la autoclave, con dicho gel silico/germano-metálico, una cantidad de agua (preferiblemente agua destilada) al menos suficiente para crear, en el interior de esta autoclave llevada a la temperatura de tratamiento, una atmósfera de vapor saturante.

**[0042]** Ventajosamente y según una variante de puesta en ejecución de este primer procedimiento de preparación, dicho tratamiento hidrotérmico se realiza a una presión controlada del orden de 16 bares.

25 **[0043]** Ventajosamente, el tratamiento hidrotérmico se realiza con un gel silico/germano-metálico licuado que tiene una relación de líquido/sólido del orden de 0,83; estando la cantidad de líquido expresada en  $\text{cm}^3$ , y estando la cantidad de sólido expresada en gramos. Eventualmente, si es necesario se le añade a dicho gel silico/germano-metálico licuado una cantidad de agua apropiada para alcanzar esta relación.

30 **[0044]** Ventajosamente y según la invención, el tratamiento hidrotérmico se realiza bajo agitación. A tal efecto puede por ejemplo disponerse una barra imantada en el interior de la autoclave.

35 **[0045]** Al final de un tratamiento hidrotérmico según este primer procedimiento de preparación, se obtiene una composición que se presenta en forma de una solución coloidal que encierra a dichas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas. Estas nanopartículas minerales sintéticas en solución en el agua pueden encontrarse en un estado en el que las mismas estén individualizadas unas con respecto a otras. La granulometría de estas nanopartículas elementales puede variar entre 10 nm y 1  $\mu\text{m}$ , según la temperatura del tratamiento hidrotérmico que se aplique, siendo tal temperatura elegida entre 300°C y 500°C. Preferiblemente, la temperatura del tratamiento hidrotérmico es inferior a 400°C.

40

#### **Post-tratamiento**

45 **[0046]** Al final del tratamiento hidrotérmico, se recupera una composición coloidal. En una primera variante de la invención, se utiliza esta composición coloidal directamente para incorporarla a un material compuesto según la invención, en particular dentro del marco de un procedimiento de deposición electrolítica sobre un sustrato de un revestimiento constituido por un material compuesto de este tipo.

50 **[0047]** En otra variante, se somete a dicha composición coloidal a una etapa de secado seguida de una etapa de molienda mecánica para obtener una composición talcosa que comprende nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas perfectamente individualizadas. Los eventuales agregados contenidos en la composición son así reducidos a nanopartículas elementales individualizadas. Hay que señalar, sin embargo, que esta etapa de molienda mecánica no tiene por efecto el de reducir el tamaño de las nanopartículas, sino únicamente el de desagregar los eventuales agregados resultantes del procedimiento de preparación. Así pues, dicha etapa de molienda mecánica no redunde en modo alguno en detrimento de la laminaridad y la cristalinidad de las nanopartículas. La repartición granulométrica de estas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas elementales obtenidas es sensiblemente unimodal y monodispersa.

60 **[0048]** Ventajosamente, el secado puede realizarse por medio de una estufa; por ejemplo a una temperatura del orden de 60°C, durante al menos un periodo de tiempo de uno a dos días. La molienda se realiza ventajosamente de manera mecánica; por ejemplo con un mortero, que será preferiblemente de ágata para evitar todo riesgo de contaminación de la composición talcosa.

**[0049]** Ventajosamente, el tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura del orden de 300°C, por ejemplo durante un periodo de tiempo del orden de 3 días. Pueden entonces por ejemplo obtenerse al final nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas elementales cuya granulometría se sitúa entre 20 nm y 100 nm.

## 5 Composiciones obtenidas por el primer procedimiento de preparación

**[0050]** Hay que observar en particular que este primer procedimiento de preparación permite obtener composiciones de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas que tienen todas ellas una misma entidad química. En el caso presente, se trata de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas que responden a la fórmula  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  como se ha indicado anteriormente.

**[0051]** En esta fórmula química  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Si y Ge se refieren a los iones de silicio y/o a los iones de germanio que ocupan los sitios tetraédricos de la red cristalina. M simboliza los cationes metálicos divalentes de los sitios octaédricos (como por ejemplo  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y/o  $\text{Cr}^{2+}$ ).

**[0052]** En particular, este primer procedimiento de preparación permite obtener, a título de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas, nanopartículas minerales que responden a la fórmula química  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Se trata entonces de nanopartículas que pueden ser calificadas de “nanopartículas talcosas sintéticas” de estructura química idéntica a la de un talco natural, pero que son laminares, cristalinas, puras y de granulometría monodispersa y unimodal con una dimensión media que puede estar comprendida entre 10 nm y 1 µm.

**[0053]** Análisis realizados por difracción de rayos X y por espectroscopia infrarroja han permitido en efecto establecer que un tratamiento hidrotérmico según la invención aplicado directamente a un gel silicometalico de fórmula química  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$  (es decir, un gel silico/germano-metálico de fórmula química  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$ , en la cual x es igual a uno y M designa al magnesio), conduce a la obtención de una composición coloidal de talco sintético cuyas partículas en suspensión muestran una gran similitud, en particular en el plano de la cristalinidad y de la laminaridad, con un talco natural (constataciones hechas en particular a partir de espectros realizados por transmisión en el medio infrarrojo y por reflexión difusa en el infrarrojo cercano).

**[0054]** Se observará sin embargo que, cuando se trata de una composición de nanopartículas talcosas sintéticas preparada según el primer procedimiento de preparación (es decir, de fórmula  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  en la cual x es igual a 1 y M designa al magnesio), la misma se distingue de una composición de talco natural sobre todo por su pureza. En particular, las nanopartículas talcosas sintéticas son exclusivamente partículas de fórmula química  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Ahora bien, en el momento actual no existe composición pulverulenta alguna preparada a partir de talco natural que sea pura al 100%.

**[0055]** En particular, en difracción de los rayos X, el difractograma que corresponde a estas nanopartículas talcosas sintéticas presenta un pico de difracción característico situado a una distancia del orden de 9,40-9,70 Å y que corresponde a un plano (001). Para un talco natural, el correspondiente pico de difracción está situado a una distancia del orden de 9,35 Å.

**[0056]** Asimismo, las nanopartículas talcosas sintéticas presentan juntamente una cristalinidad de buena calidad y una granulometría extremadamente fina, que puede estar comprendida entre 10 nm y 1 µm. Ahora bien, en el estado actual de las técnicas de molienda, a partir de un talco natural no pueden obtenerse partículas de tal finura más que con una severa “amorfización” (disminución de la cristalinidad) del producto. En difracción de los rayos X, esta amorfización se traduce en particular en una disminución de la intensidad de los picos de difracción característicos, que son en particular los picos situados a: 9,35 Å para el plano (001), 4,55 Å para el plano (020), 3,14 Å para el plano (003) y 1,52 Å para el plano (060).

**[0057]** Estos análisis han permitido asimismo constatar que dicho primer procedimiento de preparación es generalizable al conjunto de los geles silico/germano-metálicos que responden a la fórmula química  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$ . Este primer procedimiento de preparación permite así la síntesis de composiciones que comprenden nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas de fórmula  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , que comparten asimismo con los talcos naturales grandes similitudes estructurales.

**[0058]** Estas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas presentan en efecto una organización nanométrica en hojas superpuestas; y cada hoja presenta una estructura cristalina compuesta de una capa de octaedros (ocupados por iones metálicos divalentes:  $(\text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Ni}^{2+})$ ) intercalada entre dos capas de tetraedros invertidos (ocupados por los iones  $\text{Si}^{4+}$  y/o  $\text{Ge}^{4+}$ ).

**[0059]** Así pues, el primer procedimiento de preparación permite obtener composiciones análogas a una composición de talco, tales como por ejemplo composiciones llamadas “germaníferas”, es decir, composiciones que comprenden nanopartículas de estructura cristalina que recuerda a la del talco, pero en las cuales los cationes  $\text{Si}^{4+}$  de los sitios tetraédricos están al menos en parte sustituidos por cationes  $\text{Ge}^{4+}$ . Del mismo modo, puede tratarse de composiciones

llamadas “derivadas” o llamadas “funcionalizadas”, por ejemplo cuando los iones de magnesio de los sitios octaédricos están en proporciones variables sustituidos por otros cationes divalentes con vistas a obtener nanopartículas con propiedades físicas, en particular ópticas y/o eléctricas, mejoradas con respecto a las nanopartículas de talco natural.

5 **[0060]** Además de los métodos que hacen uso de la difracción de los rayos X, los análisis por infrarrojos permiten también distinguir a las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas así obtenidas, no tan sólo con respecto a talcos naturales, sino asimismo con respecto a otros filosilicatos conocidos, tales como por ejemplo las querolitas, las estevensitas y las esmectitas.

10 **[0061]** Las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas están caracterizadas por su estructura cristalina y laminar cuyo análisis por difracción de rayos X permite la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos anteriormente mencionados.

15 **[0062]** Ventajosamente, las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas obtenidas e incorporadas a un material compuesto según la invención presentan un pico de difracción del plano (001) situado a una distancia del orden de 9,55-9,65 Å.

20 **[0063]** Las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas tienen también la particularidad de poder presentar coloridos más o menos intensos, que dependen de la naturaleza de los cationes metálicos divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cr^{2+}$ ) y de su proporción en la red cristalina.

**[0064]** Por ejemplo, las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas son de un verde intenso o de un verde pálido cuando los cationes  $Ni^{2+}$  se prefieren al menos en parte a los cationes  $Mg^{2+}$  (de un talco clásico) para ocupar los sitios octaédricos de la red cristalina.

25 **[0065]** De igual manera, cuando los sitios octaédricos de la red cristalina están al menos en parte ocupados por cationes:

- $Co^{2+}$ , las composiciones talcosas son de un rosa más o menos pronunciado,
- 30 -  $Cu^{2+}$ , las composiciones talcosas son de un azul más o menos pronunciado,
- $Mn^{2+}$ , las composiciones talcosas son de color chocolate,
- $Fe^{2+}$ , las composiciones talcosas tienen un color que varía entre gris y orín,
- $Zn^{2+}$ , las composiciones talcosas son de color blanco,
- $Cr^{2+}$ , las composiciones talcosas tienen un color que varía del verde al azul.

35 **[0066]** A este respecto hay que observar que, si bien los talcos naturales en forma de rocas pueden presentar colores variados (verde, rosa, miel ...), su molienda dejándolos reducidos a finas partículas conduce a la formación de productos pulverulentos que son siempre blancos. En efecto, el color de un bloque de talco natural no es debido a centros de color propios de la composición química de la materia, sino que es debido a la particular disposición de las partículas de talco, unas con respecto a otras; y la molienda en la que se reduce el talco a finas partículas uniformiza el conjunto y conduce a la pérdida de la coloración.

**[0067]** Así pues, el primer procedimiento de preparación permite obtener nanopartículas filosilicatadas sintéticas coloreadas a pesar de su gran finura. Así pues, un material compuesto según la invención puede ser de color, conservando al mismo tiempo las propiedades que se han mencionado anteriormente.

45 **[0068]** Asimismo, sobre la base de este mismo principio de sustitución de los cationes  $Mg^{2+}$  por otros cationes divalentes, en función de la selección del (de los) catión (cationes) divalente(s) destinado(s) a ocupar los sitios octaédricos de la red cristalina las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas pueden diferenciarse notablemente de las partículas de talco natural, al nivel de sus propiedades de conductancia eléctrica y/o térmica.

50 **[0069]** En consecuencia, las propiedades de conductancia eléctrica y/o térmica de un material compuesto según la invención pueden ser ajustadas al menos parcialmente en función de las de sus nanopartículas filosilicatadas sintéticas.

### Segundo procedimiento de preparación

55 **[0070]** En una variante, pueden prepararse según un segundo procedimiento de preparación nanopartículas talcosas sintéticas tales como las mencionadas anteriormente y aptas para ser incorporadas a un material compuesto según la invención a título de nanopartículas filosilicatadas sintéticas.

60 **[0071]** En este segundo procedimiento de preparación, se somete a una composición de querolitas a un tratamiento térmico anhidro efectuado a una presión inferior a 5 bares, durante un periodo de tiempo (que va en particular desde varias horas hasta varios días) y con una temperatura de tratamiento superior a 300°C. La duración y la temperatura del tratamiento térmico anhidro se eligen de forma adecuada para obtener partículas de talco sintético térmicamente estable y de fórmula  $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ .

**[0072]** Este segundo procedimiento de preparación se deriva de la esencial y sorprendente constatación de que un tratamiento térmico anhidro, realizado a una temperatura al menos superior a 300°C, permite de manera extremadamente sencilla convertir una composición de querolitas en una composición de nanopartículas talcosas sintéticas, siendo esta composición estable y pura y de características muy precisamente definidas y previsibles.

**[0073]** Muy en particular, los inventores han puesto en evidencia que un tratamiento térmico anhidro tiene por efecto el de inducir una progresiva reorganización de la estructura laminar "pseudo-cristalina e hidratada" de una querolita reduciendo las lagunas de la red cristalina, y la suelta de las moléculas de agua aprisionadas en los espacios interfoliares.

**[0074]** Un tratamiento térmico anhidro realizado a 300°C permite efectivamente inducir en las estructuras de las querolitas notables modificaciones (modificaciones que son susceptibles de ser puestas de manifiesto en particular por medio de los métodos de análisis por infrarrojos y por difracción de rayos X) susceptibles de conducir a la obtención de nanopartículas talcosas sintéticas.

**[0075]** Ventajosamente y según la invención, el tratamiento térmico anhidro se realiza pues a una temperatura del orden de 500-550°C. A una temperatura de este orden, se obtienen nanopartículas talcosas sintéticas en unas 5 horas. Ventajosamente y según la invención, para obtener nanopartículas talcosas sintéticas térmicamente estables la duración del tratamiento es superior a 5 horas.

**[0076]** Ventajosamente y según la invención, el tratamiento térmico anhidro se realiza en el aire ambiente, en el interior de un crisol por ejemplo de cerámica o de cualquier otro material adaptado a la temperatura de tratamiento.

**[0077]** Directamente al final de un tratamiento térmico anhidro se recupera una sustancia bruta sólida de color blanco y que corresponde a agregados más o menos groseros hechos de nanopartículas talcosas sintéticas elementales agregadas unas a otras. Ventajosamente, al final del tratamiento térmico anhidro se prevé una molienda mecánica para desagregar estos agregados convirtiéndolos así en nanopartículas talcosas sintéticas elementales individualizadas y para así obtener una composición pulverulenta. La repartición dimensional de estas nanopartículas talcosas sintéticas elementales es sensiblemente unimodal y monodispersa.

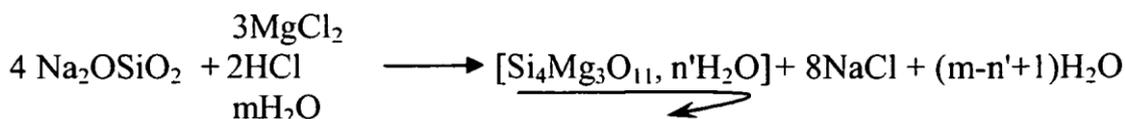
**[0078]** Según un modo preferido de puesta en ejecución, se utiliza una composición de querolitas previamente preparada a partir de un gel silicometalico de fórmula química  $Si_4Mg_3O_{11,n}H_2O$ , por medio de un tratamiento hidrotérmico apropiado.

**[0079]** En este caso, el segundo procedimiento de preparación comprende asimismo y ventajosamente una etapa preliminar en la cual se prepara una composición de querolitas, la cual será posteriormente sometida a un tratamiento térmico anhidro como se ha enunciado anteriormente.

**[0080]** Ventajosamente, dicha composición de querolitas se prepara a partir de un gel silicometalico de fórmula  $Si_4Mg_3O_{11,n}H_2O$ , al cual se le somete a un tratamiento hidrotérmico a presión de agua saturante y a una temperatura comprendida entre 100°C y 240°C, durante un periodo de tiempo de un día a varios meses.

**[0081]** La elección de los parámetros, sobre todo de temperatura y de duración, de dicho tratamiento hidrotérmico permite cierto control de la granulometría de las partículas de talco sintético que serán finalmente obtenidas. Según los parámetros elegidos, las nanopartículas talcosas sintéticas que serán obtenidas al final tendrán una granulometría que puede variar de 10 nm a 1 µm, con una repartición granulométrica sensiblemente unimodal y monodispersa.

**[0082]** Ventajosamente, el gel silicometalico se prepara por coprecipitación, como se ha indicado anteriormente con referencia al primer procedimiento de preparación, según la reacción:



siendo m, n' y (m-n'+1) números enteros positivos.

**[0083]** Ventajosamente, la composición de querolitas salida directamente del tratamiento hidrotérmico de dicho gel silicometalico es secada y después molida para así obtener una composición pulverulenta antes de someterla a dicho tratamiento térmico anhidro. Para hacer esto, el secado puede realizarse por medio de una estufa; por ejemplo a una temperatura del orden de 60°C, durante un periodo de tiempo de al menos uno a dos días. La molienda se realiza ventajosamente de manera mecánica; por ejemplo con un mortero preferiblemente de ágata para evitar todo riesgo de contaminación de la composición de querolitas.

**[0084]** Las similitudes estructurales que existen entre nanopartículas talcosas sintéticas obtenidas según este segundo procedimiento de preparación y un talco natural han sido también puestas en evidencia mediante métodos de análisis por difracción de rayos X y por absorción de infrarrojos.

5 **[0085]** Por ejemplo, en difracción de rayos X la distinción entre las nanopartículas talcosas sintéticas y un talco natural aparece en particular en la posición del pico de difracción que corresponde al plano (001). Para las nanopartículas talcosas sintéticas obtenidas según el segundo procedimiento de preparación, este pico de difracción se encuentra a una distancia comprendida entre 9,40 Å y 9,68 Å, en lugar de 9,35 Å para el talco natural.

10 **[0086]** Más en particular, las nanopartículas talcosas sintéticas obtenidas según el segundo procedimiento de preparación están caracterizadas por un análisis por difracción de rayos X que conduce a la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos siguientes:

- un pico situado a 9,40-9,68 Å, que corresponde a un plano (001);
- un pico situado a 4,50-4,60 Å, que corresponde a un plano (020);
- 15 - un pico situado a 3,10-3,20 Å, que corresponde a un plano (003);
- un pico situado a 1,50-1,55 Å, que corresponde a un plano (060).

**[0087]** Ventajosamente, el pico de difracción que corresponde al plano (001) está situado a una distancia del orden de 9,40-9,43 Å.

20

**[0088]** Ventajosamente, el segundo procedimiento de preparación permite obtener nanopartículas talcosas sintéticas que tienen una granulometría inferior a 500 nm, comprendida en particular entre 20 nm y 100 nm. Estas nanopartículas talcosas sintéticas tienen además una distribución granulométrica sensiblemente unimodal y monodispersa.

25 **[0089]** En una segunda variante, un material compuesto según la invención comprende, a título de nanopartículas filosilicatadas sintéticas, nanopartículas minerales filosilicatadas laminares sintéticas, llamadas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante, hechas a base de una interestratificación entre:

- al menos una fase mineral no inflante, formada por un apilamiento de hojas elementales tipo filogermanosilicato 2/1 y de fórmula química -  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  -, y

30 - al menos una fase mineral inflante, formada por un apilamiento de hojas elementales tipo filogermanosilicato 2/1 y por al menos un espacio interfoliar entre dos hojas elementales consecutivas; teniendo dicha fase mineral inflante por fórmula química

-  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{M}^{2+})_{\varepsilon'} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -,  
y en dichas fórmulas químicas:

35 - M designa al menos un metal divalente y tiene por fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{CO}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$ ; representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y tal que

- x es un número real del intervalo [0; 1],

-  $\varepsilon$  y  $\varepsilon'$  se refieren respectivamente al déficit catiónico de las hojas elementales de la fase inflante, y a los cationes presentes en el (los) espacio(s) interfoliar(es),

40 - un análisis por difracción de rayos X de dichas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante conduce a la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia del orden de 14-15 Å, representativo de dicha fase mineral inflante,

- planos representativos de dicha fase mineral no inflante:

- un plano (001) situado a una distancia del orden de 9,60-10,50 Å;

45 - un plano (020) situado a 4,50-4,60 Å;

- un plano (003) situado a 3,10-3,20 Å;

- un plano (060) situado a 1,50-1,55 Å.

**[0090]** En las fórmulas químicas representativas de fases minerales no inflantes y de las fases minerales inflantes -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  - y -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{M}^{2+})_{\varepsilon'} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -, de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante, Si y Ge se refieren a los iones de silicio y/o a los iones de germanio que ocupan los sitios tetraédricos de la red cristalina. M simboliza los cationes metálicos divalentes de los sitios octaédricos (por ejemplo  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{2+}$ ).

55 **[0091]** Las esmectitas corresponden al grupo más diversificado de los minerales arcillosos 2/1. En vista de su estructura, se las califica como del tipo T.O.T. (tetraedro-octaedro-tetraedro) inflante.

**[0092]** Dichas esmectitas están en efecto constituidas por un apilamiento irregular de hojas elementales de estructura cristalina cuyo número varía de varias unidades a varias decenas de unidades; estando cada hoja elemental constituida por la asociación de dos capas de tetraedros situadas a uno y otro lado de una capa de octaedros.

60

**[0093]** La capa octaédrica de las esmectitas está formada por dos planos de iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  (en la proporción molar  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  de 2:1). A uno de y otro lado de esta capa media se disponen redes bidimensionales de tetraedros uno de cuyos vértices está ocupado por un oxígeno de la capa octaédrica, mientras que los otros tres lo están por oxígenos

sensiblemente coplanares. En las esmécticas naturales, los sitios tetraédricos están generalmente ocupados por iones  $\text{Si}^{4+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ , y los sitios octaédricos lo están más a menudo por los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ . Una pequeña proporción de los sitios octaédricos y/o tetraédricos no está ocupada y es responsable del déficit catiónico de la red cristalina que forma las hojas elementales.

5

**[0094]** Las esmectitas se caracterizan asimismo por la presencia, entre las hojas elementales, de espacios interfoliare que encierran agua y cationes que forman la fase inflante del mineral. En las esmectitas naturales, estos cationes interfoliare son generalmente iones  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y/o  $\text{Na}^+$ .

10

**[0095]** Esta estructura particular les confiere a las esmectitas la particularidad de poder formar fácilmente complejos laminares con el agua y con numerosas moléculas orgánicas, tales como el glicerol y el etilenglicol, que se insertan en el espacio interfoliar. Asimismo, los cationes interfoliare están débilmente enlazados al resto de la red y debido a ello son susceptibles de ser intercambiados con otros cationes, con mayor o menor facilidad. Se habla de capacidad de intercambio catiónico del mineral.

15

**[0096]** Las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante anteriormente mencionadas son nanopartículas minerales de una estructura y de una capacidad de intercambio catiónico que recuerdan a las de las esmectitas naturales, pero cuyas características estructurales, tales como la cristalinidad y la relación - fase inflante/fase mineral no inflante -, a la vista de los parámetros particulares aplicados al realizarse su preparación, pueden ser previsibles y/o relativamente bien definidas.

20

**[0097]** Estas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante son además más hidrofílicas que las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas, y presentan una superficie accesible aún más importante, que favorece la dispersión en la suspensión de precursores de la matriz metálica al realizarse la formación del material compuesto como se describe de aquí en adelante, y la adsorción de las nanopartículas en los granos metálicos a lo largo del crecimiento metálico, sin redundar en detrimento de este crecimiento metálico.

25

### Tercer procedimiento de preparación

30

**[0098]** Dichas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante se preparan según un tercer procedimiento de preparación que está caracterizado por el hecho de que se realiza un tratamiento hidrotérmico de un gel silico/germano-metálico de fórmula química -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  -, en estado líquido; se realiza dicho tratamiento hidrotérmico durante un periodo de tiempo y a una temperatura comprendida entre  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  que se eligen en función de las características estructurales deseadas para dichas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante a preparar; se realiza dicho tratamiento hidrotérmico a una presión controlada del orden de 16 bares y bajo agitación; para una temperatura y una duración del tratamiento hidrotérmico determinadas se realiza una adición complementaria de agua a dicho gel silico/germano-metálico para así ajustar la relación agua/sólido representativa de la mezcla reactiva a base de gel silico/germano-metálico a tratar, en función de la relación volumétrica - fase mineral inflante/fase mineral no inflante - deseada para las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante a preparar.

35

40

**[0099]** Hay que observar que la publicación "Síntesis y estabilidad de las estevensitas y de los talcos, magnésicos y níquelíferos, entre  $80$  y  $240^\circ\text{C}$ ", A. Decarreau et al. XP008075903, describe un procedimiento que permite obtener distintos minerales, estevensitas, querolitas y talcos, dependiendo la formación de cada mineral estrictamente de la temperatura. Ninguno de los minerales obtenidos por este procedimiento presenta un difractograma que comprenda un pico de difracción para un plano (001) representativo de una fase mineral inflante, situado a una distancia del orden de 14 a 15 angstroms. Este documento no describe composiciones de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante, ni un procedimiento que permita obtener tales composiciones.

45

**[0100]** En el tercer procedimiento de preparación, el producto silico/germano-metálico de partida, que es sometido directamente al tratamiento hidrotérmico, se presenta en forma de un gel, es decir, en forma de una sustancia fuertemente hidratada que tiene una consistencia gelatinosa. Este gel presenta un comportamiento tixotrópico y deviene líquido por medio de una simple agitación mecánica. En este tercer procedimiento de preparación, el gel silico/germano-metálico de partida se prepara ventajosamente por medio de una reacción de coprecipitación como se ha descrito anteriormente haciendo referencia al primer procedimiento de preparación.

50

55

**[0101]** En el tercer procedimiento de preparación, la adición complementaria de agua permite también prevenir la calcinación de la fracción sólida (el gel de partida, el producto final y los eventuales productos intermedios). La necesidad de esta adición de agua y la mínima cantidad de agua a añadir para evitar la calcinación dependen esencialmente del grado de hidratación del gel inicial, de la temperatura de tratamiento y de la duración de este tratamiento. Sin embargo, la proporción de agua/sólido elegida para efectuar el tratamiento hidrotérmico no es anodina, sino que influye en algunas de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante que serán obtenidas al final. En particular, esta proporción influye de manera significativa en la cristalinidad del producto y en la proporción - fase mineral inflante/fase mineral no inflante -, y por consiguiente en fin en

60

particular en la capacidad de intercambio catiónico del producto obtenido, así como en la capacidad del mismo para ser cargado con diversas moléculas y sustancias.

5 **[0102]** La duración del tratamiento hidrotérmico, que puede ir de un día a varios días, tiene gran influencia sobre todo en la cristalinidad del mineral sintético obtenido al final.

10 **[0103]** Ventajosamente, en el tercer procedimiento de preparación el tratamiento hidrotérmico de dicho gel silico/germano-metálico se efectúa por medio de una autoclave. Preferiblemente se utiliza una autoclave de acero con encamisado interior de politetrafluoroetileno (Teflon®), de titanio o de acero inoxidable.

15 **[0104]** Ventajosamente, dicho tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura del orden de 220°C, para una duración del orden de 15 días. Según una variante de realización, dicho tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura del orden de 300°C, para una duración del orden de 5 horas.

20 **[0105]** Para realizar el tratamiento hidrotérmico bajo agitación, puede por ejemplo disponerse una barra imantada en el interior de la autoclave.

25 **[0106]** Al final de este tratamiento hidrotérmico, se obtiene una composición mineral sintética que se presenta en forma de una solución coloidal que encierra a dichas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante. Estas nanopartículas minerales sintéticas, en solución en el agua, pueden encontrarse ya sea en un estado en el cual las mismas están más o menos individualizadas unas con respecto a otras, o bien están organizadas en agregados más o menos groseros formados por nanopartículas elementales de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante agregadas unas a otras.

30 **[0107]** Ventajosamente, al final del tratamiento hidrotérmico se recupera una composición coloidal que puede utilizarse tal cual, o que como variante puede someterse a una etapa de secado seguida de una etapa de molienda mecánica, como se ha indicado anteriormente con referencia al primer procedimiento de preparación, para obtener una composición sólida que comprende nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante individualizadas.

### 35 **Composiciones obtenidas por medio del tercer procedimiento de preparación**

40 **[0108]** De entre las composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante que pueden ser obtenidas por medio de este tercer procedimiento de preparación y que pueden ser utilizadas en un material compuesto según la invención, pueden citarse a título de ejemplo particular composiciones de interestratificado de talco-estevensita sintético en las cuales las nanopartículas minerales forman una interestratificación entre:

- un apilamiento de hojas de talco de fórmula -  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  -, que forma la fase mineral no inflante, y  
 - un apilamiento de hojas tipo estevensita, de fórmula -  $(\text{Si}_4\text{Mg}_{3-\epsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Mg}^{2+})_\epsilon) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -, que forma la fase mineral inflante.

45 **[0109]** Igualmente, el tercer procedimiento de preparación permite obtener composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de composiciones análogas a una composición de interestratificado de talco-estevensita, como por ejemplo composiciones llamadas "germaníferas", en las cuales al menos una parte de los cationes  $\text{Si}^{4+}$  de los sitios tetraédricos está sustituida por cationes  $\text{Ge}^{4+}$ . Del mismo modo, puede tratarse de composiciones llamadas "derivadas" o llamadas "funcionalizadas", por ejemplo cuando los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  de los sitios octaédricos están en proporciones variables sustituidos por otros cationes divalentes con vistas a obtener partículas con mejoradas propiedades físicas, en particular ópticas y/o eléctricas y/o magnéticas, con respecto a las partículas de talco natural.

50 **[0110]** Análisis realizados en particular por difracción de rayos X les han permitido a los inventores caracterizar las fases mineralógicas de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante obtenidas, y confirman que el tratamiento hidrotérmico aplicado directamente a un gel silicometalico de fórmula química -  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$  - (es decir, un gel silico/germano-metálico de fórmula química -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$  -, en la cual x es igual a 1 y M designa al magnesio) conduce a la obtención de una composición coloidal que comprende nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante tipo talco-estevensita.

55 **[0111]** Por otra parte, estos análisis han permitido establecer la influencia de la relación de agua/sólido representativa de la mezcla reactiva a base de gel silico/germano-metálico en la proporción de la fase inflante en el mineral sintético preparado. Para una temperatura y un tiempo de tratamiento hidrotérmico dados, cuanto más aumenta esta relación tanto más disminuye la parte que corresponde a la fase inflante.

60 **[0112]** Así, ventajosamente, las nanopartículas filosilicatadas sintéticas de un material compuesto según la invención se eligen de entre los miembros del grupo que consta de:

1) nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas tales como las definidas anteriormente, y en particular nanopartículas talcosas sintéticas tales como las definidas anteriormente,

2) nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante tales como las definidas anteriormente.

**[0113]** La invención se extiende asimismo a un material compuesto caracterizado por el hecho de que dichas nanopartículas filosilicatadas sintéticas son obtenidas por un procedimiento de preparación que se elige de entre los miembros del grupo que consta del primer procedimiento de preparación, del segundo procedimiento de preparación y del tercer procedimiento de preparación anteriormente mencionados.

**[0114]** Ventajosamente y según la invención, el material compuesto comprende una proporción volumétrica de nanopartículas filosilicatadas sintéticas inferior al 20% (y superior al 0%).

**[0115]** En un material según la invención, las nanopartículas filosilicatadas sintéticas están repartidas de forma tal que quedan individualizadas y dispersadas en el seno de la matriz metálica, y más en particular en el seno de los granos de la matriz metálica.

**[0116]** Ventajosamente y según la invención, la matriz metálica está constituida por un metal que se elige de entre los miembros del grupo que consta de Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pt y Sn, por un compuesto intermetálico o una aleación de varios metales elegidos de entre los metales anteriormente citados, o por una aleación de uno o varios de dichos metales con un metaloide.

**[0117]** La matriz metálica puede estar constituida por un metal elegido de entre los metales anteriormente citados, en solitario, o bien en forma de compuesto intermetálico, o bien en forma de una aleación de varios metales, o bien en forma de una aleación con un metaloide. Son particularmente interesantes los materiales compuestos cuya matriz es de níquel, una aleación metálica de níquel con otros metales o una aleación de níquel con un metaloide (como por ejemplo NiP).

**[0118]** Un revestimiento constituido por un material compuesto según la invención puede ser depositado por vía electrolítica sobre el sustrato a tratar.

**[0119]** El procedimiento de deposición sobre un sustrato de un revestimiento constituido por el material compuesto según la invención consiste en efectuar una deposición electrolítica utilizando una solución de precursores de la matriz metálica del revestimiento. Dicho procedimiento de deposición está caracterizado por el hecho de que la solución de precursores contiene además nanopartículas filosilicatadas sintéticas.

**[0120]** Así, la invención se extiende a un procedimiento de deposición sobre un sustrato de un revestimiento constituido por un material compuesto que comprende una matriz metálica en cuyo seno están repartidas partículas minerales filosilicatadas laminares, caracterizado por el hecho de que consiste en efectuar una deposición electrolítica utilizando una solución de precursores de la matriz metálica del revestimiento que contiene además nanopartículas llamadas nanopartículas filosilicatadas sintéticas, minerales silico/germano-metálicas laminares sintéticas hidrofílicas que presentan una dimensión media comprendida entre 10 nm y 1  $\mu$ m.

**[0121]** En un modo de realización, el procedimiento de deposición es puesto en ejecución por vía química, mediante la puesta en contacto de la superficie del sustrato a revestir con la solución que contiene los precursores de la matriz metálica, las nanopartículas filosilicatadas sintéticas y un compuesto que actúa como catalizador para la oxidorreducción de los precursores de la matriz metálica del revestimiento. Ventajosamente y según la invención, dicho catalizador es depositado previamente sobre el sustrato.

**[0122]** En otro modo de realización, el procedimiento de deposición es puesto en ejecución por vía electroquímica en una célula electroquímica en la cual dicho sustrato a revestir constituye el cátodo y el electrolito es una solución de precursores de la matriz metálica del revestimiento que contiene además las nanopartículas filosilicatadas sintéticas. Ventajosamente y según la invención, el ánodo de la célula electroquímica está constituido por el metal que forma la matriz o de un ánodo insoluble.

**[0123]** En un procedimiento de deposición según la invención, ventajosamente los precursores de la matriz metálica se eligen de entre los miembros del grupo que consta de los compuestos iónicos, complejados o no, reducibles en solución por vía química o por medio de aportación de electrones. A título de ejemplo, pueden citarse sales tales como cloruros, sulfatos y sulfamatos, así como complejos tales citratos y acetatos.

**[0124]** La solución de precursores contiene además uno o varios compuestos que permiten ajustar el pH al valor deseado, así como las partículas de talco modificado.

**[0125]** Cuando se deposita por vía electroquímica un revestimiento que comprende una matriz de níquel, el electrolito es una solución que contiene al menos una sal de níquel elegida de entre los miembros del grupo que consta de sulfato de níquel y cloruro de níquel, un agente regulador del pH y un electrolito de soporte. Un regulador del pH particularmente preferido es el ácido bórico. A pH 4,5, el mismo forma un complejo con el níquel liberando un  $H^+$  y

equilibra así la reducción de los iones  $H^+$  en el cátodo. Como ejemplo de electrólito de soporte, puede citarse por ejemplo el sulfato de sodio, el sulfato de magnesio y el bromuro de sodio.

**[0126]** Cuando se deposita por vía electroquímica un revestimiento que comprende una matriz de níquel-fósforo, puede utilizarse un electrólito que contenga al menos una sal de níquel elegida de entre los miembros del grupo que consta del sulfato y del cloruro de níquel, un agente regulador del pH, un precursor de fósforo y un electrólito de soporte. Se elige ventajosamente como precursor de fósforo el  $H_3PO_3$ . El regulador del pH puede elegirse de entre los miembros del grupo que consta de  $H_3PO_4$  y  $H_3BO_3$ , siendo particularmente preferido el  $H_3PO_4$ . Como ejemplo de electrólito de soporte, puede citarse por ejemplo el sulfato de sodio, el sulfato de magnesio y el bromuro de sodio.

**[0127]** Cuando se deposita por vía electroquímica un revestimiento que comprende una matriz de cinc-níquel, pueden utilizarse electrólitos básicos o ácidos que contengan al menos una sal de níquel elegida de entre los miembros del grupo que consta del sulfato y del cloruro de níquel, al menos un óxido de cinc o una sal de cinc tal como el cloruro de cinc, un complejante tipo amina y un electrólito de soporte tal como por ejemplo KCl.

**[0128]** El procedimiento es puesto en ejecución en las condiciones habituales de las deposiciones electroquímicas. La duración de la electrólisis depende sobre todo del espesor deseado para el revestimiento. La temperatura en la célula electroquímica está ventajosamente comprendida entre  $0^{\circ}C$  y  $90^{\circ}C$  y la densidad de corriente aplicada a la célula está comprendida entre 0,1 y 10  $A.dm^{-2}$ . Se utiliza preferiblemente una célula electroquímica en la cual el ánodo es del tipo de un ánodo soluble, estando constituido por el metal a depositar.

**[0129]** Por otro lado, ventajosamente en un procedimiento de deposición según la invención se utiliza una proporción de nanopartículas filosilicatadas sintéticas tal que la proporción volumétrica de estas nanopartículas filosilicatadas sintéticas en el revestimiento obtenido es inferior al 20% (y desde luego superior al 0%).

**[0130]** El sustrato puede estar constituido por un material intrínsecamente conductor (como por ejemplo un metal o una aleación) utilizado en estado macizo o bien en forma de revestimiento sobre un soporte cualquiera. El sustrato puede además estar constituido por un material aislante o semiconductor (como por ejemplo un polímero o una cerámica) cuya superficie a tratar se ha hecho conductora por medio de una preliminar etapa de metalización.

**[0131]** Las propiedades mecánicas de los revestimientos compuestos han sido sometidas a ensayo con un tribómetro del tipo de los de pin-disco, en el cual el pin (que constituye el cuerpo antagonista) es una bola de acero 100C6 que tiene una dureza de 100 Hv. Cuando se utiliza un disco hecho únicamente de níquel, la adherencia del níquel al acero se manifiesta por un elevado coeficiente de rozamiento y una importante tasa de desgaste de la bola de acero. Cuando el disco utilizado está constituido por un material compuesto que comprende una matriz de níquel y nanopartículas filosilicatadas sintéticas según la invención, disminuyen considerablemente el coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste.

**[0132]** La invención se refiere asimismo a un material compuesto, un sustrato, un revestimiento lubricante y un procedimiento de deposición caracterizados en combinación por la totalidad o parte de las características anteriormente mencionadas o que se mencionan de aquí en adelante.

**[0133]** Otras finalidades, ventajas y características de la invención quedarán de manifiesto a la luz de la lectura de la descripción y de los ejemplos que se dan a continuación a título no limitativo y que se refieren a las figuras adjuntas, en las cuales:

- la figura 1 es un esquema que ilustra un revestimiento formado por un material compuesto según el estado de la técnica,
- la figura 2 muestra tres espectros de absorción registrados en el medio infrarrojo y que corresponden a tres composiciones de nanopartículas filosilicatadas sintéticas distintas susceptibles de ser incorporadas a un material compuesto según la invención,
- la figura 3 corresponde a una ampliación de los espectros precedentes, al nivel de la zona comprendida entre  $3850\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,
- la figura 4 muestra la zona comprendida entre  $6000\text{ cm}^{-1}$  y  $8000\text{ cm}^{-1}$  de tres espectros de absorción registrados en el infrarrojo cercano, que corresponden a las tres composiciones de la figura 1,
- las figuras 5 y 6 muestran los difractogramas de RX que corresponden a las tres composiciones de la figura 2 y a una cuarta composición particular de nanopartículas filosilicatadas sintéticas,
- las figuras 7a, 7b y 7c representan micrografías tomadas en microscopio electrónico de barrido de una composición de nanopartículas filosilicatadas sintéticas susceptibles de ser incorporadas a un material compuesto según la invención,
- las figuras 8 y 9 corresponden a micrografías tomadas en microscopio electrónico de transmisión, que ilustran el tamaño nanométrico y la distribución sensiblemente unimodal y monodispersa de las nanopartículas filosilicatadas sintéticas de tres composiciones particulares,
- la figura 10 muestra los difractogramas que corresponden al análisis por difracción de rayos X efectuado en cuatro composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante, preparadas según el tercer procedimiento de preparación con distintas proporciones de agua/sólido en el tratamiento hidrotérmico,

- las figuras 11a a 11d corresponden a análisis por difracción de rayos X efectuados en láminas orientadas saturadas con etilenglicol y calcio, preparadas con las cuatro composiciones precedentes de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante,
- la figura 12 muestra tres espectros de absorción registrados en el medio infrarrojo y que corresponden a tres composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante particulares,
- las figuras 13a y 13b corresponden a ampliaciones de los espectros de la figura 1, realizadas al nivel de zonas particulares,
- la figura 14 corresponde a espectros de absorción registrados en el infrarrojo cercano, que ilustran la conversión por medio de un tratamiento térmico anhidro de una composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante según la invención en una composición de nanopartículas talcosas sintéticas,
- la figura 15 muestra tres difractogramas que corresponden al análisis por difracción de rayos X de las composiciones minerales que constituyen los objetos de las figuras 12, 13a, 13b y 14, y confirma las observaciones,
- las figuras 16 y 17 son representaciones esquemáticas que ilustran respectivamente la organización cristalina de nanopartículas talcosas sintéticas obtenidas tras una conversión por medio de un tratamiento térmico anhidro de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante obtenidas según el tercer procedimiento de preparación, y la organización cristalina de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante obtenidas según el tercer procedimiento de preparación,
- la figura 18 muestra tres espectros de absorción registrados en el medio infrarrojo y que corresponden a tres composiciones minerales de nanopartículas talcosas sintéticas particulares,
- las figuras 19a y 19b corresponden a ampliaciones de los espectros de la figura 18, al nivel de zonas particulares,
- la figura 20 muestra tres espectros de absorción registrados en el infrarrojo cercano, que corresponden a estas tres composiciones minerales de nanopartículas talcosas sintéticas,
- la figura 21 muestra los difractogramas que corresponden al análisis por difracción de rayos X efectuado en otras tres composiciones minerales de nanopartículas talcosas sintéticas particulares,
- la figura 22 muestra los difractogramas comparativos entre una composición de nanopartículas talcosas sintéticas preparada según el segundo procedimiento de preparación y una muestra de talco natural, asimismo de tamaño nanométrico, pero obtenido por medio de una molienda mecánica intensiva,
- la figura 23 es un esquema que ilustra un revestimiento formado por un material compuesto según la invención.

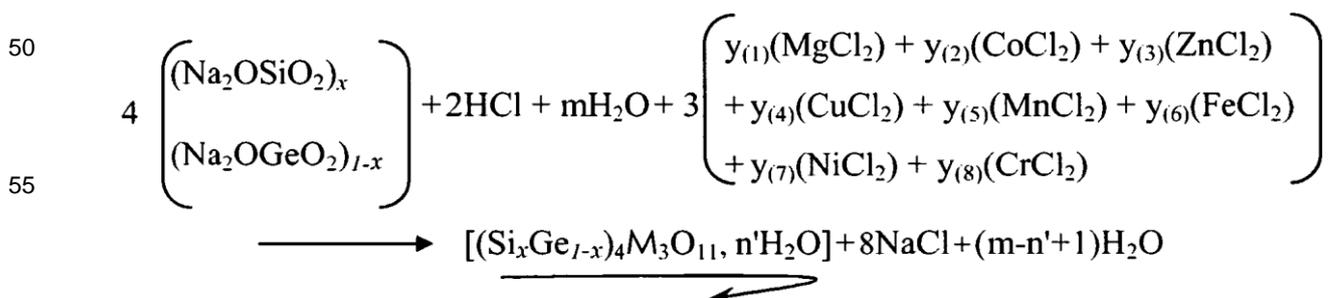
**[0134]** La figura 1 representa un revestimiento hecho de un material compuesto según la WO 2004/063428 que comprende partículas 2 de talco natural modificadas incorporadas a una matriz metálica hecha de granos 3, estando esta matriz metálica depositada sobre un sustrato 4. Como se ve, el tamaño de estas partículas 2 es del mismo orden de magnitud como el tamaño de los granos metálicos 3. En consecuencia, las partículas 2 de talco natural son intercaladas entre los granos, estorban el crecimiento de los granos metálicos a lo largo de la deposición, y sobresalen de la superficie libre del revestimiento, ocasionando una gran rugosidad de éste último tras la etapa de deposición. Además, la incorporación de talco natural induce una incorporación de impurezas.

EJEMPLO 1: preparación de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas (filosilicatadas) según el primer procedimiento de preparación

A/ - PROTOCOLO GENERAL DE UN PRIMER PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS SILICO/GERMANO-METÁLICAS SINTÉTICAS:

**1/ - Preparación de un gel silico/germano-metálico**

**[0135]** Se prepara un gel silico/germano-metálico por medio de una coprecipitación según la siguiente ecuación de reacción:



**[0136]** Esta reacción de coprecipitación permite obtener un gel silico/germano-metálico hidratado que tiene la estequiometría de un talco natural (4 Si/Ge para 3 M). Dicha reacción de coprecipitación se pone en ejecución a partir de:

1. una solución acuosa de metasilicato de sodio pentahidratado o una solución acuosa de metagermanato de sodio, o una mezcla de estas dos soluciones en las proporciones molares  $x:(1-x)$ ,
2. una solución de cloruro de metal, preparada con una o varias sales de metal (en forma de cristales higroscópicos) diluida(s) en agua destilada, y
3. una solución de ácido clorhídrico 1N.

**[0137]** La preparación del gel silico/germano-metálico se realiza siguiendo el protocolo siguiente:

1. se mezclan la solución de ácido clorhídrico y la solución de cloruro de metal (o de metales),
2. se añade esta mezcla a la solución de metasilicato y/o de metagermanato de sodio; y el gel de coprecipitación se forma instantáneamente,
3. se recupera el gel tras centrifugación (a como mínimo entre 3000 y 7000 revoluciones por minuto, durante 15 minutos) y eliminación del supernatante (la solución de cloruro de sodio formada),
4. se lava el gel con agua destilada u osmosada, o bien con agua del grifo (son necesarios como mínimo dos ciclos de lavado/centrifugación).

**[0138]** Al final de esta primera fase, se obtiene un gel silico/germano-metálico  $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{11} \cdot nH_2O$  fuertemente hidratado y de consistencia gelatinosa. Este gel presenta un comportamiento tixotrópico, es decir que pasa de un estado viscoso a un estado líquido cuando se le agita, y luego recupera su estado inicial tras cierto tiempo de reposo.

## 2/ - Tratamiento hidrotérmico del gel silico/germano-metálico

**[0139]** El gel silico/germano-metálico tal como el anteriormente obtenido es sometido a un tratamiento hidrotérmico, a una temperatura de 300°C a 500°C.

**[0140]** Para hacer esto:

1. se pone el gel, en forma licuada, en un reactor/autoclave; y eventualmente se ajusta la relación de líquido/sólido a un valor del orden de 0,83 (estando la cantidad de líquido expresada en  $cm^3$  y estando la cantidad de sólido expresada en gramos),
2. el reactor/autoclave se pone en el interior de una estufa, a la temperatura de reacción (establecida entre 300°C y 500°C), durante toda la duración del tratamiento.

**[0141]** Los inventores han podido constatar que la temperatura del tratamiento hidrotérmico dependía de la granulometría de las partículas. Cuanto más baja es esta temperatura, tanto más pequeñas son las partículas sintetizadas (del orden de 10 nanómetros a 300°C, hasta 1  $\mu m$  para una temperatura del orden de 500°C).

**[0142]** Asimismo, los inventores han podido observar que la duración del tratamiento dependía esencialmente de la cristalinidad y la estabilidad térmica de las partículas sintetizadas. El tratamiento hidrotérmico debe ser de una duración suficiente para permitir una conversión de la masa gelatinosa inicial en un material sólido cristalizado y térmicamente estable.

**[0143]** A lo largo del tratamiento hidrotérmico, el gel silico/germano-metálico pierde progresivamente su consistencia gelatinosa para adoptar una estructura cristalina particular cuya cristalinidad aumenta con el tiempo. Esta cristalización progresiva de la materia puede ser constatada por medio de un análisis por difracción de rayos X, y se traduce en los difractogramas correspondientes en forma de la aparición de picos característicos que se afinan y se intensifican a lo largo de todo el tratamiento.

**[0144]** Al final de este tratamiento hidrotérmico, se obtiene una composición sintética coloidal que comprende nanopartículas filosilicatadas (silico/germano-metálicas) laminares sintéticas cristalinas puras en suspensión en el agua. Al final de este tratamiento hidrotérmico, la composición coloidal obtenida puede utilizarse directamente, o bien y como variante puede realizarse un tratamiento ulterior, y en particular:

3. se filtra el contenido del reactor para recuperar del mismo la fase sólida,
4. se seca la composición sólida en la estufa a 60°C, durante 1 día,
5. una vez seca, la composición sólida es molida con un mortero de ágata.

**[0145]** Se obtiene entonces al final una composición sólida dividida cuyo color es función de la naturaleza del o de los cloruro(s) de metal utilizado(s) para la preparación del gel silico/germano-metálico (y asimismo, dado el caso, de las respectivas proporciones de estos cloruros de metal).

## B/ - ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURALES DE LAS NANOPARTÍCULAS OBTENIDAS:

**[0146]** Se indican a continuación los resultados de análisis de distintas composiciones sintéticas obtenidas siguiendo el protocolo que se ha expuesto anteriormente. Estos resultados no tan sólo confirman que el primer procedimiento de preparación permite efectivamente conseguir la formación de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares minerales (filosilicatadas) que tienen características estructurales (y en particular una laminaridad y una

5 cristalinidad) muy similares a las de los talcos naturales. Dichos resultados ponen también de manifiesto que, sobre todo en virtud de la selección de la temperatura y del tiempo de puesta en ejecución, el primer procedimiento de preparación permite de manera extremadamente sencilla sintetizar nanopartículas minerales filosilicadas (silico/germano-metálicas) laminares sintéticas estables y puras, que tienen un tamaño y características cristalinas definidos y previsibles, y que por lo tanto en particular pueden ser adaptadas para entrar en la composición de un material compuesto según la invención apto para formar un revestimiento lubricante.

10 **[0147]** Los análisis han sido en particular realizados por espectroscopia infrarroja por transmisión, por difracción de los rayos X y por medio de observaciones en microscopio electrónico. Los datos recogidos se presentan en las adjuntas figuras 2 a 8 y se comentan a continuación.

### 1/ - Análisis en el infrarrojo

15 **[0148]** A título de referencia, es sabido que en el infrarrojo las bandas de vibración características de un talco natural son las siguientes (con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ ):  
 -  $3678\text{ cm}^{-1}$ : vibración del enlace  $\text{Mg}_3\text{-OH}$ ;  
 -  $1018\text{ cm}^{-1}$ : vibración del enlace  $\text{Si-O-Si}$ ;  
 -  $669\text{ cm}^{-1}$ : vibración del enlace  $\text{Mg-O-Si}$ ;  
 -  $7185\text{ cm}^{-1}$ : vibración del enlace  $\text{Mg}_3\text{-OH}$ .

20 **[0149]** Las figuras 2 a 4 representan los resultados de análisis realizados respectivamente en medio infrarrojo y en el infrarrojo cercano, en las tres composiciones sintéticas siguientes:  
 - una composición de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas de fórmula  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , preparada según el primer procedimiento de preparación (con  $\text{Mg}^{2+}$  como catión octaédrico), con un tratamiento hidrotérmico a  $300^\circ\text{C}$  durante 3 días (en las figuras, esta composición está referenciada con la referencia PS Mg  $300^\circ\text{C}$ ),  
 25 - una composición de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas de fórmula  $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , preparada según el primer procedimiento de preparación (con  $\text{Ni}^{2+}$  como catión octaédrico), con un tratamiento hidrotérmico a  $300^\circ\text{C}$  durante 3 días (en las figuras, esta composición está referenciada con la referencia PS Ni  $300^\circ\text{C}$ ),  
 30 - una composición de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas de fórmula  $\text{Si}_4(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , preparada según el primer procedimiento de preparación (con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  como cationes octaédricos en proporciones equimolares), con un tratamiento hidrotérmico a  $300^\circ\text{C}$  durante 3 días (en las figuras, esta composición está referenciada con la referencia PS Co Ni  $300^\circ\text{C}$ ).

35 **[0150]** La adquisición de los espectros de infrarrojo se ha realizado con un espectrómetro Nicolet 510-FTIR en un dominio de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

40 **[0151]** El espectro obtenido en el medio infrarrojo (figuras 1 y 2) muestra que la composición sintética PS Mg  $300^\circ\text{C}$  es una composición mineral que es estructuralmente muy similar a un talco natural. En particular, esto se traduce en la presencia de picos representativos de las vibraciones de los enlaces  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  ( $3678\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Si-O-Si}$  ( $1018\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{Mg-O-Si}$  ( $669\text{ cm}^{-1}$ ).

45 **[0152]** Los resultados obtenidos de las mediciones efectuadas por reflexión difusa en el infrarrojo cercano y de los cuales la figura 4 muestra una ampliación de la zona comprendida entre  $8000\text{ cm}^{-1}$  y  $6000\text{ cm}^{-1}$ , permiten asimismo constatar la presencia de un pico particularmente pronunciado a  $7185\text{ cm}^{-1}$ . Este pico situado a  $7185\text{ cm}^{-1}$  forma asimismo parte de los cuatro picos de referencia de los talcos naturales.

**[0153]** El pico a  $7265\text{ cm}^{-1}$ , situado en las inmediaciones de este pico de referencia, refleja una ligera hidratación de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas.

50 **[0154]** Cuando se trata de las otras dos composiciones sintéticas que se presentan asimismo como ejemplo (PS Ni  $300^\circ\text{C}$  / PS Co Ni  $300^\circ\text{C}$ ), sus espectros de absorción en el infrarrojo presentan numerosas similitudes con el de la composición sintética PS Mg  $300^\circ\text{C}$ , empezando por la presencia de cuatro picos que se superponen a los cuatro picos de referencia de un talco natural o están en las inmediaciones de los mismos.

55 **[0155]** Estas similitudes de los espectros infrarrojos traducen una gran similitud estructural existente entre las nanopartículas minerales filosilicadas (silico/germano-metálicas) laminares sintéticas de las composiciones sintéticas obtenidas según el primer procedimiento de preparación, y un talco natural. Los eventuales desplazamientos que pueden observarse para ciertos picos (por ejemplo, al nivel de la zona comprendida entre  $7300\text{ cm}^{-1}$  y  $7000\text{ cm}^{-1}$ ) resultan esencialmente de la diferencia de tamaño entre los cationes octaédricos de la red cristalina.

### 2/ - Análisis por difracción de los rayos X

60 **[0156]** En difracción de los rayos X, el talco natural es conocido por presentar cuatro picos de difracción característicos:  
 - para el plano (001), un pico situado a una distancia de  $9,35\text{ \AA}$ ;

- para el plano (020), un pico situado a 4,55 Å;
- para el plano (003), un pico situado a 3,14 Å;
- para el plano (060), un pico situado a 1,52 Å.

5 **[0157]** Los difractogramas de RX han sido registrados en un aparato XPERT-MPD (PanAnalytical).

**[0158]** El paso de medición de  $2\Phi$  es de  $0,01^\circ$  con un tiempo de acumulación de 2 seg./paso. La tensión de aceleración es de 40 kV, y la intensidad es de 55 mA. La relación de Bragg que da la equidistancia estructural es:  $d_{hkl} = 0,7703/\text{sen } \theta$ .

10

**[0159]** La figura 5 presenta los resultados de análisis realizados en las tres mismas composiciones anteriormente citadas:

- $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , referenciada con la referencia PS Mg 300°C
- $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , referenciada con la referencia PS Ni 300°C,
- 15 -  $\text{Si}_4(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , referenciada con la referencia PS Co Ni 300°C.

**[0160]** Asimismo, la figura 6 presenta un difractograma de RX de una composición de nanopartículas de fórmula  $\text{Ge}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  preparadas según el primer procedimiento de preparación.

20

**[0161]** Estos análisis confirman lo que se ha observado en la espectroscopia infrarroja. Existe una gran similitud estructural entre las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares obtenidas como se ha indicado anteriormente y las partículas de talco natural.

25

**[0162]** En particular, los picos de difracción que corresponden a los planos (020), (003) y (060) tienen posiciones que coinciden perfectamente con las de los picos de difracción de referencia para el talco natural.

**[0163]** Tan sólo la posición de los picos de difracción del plano (001) se diferencia ligeramente de la posición del pico de referencia (9,57-9,64 Å, en lugar de 9,35 Å). Esta diferencia de valores se explica esencialmente:

30

- por un tamaño granulométrico nanométrico de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares, contrariamente al de los talcos naturales,
- por una muy ligera hidratación residual de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares y
- eventualmente, por la naturaleza de los cationes octaédricos de la red cristalina.

35

**[0164]** Sin embargo, hay que señalar que la diferencia que resulta de la hidratación residual disminuye con los tiempos de reacción más largos y con un secado más enérgico.

**[0165]** Por último, la anchura a media altura de los picos de los planos (001), (020), (003) y (060) atestigua la buena cristalinidad de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares.

40

**[0166]** Por otro lado, las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas obtenidas se diferencian de un talco natural en el hecho de que las mismas son hidrofílicas, lo cual se constata visualmente por medio de una simple puesta en contacto de las nanopartículas con agua.

45

**[0167]** Hay que señalar que, para el difractograma de RX que es representativo de las nanopartículas de  $\text{Ge}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (figura 6), la gran intensidad del pico de difracción que corresponde al plano (003) se debe en parte a una contaminación con óxido de germanio.

### 3/ - Observaciones microscópicas y apreciación de la granulometría de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares:

50

**[0168]** Teniendo en cuenta la gran finura de los polvos que pueden constituir las composiciones sintéticas así obtenidas, el tamaño y la distribución granulométrica de las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas laminares (filosilicatadas) que las componen han sido apreciados mediante observación por microscopia electrónica de barrido y efecto de campo y por microscopia electrónica de transmisión. Las micrografías que se presentan en las figuras 7a, 7b, 7c, 8 y 9 han sido tomadas en algunas de estas observaciones.

55

**[0169]** Las figuras 7a, 7b y 7c corresponden a la observación de una composición de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas (filosilicatadas), que pueden ser calificadas de nanopartículas talcosas sintéticas, preparadas con un tratamiento hidrotérmico a 300°C, de una duración de 3 días, de fórmula  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

60

**[0170]** La figura 8 corresponde a la observación de una composición de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas preparadas con un tratamiento hidrotérmico a 300°C, de una duración de 3 días, de fórmula  $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

[0171] Se constata que las nanopartículas son perfectamente laminares y puras, y que la granulometría de las nanopartículas elementales varía entre 20 nm y 100 nm.

5 [0172] A causa de la densidad de las nanopartículas, los clisés de las figuras 7a y 8 dan una idea engañosa de una aglomeración de las nanopartículas unas con otras. En realidad, las nanopartículas elementales están en un estado en el que las mismas están individualizadas. Eventualmente, una cierta humedad residual podría explicar la eventualidad de una cierta cohesión entre estas nanopartículas.

10 [0173] La figura 9 corresponde a la observación de una composición de nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas de fórmula  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , obtenidas tras un tratamiento hidrotérmico a 400°C, de una duración de 30 días.

[0174] La observación de la correspondiente micrografía muestra que las nanopartículas filosilicatadas (silico/germano-metálicas) laminares sintéticas tienen una dimensión media del orden de una micra.

15 [0175] EJEMPLO 2: preparación de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante según el tercer procedimiento de preparación, y después de nanopartículas talcosas sintéticas a partir de estas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante.

20 A/ - PROTOCOLO GENERAL DE SÍNTESIS DE UNA COMPOSICIÓN DE INTERESTRATIFICADO T.O.T.-T.O.T. INFLANTE SEGÚN EL TERCER PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN:

**1/ - Preparación de un gel silico/germano-metálico**

25 [0176] El gel silico/germano-metálico se prepara por coprecipitación como se ha mencionado anteriormente en el ejemplo 1.

**2/ - Tratamiento hidrotérmico del gel silico/germano-metálico**

30 [0177] El gel silico/germano-metálico tal como el obtenido anteriormente es sometido a un tratamiento hidrotérmico, a una temperatura de 150°C a 300°C.

[0178] Para hacer esto:

- 35 1. se pone el gel, en forma licuada, en un reactor (de 40 ml); eventualmente se ajusta la relación de agua/sólido, en particular para evitar la calcinación de la fracción sólida; y a fin de evitar todo problema de fuga del reactor, el mismo se llena hasta los 2/3 de su volumen,  
2. se pone el reactor en el interior de una estufa, a la temperatura de reacción (establecida entre 150°C y 300°C), durante toda la duración del tratamiento.

40 [0179] A lo largo del tratamiento hidrotérmico, el gel silico/germano-metálico pierde progresivamente su consistencia inicial para devenir una composición sólida particular cuya cristalinidad aumenta con el tiempo. Esta cristalización progresiva de la materia puede ser constatada por medio de un análisis por difracción de los rayos X y se traduce, en los correspondientes difractogramas, en la aparición de picos característicos que se afinan y se intensifican a lo largo de todo el tratamiento.

45 [0180] Al final de este tratamiento hidrotérmico, se obtiene una composición coloidal que comprende nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante, en solución en agua. Al final de este tratamiento hidrotérmico, la composición coloidal obtenida puede utilizarse directamente, o bien, como variante, puede realizarse el tratamiento posterior siguiente:

- 50 3. se filtra el contenido del reactor para recuperar del mismo el filtrado sólido,  
4. se seca el filtrado en la estufa a 60°C, durante 1 día,  
5. una vez seco, se muele el filtrado en mortero de ágata.

55 [0181] Se obtiene entonces al final una composición sólida dividida cuyo color es función de la naturaleza del o de los cloruro(s) de metal utilizado(s) para la preparación del gel silico/germano-metálico (y asimismo, dado el caso, de las respectivas proporciones de estos cloruros de metal).

[0182] Por ejemplo, las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante del tipo:

- 60  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Mg}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Mg}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color blanco,  
 $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Ni}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Ni}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color verde,  
 $\text{Si}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Co}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Co}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color rosa,  
 $\text{Si}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Cu}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Cu}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color azul,  
 $\text{Si}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Mn}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Mn}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color chocolate,  
 $\text{Si}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Fe}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Fe}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color gris a orín,  
 $\text{Si}_4\text{Zn}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 / \text{Si}_4\text{Zn}_{3-\varepsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (\text{Zn}^{2+})_{\varepsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , son de color blanco.

## B/ - ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURALES

[0183] Han sido analizadas en particular por difracción de rayos X distintas composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante obtenidas siguiendo el protocolo que se ha expuesto anteriormente.

[0184] Se presentan y se comentan a continuación los resultados recogidos. Dichos resultados se refieren a cuatro particulares composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante. En este caso se trata de composiciones de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante tipo talco-estevensita preparadas con un tratamiento hidrotérmico a 220°C, a 16 bares y durante 21 días.

[0185] Estas cuatro composiciones se distinguen unas de otras en las proporciones de agua/sólido que han sido utilizadas al realizarse el tratamiento hidrotérmico de los geles silicometales -  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11}, n\text{H}_2\text{O}$  -.

[0186] Estas composiciones se designan con las designaciones R100, R50, R25 y R10 haciendo referencia a la proporción de agua/sólido utilizada (estando la cantidad de agua expresada en litros y estando la cantidad de sólido expresada en kg).

[0187] En particular, estas proporciones han sido obtenidas con las mezclas siguientes:

- composición R100: 30 ml de agua por 300 mg de sólido (fracción sólida del gel),
- composición R50: 20 ml de agua por 400 mg de sólido,
- composición R25: 20 ml de agua por 800 mg de sólido,
- composición R10: 10 ml de agua por 1000 mg de sólido.

## 1/ - Análisis por difracción de rayos X

[0188] La figura 1 presenta los resultados de análisis realizados por difracción de rayos X obtenidos con las cuatro composiciones precedentes.

[0189] Los difractogramas han sido registrados en un aparato XPERT-MPD (PanAnalytical). El paso de medición de  $2\theta$  es de  $0,01^\circ$  con un tiempo de acumulación de 2 seg./paso. La tensión de aceleración es de 40 kV, y la intensidad es de 55 mA. La relación de Bragg que da la equidistancia estructural es:  $d_{hkl} = 0,7703/\text{sen } \theta$ .

[0190] Los difractogramas de RX obtenidos presentan, en los planos (020), (003) y (060), picos de difracción cuyas posiciones son muy cercanas a las de los picos de difracción característicos de un talco natural:

- para el plano (020), un pico situado a una distancia de 4,52-4,55 Å (4,55 Å para el talco natural);
- para el plano (003), un pico situado a 3,14-3,18 Å (3,12 Å para el talco natural);
- para el plano (060), un pico situado a 1,52-1,53 Å (1,53 Å para el talco natural).

[0191] En cuanto al plano (001), la posición de los picos de difracción correspondientes está situada a una distancia que varía entre 9,71 Å y 10,32 Å. Esta distancia se diferencia notablemente de los 9,35 Å que son representativos del plano (001) de un talco natural.

[0192] Este desplazamiento del pico correspondiente al plano (001), así como la presencia de un pico puntiagudo a una distancia del orden 14-15 Å, y en particular a 14,6 Å, refleja una interestratificación de la fase mineral talcosa no inflante con otra fase mineral, la estevensita, que forma la fase mineral inflante.

[0193] Esto queda confirmado, por una parte, por la constatación de que cuanto más importante es la cantidad relativa de estevensita en las partículas minerales, tanto más se desplaza el pico de difracción del plano (001) hacia los pequeños ángulos de difracción. Por otra parte, se ha realizado asimismo un análisis por difracción de rayos X en láminas orientadas saturadas con etilenglicol y calcio, con vistas a confirmar la presencia de una interestratificación tipo talco-estevensita.

[0194] Las láminas orientadas han sido preparadas según el protocolo siguiente:

1. se ponen en un eppendorff de 1,25 ml 15 mg de muestra a los cuales se les añade una solución de  $\text{CaCl}_2$  1N; se agita vorticialmente la mezcla durante una treintena de segundos, y después se la deja en reposo durante aproximadamente 1 hora,
2. se centrifuga la mezcla a 7000 revoluciones/min. durante 15 min., y después se elimina el supernatante,
3. se pone el culote de nuevo en suspensión en una solución de  $\text{CaCl}_2$  1N; se agita vorticialmente la mezcla durante una treinta de segundos, y después se la deja en reposo durante aproximadamente 12 horas,
4. se centrifuga la mezcla a 7000 revoluciones/min. durante 15 minutos, y después se elimina el supernatante,
5. se lava el culote con agua osmosada: tras la adición del agua osmosada, se agita vorticial y ultrasónicamente la mezcla durante 10 segundos, y después se la deja en reposo durante aproximadamente 1 hora antes de centrifugarla a 7000 revoluciones/min. durante 15 minutos para eliminar de la misma el supernatante; y este lavado se repite 5 veces,

6. después del lavado, se pone de nuevo en agua osmosada el culote, que corresponde a un producto saturado con calcio, se agita vorticialmente la mezcla durante 30 segundos y ultrasónicamente durante 10 segundos,  
 7. con ayuda de una pipeta se retira la solución así preparada y se la deposita sobre una hoja de vidrio,  
 8. un vez secada la hoja, se pulveriza etilenglicol sobre la misma y se le deja actuar durante 5 minutos; estando esta  
 5 hoja ahora saturada con calcio y etilenglicol y lista para los análisis.

[0195] Las figuras 11a a 11d presentan los difractogramas de RX obtenidos. La siguiente tabla 1 resume sus datos.

[0196] Cuanto mayor es el área de un pico de difracción, tanto mayor es la cantidad de la fase mineral representada por este pico en la muestra.  
 10

[0197] Los picos 1, 2 y 3 identificados en las figuras 11a a 11d corresponden respectivamente al componente estevensita, al componente que atestigua la interestratificación, y al componente talco. Estos tres componentes forman un interestratificado de talco-estevensita.  
 15

		Posición del pico, $d_{hkl}$ (Å)	Ángulo de difracción ( $^{\circ}2\theta$ )	Intensidad del pico (veces/seg.)	Área del pico
R100	Pico 1	12,12	7,290	622	1,459
	Pico 2	10,47	8,440	1328	1,081
	Pico 3	9,43	9,370	3599	1,055
R50	Pico 1	18,65	4,735	4284	1,487
	Pico 2	9,70	9,114	3018	1,282
	Pico 3	9,09	9,720	4533	0,887
R25	Pico 1	18,65	4,735	10778	1,761
	Pico 2	9,82	8,999	2729	1,148
	Pico 3	9,09	9,720	7227	0,943
R10	Pico 1	18,37	4,807	22327	1,860
	Pico 2	9,41	9,390	6421	1,476
	Pico 3	9,01	9,810	6662	0,836

Tabla 1

5 **[0198]** Asimismo, haciendo referencia al difractograma de RX que se presenta en la figura 10, una medida de la anchura a media altura de los picos que corresponden a los planos (001), (020), (003) y (060), relativos a la fase mineral no inflante, permite apreciar el efecto de la relación de agua/sólido en la evolución de la cristalinidad. Para una temperatura y un tiempo de tratamiento hidrotérmico dados, la cristalinidad de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante aumenta con la relación de agua/sólido.

10 C/ - PROTOCOLO GENERAL DE CONVERSIÓN TÉRMICA DE COMPOSICIONES DE NANOPARTÍCULAS DE INTERESTRATIFICADO T.O.T.-T.O.T. INFLANTE TIPO TALCO-ESTEVENSA EN COMPOSICIONES DE NANOPARTÍCULAS TALCOSAS SINTÉTICAS

15 **[0199]** Una composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante preparada según el tercer procedimiento de preparación como se ha descrito anteriormente, tras secado y molienda, es sometida a un tratamiento térmico anhidro. Para hacer esto, se pone a dicha composición en un crisol de platino y después se procede a su calentamiento. Puede del mismo modo utilizarse un crisol de cerámica o de cualquier otro material apropiado. La reacción se realiza a baja presión, inferior a 5 bares, y en particular a la presión atmosférica.

### 1/ - Análisis y caracterización

20 **[0200]** Las estructuras cristalina y laminar de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante y las de las nanopartículas talcosas sintéticas obtenidas han sido caracterizadas por espectroscopia infrarroja y por difracción de rayos X. Se presentan en las figuras 12, 13a, 13b, 14 y 15 y se comentan a continuación solamente algunos de los datos recogidos.

25 a) Análisis en el infrarrojo

**[0201]** La figura 12 presenta los resultados de análisis realizados en medio infrarrojo en transmisión en:  
 - una composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita (l.t.s.) preparada siguiendo el protocolo general de tratamiento hidrotérmico del tercer procedimiento de preparación que se ha expuesto anteriormente, en las condiciones particulares siguientes: el tratamiento hidrotérmico se realiza a 220°C durante 24 horas, con una relación de agua destilada/gel de 0,83 (200 g de composición pulverulenta por 166 cm<sup>3</sup> de agua),  
 - una primera composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 300°C - 5 h) obtenida a partir de la composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita (l.t.s.) precedente y con un tratamiento térmico anhidro a 300°C, durante un periodo de tiempo de 5 horas,  
 - una segunda composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 500°C - 5 h) obtenida a partir de la precedente composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita (l.t.s.) y con un tratamiento térmico anhidro a 500°C, durante un periodo de tiempo de 5 horas.

40 **[0202]** La adquisición de los espectros infrarrojos se ha realizado con un espectrómetro NICOLET 510-FTIR en un dominio de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

**[0203]** Por otro lado, las figuras 13a y 13b muestran ampliaciones de las zonas donde se encuentran localizadas las bandas de vibración a 3678 cm<sup>-1</sup>, a 1018 cm<sup>-1</sup> y a 669 cm<sup>-1</sup>.

45 **[0204]** Se han efectuado asimismo mediciones en reflexión difusa en el infrarrojo cercano con vistas a visualizar la vibración del enlace Mg<sub>3</sub>-OH, que tiene su pico a 7185 cm<sup>-1</sup>. La figura 14 muestra una ampliación de la zona comprendida entre 6000 cm<sup>-1</sup> y 8000 cm<sup>-1</sup>.

50 **[0205]** La ampliación de la zona comprendida entre 6000 cm<sup>-1</sup> y 8000 cm<sup>-1</sup> (figura 12) hace aparecer un pico a 7265 cm<sup>-1</sup>, en las inmediaciones del pico a 7185 cm<sup>-1</sup> de referencia. La presencia de este enlace traduce una ligera hidratación de las nanopartículas obtenidas. Están aún intercaladas moléculas de agua entre las hojas que corresponden a la estructura del talco.

55 **[0206]** Estos resultados muestran que un tratamiento térmico anhidro permite efectivamente convertir la composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita en una composición de nanopartículas talcosas sintéticas. Esta conversión se traduce en particular en la presencia de las cuatro bandas de vibración características del talco, cuya finura refleja esencialmente la cristalinidad del mineral. La finura de estas cuatro bandas, y por consiguiente la cristalinidad del mineral, aumenta progresivamente a lo largo del tratamiento térmico anhidro, y con la duración de este tratamiento.

60 **[0207]** Sin embargo, con un tratamiento térmico anhidro realizado a una temperatura del orden de 300°C solamente, lleva largo tiempo la obtención de un grado de hidratación similar al de un talco natural.

**[0208]** Por el contrario, con un tratamiento térmico anhidro a una temperatura del orden de 500°C, la composición mineral tratada adquiere en un tiempo relativamente corto (desde aproximadamente 5 horas de tratamiento) una cristalinidad y una tasa de hidratación muy equiparables a las de un talco natural.

## 5 2/ - Análisis por difracción de rayos X

**[0209]** La figura 15 presenta los resultados de análisis realizados en:

- la precedente composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita (I.t.s.),
- una primera composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 300°C) obtenida a partir de la composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita precedente y con un tratamiento térmico anhidro a 300°C, durante un periodo de tiempo de 5 horas,
- una segunda composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 550°C) obtenida a partir de la precedente composición de nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita y con un tratamiento térmico anhidro a 550°C, durante un periodo de tiempo de 5 horas.

**[0210]** Los difractogramas de RX que se presentan en la figura 15 han sido realizados con un aparato XPERT-MPD (PanAnalytical). El paso de medición de  $2\theta$  es de  $0,01^\circ$  con un tiempo de acumulación de 2 seg./paso. La tensión de aceleración es de 40 kV, y la intensidad de 55 mA. La relación de Bragg que da la equidistancia estructural es:  $d_{hkl} = 0,7703/\text{sen } \theta$ .

**[0211]** Estos análisis confirman lo que se ha observado mediante espectroscopia infrarroja.

**[0212]** Los picos característicos del talco se intensifican con un tratamiento térmico anhidro tanto a 550°C como a 300°C, y esta intensidad aumenta con la duración del tratamiento.

**[0213]** Después de solamente 5 horas de un tratamiento térmico anhidro a 550°C, se afinan los picos de difracción característicos del talco. En particular, el pico de difracción del plano (001) pasa de una posición a  $9,64 \text{ \AA}$  a  $9,50 \text{ \AA}$ ; acercándonos mucho al valor de  $9,35 \text{ \AA}$  característico de un talco natural. Esta diferencia de valores puede reflejar un tamaño muy pequeño de las nanopartículas (tamaño nanométrico) y/o una ligera hidratación residual de las nanopartículas talcosas sintéticas, que aumenta la distancia inter-reticular  $d(001)$  debido a la presencia de las moléculas de agua intercaladas entre las hojas que corresponden a la estructura del talco. Sin embargo, hay que observar que esta hidratación es cada vez menos pronunciada a medida que aumenta la duración del tratamiento térmico anhidro.

**[0214]** Una medición de la anchura a media altura de los picos de los planos (001), (020), (003) y (060) muestra la evolución de la cristalinidad y confirma que, para una temperatura de tratamiento superior a 300°C, cuanto más aumenta el tiempo de síntesis, tanto más mejora la cristalinidad de las nanopartículas talcosas sintéticas (la anchura a media altura disminuye con el tiempo de tratamiento).

**[0215]** Los difractogramas de RX que se presentan en la figura 15 hacen también aparecer la presencia de los picos de difracción característicos del cloruro de sodio (NaCl). La presencia de estos picos traduce un lavado y un enjuague insuficientes del gel silicometalico, previos al tratamiento hidrotérmico. En este caso, las tres composiciones analizadas han sido preparadas con solamente un ciclo de lavado del gel silicometalico.

## D/ - ESTRUCTURA TEÓRICA DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS OBTENIDAS

**[0216]** Haciendo referencia a las figuras 16 y 17, que presentan de manera esquemática su estructura cristalina, las nanopartículas talcosas sintéticas y las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante tipo talco-estevensita obtenidas presentan una organización microscópica en hojas elementales 1 superpuestas. Cada hoja 1 presenta una estructura cristalina compuesta de una capa de octaedros 4 ocupados por cationes metálicos divalentes, en este caso de  $\text{Mg}^{2+}$ .

**[0217]** Cada una de estas capas octaédricas está intercalada entre dos capas de tetraedros 3.

**[0218]** Con respecto a las nanopartículas talcosas sintéticas, la estructura cristalina de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita está caracterizada por la presencia de lagunas 5 de cationes metálicos al nivel de ciertos sitios octaédricos de las hojas elementales 1. Estas lagunas catiónicas explican la débil cristalinidad que se observa en particular en los difractogramas de RX.

**[0219]** Con respecto a las nanopartículas talcosas sintéticas, la estructura cristalina de las nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante de talco-estevensita se caracteriza asimismo por un apilamiento irregular de las hojas elementales 1 y por la presencia de espacios interfoliare 2 al nivel de los cuales se infiltran las moléculas de agua y cationes hidratados. Estos cationes infiltrados en los espacios interfoliare 2 permiten compensar la pérdida de cargas debida a las lagunas 5 de cationes al nivel de la fase mineral. El edificio cristalino permanece así en un estado relativamente neutro.

[0220] Los cationes interfoliares están débilmente enlazados al resto de la red y son debido a ello susceptibles de ser intercambiados por otros cationes. Asimismo, los espacios interfoliares 2 son más o menos expansibles. Pueden ser introducidas diversas sustancias en el interior de estos espacios interfoliares.

5 [0221] Los ensayos de tratamiento térmico anhidro de las nanopartículas de interstratificado T.O.T.-T.O.T. inflante sintéticas tipo talco-estevensita han conducido a una conversión de este mineral sintético en nanopartículas talcosas sintéticas. En particular, se observa un progresivo afinamiento de los picos de difracción de RX característicos al nivel de los planos (001), (020), (003) y (060) que traduce un mejoramiento de la cristalinidad de las hojas 1. Progresivamente, las lagunas 5 son llenadas por los cationes de los espacios interfoliares 2. Y, de manera  
10 concomitante, los espacios interfoliares se adelgazan (pasando de 12 Å a valores del orden de 9,4-9,6 Å); y en el plano (001) el pico de difracción característico se acerca a la distancia de 9,35 Å.

[0222] EJEMPLO 3: Preparación de nanopartículas talcosas sintéticas según el segundo procedimiento de preparación

15 A/ - PROTOCOLO DE SÍNTESIS DE UNA COMPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS TALCOSAS SINTÉTICAS

[0223] Las nanopartículas talcosas sintéticas se preparan según el segundo procedimiento de preparación que consiste en un tratamiento térmico anhidro de una composición de querolitas. Este tratamiento térmico anhidro se realiza a baja presión, inferior a 5 bares (por ejemplo, a presión atmosférica) y a una temperatura superior a 300°C.

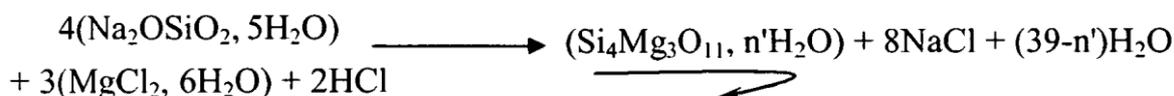
20 [0224] Este tratamiento térmico anhidro permite la conversión de una querolita en nanopartículas talcosas sintéticas perfectamente cristalizadas y térmicamente estables. La granulometría de estas nanopartículas talcosas sintéticas puede determinarse y ajustarse en función de las características de la querolita de partida y del procedimiento de preparación de esta querolita.

25

#### 1/ - Preparación del gel silicometalico

[0225] El gel silicometalico se prepara por medio de una reacción de coprecipitación según la ecuación siguiente:

30



35 [0226] Esta reacción de coprecipitación permite obtener un gel silicometalico hidratado que tiene la estequiometría del talco (4 Si por 3 Mg). Dicha reacción de coprecipitación se pone en ejecución a partir de:

1. una solución acuosa de metasilicato de sodio pentahidratado que se prepara diluyendo 0,1 moles de metasilicato de sodio en 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada,
2. una solución de cloruro de magnesio que se prepara diluyendo 0,075 moles de cloruro de magnesio (en forma de cristales higroscópicos) en 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada, y
3. 50 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico 1N.

40

[0227] La preparación del gel silicometalico se realiza con el protocolo siguiente:

1. se mezclan las soluciones de ácido clorhídrico y de cloruro de magnesio,
2. se añade esta mezcla a la solución de metasilicato de sodio; formándose instantáneamente el gel de coprecipitación,
3. se recupera un gel tras centrifugación (a 7000 revoluciones por minuto durante 15 minutos) y eliminación del supernatante (la solución de cloruro de sodio formada),
4. se lava el gel con agua, tal como por ejemplo con agua destilada, con agua osmosada o bien simplemente con agua del grifo (como mínimo dos ciclos de lavado/centrifugación).

50

[0228] Al final de esta primera fase, se obtiene un gel silicometalico Si<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O, de color blanco y fuertemente hidratado. Su consistencia es gelatinosa.

#### 2/ - Tratamiento del gel silicometalico para obtener una composición de querolitas

55

[0229] Antes de someter a este gel silicometalico a un tratamiento hidrotérmico para obtener una composición de querolitas, el mismo, de textura gelatinosa, es secado en estufa a 60°C durante dos días. Este relativamente largo tiempo de secado se explica por la fuerte hidratación del gel recogido tras la centrifugación.

60

[0230] Los agregados silicometalicos obtenidos son molidos con un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo.

[0231] Esta composición silicometalica pulverulenta es entonces sometida a un tratamiento hidrotérmico para obtener una composición de querolitas. Para hacer esto:

1. se pone la composición silicometalica pulverulenta en un reactor (autoclave) con agua destilada en una relación líquido/sólido de 0,83 (por ejemplo 200 g de composición pulverulenta por 166 cm<sup>3</sup> de agua).
2. se pone el reactor en una estufa a una temperatura del orden de 220°C y por espacio de un tiempo de tratamiento de un día o más,
3. al final de este tratamiento hidrotérmico, la sustancia sólida del medio reactivo es filtrada y después secada.

[0232] Se obtiene final una composición sólida dividida que es de color blanco y corresponde a una composición de querolitas sintética.

### 3/ - Tratamiento térmico anhidro de la composición de querolitas

[0233] La composición de querolitas anteriormente preparada es entonces sometida a un tratamiento térmico anhidro. Para hacer esto, se la pone en un crisol de platino y después se la calienta. Puede también utilizarse un crisol de cerámica o de cualquier otro material adaptado a la temperatura de tratamiento. El calentamiento de dicha composición se realiza a presión atmosférica.

## B/ - ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURALES DE LAS NANOPARTÍCULAS OBTENIDAS

[0234] Las estructuras cristalina y laminar de las nanopartículas de querolitas y de las nanopartículas talcosas sintéticas obtenidas han sido caracterizadas por espectroscopia infrarroja por transmisión y reflexión difusa y por difracción de rayos X. Se presentan en las figuras 18, 19a, 19b, 20, 21 y 22 y se comentan a continuación los datos recogidos.

### 1/ - Análisis en el infrarrojo

[0235] La figura 18 presenta los resultados de análisis realizados en medio infrarrojo en:

- una composición de querolitas (Ker.) preparada según el método anteriormente descrito,
- una primera composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 300°C - 5 h) obtenida a partir de la precedente composición de querolitas y con un tratamiento térmico anhidro a 300°C, durante una duración de 5 h,
- una segunda composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 500°C - 5 h) obtenida a partir de la precedente composición de querolitas y con un tratamiento térmico anhidro a 500°C, durante una duración de 5 h.

[0236] La adquisición de los espectros infrarrojos se ha realizado con un espectrómetro Nicolet 510-FTIR en un dominio de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

[0237] Por otro lado, las figuras 19a a 19b muestran ampliaciones de las zonas donde se encuentran localizadas las bandas de vibración a 3668 cm<sup>-1</sup>, a 1018 cm<sup>-1</sup> y a 669 cm<sup>-1</sup>.

[0238] Se han efectuado asimismo mediciones por reflexión difusa en el infrarrojo cercano con vistas a visualizar la vibración del enlace Mg<sub>3</sub>-OH, que tiene su pico a 7185 cm<sup>-1</sup>. La figura 20 muestra una ampliación de la zona comprendida entre 6000 cm<sup>-1</sup> y 8000 cm<sup>-1</sup>.

[0239] Estos resultados demuestran que un tratamiento térmico anhidro puede permitir la transformación de una composición de querolitas sintética en una composición de nanopartículas talcosas sintéticas. Esta transformación se traduce en particular en la aparición de las cuatro bandas de vibración características de la estructura del talco, cuya finura refleja esencialmente la cristalinidad del mineral.

[0240] Los inventores han hecho asimismo la constatación de que la finura de estas cuatro bandas, y por ende la cristalinidad del material tratado, aumenta progresivamente a lo largo del tratamiento térmico anhidro, y con la duración de este tratamiento.

[0241] Conviene sin embargo observar que la ampliación de la zona comprendida entre 6000 cm<sup>-1</sup> y 8000 cm<sup>-1</sup> (figura 20) hace aparecer un pico a 7265 cm<sup>-1</sup>, en las inmediaciones del pico a 7185 cm<sup>-1</sup> de referencia. La presencia de este enlace traduce una ligera hidratación del producto obtenido. Están intercaladas moléculas de agua entre las hojas que corresponden a la estructura del talco.

[0242] Los análisis precedentes confirman que un tratamiento térmico anhidro, en particular a 300°C o a 500°C, permite transformar una composición de querolitas en una composición de nanopartículas talcosas sintéticas. Sin embargo, con un tratamiento térmico anhidro realizado a una temperatura del orden de 300°C solamente, lleva largo tiempo la obtención de un grado de hidratación similar al de un talco natural.

[0243] Por el contrario, con un tratamiento térmico anhidro a una temperatura del orden de 500°C, la composición mineral tratada adquiere una cristalinidad y una tasa de hidratación muy equiparables a las de un talco natural en un periodo de tiempo relativamente corto (desde 5 horas aproximadamente de tratamiento).

**2/ - Análisis por difracción de rayos X**

**[0244]** La figura 21 presenta los resultados de análisis realizados en:

- una composición de querolitas (Ker.) sintéticas preparada según el método de coprecipitación anteriormente descrito,
- una primera composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 300°C) obtenida a partir de la precedente composición de querolitas y con un tratamiento térmico anhidro a 300°C, durante una duración de 5 horas,
- una segunda composición de nanopartículas talcosas sintéticas (Ts 550°C) obtenida a partir de la precedente composición de querolitas y con un tratamiento térmico anhidro a 550°C, durante una duración de 5 horas.

**[0245]** Los difractogramas que se presentan en la figura 21 han sido realizados en un aparato XPERT - MPD PanAnalytical.

**[0246]** El paso de medición de  $2\theta$  es de  $0,01^\circ$  con un tiempo de acumulación de 2 seg./paso. La tensión de aceleración es de 40 kV, y la intensidad es de 55 mA. La relación de Bragg que da la equidistancia estructural es de  $d_{hkl} = 0,7703/\text{sen } \theta$ .

**[0247]** Estos análisis confirman lo que se ha observado por espectroscopia infrarroja.

**[0248]** Los picos característicos de la estructura del talco se intensifican con un tratamiento térmico anhidro tanto a 550°C como a 300°C, y esta intensidad aumenta con la duración del tratamiento.

**[0249]** Tras 5 horas solamente de un tratamiento térmico anhidro a 550°C, los picos de difracción característicos de la estructura del talco se afinan. En particular, el pico de difracción que corresponde al plano (001) pasa de una posición a  $9,64 \text{ \AA}$  a  $9,50 \text{ \AA}$ ; acercándose mucho al valor de  $9,35 \text{ \AA}$  característico de un talco natural. Esta diferencia de valores refleja una muy ligera hidratación residual de las nanopartículas talcosas sintéticas y/o un tamaño muy pequeño de las nanopartículas (tamaño nanométrico). Sin embargo, hay que señalar que la hidratación es cada vez menos pronunciada cuando aumenta la duración del tratamiento térmico anhidro.

**[0250]** Una medición de la anchura a media altura de los picos de los planos (001), (020), (003) y (060) muestra la evolución de la cristalinidad y confirma que, para una temperatura de tratamiento superior a 300°C, cuanto más aumenta el tiempo de síntesis, tanto más mejora la cristalinidad de las nanopartículas (la anchura a media altura disminuye con el tiempo de tratamiento).

**[0251]** Los difractogramas que se presentan en la figura 21 hacen también aparecer la presencia de los picos de difracción característicos del cloruro de sodio (NaCl). La presencia de estos picos traduce un lavado y un enjuague insuficientes del gel silicometalico, previos al tratamiento hidrotérmico. En este caso, las tres composiciones analizadas han sido preparadas con solamente un ciclo de lavado del gel silicometalico.

**[0252]** La figura 22 presenta, a efectos comparativos, un difractograma de RX de una muestra de nanopartículas talcosas sintéticas (Talc synth.), de tamaño nanométrico, comprendido entre 20 y 100 nm, y de una muestra de talco natural (Talc nat.) según el estado de la técnica molido mecánicamente hasta obtener partículas que tienen una granulometría del orden de 70-120 nm.

**[0253]** En la posición de los picos de difracción que corresponden a los planos (001) y (003) aparece una primera diferencia entre el talco natural y las nanopartículas talcosas sintéticas:

- para el plano (001):  $9,43 \text{ \AA}$  para las nanopartículas talcosas sintéticas, en lugar de  $9,36 \text{ \AA}$  para el talco natural;
- para el plano (003):  $3,16 \text{ \AA}$  para las nanopartículas talcosas sintéticas, en lugar de  $3,12 \text{ \AA}$  para el talco natural.

**[0254]** El talco natural (Talc nat.) nanométrico se diferencia también de las nanopartículas talcosas sintéticas (Talc synth.) en una mucho más débil intensidad de estos picos de difracción.

**[0255]** Además, con respecto a las nanopartículas talcosas sintéticas, de tamaño nanométrico, el talco nanométrico natural presenta picos de difracción con mayores anchuras a media altura (para una misma preparación y un tiempo de contaje idéntico). Estos datos traducen una mejor cristalinidad para las nanopartículas talcosas sintéticas. La molienda intensiva de un talco natural para obtener un talco de tamaño nanométrico ocasiona una considerable amorfización del producto.

**C/ - ESTRUCTURA TEÓRICA DE LAS PARTÍCULAS DE QUEROLITAS SINTÉTICAS OBTENIDAS SEGÚN LA INVENCION**

**[0256]** Las nanopartículas talcosas sintéticas y las nanopartículas de querolitas sintéticas tienen una organización microscópica en hojas elementales superpuestas, similar a la representada en las figuras 16 y 17, cuyo número varía desde varias unidades hasta varias decenas de unidades.

**[0257]** Tanto para las nanopartículas talcosas sintéticas como para las nanopartículas de querolita sintéticas, la estructura cristalina de las hojas elementales está constituida por la asociación de dos capas tetraédricas situadas a uno y otro lado de una capa octaédrica.

5 **[0258]** La capa octaédrica está hecha de dos planos de iones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  (en la proporción molar  $O^{2-}/OH^-$  de 2:1). A uno y otro lado de esta capa media se disponen redes tridimensionales de tetraedros uno de cuyos vértices está ocupado por un oxígeno común a la capa tetraédrica y a la capa octaédrica, mientras que los otros tres lo están por oxígenos sensiblemente coplanares que pertenecen a una capa tetraédrica.

10 **[0259]** Las cavidades tetraédricas están ocupadas por iones  $Si^{4+}$  y las cavidades octaédricas lo están por los cationes  $Mg^{2+}$ .

15 **[0260]** A diferencia de las nanopartículas talcosas sintéticas, la red cristalina de las nanopartículas de querolita sintéticas presenta lagunas: una pequeña proporción de los sitios octaédricos no está ocupada. Resulta de ello un déficit catiónico. Este déficit catiónico es en gran parte suplido por la presencia de cationes, llamados cationes compensadores, que ocupan los espacios interfoliares. Estos espacios interfoliares, fuertemente hidratados, constituyen asimismo una característica distintiva de la estructura cristalina de las querolitas con respecto a la de los talcos puros.

20 **[0261]** Estas lagunas explican la débil cristalinidad observada en particular en los difractogramas de RX.

25 **[0262]** Los ensayos de tratamiento térmico anhidro de las composiciones de querolitas sintéticas han demostrado una conversión de estas composiciones en composiciones de nanopartículas talcosas sintéticas. En particular, se observa un progresivo afinamiento de los picos de difracción característicos al nivel de los planos (001), (020), (003) y (060), que traduce un mejoramiento de la cristalinidad de las hojas. Progresivamente, las lagunas son llenadas por los cationes de los espacios interfoliares. Y de manera concomitante, los espacios interfoliares se adelgazan (pasando de 12 Å a valores del orden de 9,4-9,6 Å); y dentro del plano (001), el pico de difracción característico se acerca a la distancia de 9,35 Å, característica de un talco natural.

EJEMPLO 4: Revestimiento compuesto a base de níquel

30 **[0263]** Las nanopartículas sintéticas obtenidas en los ejemplos 1 a 3 son nanopartículas filosilicatadas sintéticas laminares hidrofílicas que pueden ser utilizadas para realizar por deposición electrolítica un revestimiento compuesto lubricante que comprende una matriz metálica en la cual están dispersadas estas nanopartículas.

35 **[0264]** En el ejemplo 4, el revestimiento ha sido preparado en una célula electroquímica constituida por un ánodo de níquel de 4 cm<sup>2</sup> y un cátodo de cobre de 1,762 cm<sup>2</sup> sobre el cual se efectúa la deposición.

**[0265]** La célula electroquímica contiene un electrolito que tiene un pH de 4,5 y la composición siguiente:

40 -  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ : 280 g.l<sup>-1</sup>

-  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ : 30 g.l<sup>-1</sup>

-  $H_3BO_3$ : 45 g.l<sup>-1</sup>

-  $Na_2SO_4$ : 50 g.l<sup>-1</sup>

45 - 50 g.l<sup>-1</sup> de nanopartículas talcosas sintéticas de una dimensión media del orden de 100 nm preparadas como se ha descrito en el ejemplo 3 según el segundo procedimiento de preparación con un tratamiento hidrotérmico a 350°C y un ulterior tratamiento térmico a 550°C.

**[0266]** La deposición se efectúa manteniendo al electrolito a una temperatura de 55°C bajo una densidad de corriente de 2,5 A.dm<sup>2</sup>, durante una duración de 1 h 30'.

50 **[0267]** La estructura del revestimiento obtenido está representada esquemáticamente en la figura 23. Como se constata, el material compuesto que forma el revestimiento comprende granos metálicos 5 dentro de los cuales están incorporadas nanopartículas talcosas sintéticas 6. Estas nanopartículas, de tamaño muy inferior a la dimensión media de los granos metálicos, no modifican el estado superficial del revestimiento y no estorban en modo alguno la realización de la deposición metálica.

55 **[0268]** Hay que observar que en un procedimiento de preparación de un revestimiento según el estado de la técnica con talco natural según la WO 2004/063428, se constata la aparición de una espuma voluminosa estable por acumulación de hidrógeno en las caras hidrofóbicas de las partículas de talco. Por el contrario, en un procedimiento de preparación del revestimiento según la invención, no se constata aparición de espuma alguna.

60

EJEMPLO 5: Revestimiento compuesto a base de NiP

**[0269]** En una célula electroquímica análoga a la utilizada en el ejemplo 4, se ha introducido un electrolito cuyo pH = 2 y que tiene la composición siguiente:

- NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O 210 g.l<sup>-1</sup>
- NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 60 g.l<sup>-1</sup>
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 45 g.l<sup>-1</sup>
- H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 0-15 g.l<sup>-1</sup>
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g.l<sup>-1</sup>
- 50 g.l<sup>-1</sup> de nanopartículas talcosas sintéticas de una dimensión media del orden de 100 nm preparadas como se ha descrito en el ejemplo 3 según el segundo procedimiento de preparación con un tratamiento hidrotérmico a 350°C y un ulterior tratamiento térmico a 550°C.

10 **[0270]** La deposición se efectúa manteniendo al electrolito a una temperatura de 80°C, durante una duración de 45 min.

15 **[0271]** Varias muestras han sido así preparadas haciendo variar la densidad de corriente. La tabla siguiente indica la velocidad constatada (directamente ligada al espesor del depósito obtenido) en función de la densidad de corriente aplicada.

I (A.dm <sup>-2</sup> )	Velocidad de deposición (µm.h <sup>-1</sup> )
10	77,3
5	40
3	23
2	15
1	8
0,5	4

EJEMPLO 6: Revestimiento compuesto a base de ZnNi/nanopartículas talcosas sintéticas

20 **[0272]** En una célula electroquímica análoga a la utilizada en el ejemplo 4, se ha introducido un electrolito cuyo pH = 2 y que tiene la composición siguiente:

- ZnCl<sub>2</sub> 93,7 g.l<sup>-1</sup>
- NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 9,3 g.l<sup>-1</sup>
- KCl 200 g.l<sup>-1</sup>
- 50 g.l<sup>-1</sup> de nanopartículas talcosas sintéticas de una dimensión media del orden de 100 nm preparadas como se ha descrito en el ejemplo 3 según el segundo procedimiento de preparación con un tratamiento hidrotérmico a 350°C y un ulterior tratamiento térmico a 550°C.

25 **[0273]** La deposición se efectúa manteniendo al electrolito a una temperatura de 55°C bajo una densidad de corriente de 5 A.dm<sup>-2</sup>, durante una duración de 12 minutos.

30 **[0274]** En lugar del depósito electroquímico del ejemplo 4, puede realizarse un revestimiento compuesto según la invención por medio de una deposición electrolítica de tipo químico.

35 **[0275]** EJEMPLO 7: Revestimiento compuesto por vía química de NiP/nanopartículas talcosas sintéticas (“electroless”).

40 **[0276]** El revestimiento se prepara en una célula que contiene un sustrato de acero de 1,8 cm<sup>2</sup> previamente recubierto con una capa de níquel de 1 micra. La célula contiene un electrolito que tiene un pH de 4,5 y la composición siguiente:

- NiSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O 280 g.l<sup>-1</sup>
- NiCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 30 g.l<sup>-1</sup>
- NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 1 a 30 g.l<sup>-1</sup>
- 50 g.l<sup>-1</sup> de nanopartículas talcosas sintéticas de una dimensión media del orden de 100 nm preparadas como se ha descrito en el ejemplo 3 según el segundo procedimiento de preparación con un tratamiento hidrotérmico a 350°C y un ulterior tratamiento térmico a 550°C.

45 EJEMPLO 8: Revestimientos compuestos a base de Ni-Co:

50 **[0277]** En este ejemplo, los revestimientos han sido preparados en una célula electroquímica análoga a la utilizada en el ejemplo 4, con un electrolito que tiene la composición siguiente:

- Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, n H<sub>2</sub>O 10 g.l<sup>-1</sup>
- Ni(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, n H<sub>2</sub>O 100 g.l<sup>-1</sup>
- NiCl<sub>2</sub> 40 g.l<sup>-1</sup>
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40 g.l<sup>-1</sup>

55 **[0278]** Han sido elaborados revestimientos compuestos con una matriz de níquel-cobalto a partir de nanopartículas talcosas sintéticas preparadas según el primer procedimiento de preparación como se describe en el ejemplo 1.

5 [0279] Se han estudiado dos vías: por una parte, nanopartículas talcosas sintéticas secadas a la salida del reactor hidrotérmico y después molidas y puestas en suspensión en el electrolito, y por otra parte, nanopartículas talcosas sintéticas directamente salidas del reactor, dispersadas en el agua de síntesis (sin secado ni molienda). Esta segunda vía permite por una parte suprimir dos etapas del procedimiento y evitar manipular los polvos nanométricos. Además, su estabilidad en suspensión (baja velocidad de sedimentación) es de lejos superior a la de los polvos secados. El estado de dispersión de estos polvos a la salida del reactor hidrotérmico es pues mucho más satisfactorio que en el caso de los polvos de nanopartículas talcosas sintéticas secadas molidas.

10 [0280] Con o sin secado, las condiciones del tratamiento hidrotérmico han sido las siguientes: 300°C,  $90 \cdot 10^5$  Pa, con una duración de 6 horas o 15 días.

15 [0281] Se ha demostrado que la presencia de nanopartículas dispersadas en el electrolito engendra un afinamiento y una modificación de la microestructura de los depósitos electroquímicos. Los depósitos realizados a partir de suspensiones que comprenden nanopartículas talcosas sintéticas directamente salidas del reactor sin etapa de secado y después dispersadas en el electrolito permiten obtener un revestimiento más liso e interesantes propiedades tribológicas, incorporando nanopartículas talcosas sintéticas dispersadas entre los gránulos, perfectamente visibles al microscopio TEM (40000 aumentos), y ello para concentraciones de partículas 2,5 veces menos importantes que en el caso de los polvos de nanopartículas talcosas sintéticas secadas molidas.

## REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende una matriz metálica en cuyo seno están repartidas partículas minerales filossilicatadas laminares, **caracterizado por el hecho de que** las partículas minerales filossilicatadas laminares son partículas llamadas nanopartículas filossilicatadas sintéticas, minerales silico/germano-metálicas laminares sintéticas hidrofílicas que presentan una dimensión media comprendida entre 10 nm y 1 µm.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** las nanopartículas filossilicatadas sintéticas son seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de:
- 1) nanopartículas, llamadas silico/germano-metálicas sintéticas, de fórmula -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  - en la cual:
- M designa al menos a un metal divalente y tiene por fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{CO}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$ ;
- siendo cada  $y_{(i)}$  un número real del intervalo [0; 1], tal que  $\sum_{i=1}^8 y_{(i)} = 1$ ,
- siendo x un número real del intervalo [0; 1],
- conduciendo un análisis por difracción de rayos X de dichas nanopartículas minerales silico/germano-metálicas sintéticas a la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos siguientes:
- un pico situado a una distancia del orden de 9,40-9,68 Å, para un plano (001);
  - un pico situado a 4,50-4,75 Å, para un plano (020);
  - un pico situado a 3,10-3,20 Å, para un plano (003);
  - un pico situado a 1,50-1,55 Å, para un plano (060).
- 2) nanopartículas minerales filossilicatadas laminares sintéticas, llamadas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante, hechas a base de una interestratificación entre:
- al menos una fase mineral no inflante, formada por un apilamiento de hojas elementales tipo filogermanosilicato 2/1 y de fórmula química -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  -, y
  - al menos una fase mineral inflante, formada por un apilamiento de hojas elementales tipo filogermanosilicato 2/1 y por al menos un espacio interfoliar entre dos hojas elementales consecutivas; teniendo dicha fase mineral inflante por fórmula química -  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_{3-\epsilon}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{M}^{2+})_{\epsilon} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -, y en dichas fórmulas químicas:
  - M designa al menos a un metal divalente y tiene por fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{CO}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$ ;
- representando cada  $y_{(i)}$  un número real del intervalo [0; 1], y tal que  $\sum_{i=1}^8 y_{(i)} = 1$ ,
- siendo x un número real del intervalo [0; 1],
- correspondiendo  $\epsilon$  y  $\epsilon'$  respectivamente al déficit catódico de las hojas elementales de la fase inflante, y a los cationes presentes en el (los) espacio(s) interfoliar(es),
- conduciendo un análisis por difracción de rayos X de dichas nanopartículas de interestratificado T.O.T.-T.O.T. inflante a la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos siguientes:
- un plano (001) situado a una distancia del orden de 14-15 Å, representativo de dicha fase mineral inflante,
  - planos representativos de dicha fase mineral no inflante:
  - un plano (001) situado a una distancia del orden de 0,60-10,50 Å;
  - un plano (020) situado a 4,50-4,60 Å;
  - un plano (003) situado a 3,10-3,20 Å;
  - un plano (060) situado a 1,50-1,55 Å.
3. Material compuesto según la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** dichas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas presentan un pico de difracción que corresponde al plano (001) y está situado a una distancia del orden de 9,55-9,65 Å.
4. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que** las nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas son seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de las nanopartículas de fórmula  $\text{Si}_x\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  y **caracterizado por el hecho de que** el análisis por difracción de rayos X de dichas nanopartículas silico/germano-metálicas sintéticas conduce a la obtención de un difractograma que presenta los picos de difracción característicos siguientes:
- un pico situado a 9,40-9,68 Å, que corresponde a un plano (001);
  - un pico situado a 4,50-4,60 Å, que corresponde a un plano (020);
  - un pico situado a 3,10-3,20 Å, que corresponde a un plano (003);
  - un pico situado a 1,50-1,55 Å, que corresponde a un plano (060).
5. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por el hecho de que** las nanopartículas filossilicatadas sintéticas tienen una granulometría de distribución unimodal y monodispersa.

6. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por el hecho de que** las nanopartículas filosilicatadas sintéticas tienen una dimensión media inferior a 500 nm, y en particular comprendida entre 20 nm y 100 nm.
- 5 7. Material según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** las nanopartículas filosilicatadas sintéticas están repartidas de forma tal que se encuentran individualizadas y dispersadas en el seno de la matriz metálica.
- 10 8. Material según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por el hecho de que** la matriz metálica está constituida por un metal seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pt y Sn, por un compuesto intermetálico o una aleación de varios metales seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de los metales anteriormente citados, o bien por una aleación de uno o varios de dichos metales con un metaloide.
- 15 9. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** comprende una proporción volumétrica de nanopartículas filosilicatadas sintéticas inferior al 20%.
- 20 10. Sustrato que lleva un revestimiento lubricante, **caracterizado por el hecho de que** dicho revestimiento está constituido por un material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 25 11. Sustrato según la reivindicación 10, **caracterizado por el hecho de que** está constituido por un material intrínsecamente conductor.
- 30 12. Procedimiento de deposición sobre un sustrato de un revestimiento constituido por un material compuesto que comprende una matriz metálica en cuyo seno están repartidas partículas minerales filosilicatadas laminares, **caracterizado por el hecho de que** consiste en efectuar una deposición electrolítica utilizando una solución de precursores de la matriz metálica del revestimiento que contiene además nanopartículas, llamadas nanopartículas filosilicatadas sintéticas, minerales silico/germano-metálicas laminares sintéticas hidrofílicas, que presentan una dimensión media comprendida entre 10 nm y 1  $\mu$ m.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por el hecho de que** se pone en ejecución por vía química, mediante la puesta en contacto de la superficie del sustrato a revestir con la solución que contiene los precursores de la matriz metálica y las nanopartículas filosilicatadas sintéticas, así como un compuesto que actúa como catalizador para la oxidorreducción de los precursores de la matriz metálica del revestimiento.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por el hecho de que** se pone en ejecución por vía electroquímica en una célula electroquímica en la cual dicho sustrato a revestir constituye el cátodo y el electrolito es una solución de precursores de la matriz metálica del revestimiento que contiene además las nanopartículas filosilicatadas sintéticas.
15. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por el hecho de que** los precursores de la matriz metálica son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de compuestos iónicos, complejados o no, reducibles en solución por vía química o mediante aportación de electrones.

Fig 1  
ESTADO DE LA TÉCNICA

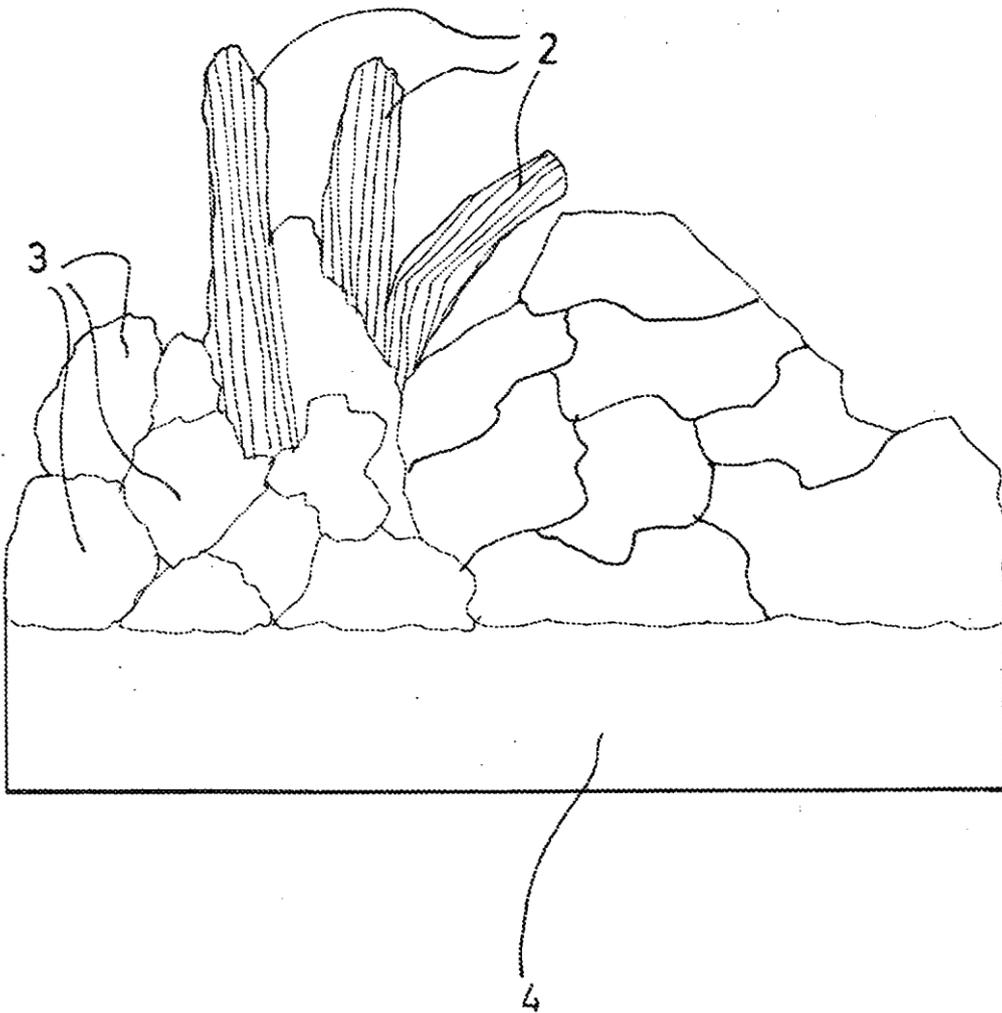


Figura 2

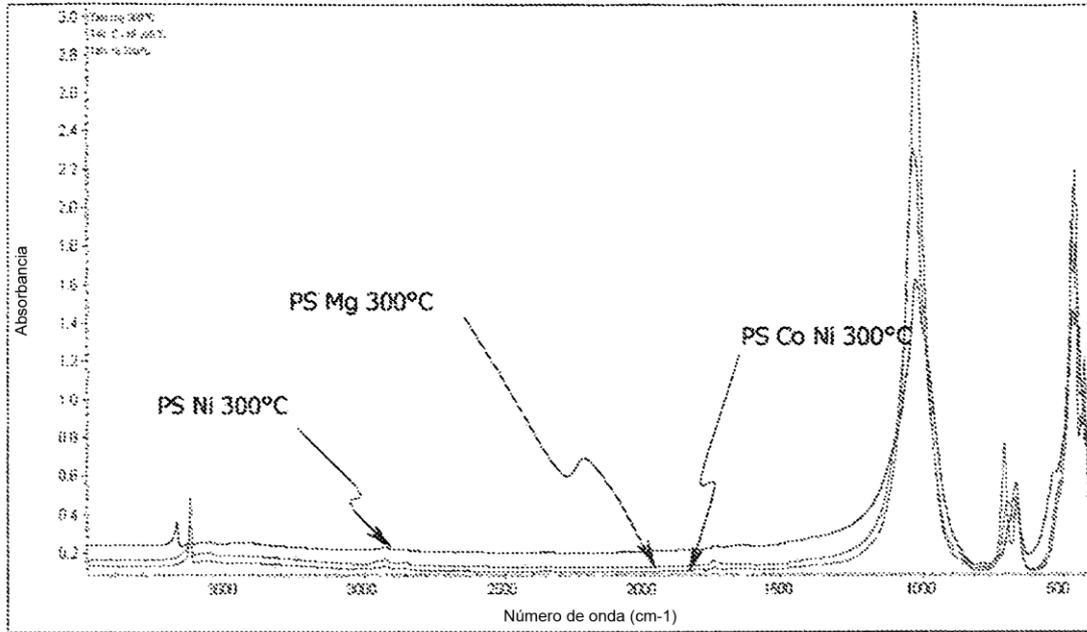


Figura 3

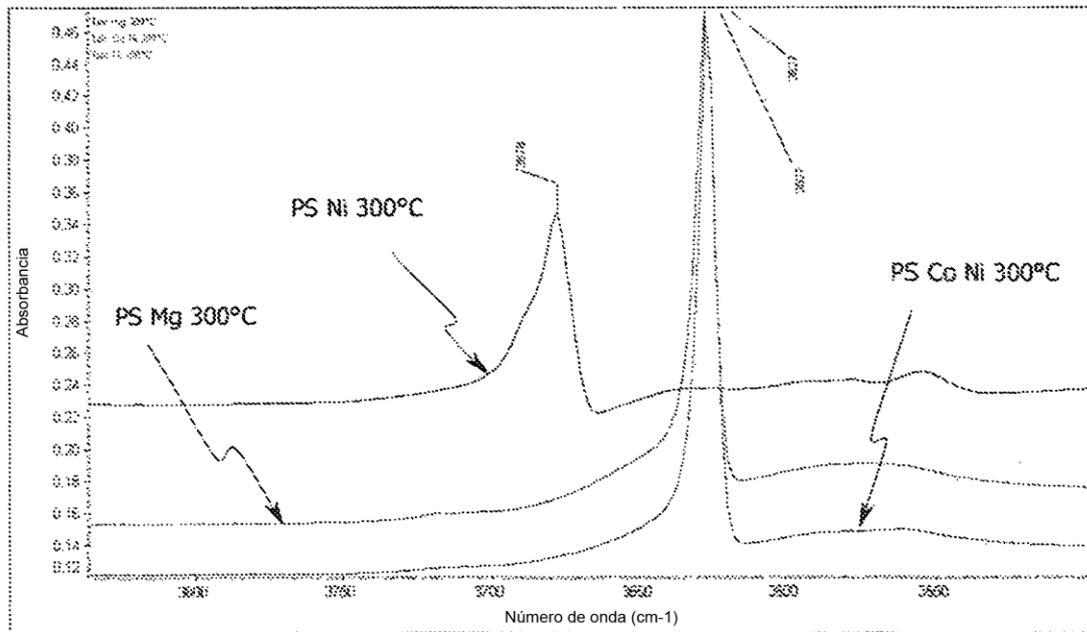


Figura 4

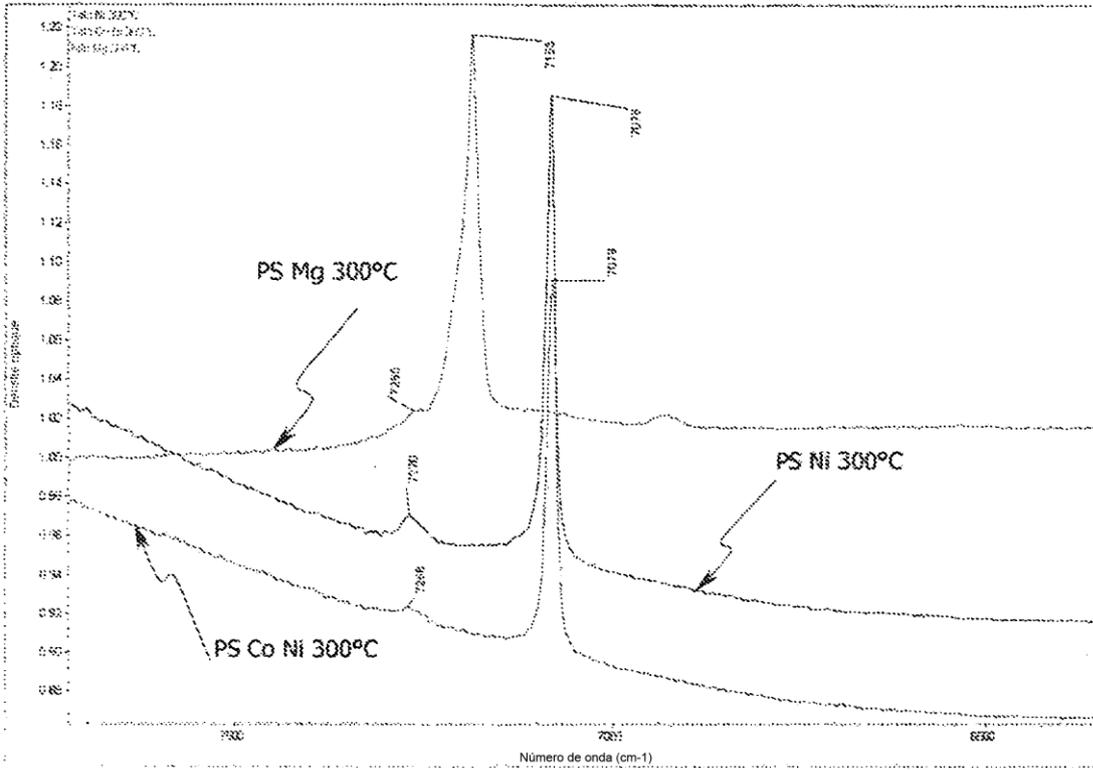


Figura 5

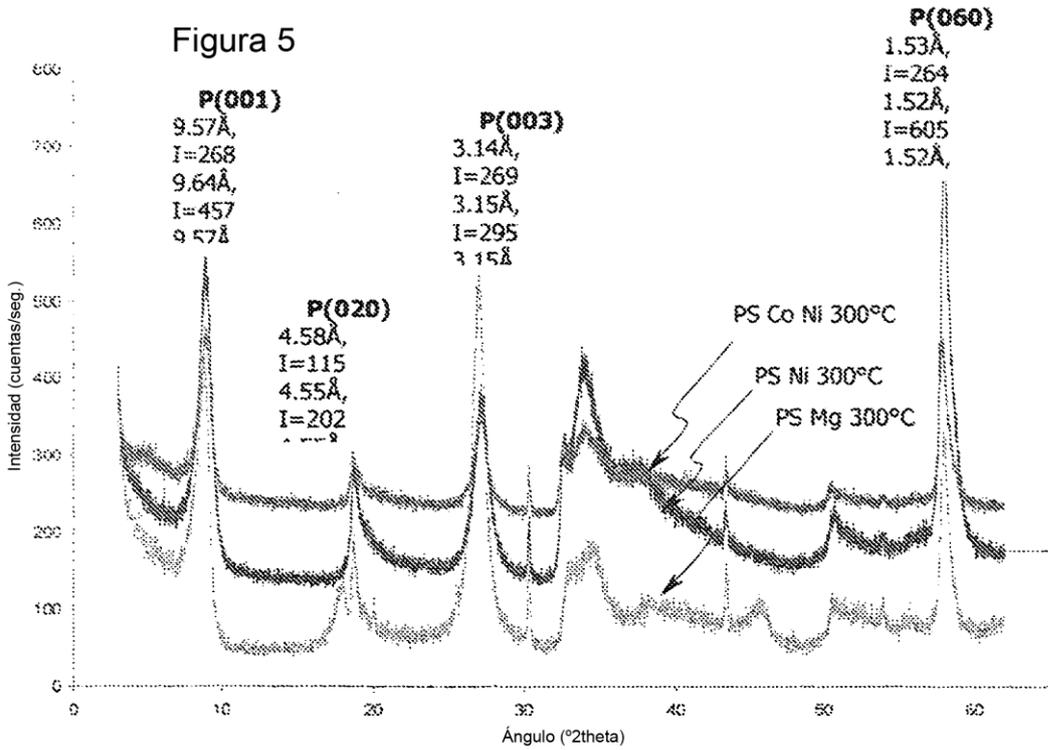


Figura 6

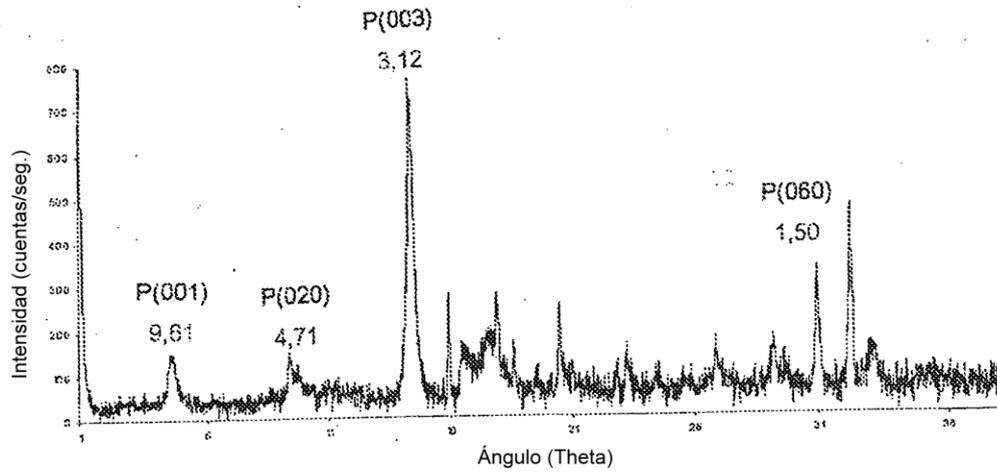


Figura 7a

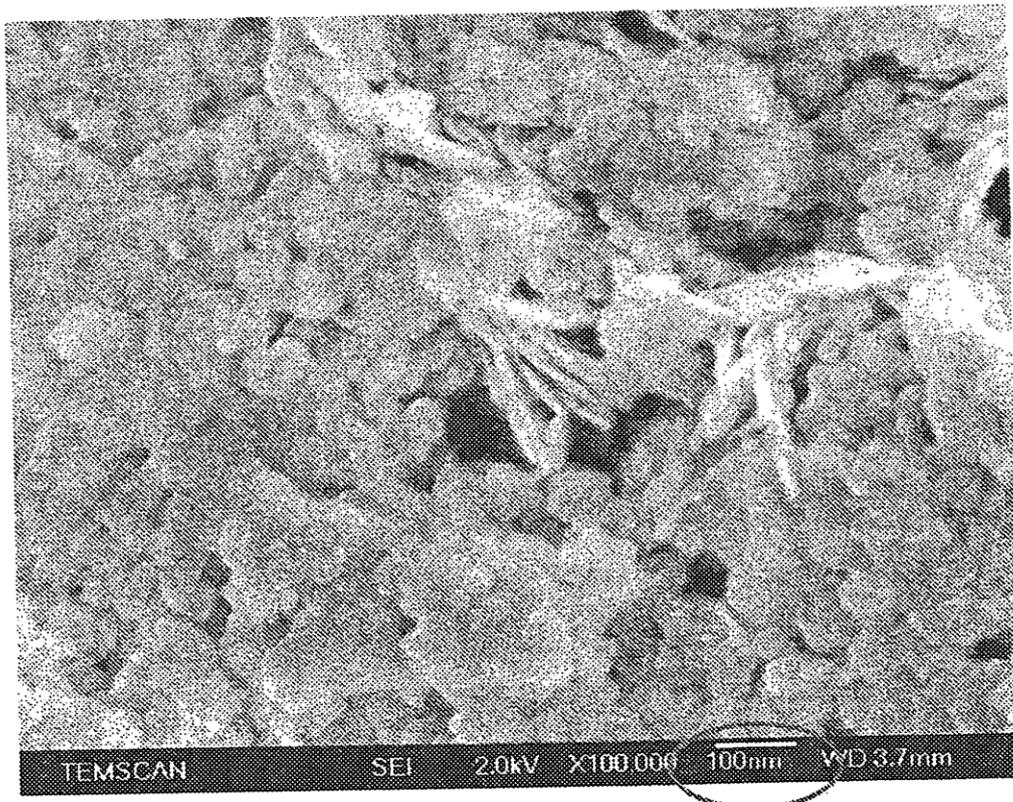


Figura 7b

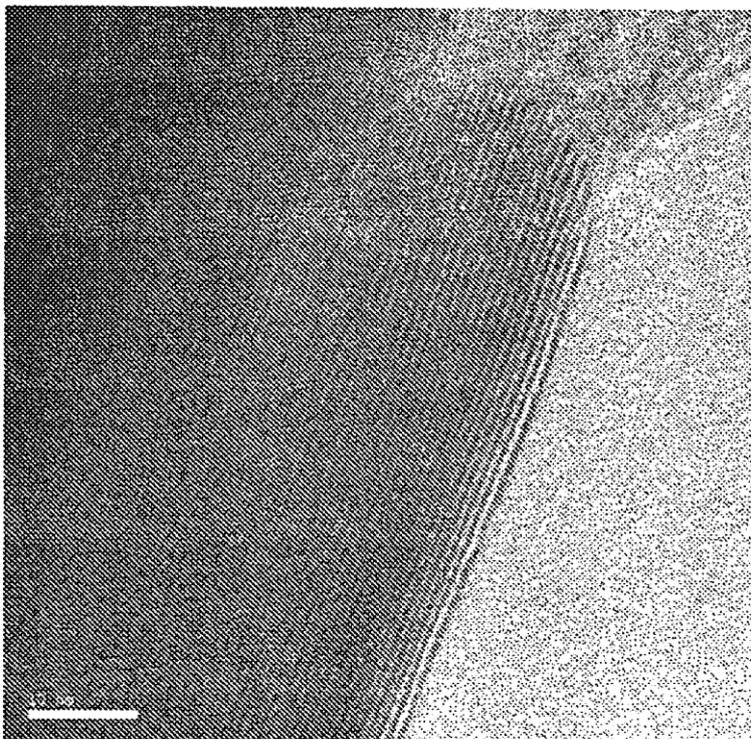


Figura 7c

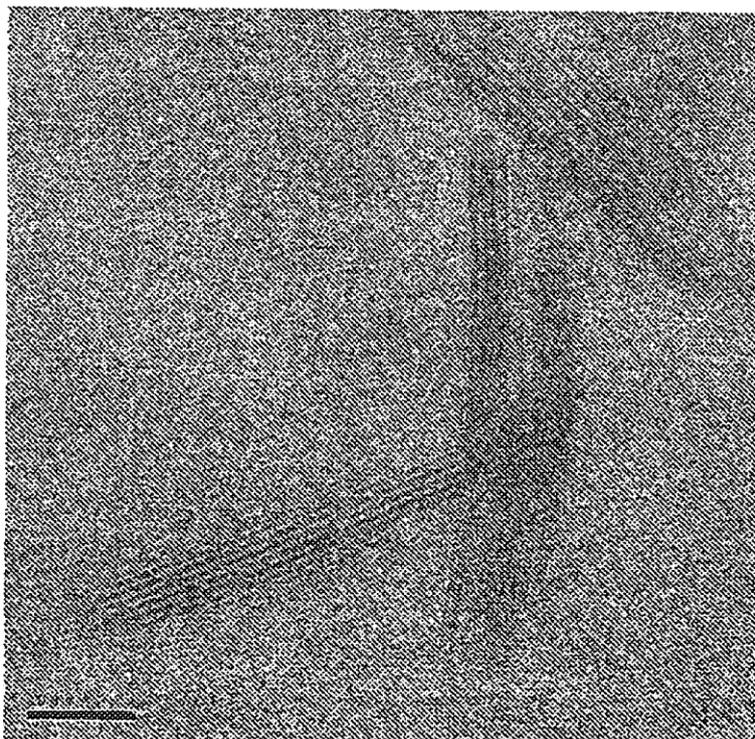


Figura 8

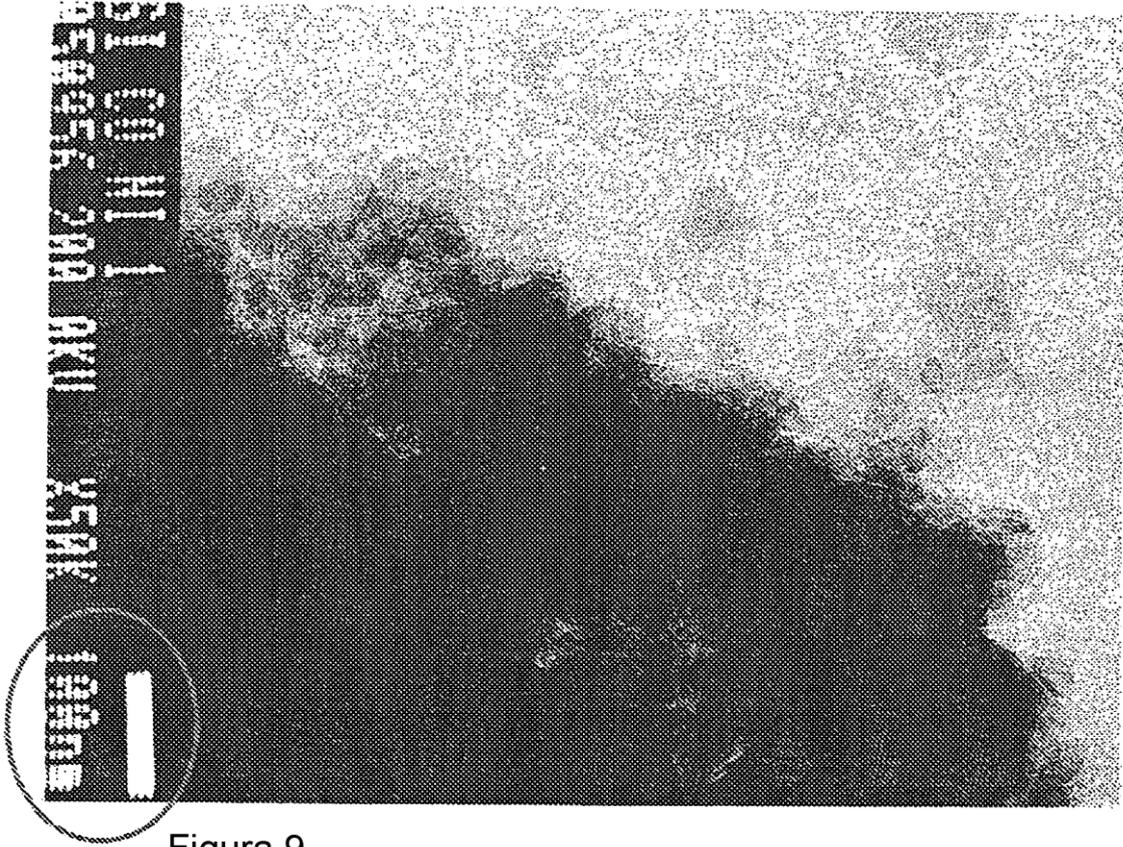


Figura 9



Figura 10

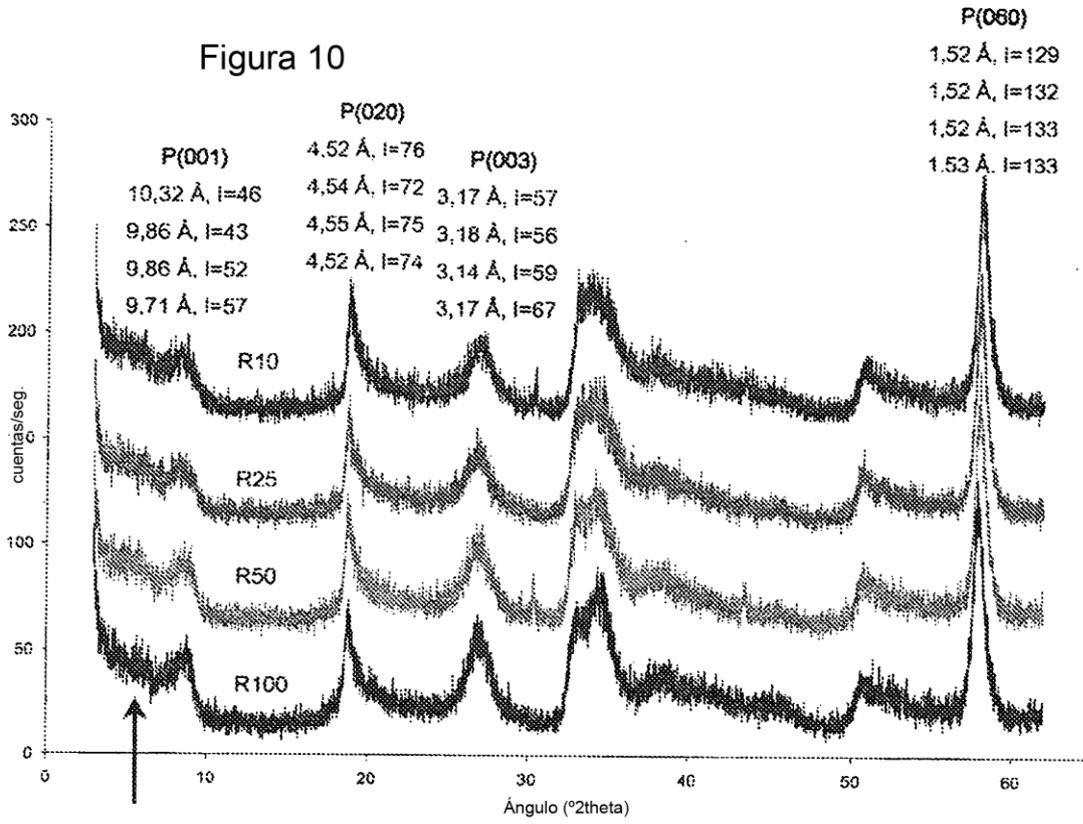


Figura 11a

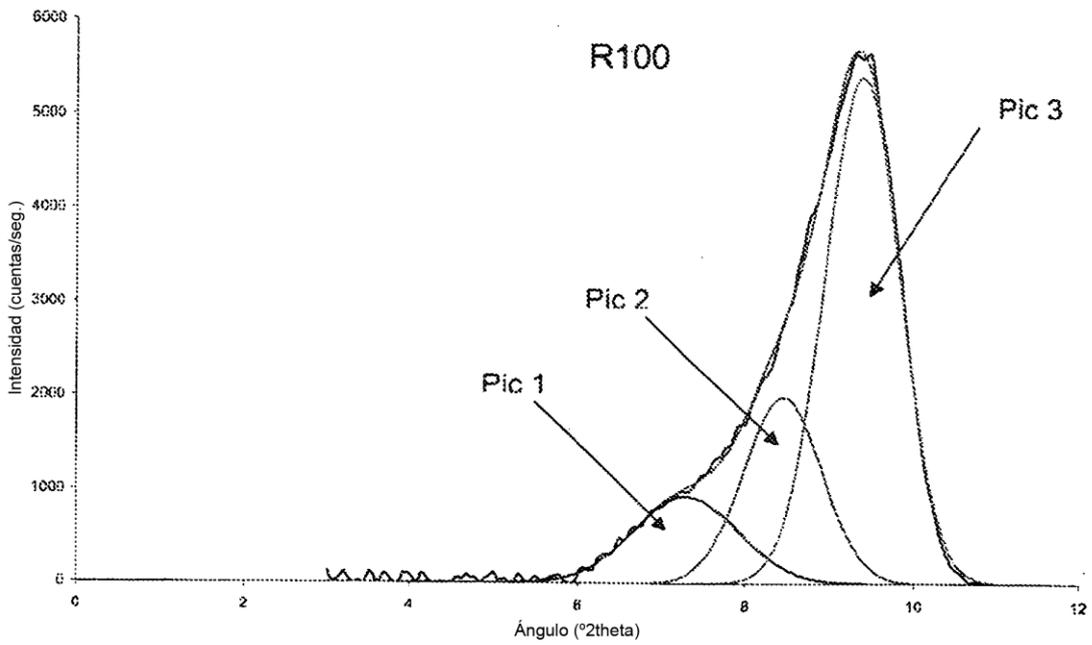


Figura 11b

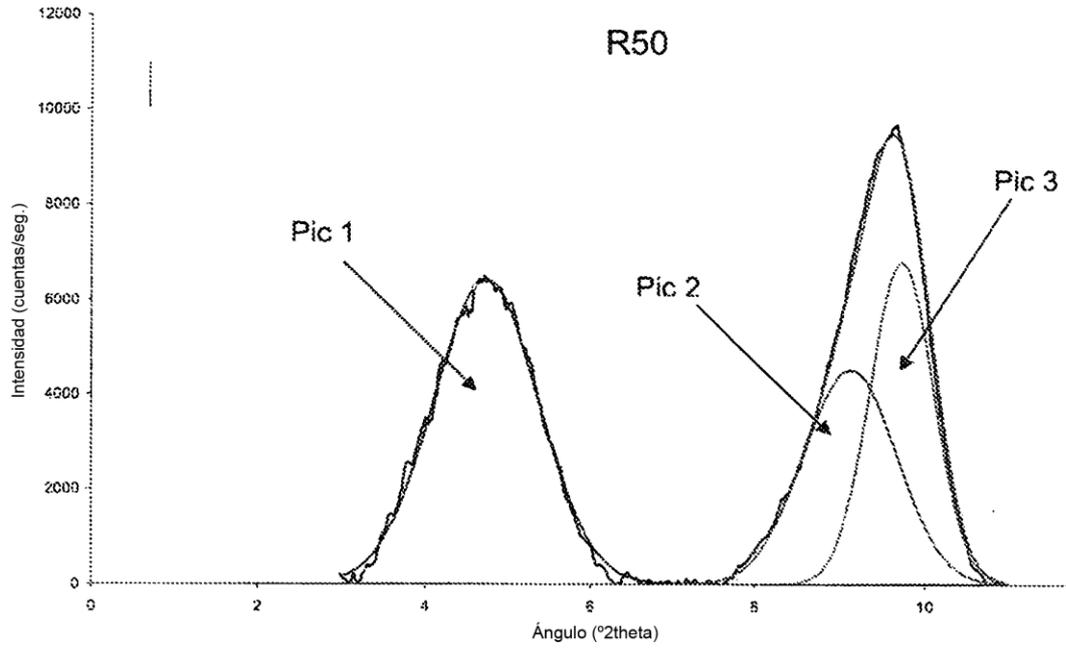


Figura 11c

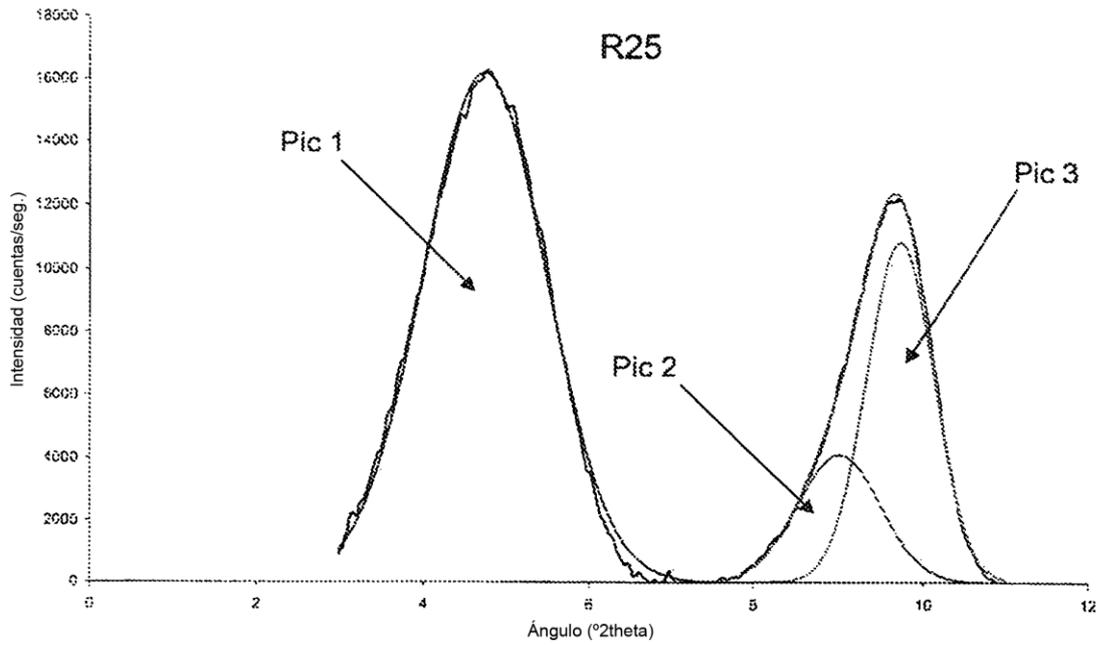
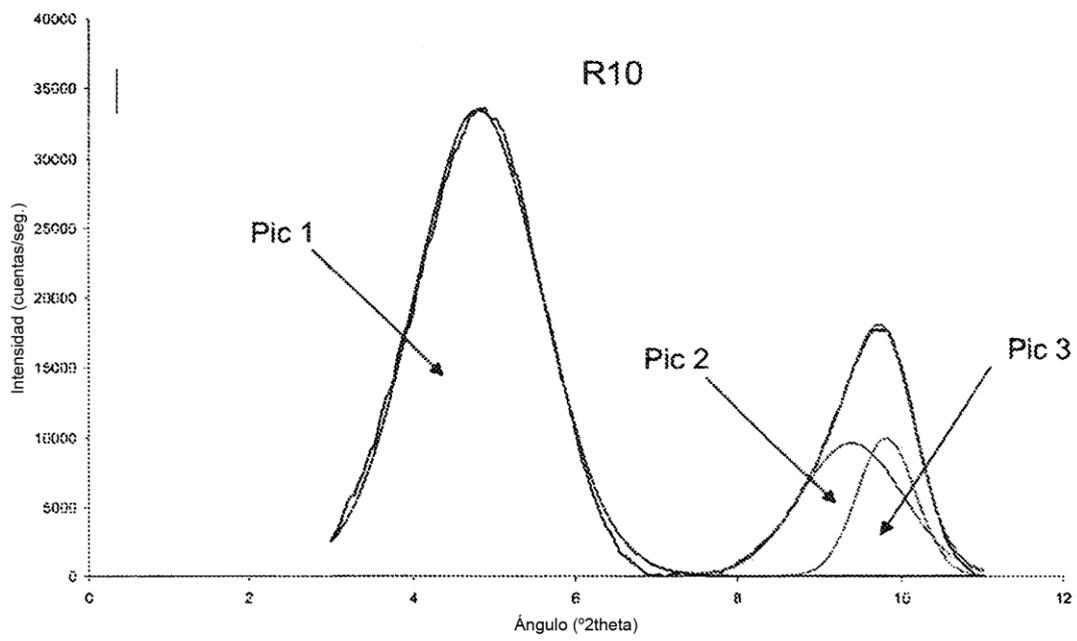


Figura 11d



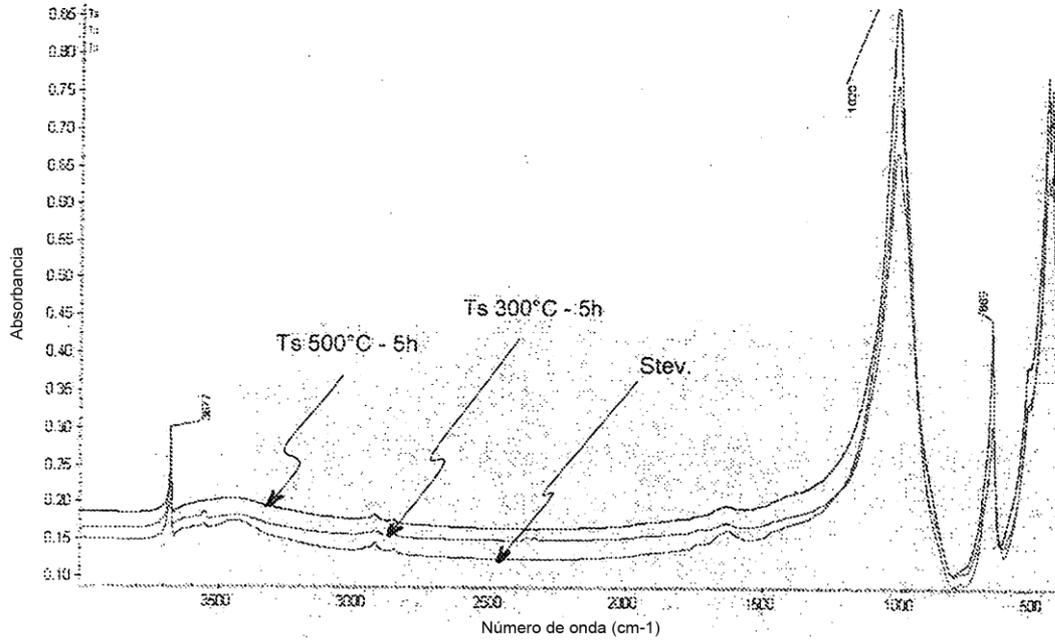


Figura 12

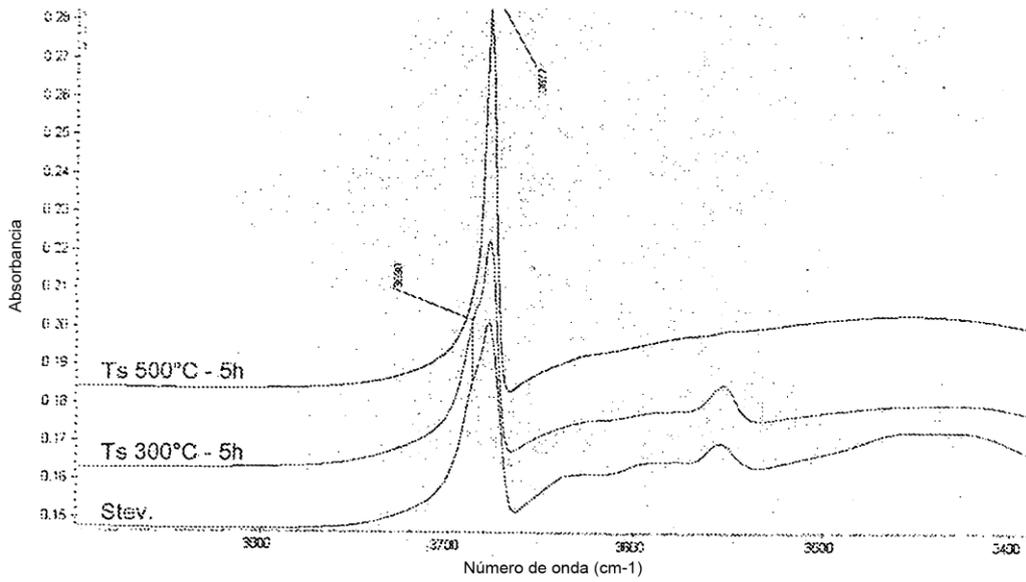


Figura 13a

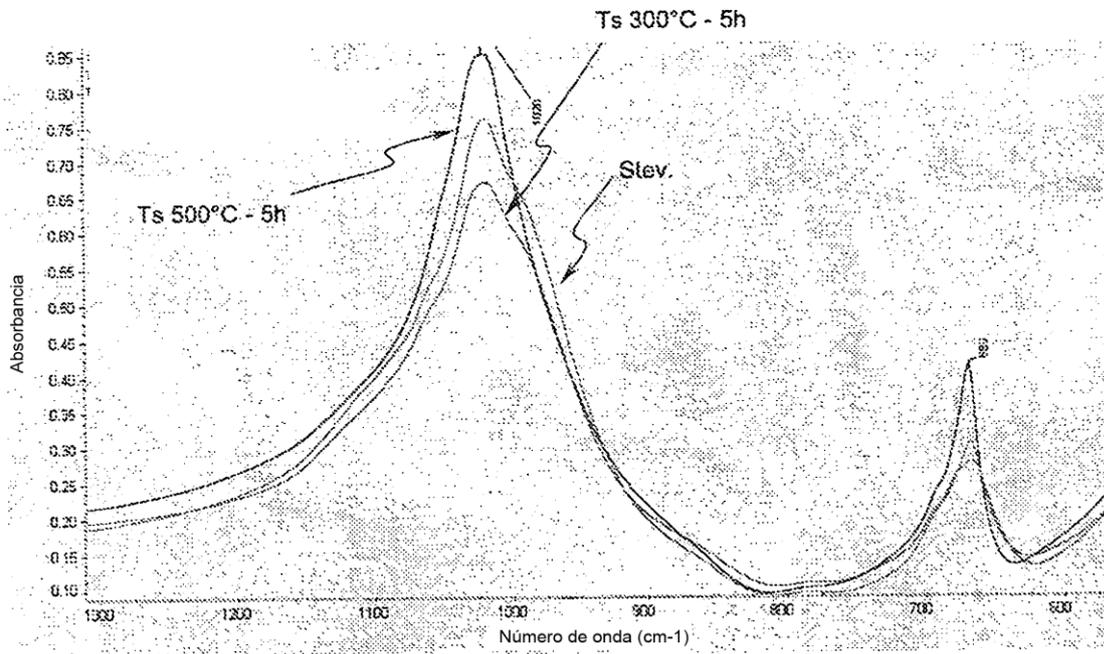


Figura 13b

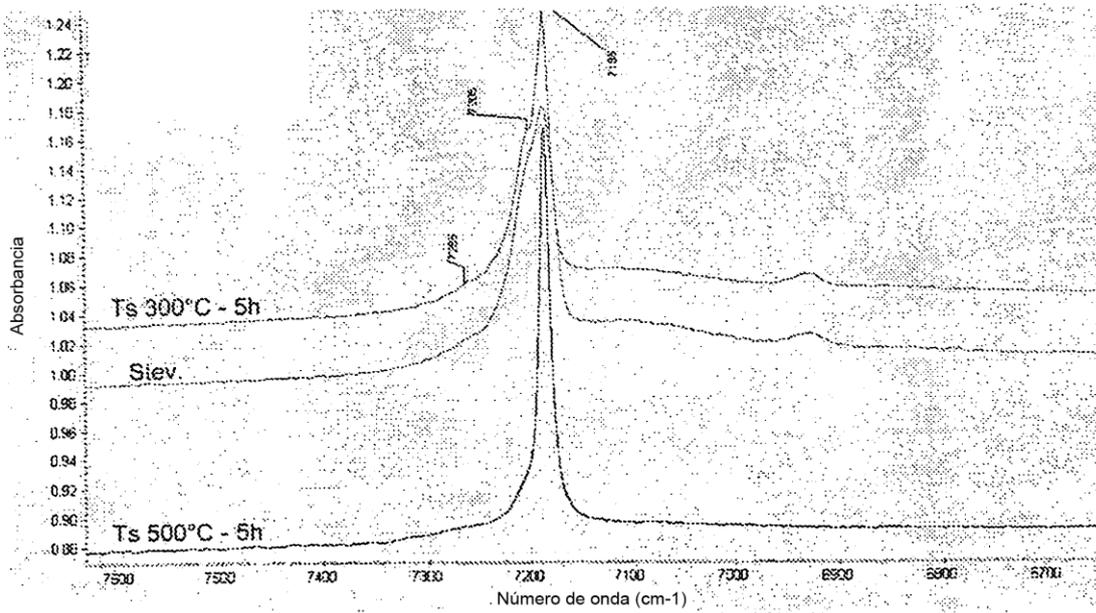


Figura 14

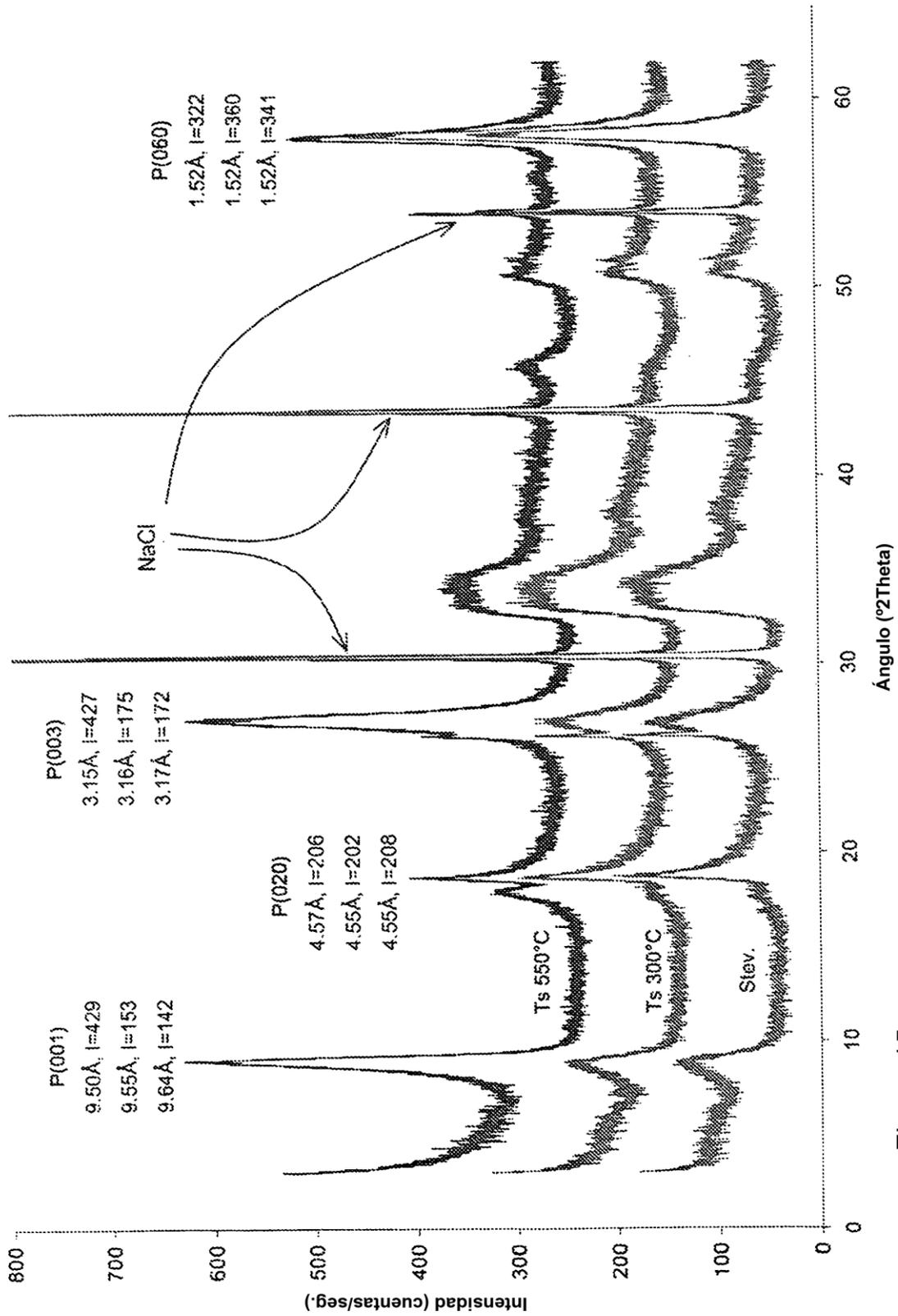


Figura 15

Figura 16

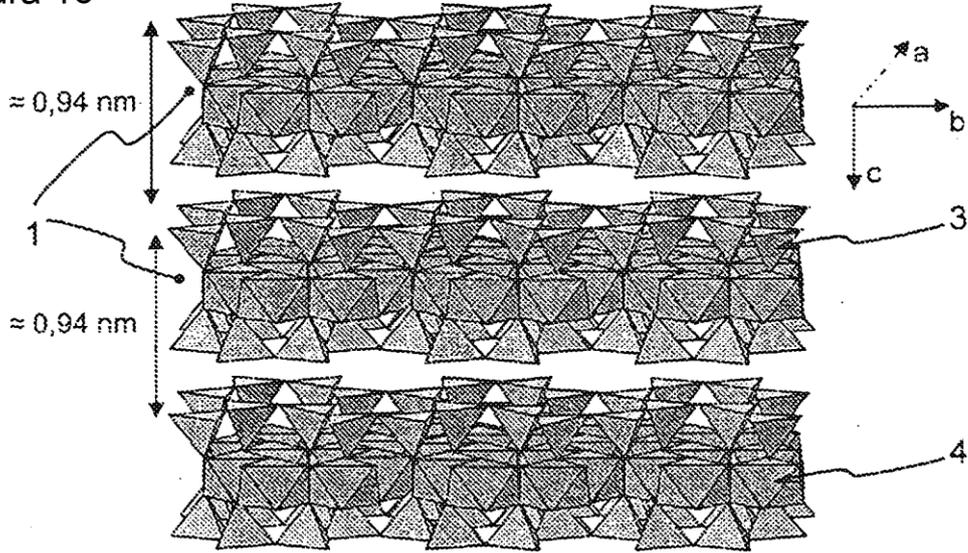
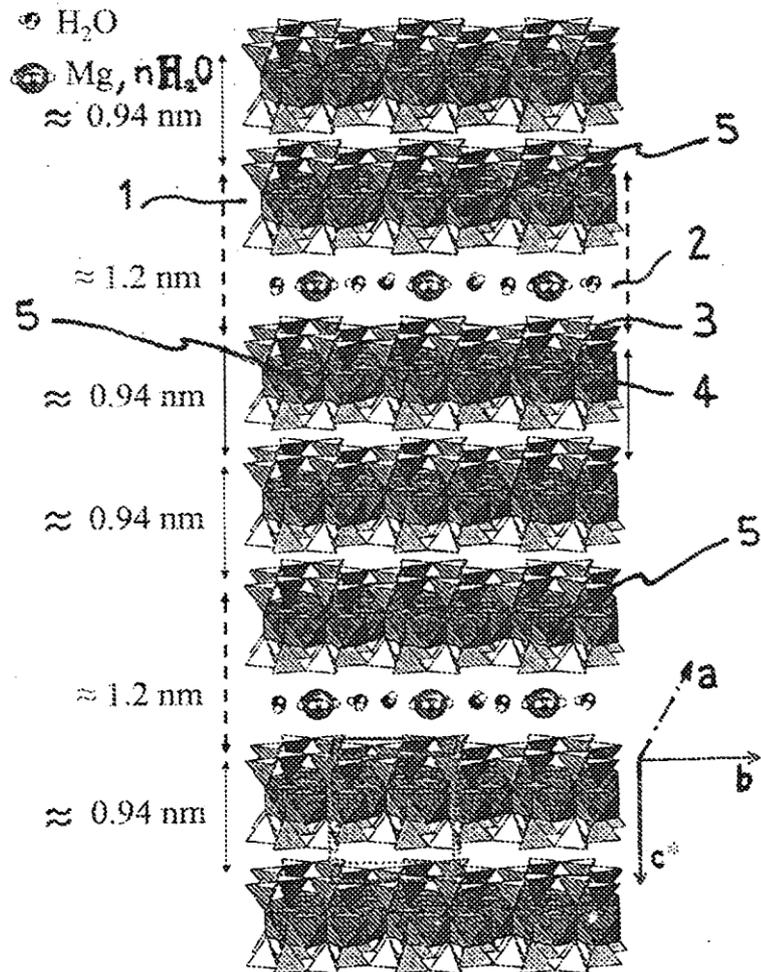


Figura 17



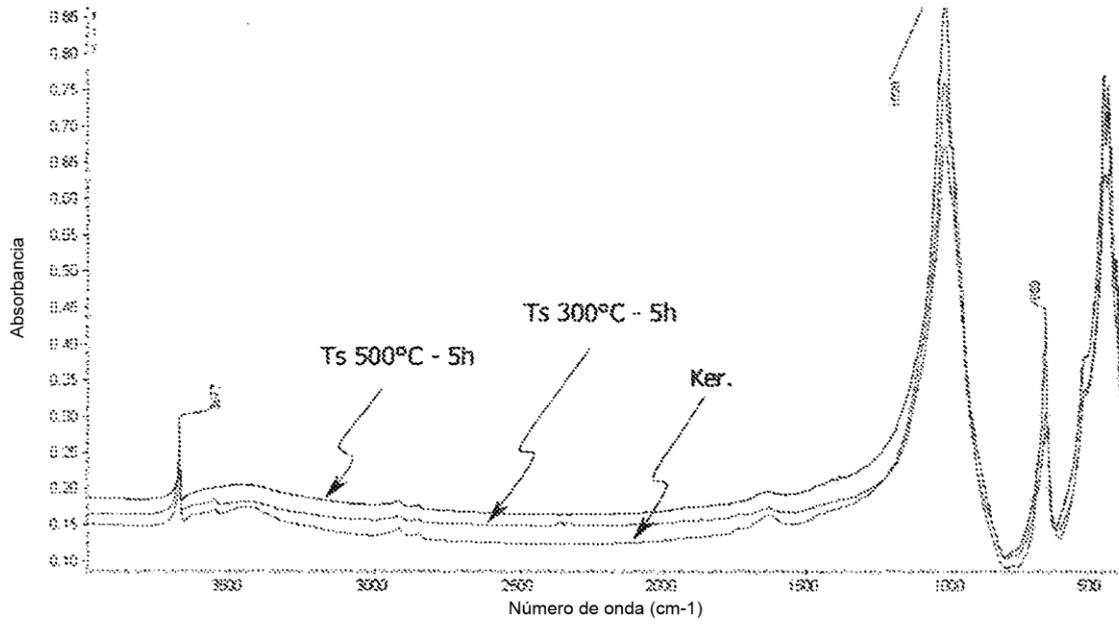


Figura 18

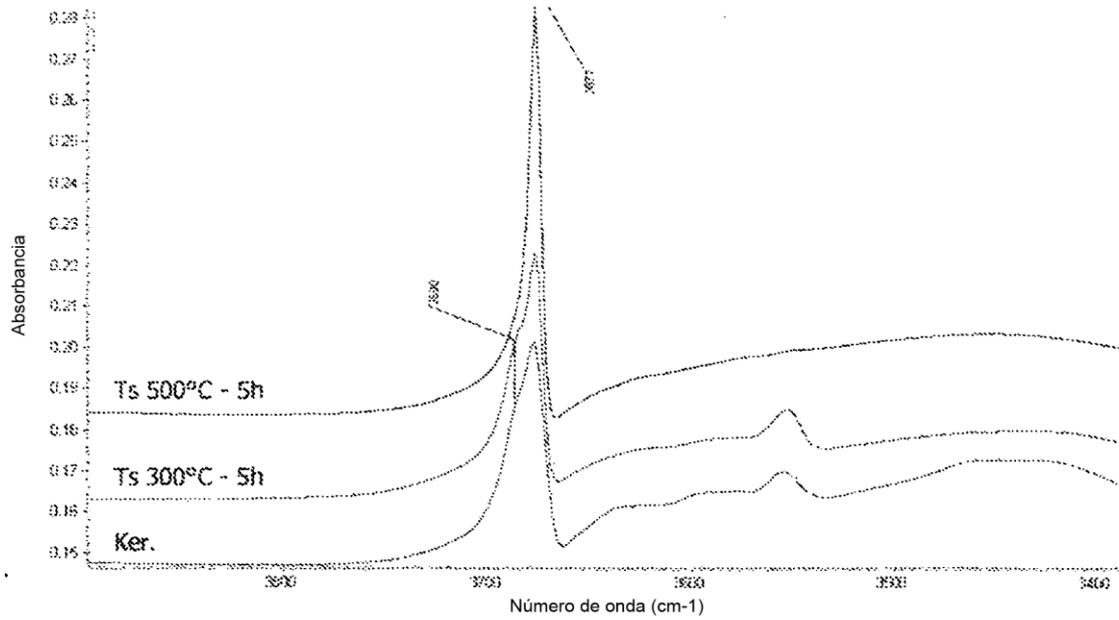


Figura 19a

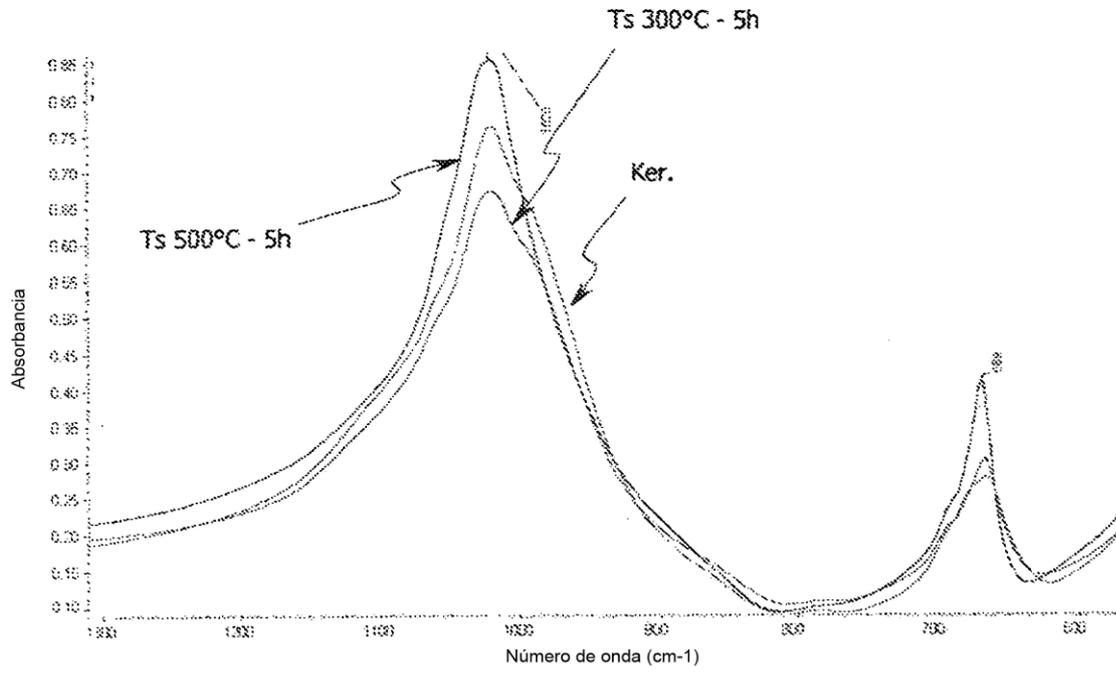


Figura 19b

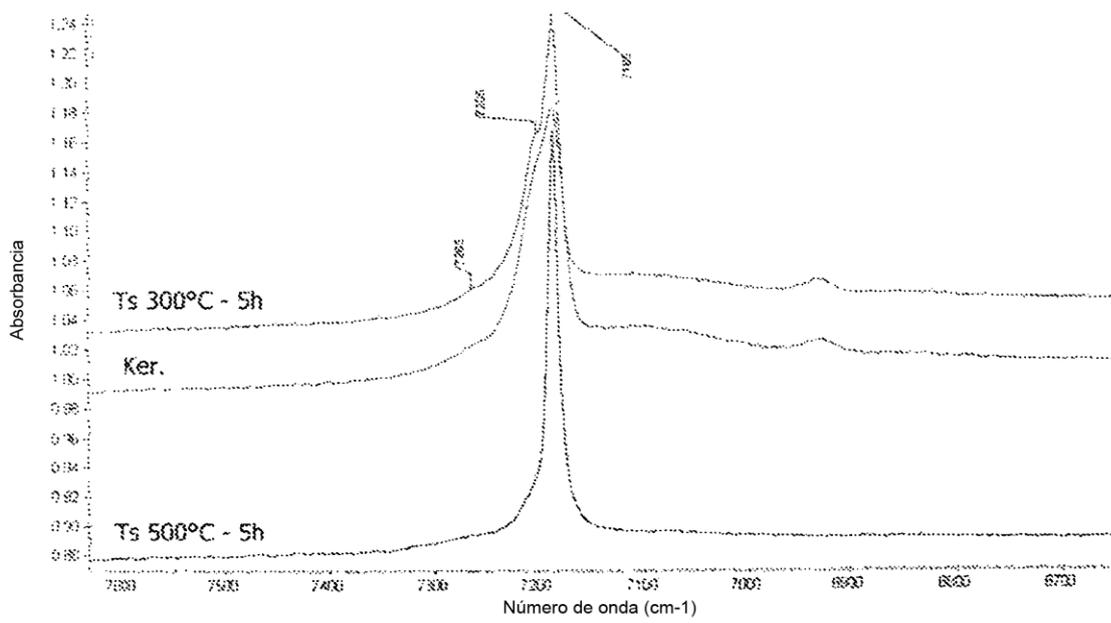


Figura 20

Figura 21

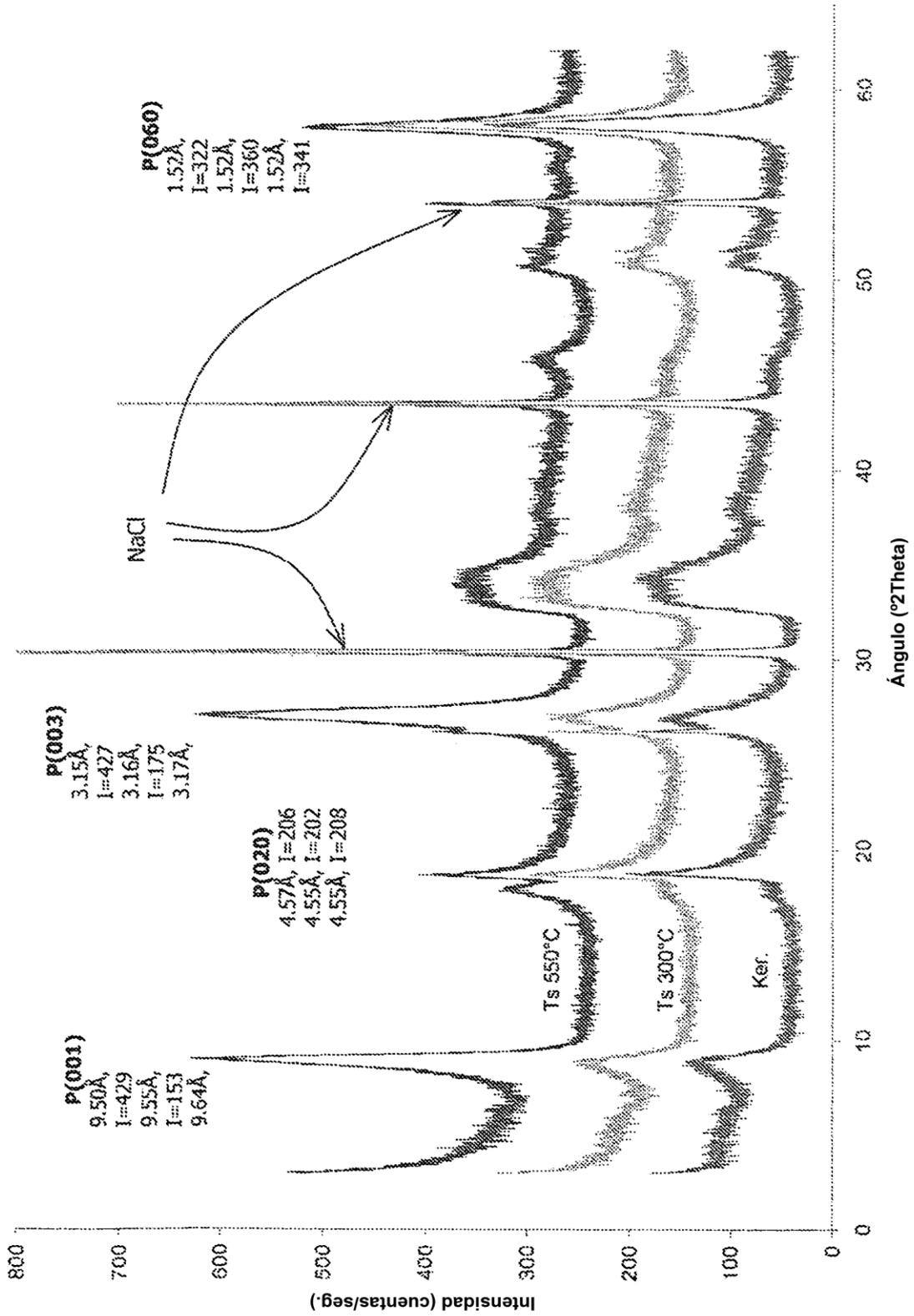


Figura 22

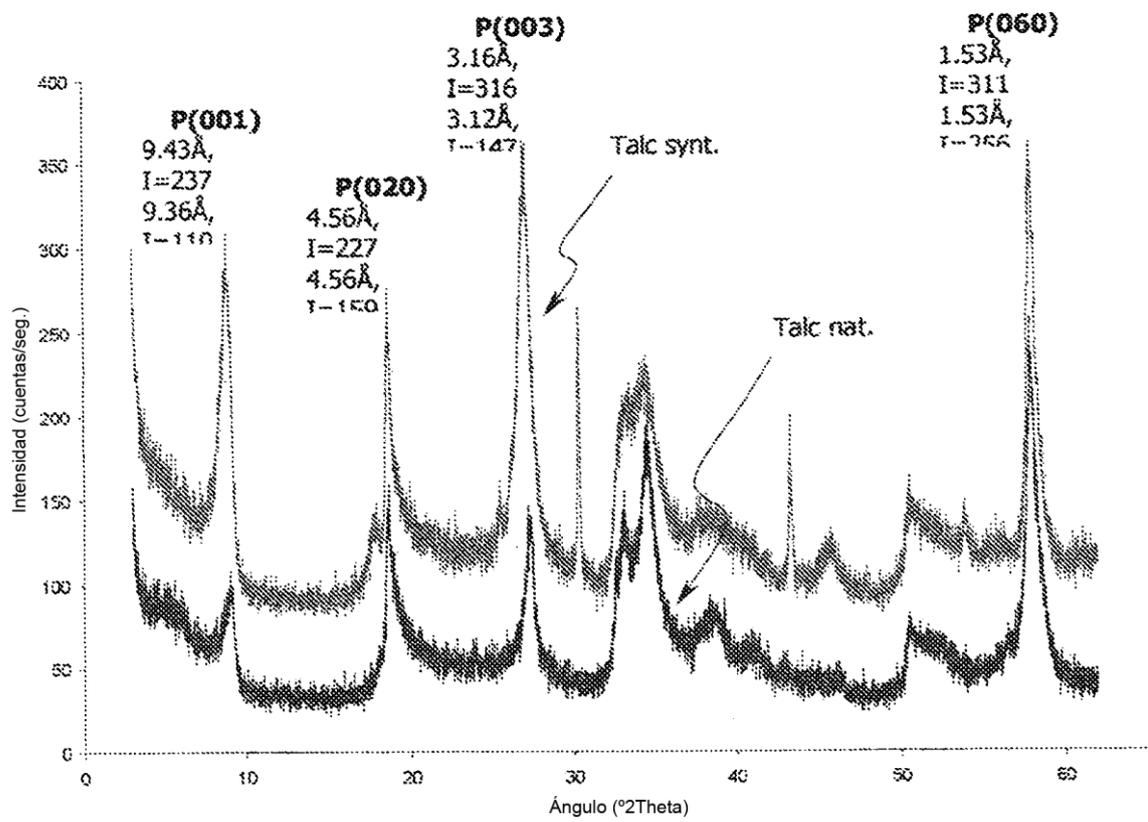


Fig 23

