

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 097**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/22** (2006.01)

**C01B 33/38** (2006.01)

**C01B 33/40** (2006.01)

**C01B 33/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2015 PCT/FR2015/050982**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15159005**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2015 E 15725730 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3131851**

54 Título: **Composición que comprende partículas filominerales y procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**14.04.2014 FR 1453330**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2018**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

**3 rue Michel-Ange**

**75794 Paris Cedex 16, FR y**

**UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARTIN, FRANÇOIS;**

**DUMAS, ANGELA;**

**MICOUD, PIERRE;**

**LE ROUX, CHRISTOPHE;**

**FERRAGE, ERIC y**

**PETIT, SABINE**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 688 097 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

Composición que comprende partículas filominerales y procedimiento de preparación

- 5 **[0001]** La invención se refiere a una composición que comprende partículas filominerales y a un procedimiento para preparar dicha composición.
- [0002]** A lo largo del texto, el término "partícula filomineral" se refiere a cualquier partícula inorgánica que tenga una estructura cristalina que comprende al menos una lamela elemental que comprende al menos una capa, denominada capa tetraédrica, formada por una red bidimensional de elementos químicos ensamblados en una estructura cristalina tetraédrica, y al menos una capa, denominada capa octaédrica, formada por una red bidimensional de elementos químicos ensamblados en una estructura cristalina octaédrica. Puede tratarse, por ejemplo, de filosilicatos.
- 10 **[0003]** Se usan muchos minerales tales como boratos o silicatos en diversos campos industriales. Las partículas minerales de filosilicatos, tales como talco, se utilizan, por ejemplo, en forma de partículas finas en muchos sectores industriales, tales como: termoplásticos, elastómeros, papel, pintura, barnices, textil, metalurgia, sector farmacéutico, cosmético, productos fitosanitarios en la que filosilicatos o fertilizantes en los que se utilizan filosilicatos tales como talco, para su incorporación en una composición, tal como una carga inerte (por su estabilidad química o para la dilución de compuestos activos de mayor coste) o cargas funcionales (por ejemplo, para mejorar las propiedades mecánicas de algunos materiales).
- 15 **[0004]** El talco natural, que es un silicato de magnesio hidroxilado de fórmula  $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , pertenece a la familia de los filosilicatos (silicatos lamelares). Los filosilicatos están constituidos por una pila regular de lamelas elementales de estructura cristalina, cuyo número varía desde unas pocas unidades hasta unos miles de unidades. Entre los silicatos, el grupo que comprende especialmente talco, mica y montmorillonita se caracteriza por que cada lamela elemental está constituida por la combinación de dos capas de tetraedros situados a cada lado de una capa de octaedros. Este grupo corresponde a filosilicatos 2:1, de que forman parte particularmente las esmectitas. En vista de su estructura, los filosilicatos 2:1 también se conocen como T.O.T. (tetraedro-octaedro-tetraedro).
- 20 **[0005]** La capa octaédrica de filosilicatos 2:1 está formada por dos planos de iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  (en la relación molar  $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  de 2/1). A cada lado de esta capa intermedia se combinan las redes bidimensionales de tetraedros, uno de cuyos vértices está ocupado por un oxígeno de la capa octaédrica, mientras que los otros tres son oxígenos sustancialmente coplanares.
- 25 **[0006]** Con respecto al talco, para muchas de estas aplicaciones, se busca alta pureza, finura de las partículas y buenas propiedades cristalinas ya que son determinantes para la calidad del producto final.
- 30 **[0007]** Sin embargo, la preparación de una composición en polvo a partir de bloques de talco naturales, mediante molienda y tratamiento con talco, no permite controlar la pureza, la lamelalidad y el tamaño de las partículas de talco obtenidas. Además, la molienda del talco natural conduce irremediablemente a su amorfización, o al menos a una disminución significativa de su cristalinidad.
- 35 **[0008]** En este contexto, el documento EP 306172 describe filosilicatos delaminados con la ayuda de un vapor reactivo para reducir su espesor.
- 40 **[0009]** Por otro lado, los documentos WO 2008/009799 y WO 2013/004979 proponen una composición talcosa que comprende al menos un mineral sintético metálico de sílice/germanio de fórmula  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  y su procedimiento de preparación por tratamiento hidrotermal de un hidrogel metálico de sílice/germanio de fórmula  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ . Dicha composición talcosa comprende partículas filominerales que tienen similitudes estructurales con partículas filominerales naturales tales como talco natural.
- 45 **[0010]** Sin embargo, un procedimiento de preparación de acuerdo con el documento WO 2008/009799 no permite controlar todas las características estructurales de las partículas de filominerales sintetizadas.
- 50 **[0011]** Además, podría mejorarse la compatibilidad con las limitaciones de una explotación a escala industrial, particularmente en cuanto al tiempo y el coste energético, del procedimiento de preparación de partículas filominerales de acuerdo con el documento WO 2008/009799.

**[0012]** En este contexto, la invención tiene como objetivo proporcionar composiciones novedosas que comprenden partículas sintéticas filominerales. En particular, la invención tiene como objetivo proporcionar una composición que comprende partículas filominerales que tienen características estructurales novedosas.

5 **[0013]** La invención también tiene como objetivo proporcionar una composición que comprende partículas sintéticas filominerales que tienen un tamaño submicrométrico.

**[0014]** La invención también pretende proporcionar un procedimiento para preparar partículas sintéticas filominerales en cantidades mayores y/o en tiempos más cortos y/o a temperaturas más bajas que otros  
10 procedimientos del estado de la técnica.

**[0015]** La invención también pretende proporcionar un procedimiento para la preparación de partículas sintéticas filominerales cuya duración se reduce considerablemente en comparación con el tiempo de preparación requerido en un procedimiento para la preparación de tales partículas descritas en el estado de la técnica, sin  
15 requerir temperaturas más altas o incluso permitiendo una reducción de la temperatura a alcanzar durante dicho procedimiento de preparación con respecto a un procedimiento del estado de la técnica.

**[0016]** La invención, por lo tanto, pretende proporcionar un procedimiento de este tipo, cuya implementación sea sencilla y rápida, y sea compatible con las limitaciones de una explotación a escala industrial.  
20

**[0017]** La invención también tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para la preparación de composiciones que comprenden partículas filominerales de alta pureza, que tienen un tamaño de partícula fino, así como una dispersión de tamaño de partícula pequeño.

25 **[0018]** Para ello, la invención se refiere a una composición que comprende partículas filominerales que comprende al menos un elemento químico constituyente seleccionado del grupo que consiste en silicio y germanio, y al menos un elemento químico constituyente seleccionado del grupo que consiste en metales divalentes, y metales trivalentes, caracterizada por que dichas partículas filominerales tienen un número promedio de lamelas elementales inferior o igual a 3.  
30

**[0019]** La invención se refiere más particularmente a una composición que comprende partículas sintéticas, denominadas partículas filominerales, de fórmula química  $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{10}(OH)_2$  en la que:

- Si designa silicio,

35 - Ge designa germanio,

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

- M designa al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $Mg_{y(1)}CO_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$ ;

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1,$$

representando cada y(i) un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

40 caracterizada por que dichas partículas filominerales tienen un número promedio de lamelas elementales inferiores o iguales a 3 y un diámetro promedio equivalente entre 100 Å y 500 Å.

**[0020]** A lo largo del texto, el término "lamela elemental" se refiere a una partícula filomineral, comprendiendo cualquier conjunto al menos una capa tetraédrica y al menos una capa octaédrica. Las lamelas elementales de la  
45 misma partícula están unidas por fuerzas superficiales (enlaces de Van der Waals) y no pueden separarse por tratamiento químico.

**[0021]** Los inventores han encontrado de manera completamente sorprendentemente, que tales partículas filominerales tienen un número muy bajo de lamelas elementales, es decir, un espesor muy pequeño. El espesor de  
50 las partículas filominerales es el tamaño de partícula que se extiende a lo largo de una dirección  $c^*$  de la red cristalina de las partículas filominerales.

**[0022]** Tal composición, de hecho, comprende partículas que tienen un número muy pequeño de lamelas elementales, es decir, inferior o igual a 3, y en particular entre 2 y 3 (incluyendo valores de 2 y 3).  
55

**[0023]** En una variante particularmente ventajosa, dichas partículas filominerales de una composición de

acuerdo con la invención tienen un número promedio de lamelas elementales de entre 2 y 3.

**[0024]** Tales partículas filominerales son de gran interés en diversos campos de la química, especialmente como cargas funcionales lamelares en diversos materiales tales como polímeros, por ejemplo, para explotar su efecto barrera, o en el campo de la catálisis, por ejemplo, por la funcionalización de dichas partículas filominerales.

**[0025]** En particular, las partículas filominerales de una composición de acuerdo con la invención tienen la ventaja de tener propiedades mecánicas y de barrera tan buenas como las partículas que tienen un número promedio de lamelas elementales superior a 3, por ejemplo, en comparación con partículas filominerales que tienen un mayor número promedio de lamelas elementales superior o igual a 7. El uso de partículas filominerales de una composición de la invención como cargas funcionales en materiales poliméricos o pinturas, por ejemplo, por lo tanto, hace que sea posible disminuir la proporción masiva de cargas funcionales y, por lo tanto, la masa final del material en el que se añaden. Esto es, por ejemplo, particularmente ventajoso para la preparación de una pintura usada en el campo aeronáutico o automotriz.

**[0026]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el número de lamelas elementales de dichas partículas filominerales contenidas en una composición de acuerdo con la invención se determina a partir de un análisis de difracción de rayos X de dichas partículas filominerales, particularmente, usando las líneas (00 $l$ ), y en particular la línea (001), del difractograma de rayos X de dichas partículas filominerales.

**[0027]** Las partículas filominerales sintetizadas son lamelares, están presentes en forma de lamelas cuyas dimensiones se definen generalmente por una longitud, anchura y espesor, correspondiendo el espesor a la dimensión más pequeña de las partículas. Se considera que la longitud y la anchura se encuentran en el plano (a, b) de la red cristalina de las partículas, mientras que su dimensión más pequeña, el espesor, se considera que se encuentra en la dirección c de la red cristalina.

**[0028]** Se describe un método para determinar el número de lamelas elementales promedio de partículas filominerales mediante un análisis de difracción de rayos X, por ejemplo, en las siguientes publicaciones:

- 30 - "Sakharov BA, Drits VA. Mixed layered kaolinite-montmorillonite: A comparison of observed and calculated diffraction pattern. *Clays and Clay Minerals* 1973; 21:15-17",
- "Sakharov BA, Naumov AS, Drits VA, *Doklady Akademii Nauk*. Intensity of X-Rays scattered by layered structures with short-range factor S greater than 1, G greater than 1 1982; 265:871-874",
- 35 - "Sakharov BA, Naumov AS, Drits VA, *Diffraction of X-Rays by mixed-layered structures with random distribution of packing defects, Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1982; 265:339-343".

**[0029]** A lo largo del texto, el término "composición que comprende partículas filominerales que tienen un número promedio de lamelas elementales inferior o igual a 3" se refiere a cualquier conjunto de partículas cuyo análisis de difracción de rayos X de dicha composición y la determinación del número de lamelas elementales de acuerdo con el método de Sakharov citado anteriormente hace posible medir tal cantidad promedio de lamelas elementales.

**[0030]** De hecho, los inventores han encontrado que la mayoría, y en particular todas las partículas de filominerales incluidas en una composición de acuerdo con la invención, tienen un número de lamelas elementales inferior o igual a 3, siendo la desviación estándar de la medición de dicho número promedio de lamelas elementales muy pequeña e inferior o igual a 1 lamela.

**[0031]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dichas partículas filominerales se seleccionan del grupo que consiste en filosilicatos de carga nula, y en particular del grupo que consiste en filosilicatos que no tienen déficit catiónico.

**[0032]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dichas partículas filominerales se forman por una pila de lamelas elementales de tipo filosilicato 2:1 y la fórmula química  $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{10}(OH)_2$ , en la que:

- 55 - Si designa silicio,
- Ge designa germanio,
- x es un número real del intervalo [0; 1], y
- M designa al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $Mg_{y(1)}CO_{y(2)} Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$ ;

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1.$$

representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

**[0033]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dichas partículas filominerales tienen un espesor de menos de 40 Å y, en particular un espesor inferior a 30 Å (en la dirección  $c^*$  de la red cristalina de las partículas filominerales).

**[0034]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dichas partículas filominerales tienen un diámetro promedio equivalente inferior a 1000 Å, y más particularmente un diámetro medio equivalente de entre 100 Å y 500 Å. El diámetro medio de dichas partículas se mide en el plano (a, b) de la red cristalina de las partículas filominerales.

**[0035]** La invención también se refiere a una composición de acuerdo con la invención que tiene, por difracción de rayos X, las siguientes raíces de difracción características:

- 15 - un plano (001) situado a una distancia entre 10,60 Å y 12,50 Å;
- un plano (020) situado a una distancia entre 4,40 Å y 4,60 Å;
- un plano (060) situado a una distancia entre 1,51 Å y 1,53 Å.

**[0036]** Además, un espectro en el infrarrojo cercano de una composición de acuerdo con la invención tiene 20 líneas características de bandas de vibración de un talco natural. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, una composición de acuerdo con la invención tiene, en el infrarrojo cercano, una banda de vibración de 7185  $\text{cm}^{-1}$  representativa de la vibración del enlace de  $\text{Mg}_3\text{-OH}$  del talco.

**[0037]** Además, el espectro en el infrarrojo cercano de una composición que comprende partículas filominerales de acuerdo con la invención tiene una banda de vibración, situada a 7200  $\text{cm}^{-1}$ , característica de una composición que comprende partículas filominerales de tamaños muy pequeños.

**[0038]** La invención se extiende a un procedimiento para la preparación de una composición de acuerdo con la invención, en la que se realiza un tratamiento solvotermal por calentamiento de un gel precursor de dichas partículas filominerales en un medio líquido, bajo irradiación de microondas.

**[0039]** La invención se extiende, en particular, a un procedimiento para preparar una composición que comprende partículas filominerales, formadas a partir de elementos químicos, denominados elementos químicos constituyentes, comprendiendo dichos elementos químicos constituyentes al menos un elemento químico seleccionado del grupo formado por silicio y por germanio, y al menos un elemento químico seleccionado del grupo formado por metales bivalentes y metales trivalentes, en el que:

- se realiza un tratamiento solvotermal por calentamiento de un gel precursor de dichas partículas filominerales en un medio líquido, bajo irradiación de microondas, comprendiendo dicho gel precursor 4 átomos de silicio y/o de germanio para 3 átomos de al menos un metal M, designando M al menos un metal bivalente que tiene como fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$  en la que cada  $y(i)$  representa un número real del intervalo [0; 1],

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1$$

y de tal forma que (es decir, una proporción  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})/\text{M}$  igual a 4/3),

- dichas partículas filominerales son partículas sintéticas de filosilicato de fórmula química  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , en la que:

- 45 - Si designa silicio,
- Ge designa germanio,
- x es un número real del intervalo [0; 1], y
- M designa al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$ ;

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1.$$

50 representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

**[0040]** De hecho, los inventores han descubierto sorprendentemente que un procedimiento de acuerdo con la invención permite preparar partículas filominerales que tienen un número muy pequeño de lamelas elementales, en

particular un número promedio de lamelas elementales inferior o igual a 3, y especialmente entre 2 y 3.

- [0041]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, para realizar dicho tratamiento solvotermal, se dispone dicho gel precursor de dichas partículas sintéticas filominerales en un reactor, dispuesto él mismo dentro de un  
5 horno de microondas. Preferentemente, el horno de microondas está adaptado para permitir la obtención de una temperatura homogénea dentro del reactor durante el tratamiento solvotermal. Por lo tanto, el horno de microondas puede estar dotado, si es necesario, de un dispositivo de agitación mecánica adaptado para funcionar bajo irradiación de microondas.
- 10 **[0042]** En una variante de realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, el tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas puede realizarse de forma continua, por ejemplo, en un reactor continuo tal como un reactor tubular que comprende un dispositivo de calentamiento por microondas.
- [0043]** La temperatura del tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas está adaptada para permitir  
15 la producción de dichas partículas sintéticas filominerales. La temperatura del tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas puede estar entre 100 °C y 350 °C. En una variante de realización particularmente ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la invención, dicho tratamiento solvotermal se realiza a una temperatura de entre 100 °C y 250 °C.
- 20 **[0044]** En particular, la temperatura de tratamiento solvotermal no supera los 250 °C en un caso en el que el reactor en el que se realiza el tratamiento solvotermal está fabricado de politetrafluoroetileno (PTFE).
- [0045]** El reactor en el que se realiza el tratamiento solvotermal puede tener cualquier capacidad, por  
25 ejemplo, una capacidad que varía de 5 ml a 50 l.
- [0046]** La potencia del horno de microondas durante el tratamiento solvotermal se ajusta en función de la temperatura deseada. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, se realiza un tratamiento solvotermal por calentamiento bajo irradiación de microondas con una potencia de entre 10 W y 900 W. La potencia del horno de microondas puede variar durante el transcurso del tratamiento solvotermal, siendo la potencia requerida  
30 generalmente mayor al comienzo del tratamiento solvotermal, para alcanzar la temperatura predeterminada deseada. Una vez que se alcanza la temperatura del tratamiento solvotermal, la potencia requerida puede disminuir, y puede ser suficiente, por ejemplo, una potencia del orden de 50 W.
- [0047]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicho tratamiento solvotermal se realiza a una presión  
35 de entre 0,5 MPa y 20 MPa, en particular entre 0,5 MPa y 11 MPa. Además, se puede proporcionar un dispositivo para regular la presión en el reactor para evitar que la presión en el reactor exceda un valor predeterminado, por ejemplo 11 MPa.
- [0048]** La duración del tratamiento solvotermal está adaptada para permitir la producción de dichas partículas  
40 sintéticas filominerales, en función particularmente de la temperatura a la que se realiza el tratamiento solvotermal. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicho tratamiento solvotermal se realiza durante un tiempo predeterminado superior a 30 segundos. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicho tratamiento solvotermal se realiza durante un tiempo predeterminado de entre 30 segundos y 5 horas. Un calentamiento por microondas permite alcanzar rápidamente una temperatura suficiente, particularmente una temperatura superior o  
45 igual a 100 °C, y se pueden obtener partículas filominerales que tienen un número promedio de lamelas elementales inferior o igual a 3 y un diámetro medio equivalente de entre 100 Å y 500 Å en segundos o minutos. Por otro lado, también es posible extender la duración del tratamiento solvotermal más allá de 5 horas, por ejemplo 24 horas o más sin disminuir la calidad de las partículas filominerales obtenidas. En una variante particularmente ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la invención, dicho tratamiento solvotermal se realiza durante un tiempo  
50 predeterminado de menos de 15 minutos. De hecho, una duración de menos de 15 minutos, especialmente entre 30 segundos y 15 minutos es suficiente para obtener partículas filominerales que tienen un número promedio de lamelas elementales inferiores o iguales a 3 y un diámetro promedio equivalente de entre 100 Å y 500 Å.
- [0049]** En una variante de realización particularmente ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la  
55 invención, son suficientes temperaturas de menos de 250 °C y duraciones del tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas de menos de 90 minutos, en particular menos de 60 minutos, por ejemplo, entre 30 segundos y 30 minutos, para obtener partículas de filominerales sintéticas que tienen un número de lamelas elementales inferior o igual a 3.

**[0050]** El medio líquido en el que se realiza dicho tratamiento solvotermal se selecciona de modo que se pueda calentar bajo irradiación de microondas. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el medio líquido en el que se realiza dicho tratamiento solvotermal está al menos parcialmente hidratado (el tratamiento solvotermal de este medio de reacción puede describirse a continuación como tratamiento hidrotermal). Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicho medio líquido se selecciona de agua, alcoholes y sus mezclas. En una variante ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la invención, dichos alcoholes se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados que comprenden menos de 10 átomos de carbono, particularmente que comprenden menos de 7 átomos de carbono, en particular metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol, propilenglicol y etilenglicol. El medio líquido en el que se realiza dicho tratamiento solvotermal puede prepararse, por ejemplo, únicamente con agua o con una mezcla de agua y al menos un alcohol.

**[0051]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicho gel precursor de dichas partículas filominerales se prepara mediante una reacción de coprecipitación entre:

- 15 - al menos un compuesto mineral que comprende al menos un átomo de silicio y/o germanio, y
- al menos un compuesto que comprende al menos un elemento metálico.

**[0052]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, se usa, como el compuesto inorgánico, cualquier compuesto que comprenda al menos un átomo de silicio y/o germanio adecuado para reaccionar en dicha reacción de coprecipitación de dicho gel precursor. En particular, ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicho compuesto mineral se selecciona del grupo que consiste en silicatos de sodio y sílices (dióxidos de silicio). En particular, ventajosamente y de acuerdo con la invención, se usa metasilicato de sodio como el compuesto inorgánico.

**[0053]** En una variante particularmente ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la invención, se usa, como un compuesto que comprende al menos un elemento metálico, una sal metálica de al menos un metal M. Puede ser, por ejemplo, una sal de dicarboxilato de fórmula  $M(R_1-COO)_2$  en la que:

-  $R_1$  se selecciona de hidrógeno H y grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono y,

30 - M designa al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$ ;

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1.$$

representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

**[0054]** Además, ventajosamente y de acuerdo con la invención, dicha reacción de coprecipitación de dicho gel precursor se realiza en presencia de al menos una sal de carboxilato de fórmula  $R_2-COOM'$  en la que:

35

- M' representa un metal seleccionado del grupo que consiste en Na y K, y

-  $R_2$  se selecciona de H y los grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono.

**[0055]** Se aprecia sorprendentemente que esta sal de carboxilato no se degrada por el tratamiento solvotermal y, por el contrario, participa en la eficacia y la velocidad de esta última. Los grupos  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser idénticos o diferentes. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, los grupos  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan del grupo formado por  $CH_3-$ ,  $CH_3-CH_2-$  y  $CH_3-CH_2-CH_2-$ . En particular, ventajosamente y de acuerdo con la invención, los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son idénticos.

**[0056]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, las especies de partida utilizadas para preparar dicho gel precursor de dichas partículas filominerales son solubles en agua.

**[0057]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el gel precursor comprende 4 átomos de silicio y/o germanio para 3 átomos de al menos un metal M, representando M al menos un metal divalente que tiene la fórmula

50  $Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$  en la que cada  $y(i)$  representa un número real del intervalo [0; 1], y de tal

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1$$

forma que (es decir, una proporción  $(Si_xGe_{1-x})/M$  igual a 4/3, por ejemplo, una proporción Si/Mg de 4/3 para obtener partículas de talco, siendo x igual a 4 y designando M el magnesio Mg).

**[0058]** En una variante particularmente ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza,

como gel precursor, un hidrogel precursor que comprende:

- 4 átomos de silicio y/o germanio de acuerdo con la siguiente fórmula química:  $4 (\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})$ , siendo x un número real del intervalo [0; 1],

5 - 3 átomos de al menos un metal M, designando M al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$  en la que cada  $y(i)$  representa un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

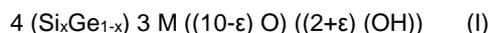
$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1,$$

-  $(10-\varepsilon)$  átomos de oxígeno ( $(10-\varepsilon) \text{O}$ ), siendo  $\varepsilon$  un número real del intervalo [0; 10],

-  $(2+\varepsilon)$  grupos hidroxilo ( $(2+\varepsilon) (\text{OH})$ ), siendo  $\varepsilon$  un número real del intervalo [0; 10].

10

**[0059]** Por lo tanto, es posible usar como fórmula química para tal hidrogel precursor, la siguiente fórmula química (I):



15

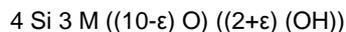
**[0060]** Además, las moléculas de agua se pueden unir a las partículas de este hidrogel precursor. Son moléculas de agua adsorbidas o fisisorbidas a las partículas de hidrogel precursoras y no moléculas de agua de constitución habitualmente presentes en los espacios interfoliares de ciertas partículas de filosilicatos.

20 **[0061]**

Tal hidrogel precursor metálico de silicio/germanio se puede obtener mediante una reacción de coprecipitación entre al menos un compuesto mineral, seleccionado de silicatos, germanatos, sus soluciones sólidas y sus mezclas, y al menos una sal metálica de al menos un metal divalente M.

**[0062]**

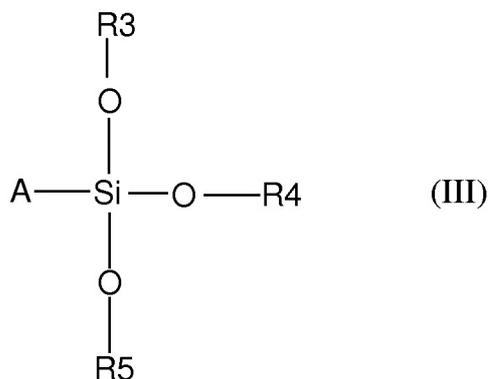
25 En una realización particularmente ventajosa de un procedimiento de acuerdo con la invención, dicho hidrogel metálico de silicio/germanio es un hidrogel metálico de silicio que tiene por fórmula la siguiente fórmula química:



30 **[0063]**

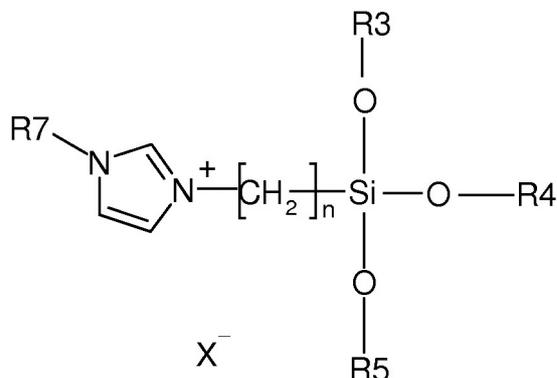
Otra fórmula química que permite definir dicho hidrogel metálico de silicio/germanio es la siguiente fórmula:  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}$ ,  $n'\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{Si}_4\text{M}_3\text{O}_{11}$ ,  $n'\text{H}_2\text{O}$  en cuanto a un hidrogel metálico de silicio. Por otro lado, también es posible añadir un agente de injerto antes de realizar dicho tratamiento solvotermal o durante la preparación de dicho hidrogel precursor (es decir, durante la coprecipitación del hidrogel precursor, además del compuesto mineral que comprende al menos un átomo de silicio y/o germanio y el compuesto que comprende al menos un elemento metálico). Tal agente de injerto (o agente de funcionalización) puede ser, por ejemplo, un oxisilano soluble en agua que tiene la fórmula (III):

35



40 en la que A designa un grupo seleccionado de grupos metilo e hidrocarburo que comprende al menos un heteroátomo; y R3, R4 y R5 son iguales o diferentes, y se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo lineales que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

**[0064]** Dicho oxisilano puede ser, por ejemplo, un trialcóxisilano soluble en un medio acuoso y de la siguiente fórmula:



5

en la que:

- R3, R4 y R5 son idénticos o diferentes, y se seleccionan de grupos alquilo lineales que comprenden 1 a 3 átomos de carbono,
- R7 se selecciona de grupos alquilo lineales que comprenden 1 a 18 átomos de carbono,
- n es un número entero de 1 a 5, y
- X<sup>-</sup> es un anión cuya estabilidad térmica es compatible con la temperatura y el tiempo de residencia del tratamiento solvotermal, y por ejemplo, un anión en el que X se selecciona de cloro, yodo y bromo.

15

**[0065]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, se añade en el reactor, con dicho hidrogel, y en particular con dicho hidrogel metálico de sílice/germanio, una cantidad de agua (preferentemente agua destilada) al menos suficiente para crear, dentro de este autoclave llevado a la temperatura de tratamiento hidrotérmico, una atmósfera de vapor saturada.

20

**[0066]** Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el tratamiento solvotermal se realiza con un hidrogel, en particular, un hidrogel metálico de silicio/germanio licuado que tiene una relación líquido/sólido de entre 2 y 20, especialmente entre 5 y 15 (expresándose la cantidad de líquido en cm<sup>3</sup>, y la cantidad de sólido, en gramos, y designando solo la cantidad de hidrogel seco, es decir, sin tener en cuenta la sal o sales carboxilato).

25 Opcionalmente, si es necesario, se añade a dicho hidrogel licuado metálico de sílice/germanio una cantidad de agua adecuada para alcanzar esta relación.

**[0067]** En una variante de realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, es posible realizar, después de al menos un primer tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas, al menos otro tratamiento solvotermal, y en particular un tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas. El tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas puede realizarse en particular a una temperatura diferente de la temperatura del tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas previa. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, después de dicho tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas, se realiza un tratamiento solvotermal sin irradiación de microondas, a una temperatura entre 250 °C y 400 °C, particularmente entre 300 °C y 35 370 °C. Ventajosamente y de acuerdo con la invención, después de un tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas cuya duración es inferior a 60 minutos, en particular inferior a 30 minutos, se realiza un tratamiento solvotermal sin irradiación de microondas durante un periodo de tiempo de entre 30 minutos y 15 días, especialmente entre 2 horas y 24 horas.

40 **[0068]** La realización de tal tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas, a una temperatura superior a la que se realiza el tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas previa, permite en particular aumentar la cristalinidad de las partículas filominerales.

**[0069]** De hecho, los inventores han observado que dicho tratamiento solvotermal bajo irradiación de

microondas seguido de dicho tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas permite obtener una composición de partículas de filominerales que presentan excelentes propiedades estructurales y cristalinas. En particular, la realización de un tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas, especialmente de una duración inferior a 30 minutos, por ejemplo de solo 10 minutos, antes de un tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas, hace posible reducir la duración de dicho tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas (y en particular, la duración total de los tratamientos solvotermales con y sin irradiación de microondas) necesaria para aumentar la cristalinidad de las partículas filominerales.

**[0070]** Por ejemplo, se puede realizar un primer tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas a una temperatura de entre 200 °C y 250 °C, y después un tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas a una temperatura de entre 300 °C y 350 °C.

**[0071]** Dicho tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas puede realizarse a una presión de entre 0,5 MPa y 20 MPa, en particular a presión autógena, es decir, a una presión al menos igual a la presión de vapor de saturación del agua (presión a la que la fase de vapor está en equilibrio con la fase líquida) o a una presión superior a la presión de vapor de saturación del agua o a la presión autógena, en el recipiente en el que el tratamiento solvotermal se realiza.

**[0072]** Dicho tratamiento solvotermal en ausencia de irradiación de microondas también se realiza ventajosamente en presencia de una sal carboxilato como se ha definido anteriormente.

**[0073]** En particular, una composición obtenida por tal procedimiento de acuerdo con la invención en el que se realiza, después de dicho tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas, al menos un tratamiento solvotermal sin irradiación de microondas, presenta por difracción de rayos X las siguientes líneas de difracción características:

- un plano (001) situado a una distancia entre 9,40 Å y 10,00 Å;
- un plano (002) situado a una distancia entre 4,60 Å y 4,90 Å;
- un plano (020) situado a una distancia entre 4,40 Å y 4,60 Å;
- un plano (003) situado a una distancia entre 3,10 Å y 3,20 Å;
- un plano (060) situado a una distancia entre 1,51 Å y 1,53 Å.

**[0074]** La invención también se refiere a una composición y un procedimiento caracterizado en combinación por todas o algunas de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

**[0075]** Otros objetos, características y ventajas de la invención serán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción de una de sus realizaciones preferidas dada a modo de ejemplo no limitativo, y que se refiere a las figuras adjuntas, en las que:

- La Figura 1 es una vista esquemática de un dispositivo para preparar partículas sintéticas filominerales usadas en un procedimiento de acuerdo con la invención,
- las Figuras 2, 3, 6 y 7 representan difractogramas de rayos X (RX) de partículas filominerales obtenidas mediante los ejemplos dados a continuación con un método de acuerdo con la invención,
- la Figura 4 representa la evolución de la posición de la línea de difracción (001) en la difracción de rayos X en función del número de lamelas elementales de partículas filominerales, según el método de Sakharov,
- la Figura 5 muestra espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear (RMN) de silicio de partículas sintéticas filominerales obtenidas mediante los ejemplos que se dan a continuación con un procedimiento de acuerdo con la invención.

A/ - PROTOCOLO GENERAL DE PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS SINTÉTICAS FILOMINERALES DE ACUERDO CON LA INVENCION

1/ - Dispositivo de preparación de partículas sintéticas filominerales

**[0076]** La figura 1 representa un dispositivo 1 para la preparación de partículas sintéticas filominerales de acuerdo con la invención.

**[0077]** El gel precursor de dichas partículas sintéticas filominerales se pone en un reactor 2. El reactor está formado, por ejemplo, por politetrafluoroetileno. Está dotado de una tapa 3 que comprende un resorte 4 que actúa

como un regulador de presión en el interior del reactor 2, y un termopar 5 que se empapa en una solución 7 dispuesta en el reactor 2. El reactor 2 está dispuesto dentro de un horno de microondas 6.

**[0078]** El horno de microondas 6 utilizado puede ser, por ejemplo, un horno comercializado por la empresa 5 Milestone Srl (Soriso, Italia) con la referencia Milestone Start D®, cuya cavidad interna mide 40 l. Tal horno de microondas tiene una cavidad denominada multimodo, en la que las microondas se distribuyen homogéneamente. Tal horno de microondas está desprovisto de dispositivo de agitación magnética.

2/ - Preparación de un gel precursor metálico de silicio/germanio

10

**[0079]** El gel metálico de silicio/germanio se puede preparar mediante una reacción de coprecipitación que implica, como reactivo, al menos un compuesto inorgánico que comprende silicio y/o germanio, al menos una sal dicarboxilato de fórmula  $M(R_1-COO)_2$  (designando M al menos un metal divalente o trivalente y estando  $R_1$  seleccionado de hidrógeno (-H) y grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono) en presencia de 15 al menos una sal de carboxilato de fórmula  $R_2COOM'$ , en la que M' representa un metal seleccionado del grupo formado por Na y K, y  $R_2$  se selecciona de hidrógeno (-H) y grupos alquilo que tienen menos de cinco átomos de carbono.

**[0080]** Esta reacción de coprecipitación permite obtener un hidrogel metálico de silicio/germanio hidratado 20 que tiene la estequiometría del talco ( $4 Si/Ge$  para 3 M, teniendo M la fórmula  $Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$ ; representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1.$$

que

**[0081]** El gel metálico de silicio/germanio se prepara mediante una reacción de coprecipitación implementada 25 a partir de:

1. una solución acuosa de metasilicato de sodio pentahidrato o una solución acuosa de metagermanato de sodio, o una mezcla de estas dos soluciones en las relaciones molares  $x/(1-x)$ ,
2. una solución de una o más sales dicarboxilato, preparada con una o más sales dicarboxilato de fórmula  $M(R_1-$  30  $COO)_2$  diluidas en un ácido carboxílico, tal como ácido acético, y
3. una solución de una o más sales carboxilato, preparada con una o más sales de carboxilato de fórmula  $R_2-COOM'$  diluidas en agua destilada.

**[0082]** La preparación de este hidrogel metálico de silicio/germanio se realiza de acuerdo con el siguiente 35 protocolo:

1. Se mezclan soluciones de metasilicato y/o metagermanato de sodio y sal o sales carboxilato de fórmula  $R_2-$   $COOM'$ ,
2. Se añade la solución de una o más sales dicarboxilato de fórmula  $M(R_1-COO)_2$ ; el hidrogel de coprecipitación se 40 forma al instante.

**[0083]** Además, es posible someter el medio de preparación de dicho hidrogel a ultrasonidos.

**[0084]** Al final de esta precipitación, se obtiene un hidrogel metálico de silicio/germanio que comprende: 45

- 4 ( $Si_xGe_{1-x}$ ),
- 3 átomos de al menos un metal M, designando M al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$  en la que cada  $y(i)$  representa un número real del intervalo [0; 1], y de tal

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1,$$

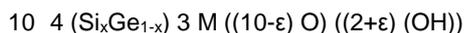
forma que

- 50 -  $(10-\varepsilon)$  átomos de oxígeno ( $(10-\varepsilon) O$ ), siendo  $\varepsilon$  un número real del intervalo [0; 10],
- $(2+\varepsilon)$  grupos hidroxilo ( $(2+\varepsilon) (OH)$ ), siendo  $\varepsilon$  un número real del intervalo [0; 10],

en una solución acuosa de una o más sales carboxilato, estando dicho hidrogel altamente hidratado (estando las moléculas de agua unidas a las partículas de hidrogel sin que sea agua de constitución) y teniendo una consistencia

más o menos gelatinosa.

**[0085]** El hidrogel también se puede recuperar después de la centrifugación (por ejemplo, entre 3000 y 15 000 rpm durante 5 a 60 minutos) y la eliminación del sobrenadante (solución de una o más sales carboxilato), 5 opcionalmente el lavado con agua desmineralizada (por ejemplo, dos lavados y centrifugaciones sucesivas) y después secado, por ejemplo en un horno (60 °C, 2 días), mediante liofilización, mediante secado por pulverización o mediante secado bajo irradiación de microondas. Las partículas metálicas de silicio/germanio de fórmula (I) a continuación:



por lo tanto, se puede almacenar en forma de un polvo (en presencia o ausencia de la sal o sales carboxilato según se haya realizado o no un lavado con agua) con el fin de realizar un tratamiento solvotermal, en particular, un tratamiento hidrotermal, posteriormente.

15

3/ - Tratamiento solvotermal de dicho hidrogel metálico de silicio/germanio

**[0086]** El hidrogel precursor de fórmula (I) anterior, seco o no, tal como se ha obtenido anteriormente, se dispone en el reactor 2 y se somete a un tratamiento solvotermal, en particular un tratamiento hidrotermal, en el 20 horno de microondas 6.

**[0087]** El horno de microondas 6 comprende un programador que permite establecer la temperatura deseada (o el perfil de temperatura deseado) para realizar el tratamiento solvotermal. La temperatura en el reactor 2 se mide mediante el termopar 5 durante todo el tratamiento solvotermal y la potencia del horno de microondas 6 se ajusta 25 automáticamente de forma correspondiente para alcanzar o mantener la temperatura establecida.

**[0088]** Después de este tratamiento hidrotermal, se obtiene una suspensión que comprende partículas minerales de filosilicato en una solución acuosa de sal o sales carboxilato. Al final de este tratamiento solvotermal, la suspensión obtenida se recupera por filtración, por ejemplo con la ayuda de un sinterizador cerámico, o bien 30 mediante centrifugación (entre 3000 y 15 000 revoluciones por minuto, durante 5 a 60 minutos) y luego se elimina el sobrenadante. La solución sobrenadante contiene una o más sales de las fórmulas R<sub>1</sub>-COOM' y/o R<sub>2</sub>-COOM' y se pueden almacenar para recuperar esta sal o sales carboxilato y reciclarlas.

**[0089]** La composición que comprende partículas minerales recuperadas se puede lavar opcionalmente con 35 agua, en particular con agua destilada u ósmosis, por ejemplo, realizando uno o dos ciclos de lavado/centrifugación.

**[0090]** La composición que comprende partículas minerales recuperadas después de la última centrifugación puede entonces secarse:

- 40 - en el horno a una temperatura entre 60 °C y 130 °C, durante 1 a 24 horas, o  
 - por liofilización, por ejemplo, en un liofilizador de tipo CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, durante 48 horas a 72 horas,  
 - por irradiación de microondas,  
 - por atomización,  
 - o mediante cualquier otra técnica de secado de polvo.

45

**[0091]** Finalmente, se obtiene una composición sólida dividida cuyo color depende de la naturaleza de la sal o las sales dicarboxilato de la fórmula M(R<sub>1</sub>-COO)<sub>2</sub> utilizadas para la preparación del gel metálico de silicio/germanio (y también, si corresponde, las proporciones respectivas de esta sal o sales dicarboxilato).

50 **[0092]** Los inventores pudieron apreciar que no solo los cortos tiempos (menos de 15 minutos) de tratamiento solvotermal, en particular un tratamiento hidrotermal, bajo irradiación de microondas suficientes para permitir la conversión del gel original en un material cristalizado y térmicamente estable, sino también que las partículas minerales sintéticas obtenidas tienen un número muy pequeño de lamelas elementales, en particular un número promedio de lamelas elementales inferior o igual a 3.

55

**[0093]** Las partículas minerales de filosilicato contenidas en una composición talcosa obtenidas por un procedimiento de acuerdo con la invención presentan excelentes propiedades en términos de pureza, cristalinidad y estabilidad térmica, y durante un tiempo de tratamiento solvotermal extremadamente reducido (relativo a la duración del tratamiento solvotermal previamente requerido en un procedimiento de preparación de composición de talcosa

conocido), y sin la necesidad de tratamiento térmico anhidro posterior (hibridación).

#### B/ - ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

5 **[0094]** Los resultados del análisis de una composición de talco obtenida siguiendo el protocolo previamente expuesto se informan a continuación. Estos resultados confirman que la invención permite lograr eficazmente la formación de partículas minerales de filosilicatos sintéticas que comprenden un número muy pequeño de lamelas elementales a la vez que tienen una lamelaridad y cristalinidad similares a las del talco natural. También muestran que, en particular por la elección de la temperatura y la duración de la implementación, la invención hace posible  
10 sintetizar, de una manera extremadamente sencilla, utilizando un modo de calentamiento por microondas las partículas minerales metálicas de silicio/germanio sintéticas, estables y puras, con tamaño y características de cristal definidas y predecibles.

**[0095]** En particular, los análisis se realizaron por difracción de rayos X y por Resonancia Magnética Nuclear  
15 (RMN) del sólido. Los datos recopilados se presentan en las figuras adjuntas y en los ejemplos, y se comentan a continuación.

##### 1/ - Análisis por difracción de rayos X

20 **[0096]** En la difracción de rayos X (RX), se sabe que un talco natural tal como un talco procedente de la mina de ARNOLD (estado de Nueva York, Estados Unidos) presenta las siguientes líneas de difracción características (después de la publicación de Ross M., Smith W.L. et Ashton W.H., 1968, "Triclinic talc and associated amphiboles from Gouverneur mining district, Nueva York; American Mineralogist", volumen 53, páginas 751-769):

- 25 - para el plano (001), una línea situada a una distancia de 9,34 Å;
- para el plano (002), una línea situada a una distancia de 4,68 Å;
- para el plano (020), una línea situada a una distancia de 4,56 Å;
- para el plano (003), una línea situada a una distancia de 3,115 Å;
- para el plano (060), una línea situada a una distancia de 1,52 Å.

30 **[0097]** Las Figuras 2 y 3 muestran difractogramas de rayos X de las partículas obtenidas en los ejemplos siguientes, en cada uno de los cuales se muestra la intensidad relativa de la señal (recuentos por segundo) en función del ángulo de difracción  $2\theta$ .

35 **[0098]** Los difractogramas de rayos X mostrados se registraron en un aparato CPS 120 comercializado por INEL (Artenay, Francia). Se trata de un difractómetro con detector curvo que permite la detección en tiempo real en un rango angular de 120°. La tensión de aceleración utilizada es de 40 kV y la intensidad de 25 mA. La relación de Bragg que proporciona la equidistancia estructural es:  $d_{hk1} = 0,89449/\text{sen}\theta$  (con el uso de un anticátodo con cobalto).

40 **[0099]** Este análisis de difracción de rayos X confirma que existe una gran similitud estructural entre las partículas filominerales de las composiciones de acuerdo con la invención y las partículas de talco natural.

**[0100]** En particular, las líneas de difracción correspondientes al plano (060) tienen posiciones que coinciden perfectamente con las de las líneas de difracción de referencia para el talco natural.

45 **[0101]** La curva mostrada en la Figura 4 presenta la evolución de la posición de la línea de difracción (001) (ángulos de difracción  $2\theta$  en abscisas) en función del número de lamelas elementales de las partículas filominerales (eje de ordenadas y presentada con una escala logarítmica). Por lo tanto, esta curva permite determinar el número de lamelas elementales promedio de una composición de partículas filominerales de acuerdo con la invención. Se  
50 obtiene a partir de un modelado de los difractogramas de rayos X para un número de lamelas elementales apiladas en la dirección  $c^*$  que va de 2 a 50 utilizando los algoritmos desarrollados por Sajarov (de acuerdo con el método descrito anteriormente). Este modelo permite ver que el máximo de la línea de difracción (001) se desplaza hacia los ángulos más débiles cuando disminuye el número lamelas elementales, como se ilustra en la figura 4.

##### 55 2/ - Análisis por RMN

**[0102]** La Figura 5 representa espectros de RMN del silicio de las partículas obtenidas en los ejemplos a continuación. Estos espectros de RMN se realizaron usando un espectrómetro BRUKER® Avance 400®. Los desplazamientos químicos se representan en ppm en el eje de abscisas.

**[0103]** Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y las características estructurales de las composiciones que comprenden partículas filominerales sintéticas, y en particular, composiciones de talco que comprenden partículas minerales de filosilicato, así obtenidas.

5  
EJEMPLOS 1 a 9

**[0104]** Se prepara, por un lado, una solución de metasilicato de sodio mediante la adición de 42,43 g de metasilicato de sodio pentahidrato ( $\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 130 ml de agua destilada, a la que se añaden 171 g de acetato de sodio trihidrato ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

**[0105]** Por otro lado, se prepara una solución de acetato de magnesio mediante la adición de 32,16 g de acetato de magnesio tetrahidrato ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 100 ml de ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en 1 mol/l.

15 **[0106]** Las soluciones de metasilicato de sodio y acetato de magnesio se mezclan. El hidrogel de coprecipitación se forma instantáneamente.

**[0107]** Se obtiene un gel precursor de dichas partículas sintéticas filominerales, que es un hidrogel precursor de la siguiente fórmula química:

20  
 $4 \text{ Si } 3 \text{ Mg } ((10-\epsilon) \text{ O } ((2+\epsilon) \text{ OH}))$

**[0108]** 9 muestras de dicho hidrogel precursor se someten luego a un tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas.

25 **[0109]** Se preparan 9 composiciones de partículas sintéticas filominerales mediante la variación de la temperatura y la duración del tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas, y, posiblemente, mediante la realización de, posteriormente a dicho tratamiento hidrotermal, un tratamiento térmico anhidro, de acuerdo con la Tabla 1 a continuación:

30

Ejemplos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura (°C)	230	230	230	230	230	230	100	150	200
Duración (minutos)	1	10	10	30	90	180	10	10	10
Tratamiento térmico anhidro	-	-	550 °C 5 h	-	-	-	-	-	-
Curvas	10	11	12	13	14	15	16	17	18

**[0110]** Los difractogramas de rayos X (RX) de las partículas de filosilicato obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 se representan respectivamente por las curvas 10 a 15 en la Figura 2.

35 **[0111]** En la Figura 2, también se representan, a modo de ejemplo, los difractogramas de rayos X de partículas de dicho hidrogel precursor antes de un tratamiento hidrotermal (curva 20) y partículas de filosilicatos obtenidas por un tratamiento hidrotermal en ausencia de microondas a una temperatura de 300 °C durante 6 horas (curva 21) y a una temperatura de 300 °C durante 1 hora (curva 22), de acuerdo con el protocolo descrito por el documento WO2013/004979.

40

**[0112]** Los difractogramas de rayos X de las partículas de filosilicato obtenidas en los Ejemplos 7 a 9 y 2 se representan respectivamente por las curvas 16 a 18 y 11 en la Figura 3. En la curva 18, se indican con asteriscos las líneas representativas de la presencia de acetato de sodio en la muestra.

45 **[0113]** Los difractogramas de rayos X de las composiciones de partículas de filosilicato obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 tienen las líneas de difracción características indicadas en la siguiente Tabla 2:

Ejemplos	1	2	3	4	5	6
plano (001) d (Å)	12,23	12,33	12,28	12,10	11,88	11,74
plano (020) d (Å)	4,48	4,50	4,49	4,50	4,51	4,52
plano (060) d (Å)	1,53	1,53	1,53	1,53	1,52	1,52

**[0114]** El análisis de los difractogramas de rayos X de las partículas de filosilicatos composiciones obtenidas

en los Ejemplos 1-9 permite determinar, usando la línea de difracción característica del plano (001), el número de lamelas elementales de dichas partículas utilizando los algoritmos definidos en el método descrito por Sakharov. Estos cálculos muestran que la línea de difracción característica del plano (001) se desplaza hacia los ángulos pequeños cuando disminuye el número de lamelas elementales de dichas partículas.

5

**[0115]** Los resultados obtenidos muestran que el número promedio de lamelas elementales de las composiciones de partículas obtenidas en los Ejemplos 1 a 9 está entre 2 y 3.

**[0116]** Los espectros de RMN de silicio de las partículas de filosilicato obtenidos en los Ejemplos 2 y 5 se representan respectivamente por las curvas 30 y 31 en la Figura 5.

**[0117]** En la Figura 5, también se representan, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de silicio de partículas de dicho hidrogel precursor antes de un tratamiento hidrotermal (curva 32) y partículas de filosilicatos obtenidas por un tratamiento hidrotermal en ausencia de microondas a una temperatura de 300 °C durante 6 horas (curva 33), de acuerdo con el protocolo descrito por el documento WO2013/004979.

**[0118]** Estos espectros de RMN permiten identificar la presencia de grupos Si-O-Si (desplazamientos químicos entre -80 ppm y -100 ppm). En particular, a los 10 minutos de tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas (Ejemplo 2, curva 30), se observan las bandas características del talco sintético. La banda entre -90 ppm y -100 ppm corresponde, de acuerdo con una descomposición de Lorentz de la misma, a una superposición de bandas situadas en -95 ppm y -97 ppm representativas respectivamente de los entornos denominados Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup> (Q significa que cada átomo de silicio (Si) está unido a cuatro átomos de oxígeno (formando tetraedros de SiO<sub>4</sub>) y los números 2 y 3 son representativos del número de átomos de silicio adyacentes). Las bandas de -95 ppm corresponden a los entornos Q<sup>2</sup> de borde. Estas bandas a -95 ppm son predominantes y muestran que las partículas de filosilicato obtenidas tienen un tamaño muy pequeño.

**[0119]** La señal a -85 ppm corresponde a los entornos de Q<sup>2</sup> aislados y disminuye con el aumento en la duración del tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas, a favor de un aumento de las señales correspondientes a los entornos Q<sup>2</sup> de borde y Q<sup>3</sup>.

30

**[0120]** Los análisis por difracción de rayos X y por RMN de composiciones de silicio de acuerdo con la invención muestran que el tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas permite obtener partículas filominerales tales como partículas de filosilicatos, en particular, partículas de talco sintético, que tienen menos de 3 lamelas elementales, después de tiempos de tratamiento hidrotermal considerablemente reducidos (unos pocos minutos) y a temperaturas también reducidas en comparación con los procedimientos del estado de la técnica.

35

EJEMPLOS 10 a 14

**[0121]** Se preparan 5 muestras de hidrogel precursor de la misma manera que en los ejemplos 1 a 9 descritos anteriormente.

**[0122]** Posteriormente, 3 muestras (ejemplos 10 a 12 de acuerdo con la invención) de dicho hidrogel precursor se someten a un tratamiento hidrotermal corto bajo irradiación de microondas (1 minuto o 10 minutos) a 230 °C, seguido de un tratamiento hidrotermal en ausencia de microondas, a 300 °C, durante un periodo más prolongado.

45

**[0123]** Se preparan 5 composiciones de partículas sintéticas filominerales variando la duración del tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas, si es apropiado, así como la temperatura y la duración de dicho tratamiento hidrotermal en ausencia de microondas de acuerdo con la siguiente tabla 3:

50

Ejemplos		10	11	12	13	14
Tratamiento hidrotermal bajo microondas	Temperatura	230 °C	230 °C	230 °C	-	-
	Duración	10 min	1 min	10 min	-	-
Tratamiento hidrotermal sin microondas	Temperatura	300 °C				
	Duración	6 h	2 h	2 h	6 h	2 h
Curvas		40	41	42	43	44

**[0124]** Los difractogramas de rayos X de las partículas de filosilicato obtenidas en los Ejemplos 10 y 13 se

representan respectivamente por las curvas 40 y 43 en la Figura 6. El difractograma de rayos X del ejemplo 13 (curva 43) se representa en la Figura 6 a modo de ejemplo comparativo.

**[0125]** Puede verse en la Figura 6 que la intensidad de las líneas de difracción de rayos X del ejemplo 10 es superior a la de las líneas de difracción de rayos X del ejemplo 13, lo que refleja una mayor cristalinidad.

**[0126]** Los difractogramas de rayos X de las partículas de filosilicato obtenidas en los Ejemplos 11, 12 y 14 se representan respectivamente por las curvas 41, 42 y 44 en la Figura 7. El difractograma de rayos X del ejemplo 14 (curva 44) se representa en la Figura 7 a modo de ejemplo comparativo.

10

**[0127]** Puede verse en la Figura 7 que la intensidad de las líneas de difracción de rayos X del ejemplo 12 es superior a la de las líneas de difracción de rayos X del ejemplo 14, lo que refleja también una mayor cristalinidad.

**[0128]** Los ejemplos comparativos 13 y 14 corresponden a partículas de filosilicato obtenidas mediante un tratamiento hidrotermal en ausencia de microondas, de acuerdo con el protocolo descrito por el documento WO2013/004979.

**[0129]** Los difractogramas de rayos X de las composiciones de partículas de filosilicato obtenidas en los Ejemplos 10 a 14 tienen las líneas de difracción características indicadas en la siguiente Tabla 4:

20

Ejemplos		10	11	12	13	14
plano (001)	d (Å)	9,84	9,90	9,90	9,45	9,59
plano (002)	d (Å)	4,87	4,87	4,88	4,73	4,76
plano (020)	d (Å)	4,55	4,54	4,54	4,55	4,51
Plano (003)	d (Å)	3,20	3,18	3,20	3,14	3,14
plano (060)	d (Å)	1,52	1,51	1,52	1,53	1,52

**[0130]** Los resultados de los ejemplos 10 a 14 permiten mostrar que es particularmente ventajoso realizar un tratamiento hidrotermal corto bajo irradiación de microondas (solo unos minutos) antes del tratamiento hidrotermal (sin irradiación de microondas) a una temperatura superior o igual a 300 °C, para obtener partículas minerales de filosilicato que tengan una mejor cristalinidad, particularmente una cristalinidad cercana a la de las partículas naturales de talco.

**[0131]** La invención puede estar sujeta a muchas variantes de realización. En particular, es posible variar la duración y la temperatura del tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas en función de las propiedades cristalinidad deseadas, en particular su número de lamelas elementales, su espesor y su tamaño en el plano (a,b).

30

## REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende partículas sintéticas, denominadas partículas filominerales, de fórmula química  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  en la que:

5

- Si designa silicio,
- Ge designa germanio,
- x es un número real del intervalo [0; 1], y
- M designa al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$ ;

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1,$$

10 representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

**caracterizada porque** dichas partículas filominerales tienen un número promedio de lamelas elementales inferiores o iguales a 3 y un diámetro promedio equivalente entre 100 Å y 500 Å.

15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** dichas partículas filominerales tienen un número promedio de lamelas elementales entre 2 y 3.

3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** dichas partículas filominerales se forman a partir de una pila de lamelas elementales de tipo de filosilicato 2:1.

20

4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** tiene, por difracción de rayos X, las siguientes líneas de difracción características:

- un plano (001) situado a una distancia entre 10,60 Å y 12,50 Å;
- 25 - un plano (020) situado a una distancia entre 4,40 Å y 4,60 Å;
- un plano (060) situado a una distancia entre 1,51 Å y 1,53 Å.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dichas partículas filominerales tienen un espesor inferior a 40 Å.

30

6. Procedimiento para preparar una composición que comprende partículas filominerales, formadas a partir de elementos químicos, denominados elementos químicos constituyentes, comprendiendo dichos elementos químicos constituyentes al menos un elemento químico seleccionado del grupo formado por silicio y por germanio, y al menos un elemento químico seleccionado del grupo formado por metales divalentes y metales trivalentes, en el

35 que:

- se realiza un tratamiento solvotermal por calentamiento de un gel precursor de dichas partículas filominerales en un medio líquido, bajo irradiación de microondas, comprendiendo dicho gel precursor 4 átomos de silicio y/o de germanio para 3 átomos de al menos un metal M, designando M al menos un metal divalente que tiene como
- 40 fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$  en la que cada  $y(i)$  representa un número real del intervalo [0; 1],

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1,$$

y de tal forma que

- dichas partículas filominerales son partículas sintéticas de filosilicato de fórmula química  $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , en la que:

45

- Si designa silicio,
- Ge designa germanio,
- x es un número real del intervalo [0; 1], y
- M designa al menos un metal divalente que tiene la fórmula  $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$ ;

$$\sum_{i=1}^8 y(i) = 1.$$

representando cada  $y(i)$  un número real del intervalo [0; 1], y de tal forma que

50

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicho tratamiento solvotermal se realiza a una temperatura entre 100 °C y 250 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** dicho tratamiento solvotermal se realiza a una presión entre 0,5 MPa y 11 MPa.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** dicho tratamiento solvotermal se realiza durante un tiempo predeterminado superior a 30 segundos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** dicho tratamiento solvotermal se realiza durante un tiempo predeterminado entre 30 segundos y 5 horas.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado porque** dicho tratamiento solvotermal se realiza durante un tiempo predeterminado inferior a 15 minutos.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque**, después de dicho tratamiento solvotermal bajo irradiación de microondas, se realiza un tratamiento solvotermal sin irradiación de microondas, a una temperatura entre 250 °C y 400 °C.

Fig 1

