

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 866**

51 Int. Cl.:

C01B 33/24 (2006.01)

C01B 33/20 (2006.01)

C01B 33/22 (2006.01)

C01B 33/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2012 PCT/FR2012/051594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004979**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012 E 12738575 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2729413**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas y composición preparada**

30 Prioridad:

07.07.2011 FR 1102144

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

20.03.2019

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:

LE ROUX, CHRISTOPHE;

MARTIN, FRANÇOIS;

MICOUD, PIERRE y

DUMAS, ANGELA

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 704 866 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

Procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas y composición preparada

5

[0001] La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas, así como a una composición que comprende partículas minerales sintéticas.

[0002] A lo largo del texto, se designa por «partícula mineral» a cualquier partícula inorgánica, que solo contiene carbono, en su caso, en forma de carbonato o de cianuro.

[0003] A lo largo del texto, se designa por «tratamiento hidrotérmico» a cualquier tratamiento realizado en un recipiente cerrado, como una autoclave, en presencia de agua, a una temperatura predeterminada y a una presión superior a la presión atmosférica.

15

[0004] Numerosos minerales como los boratos o los silicatos se utilizan en diversos ámbitos industriales. Las partículas minerales de filosilicato, como el talco, se utilizan por ejemplo en forma de partículas finas en numerosos sectores industriales, como: los termoplásticos, los elastómeros, el papel, la pintura, los barnices, el textil, la metalurgia, la farmacéutica, la cosmética, los productos fitosanitarios o incluso los abonos en los que los filosilicatos como el talco se utilizan, por adición a una composición, a título de carga inerte (por su estabilidad química o incluso para la dilución de compuestos activos de coste superior) o de cargas funcionales (por ejemplo para reforzar las propiedades mecánicas de ciertos materiales).

[0005] El talco natural, que es un silicato de magnesio hidratado de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, pertenece a la familia de los filosilicatos. Los filosilicatos están constituidos por un apilamiento irregular de láminas elementales de estructura cristalina, cuyo número va de varias unidades a varias decenas de unidades. Entre los filosilicatos (silicatos laminares), el grupo que comprende en concreto el talco, la mica y la montmorillonita se caracteriza por el hecho de que cada lámina elemental está constituida por la asociación de dos capas de tetraedros situadas a uno y otro lado de una capa de octaedros. Este grupo corresponde a los filosilicatos 2/1, del que forman parte en concreto las esmécticas. Teniendo en cuenta su estructura, los filosilicatos 2/1 se califican asimismo como tipo T.O.T. (tetraedro-octaedro-tetraedro).

[0006] La capa octaédrica de los filosilicatos 2/1 está formada por dos planos de iones O_2^- y OH^- (en la proporción molar O_2^-/OH^- de 2:1) A un lado y otro de esta capa central se disponen redes bidimensionales de tetraedros con uno de sus vértices ocupado por un oxígeno de la capa octaédrica, mientras que los otros tres están ocupados por oxígenos sensiblemente coplanarios.

[0007] En cuanto al talco, en numerosas aplicaciones, se busca una pureza elevada, una finura de las partículas y buenas propiedades cristalinas porque son determinantes para la calidad del producto final.

40

[0008] Sin embargo, la preparación de una composición pulverulenta a partir de bloques de talco natural por triturado y tratamiento del talco no permite controlar la pureza, la laminaridad, y el tamaño de las partículas de talco obtenidas. Además, el triturado del talco natural conlleva irremediablemente una amorfización de este, o como mínimo una disminución importante de su cristalinidad.

45

[0009] En este contexto, WO 2008/009799 propone un procedimiento de preparación de una composición talcosa que comprende al menos un mineral sintético sílico/germano-metálico de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ por tratamiento hidrotérmico de un hidrogel sílico/germano-metálico de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}$, $n\text{H}_2\text{O}$, en el estado líquido a una temperatura comprendida entre 300 °C y 600 °C. Una tal composición talcosa según WO 2008/009799 comprende partículas sílico/germano-metálicas de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ presenta similitudes estructurales con el talco natural y presenta, en difracción de rayos X, ciertas líneas de difracción características del talco, es decir líneas correspondientes a los planos (001), (020), (003) y (060).

[0010] Así, un procedimiento según WO 2008/009799, aunque permite la preparación de un mineral sintético cercano al talco y cuya pureza puede controlarse, sigue siendo difícilmente compatible con exigencias industriales elevadas en términos de eficacia, de rentabilidad y de cualidades estructurales de las partículas minerales sintéticas obtenidas.

[0011] La invención tiene por objetivo proponer un procedimiento mejorado de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas silicatadas.

60

[0012] La invención tiene por objetivo proponer un procedimiento mejorado de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas de filosilicato que presentan al menos una fase no hinchable.

65

[0013] La invención tiene por objetivo proponer un procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas, en particular partículas minerales sintéticas de filosilicato, que presentan propiedades estructurales mejoradas.

5 **[0014]** La invención tiene por objetivo proponer un procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas cuya duración se reduce considerablemente respecto de la duración de preparación necesaria en un procedimiento de preparación de una tal composición descrito en el estado de la técnica.

10 **[0015]** La invención tiene por objetivo asimismo proponer un procedimiento de preparación de una composición talcosa en el que se efectúa un tratamiento hidrotérmico de un hidrogel sílico/germano-metálico a una temperatura reducida y/o durante una duración reducida y que permite obtener una composición talcosa que comprende partículas de filosilicato que presentan propiedades mejoradas.

15 **[0016]** La invención tiene por objetivo proponer un tal procedimiento cuya implementación es simple y rápida, y es compatible con las limitaciones de una explotación industrial.

[0017] La invención tiene por objetivo proponer un procedimiento de preparación de composiciones que comprenden partículas minerales sintéticas de filosilicato de gran pureza, que comprenden partículas minerales
20 sintéticas con una laminaridad y una granulometría fina y de baja dispersión, y una estructura cristalina mejorada y térmicamente estable.

[0018] La invención tiene por objetivo asimismo proponer composiciones que comprenden partículas minerales sintéticas que presentan propiedades, en concreto estructurales, mejoradas.

25 **[0019]** La invención tiene por objetivo asimismo proponer composiciones que comprenden partículas minerales sintéticas de filosilicato que pueden ser utilizadas como sustitución de composiciones de talco natural, en varias de sus aplicaciones.

30 **[0020]** Para ello, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición según la reivindicación 1.

[0021] Efectivamente, los inventores han constatado de manera sorprendente que un procedimiento según la invención, en el que se prepara un hidrogel precursor de partículas minerales sintéticas en presencia de al menos
35 una sal de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ tal como se ha definido anteriormente, permite obtener partículas minerales sintéticas que presentan propiedades mejoradas. No se puede dar ninguna explicación clara sobre el resultado tan sorprendente obtenido por la invención, que permite, en concreto, por simple adición de una sal de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ en el medio de preparación del hidrogel precursor, preparar una composición que comprenda partículas minerales sintéticas que presentan propiedades mejoradas, en concreto en términos de
40 cristalinidad. En particular, un procedimiento según la invención permite así preparar una composición que comprende partículas minerales sintéticas que presentan propiedades estructurales muy cercanas a un talco natural, y en concreto más cercanas a un talco natural que una composición talcosa del estado de la técnica.

[0022] Según la invención, dicho compuesto que comprende al menos un elemento metálico M es una sal de
45 dicarboxilato de fórmula $M(R_1\text{-COO})_2$ en la que:

- R_1 se elige entre H y los grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono y,
- M designa al menos un metal divalente de 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

50 $y(i)$ representa un número real del intervalo $[0;1]$, y tal como $\sum_{i=1}^8 y(i) = 1$.

[0023] Ventajosamente y según la invención, dicho hidrogel está sometido a cualquier tratamiento adaptado para permitir obtener dichas partículas minerales sintéticas, por ejemplo, un tratamiento hidrotérmico.

55 **[0024]** Ventajosamente y según la invención, se somete entonces dicho hidrogel a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura comprendida entre 150 °C y 400 °C, para obtener dichas partículas minerales sintéticas.

[0025] En particular, la temperatura a la que se realiza el tratamiento hidrotérmico del hidrogel está
60 comprendida entre 150 °C y 370 °C, y en concreto entre 200 °C y 350 °C.

[0026] Además, la duración del tratamiento hidrotérmico está adaptada para permitir la obtención de dichas partículas minerales sintéticas, en función en concreto de la temperatura a la que se realiza el tratamiento hidrotérmico. Ventajosamente y según la invención, se somete dicho hidrogel a un tratamiento hidrotérmico durante

una duración comprendida entre 30 minutos y 30 días, en particular entre 1 hora y 15 días y por ejemplo entre 2 horas y 24 horas.

5 **[0027]** En particular, ventajosamente y según la invención, se somete directamente el medio de coprecipitación de dicho hidrogel precursor a un tratamiento hidrotérmico. Efectivamente, es posible mantener el medio de coprecipitación de dicho hidrogel precursor, que comprende dicha sal de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$, para proceder al tratamiento hidrotérmico, la presencia de dicha sal de carboxilato permite además acelerar dicho tratamiento hidrotérmico.

10 **[0028]** Así, un procedimiento según la invención permite preparar una composición que comprende partículas minerales sintéticas de manera simplificada preparando un hidrogel precursor de partículas minerales sintéticas en presencia de al menos una sal de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ y realizando, a continuación, es decir sin modificación del medio de coprecipitación de dicho hidrogel, la transformación de dicho hidrogel precursor en una composición que comprende partículas minerales sintéticas mediante un tratamiento hidrotérmico.

15 **[0029]** Los grupos R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes. Ventajosamente y según la invención, los grupos R_1 y R_2 se eligen dentro del grupo formado por $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$. En particular, ventajosamente y según la invención, los grupos R_1 y R_2 son idénticos.

20 **[0030]** Según la invención, dicho compuesto comprende silicio y se elige entre el grupo constituido por silicatos de sodio y silicios (dióxidos de silicio). Ventajosamente y según la invención, se utiliza metasilicato de sodio a modo de compuesto que comprende silicio.

25 **[0031]** Ventajosamente y según la invención, dicho hidrogel precursor de dichas partículas minerales sintéticas es un hidrogel sílico/germano-metálico, de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}$, $n'\text{H}_2\text{O}$:

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

- n' siendo relativo a un número de molécula(s) de agua asociada(s) a dicho hidrogel sílico/germano-metálico.

30 **[0032]** En un modo de realización particularmente ventajoso de un procedimiento según la invención, dicho hidrogel sílico/germano-metálico tiene por fórmula $\text{Si}_4\text{M}_3\text{O}_{11}$, $n'\text{H}_2\text{O}$. En ese caso, dicho hidrogel sílico/germano-metálico de fórmula $\text{Si}_4\text{M}_3\text{O}_{11}$, $n'\text{H}_2\text{O}$ es un hidrogel sílico-metálico.

35 **[0033]** Ventajosamente y según la invención, dichas partículas minerales sintéticas son partículas minerales silicatadas, es decir, partículas que pertenecen a la familia de los silicatos cuya estructura comprende grupos $[\text{SiO}_4]$ tetraédricos. En particular, ventajosamente y según la invención, dichas partículas minerales sintéticas son partículas minerales de filosilicato, es decir, partículas que pertenecen a la familia de los silicatos laminarios, de los que forman parte por ejemplo las micas y el talco.

40 **[0034]** Ventajosamente y según la invención, dichas partículas minerales de filosilicato presentan al menos una fase no hinchable formada por un apilamiento de láminas elementales de tipo filosilicato 2/1 y de fórmula química $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. En particular, en una realización particularmente ventajosa de un procedimiento según la invención, dicha fase no hinchable puede estar formada por un apilamiento de láminas elementales de tipo filosilicato 2/1 y de fórmula química $\text{Si}_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, y más particularmente de fórmula química $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (M
45 designa entonces el magnesio).

[0035] En particular, después de un tratamiento hidrotérmico de un hidrogel precursor sílico/germano-metálico de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}$, $n'\text{H}_2\text{O}$, preparado mediante un procedimiento según la invención, se obtiene una composición que comprende partículas minerales sintéticas de filosilicato que presentan, en difracción de rayos
50 X, al menos una línea de difracción característica de un plano (001) situada a una distancia comprendida entre 9,40 Å y 9,90 Å. La presencia de una tal línea de difracción es característica de un producto muy cercano de un talco natural. Además, una tal composición no presenta, en difracción de rayos X, línea de difracción característica de un plano situado a una distancia comprendida entre 12,00 Å y 18,00 Å, que revela habitualmente la presencia residual de una fase hinchable y que presenta espacios interfoliare en los que se encuentran cationes interfoliare y
55 posibles moléculas de agua. Una tal fase hinchable es diferente de un producto talcoso de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

[0036] Además, una composición que comprende partículas minerales sintéticas de filosilicato obtenida mediante un procedimiento según la invención presenta, en difracción de rayos X, al menos una línea de difracción
60 característica de un plano (002) situado a una distancia comprendida entre 4,60 Å y 4,80 Å.

[0037] Ventajosamente y según la invención, la(s) sal(es) de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ está(n) presente(s) de forma que presentan, respecto del silicio, una relación molar $R_2\text{-COOM}'/\text{Si}$ comprendida entre 0,1 y 9.

65 **[0038]** Según la invención, la concentración de sal(es) de carboxilato en el medio de preparación del hidrogel

precursor, puede adaptarse para permitir la obtención de una composición que comprenda partículas minerales sintéticas, después de una duración de tratamiento hidrotérmico reducida. Ventajosamente y según la invención, la(s) sal(es) de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ está(n) presente(s) de forma que presentan una concentración de sal(es) de carboxilato (s) de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ comprendida entre 0,2 mol/L y 5 mol/L.

5

[0039] Ventajosamente y según la invención, se realiza el tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel, y en particular de dicho gel sílico/germano-metálico, mediante una autoclave. Puede tratarse por ejemplo de una autoclave formada por una aleación a base de níquel tal como Hastelloy® (comercializado por Haynes International, Kokomo, Estados Unidos) o incluso de un autoclave de titanio o posiblemente de acero con revestimiento interior de politetrafluoroetileno (PTFE) en un caso de que la temperatura de tratamiento hidrotérmico no supere los 250 °C. Una tal autoclave puede presentar cualquier contenido, por ejemplo un contenido que vaya de 200 mL a 50 L.

10

[0040] Ventajosamente y según la invención, se realiza dicho tratamiento hidrotérmico en agitación mecánica. A estos efectos, se puede utilizar por ejemplo una autoclave dotada de una hélice metálica interna.

15

[0041] Ventajosamente y según la invención, se realiza dicho tratamiento hidrotérmico a una presión comprendida entre 0,5 MPa (5 bares) y 20 MPa (200 bares). Ventajosamente y según la invención, se realiza dicho tratamiento hidrotérmico a presión autógena, es decir a una presión al menos igual a la presión de vapor de saturación del agua (presión en la cual la fase vapor está en equilibrio con la fase líquida). La presión autógena alcanzada en la autoclave durante el tratamiento hidrotérmico depende por tanto en concreto de la temperatura a la que se realiza dicho tratamiento hidrotérmico, del volumen de la autoclave y de la cantidad de agua presente. Es asimismo posible realizar el tratamiento hidrotérmico a una presión superior a la presión de vapor de saturación del agua o a la presión autógena, en el recipiente en el que se realiza el tratamiento hidrotérmico. Para ello, se inyecta un gas químicamente neutro con respecto a la reacción hidrotérmica en el autoclave o el recipiente en el que tiene lugar el tratamiento hidrotérmico. Un tal gas se elige dentro del grupo formado por gases inertes (gases raros), en particular el argón, el nitrógeno (N_2), el dióxido de carbono y el aire (aire comprimido).

20

25

[0042] Ventajosamente y según la invención, se añade en la autoclave, con dicho hidrogel, y en particular con dicho hidrogel sílico/germano-metálico, una cantidad de agua (de preferencia agua destilada) al menos suficiente para crear, en el interior de esta autoclave llevada a la temperatura de tratamiento, una atmósfera de vapor de saturación.

30

[0043] Ventajosamente y según la invención, se realiza el tratamiento hidrotérmico con un hidrogel, en particular un hidrogel sílico/germano-metálico, licuado con una proporción líquido/sólido comprendida entre 2 y 20, en concreto entre 5 y 15 (la cantidad de líquido se expresa en cm^3 , y la cantidad de sólido, en gramos, y designa la cantidad de hidrogel seco únicamente, es decir, sin tener en cuenta la(s) sal(es) de carboxilato). Eventualmente, si es necesario, se añade a dicho hidrogel sílico/germano-metálico licuado una cantidad de agua apropiada para alcanzar esta relación.

35

[0044] Ventajosamente y según la invención, al término de un tratamiento hidrotérmico de un hidrogel sílico/germano-metálico conforme a la invención, se obtiene una composición que se presenta en forma de una solución coloidal que encierra partículas minerales de filosilicato que presentan al menos una fase no hinchable. Estas partículas minerales sintéticas en solución se encuentran en un estado tal que las partículas están bien individualizadas las unas respecto de las otras, con muy pocos o ningún agregado(s) de partículas minerales sintéticas.

40

45

[0045] Ventajosamente y según la invención, tras el tratamiento hidrotérmico, se recupera una composición coloidal que comprende partículas minerales sintéticas en suspensión en una solución acuosa de sal(es) de carboxilato. Dicha composición coloidal puede someterse a continuación a una etapa de secado, tras una eventual etapa de lavado con agua de forma que se elimine al menos en parte dicha(s) sal(es) de carboxilato. Una tal etapa de lavado comprende al menos un ciclo de lavado/centrifugado de dicha composición coloidal.

50

[0046] Dicha composición que comprende partículas minerales sintéticas obtenida mediante un procedimiento según la invención puede ser secada mediante cualquier técnica de secado de polvo. Ventajosamente y según la invención, consecutivamente a dicho tratamiento hidrotérmico, se secan dichas partículas minerales sintéticas obtenidas por liofilización. El secado puede realizarse asimismo mediante una estufa de secado, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 60 °C y 130 °C, de una duración entre 1 hora a 48 horas, en irradiación de microondas, o incluso por atomización.

55

[0047] Además, es posible someter la composición que comprende partículas minerales sintéticas obtenida tras el tratamiento hidrotérmico a un tratamiento térmico anhidro, en el aire, a una temperatura superior a 350 °C e inferior a la temperatura de degradación de las partículas minerales sintéticas. Ventajosamente y según la invención, se somete una composición que comprende partículas minerales sintéticas obtenida después del tratamiento hidrotérmico a un tratamiento térmico anhidro, a una temperatura comprendida entre 350 °C y 850 °C, en particular entre 400 °C y 750 °C y en particular entre 450 °C y 600 °C, por ejemplo, durante una duración comprendida entre

60

65

30 minutos y 24 horas. Ventajosamente y según la invención, después de dicho tratamiento hidrotérmico, se somete dicha composición que comprende partículas minerales sintéticas a un tratamiento térmico anhidro. Un tal tratamiento térmico o «recocido» permite un aumento adicional de la cristalinidad de las partículas obtenidas.

5 **[0048]** La invención se refiere asimismo a una composición que comprende partículas minerales sintéticas silicatadas, caracterizada porque presenta, en difracción de rayos X, las líneas de difracción características siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia comprendida entre 9,40 Å y 9,90 Å;
- 10 - un plano (002) situado a una distancia comprendida entre 4,60 Å y 4,80 Å;
- un plano (003) situado a una distancia comprendida entre 3,10 Å y 3,20 Å;
- un plano (060) situado a una distancia comprendida entre 1,51 Å y 1,53 Å;

la intensidad de la línea de difracción característica de un plano (002) es superior a la intensidad de la señal correspondiente a un plano (020) situado a una distancia comprendida entre 4,40 Å y 4,60 Å, y, la relación entre la intensidad de la línea de difracción característica de un plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica de un plano (003) está comprendida entre 0,60 y 1,50.

15 **[0049]** Una tal composición se prepara mediante un procedimiento según la invención. De hecho, en particular en el caso de un tratamiento hidrotérmico de una duración importante y/o efectuado a una temperatura suficientemente importante, y/o, consecutivamente a un tratamiento térmico anhidro, es posible que una tal composición presente, en difracción de los rayos X, una línea de difracción característica de un plano (002) situada a una distancia comprendida entre 4,60 Å y 4,80 Å, con una intensidad tan superior a la de la línea de difracción representativa de un plano (020) situado a una distancia comprendida entre 4,40 Å y 4,60 Å, que la línea de difracción representativa del plano (020) puede ser enmascarada por la línea de difracción característica del plano (002).

25 **[0050]** Ventajosamente y según la invención, dichas partículas minerales sintéticas son partículas minerales de filosilicato que presentan al menos una fase no hinchable formada por un apilamiento de láminas elementales de tipo filosilicato 2/1 y de fórmula química $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, en la que:

- x es un número real del intervalo [0;1], y
- M designa al menos un metal divalente de 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

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

35 y(i) representa un número real del intervalo [0;1], y tal como

40 **[0051]** En particular, dicha composición no presenta, en difracción de rayos X, una línea de difracción característica de un plano situado a una distancia comprendida entre 12,00 Å y 18,00 Å, que revela habitualmente la presencia residual más o menos importante de una fase hinchable.

45 **[0052]** Además, un espectro infrarrojo cercano con una composición según la invención presenta líneas características de las bandas de vibración de un talco natural. Ventajosamente y según la invención, una composición según la invención presenta, en infrarrojo cercano, una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco.

50 **[0053]** Además, el espectro infrarrojo cercano de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención presenta una banda de vibración situada entre 5000 cm^{-1} y 5500 cm^{-1} , característica de una composición de talco sintético según la invención y que revela la presencia de moléculas de agua unidas al talco en los bordes de las láminas. Así, ventajosamente y según la invención, una composición de talco sintético según la invención presenta, en infrarrojo cercano, una banda de vibración situada entre 5000 cm^{-1} y 5500 cm^{-1} , en particular entre 5200 cm^{-1} y 5280 cm^{-1} , que corresponde a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las láminas. La presencia de una tal banda de vibración, que presenta una intensidad importante, es susceptible de permitir distinguir un talco sintético según la invención de un talco natural, las otras bandas de vibraciones en infrarrojo de un talco sintético según la invención y de un talco natural son similares.

55 **[0054]** La invención se refiere también a un procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas y a una composición que comprende partículas minerales sintéticas caracterizadas en combinación por parte o la totalidad de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

60 **[0055]** Otros objetos, ventajas y características de la invención aparecerán con la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen y que se refieren a las figuras anexas que representan un difractograma que corresponde al análisis en difracción de rayos X efectuado en una composición obtenida mediante un procedimiento

según la invención.

A/ - PROTOCOLO GENERAL DE PREPARACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN QUE COMPRENDE PARTÍCULAS MINERALES SINTÉTICAS SEGÚN LA INVENCION

5

1/ - Preparación de un hidrogel sílico/germano-metálico

[0056] El hidrogel sílico/germano-metálico puede prepararse mediante una reacción de coprecipitación que implica, a título de reactivo, al menos un compuesto que comprende silicio, al menos una sal de dicarboxilato de fórmula $M(R_1-COO)_2$ en presencia de al menos una sal de carboxilato de fórmula R_2-COOM' en la que M' designa un metal elegido entre el grupo formado por Na y K, y R_2 se elige entre H y los grupos alquilos que comprenden menos de 5 átomos de carbono.

[0057] Esta reacción de coprecipitación permite obtener un hidrogel sílico/germano-metálico hidratado con la estequiometría del talco ($4 Si$ para $3 M$, M que tiene por 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 $y(i)$

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

representa un número real del intervalo $[0;1]$, y tal como

[0058] El hidrogel sílico/germano-metálico se prepara mediante una reacción de coprecipitación realizada 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 sal(es) de dicarboxilato, preparada con una o varias sal(es) de dicarboxilato de fórmula(s) $M(R_1-COO)_2$ diluida(s) en un ácido carboxílico, tal como el ácido acético; y
3. una solución de sal(es) de carboxilato(s), preparada con una o varias sal(es) de dicarboxilato de fórmula(s) R_2-COOM' diluida(s) en agua destilada.

[0059] La preparación de este hidrogel sílico/germano-metálico se realiza siguiendo el protocolo siguiente:

30

1. se mezclan las soluciones de metasilicato de sodio y de sal(es) de carboxilato de fórmula(s) R_2-COOM' ,
2. se añade rápidamente la solución de sal(es) de dicarboxilato de fórmula(s) $M(R_1-COO)_2$; el hidrogel de coprecipitación se forma instantáneamente.

[0060] Además, es posible someter el medio de preparación de dicho hidrogel a los ultrasonidos.

[0061] Tras esta precipitación se obtiene un hidrogel sílico/germano-metálico $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$, en una solución acuosa de sal(es) de carboxilato, dicho hidrogel está altamente hidratado y presenta una consistencia más o menos gelatinosa.

40

[0062] El hidrogel sílico/germano-metálico $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ obtenido, en presencia de la o de las sal(es) de carboxilato de fórmula(s) R_2-COOM' y R_1-COOM' , está así listo para ser directamente sometido a un tratamiento hidrotérmico.

[0063] El hidrogel puede recuperarse asimismo después de un centrifugado (por ejemplo entre 3000 y 15000 revoluciones por minuto, durante 5 a 60 minutos) y eliminación del sobrenadante (solución de sal(es) de carboxilato), eventualmente lavado con agua desmineralizada (por ejemplo dos lavados y centrifugados sucesivos), después secado, por ejemplo en una estufa de secado (60 °C, 2 días), por liofilización, por secado por atomización o incluso por secado en irradiación de microondas. Las partículas sílico/germano-metálicas de fórmula $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ pueden almacenarse así en forma de un polvo (en presencia o no de la o de las sal(es) de carboxilato según si se ha realizado un lavado con agua o no) con vistas a un eventual tratamiento hidrotérmico posterior.

50

2/ - Tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel sílico/germano-metálico

[0064] El hidrogel sílico/germano-metálico $(Si_xGe_{1-x})_4M_3O_{11}$, $n'H_2O$ secado o no, tal como se ha obtenido anteriormente, se somete a un tratamiento hidrotérmico, a una temperatura comprendida en concreto entre 150 °C y 370 °C.

[0065] Para conseguirlo:

60

1. se coloca el hidrogel, tal como se ha obtenido después de la precipitación (en su caso, en suspensión con la(s) sal(es) de carboxilato de fórmula(s) R_2-COOM' y R_1-COOM') o previamente secado, en un reactor/autoclave;
2. si es necesario, se añade en agitación una solución acuosa que comprende al menos una sal de carboxilato de

fórmula $R_2\text{-COOM}'$ (en forma hidratada o anhidra) a dicho hidrogel;

3. se ajusta eventualmente la relación líquido/sólido a un valor comprendido entre 2 y 20, en concreto entre 5 y 15 (la cantidad de líquido se expresa en cm^3 , y la cantidad de sólido, en gramos, y que designa la cantidad de hidrogel seco únicamente, es decir, sin tener en cuenta la(s) sal(es) de carboxilato);

5 4. se coloca el reactor/autoclave en el interior de un horno o de una estufa de secado, a una temperatura de reacción predeterminada (establecida entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$), durante toda la duración del tratamiento.

[0066] Durante el tratamiento hidrotérmico, el hidrogel sílico/germano-metálico adquiere progresivamente una consistencia gelatinosa. La composición que comprende partículas minerales obtenida tras el tratamiento hidrotérmico presenta una cristalinidad observable en difracción de rayos X, esta cristalinidad aumenta con la duración del tratamiento hidrotérmico y se traduce en los difractogramas correspondientes por la aparición rápida de líneas características que se afinan y se intensifican rápidamente durante el tratamiento.

[0067] Además, por análisis de infrarrojo cercano, se ha observado que la intensidad de la banda de vibración correspondiente a la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ aumenta asimismo con la duración del tratamiento hidrotérmico.

[0068] Tras este tratamiento hidrotérmico, se obtiene una composición talcosa coloidal que comprende partículas minerales de filosilicato en suspensión en una solución acuosa de sal(es) de carboxilato. A finalizar este tratamiento hidrotérmico, la composición talcosa contenida en el reactor se recupera por centrifugado (entre 3000 y 15 000 revoluciones por minuto, de 5 a 60 minutos) después se elimina el sobrenadante. La solución sobrenadante contiene dicha(s) sal(es) de fórmula $R\text{-COOM}'$ y puede conservarse con vistas a recuperar esta(s) sal(es) de carboxilato y a reciclarla(s).

25 **[0069]** La composición que comprende partículas minerales recuperada se lava, a continuación, de preferencia, con agua, en particular con agua destilada u osmotizada, efectuando al menos dos ciclos de lavado/centrifugado.

[0070] La composición que comprende partículas minerales recuperada después del último centrifugado puede secarse a continuación:

- en la estufa de secado a una temperatura comprendida entre $60\text{ }^\circ\text{C}$ y $130\text{ }^\circ\text{C}$, de 1 a 24 horas, o incluso,
- por liofilización, por ejemplo en un liofilizador de tipo CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, de 48 horas a 72 horas;
- o incluso por atomización.

35 **[0071]** Se obtiene al final una composición sólida dividida cuyo color está en función de la naturaleza de la o de las sal(es) de dicarboxilato de fórmula(s) $M(R_1\text{-COO})_2$ utilizada(s) para la preparación del hidrogel sílico/germano-metálico (e igualmente, en su caso, de las proporciones respectivas de estas sal(es) de dicarboxilato).

40 **[0072]** Los inventores han podido observar así que no solamente una duración relativamente baja de tratamiento hidrotérmico es suficiente para permitir una conversión del hidrogel inicial en un material cristalizado y térmicamente estable, sino que, asimismo, las partículas minerales sintéticas obtenidas presentan una cristalinidad mejorada.

45 **[0073]** Las partículas minerales de filosilicato contenidas en una composición talcosa obtenida mediante un procedimiento según la invención presentan propiedades destacables en términos de pureza, de cristalinidad y de estabilidad térmica, y esto, para una duración de tratamiento hidrotérmico significativamente reducida respecto a la duración de tratamiento hidrotérmico anteriormente necesaria en un procedimiento de preparación de composición talcosa conocido.

50 **[0074]** Además, consecutivamente al tratamiento hidrotérmico, una composición, en particular una composición talcosa, obtenida mediante un procedimiento según la invención, puede eventualmente ser sometida a un tratamiento térmico anhidro, efectuado a una presión inferior a 5 bares ($0,5\text{ MPa}$), a una temperatura superior a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e inferior a la temperatura de degradación de las partículas minerales sintéticas, en concreto a una temperatura comprendida entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$, por ejemplo durante una duración comprendida entre 30 minutos y 24 horas, en particular entre 1 y 15 horas.

B/ - ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

60 **[0075]** Los resultados del análisis de una composición talcosa obtenida siguiendo el protocolo anteriormente expuesto se recogen a continuación. Estos resultados confirman que la invención permite efectivamente desembocar en la formación de partículas minerales de filosilicato sintéticas con características estructurales (en concreto laminaridad y cristalinidad) muy similares a las de los talcos naturales. Muestran también que, en concreto por la elección de la temperatura y de la duración de implementación, la invención permite sintetizar, de manera extremadamente sencilla, partículas minerales sílico/germano-metálicas sintéticas, estables y puras, con un tamaño

y características cristalinas definidas y previsibles.

[0076] Los análisis se realizaron en concreto por difracción de rayos X, en infrarrojo y por observaciones en microscopio electrónico. Los datos recogidos se presentan en la figura anexa y en los ejemplos, y se comentan a
5 continuación.

1/ - Análisis en difracción de rayos X

[0077] En difracción de rayos X (RX), un talco natural como un talco proveniente de la mina de ARNOLD
10 (Estado de Nueva York, USA), es conocido por presentar las líneas de difracción características siguientes (según la publicación de Ross M., Smith W.L. y Ashton W.H., 1968, «Triclinic talc and associated amphiboles from Gouverneur mining district, New York; American Mineralogist», volumen 53, páginas 751-769):

- para el plano (001), una línea situada a una distancia de 9,34 Å;
- 15 - 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.

20 **[0078]** Las figuras 1 a 3 presentan difractogramas de RX en cada uno de los cuales se representa la intensidad relativa de la señal (número de golpes por segundo) en función de la distancia interreticular en Angstroem.

[0079] Las figuras 1 y 2 presentan los resultados de análisis realizados en difracción de rayos X en:
25

- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de 300 °C durante 3 horas (curva 1);
- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de 300 °C durante 6 horas (curva 2);
- 30 - una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de 300 °C durante 18 horas (curva 3);
- 35 - una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de 300 °C durante 24 horas (curva 4);
- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de 300 °C durante 10 días (curva 5).
40

[0080] La figura 2 presenta un aumento de una parte de los difractogramas representados en la figura 1, es decir únicamente la parte de los difractogramas correspondiente a las distancias interreticulares comprendidas entre 2 Å y 4 Å, permitiendo así una mejor visualización de las líneas correspondientes al plano (003).
45

[0081] La figura 3 presenta los resultados de análisis realizados en difracción de rayos X en una composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de 300 °C durante 18 horas (curva 3) así como en esta misma composición de talco sintético después de un tratamiento térmico anhidro durante 5 horas a 550 °C (curva 10).
50

[0082] Los difractogramas de RX representados en las figuras 1 a 3 se registraron en un aparato CPS 120 comercializado por la sociedad INEL (Artenay, Francia). Se trata de un difractómetro con detector de curva que permite una detección en tiempo real en un dominio angular de 120 °. La tensión de aceleración utilizada es 40 kV y
55 la intensidad de 25 mA. La relación de Bragg que proporciona la equidistancia estructural es: $d_{hkl}=0,89449/\sin\theta$ (con la utilización de un anticátodo de cobalto).

[0083] Este análisis por difracción de rayos X confirma que existe una gran similitud estructural entre las partículas minerales de filosilicato de las composiciones talcosas preparadas según la invención y las partículas de talco natural.
60

[0084] En particular, las líneas de difracción que corresponden respectivamente a los planos (003) y (060) tienen posiciones que coinciden perfectamente con las de las líneas de difracción de referencia para el talco natural.

65 **[0085]** Además, el análisis de difractogramas de RX de las composiciones talcosas preparadas permite

asimismo determinar, para cada composición talcosa, su «dominio coherente», es decir el número láminas elementales apiladas sin defecto importante en la dirección c^* . (del espacio recíproco de la red cristalina de las partículas minerales sintéticas). El dominio coherente puede determinarse para las líneas (00 \langle) y depende principalmente de la anchura a altura media de la línea correspondiente y del ángulo de difracción correspondiente.

5 En el caso del talco sintético, se determina en particular a partir de la línea (003).

[0086] Un talco natural proveniente de la provincia de LYAONING (China) presenta por ejemplo un dominio coherente de 70 láminas.

10 **[0087]** Las composiciones talcosas preparadas mediante un procedimiento según la invención presentan dominios coherentes similares a los dominios coherentes de los talcos naturales y superiores a los dominios coherentes de talcos sintéticos del estado de la técnica para temperaturas y duraciones de tratamiento hidrotérmico comparables.

15 **[0088]** El análisis de difractogramas de RX de las composiciones talcosas preparadas permite asimismo determinar la relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) y compararla con la de un talco natural. Para un talco natural proveniente de la provincia de LYAONING (China) la relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 0,61.

20

2/ - Análisis en infrarrojo cercano

[0089] En infrarrojo, se sabe que el talco natural presenta, en infrarrojo cercano, una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$.

25

[0090] Las figuras 4 y 5 presentan espectros de infrarrojo cercano en cada uno de los cuales se representa la intensidad relativa de la señal en función de la longitud de onda expresada en cm^{-1} . La figura 5 representa los espectros de infrarrojo cercano de:

30 - una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas (curva 11);

- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho

35 hidrogel a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas (curva 12);

- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas (curva 13);

- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho

40 hidrogel a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas (curva 14);

- una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 días (curva 15), y una composición de talco natural proveniente de

45 la provincia de LYAONING (China) (curva 16).

[0091] La figura 4 representa un espectro en infrarrojo cercano de una composición de talco sintético $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, preparada mediante un procedimiento según la invención con precipitación de un hidrogel sílico-metálico en presencia de acetato de sodio y un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas (curva 13), así como un espectro de infrarrojo cercano de esta misma composición de talco sintético después de un tratamiento térmico anhidro durante 5 horas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (curva 20).

50

[0092] La adquisición de estos espectros se realizó con un espectrómetro NICOLET 6700-FTIR en un dominio de 9000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

55

3/ - Observaciones microscópicas y apreciación de la granulometría de las partículas

[0093] Teniendo en cuenta la gran finura de los polvos que pueden constituir las composiciones talcosas conformes a la invención, el tamaño y la distribución granulométrica de las partículas minerales de filosilicato que las componen han sido apreciadas por observación con microscopio electrónico de barrido y de efecto de campo y con microscopio electrónico de transmisión.

60

[0094] Se constata que la granulometría de las partículas elementales varía entre 20 nm y 100 nm.

65 **[0095]** Además, se observó que las partículas de talco sintéticas preparadas mediante un procedimiento

según la invención presentan un efecto anacarado susceptible de presentar un interés en numerosos ámbitos industriales.

5 **[0096]** Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de preparación según la invención y las características estructurales de las composiciones que comprenden partículas minerales sintéticas, y en particular composiciones talcosas que comprenden partículas minerales de filosilicato, así obtenidas.

EJEMPLO 1 - Preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención

10 **[0097]** Se prepara una primera solución acuosa de metasilicato de sodio que comprende 42,43 g de metasilicato de sodio pentahidratado $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 140 mL de agua desmineralizada y se mantiene esta solución en agitación a temperatura ambiente (21 °C) durante 10 minutos. Se añaden entonces 171 g de acetato de sodio trihidratado $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a la solución, al tiempo que se mantiene en agitación durante 10 minutos y a una temperatura comprendida entre 30 °C y 50 °C con ayuda de un baño maría. La concentración de acetato de sodio en esta primera solución es de 4 mol/L.

[0098] Se prepara a continuación una segunda solución de acetato de magnesio que comprende 32,17 g de acetato de magnesio tetrahidratado $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 100 mL de ácido acético concentrado a 1M.

20 **[0099]** Por último, cuando la primera solución de metasilicato de sodio y de acetato de sodio regresa a la temperatura ambiente, se añade rápidamente en agitación y en una sola vez la segunda solución a la primera solución.

25 **[0100]** Se obtiene una suspensión de hidrogel precursor de partículas de talco sintético, que se presenta en forma de un hidrogel de consistencia lechosa. Al finalizar la precipitación del hidrogel, la concentración de acetato de sodio en la suspensión del hidrogel es de 4 mol/L, así como durante el tratamiento hidrotérmico subsiguiente, el hidrogel obtenido se somete a continuación directamente a un tratamiento hidrotérmico.

30 **[0101]** El tratamiento hidrotérmico del hidrogel se realiza a una temperatura de 300 °C durante 3 horas a una presión de 80 bares (8 MPa) (presión de vapor de saturación de agua en el reactor).

[0102] Para ello, la suspensión de hidrogel así obtenida se coloca directamente en un reactor de titanio cerrado. El reactor de titanio se dispone a continuación en un horno a la temperatura de 300 °C durante 3 horas.

35 **[0103]** Después de refrigeración hasta la temperatura ambiente, el reactor se abre y la suspensión obtenida se centrifuga. Después del centrifugado, se recupera por un lado una composición talcosa, y por otro, una solución sobrenadante que comprende en concreto acetato de sodio, este último puede recuperarse entonces y ser eventualmente reciclado.

40 **[0104]** Se somete después la composición talcosa recuperada a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugado.

[0105] La composición talcosa recuperada después del centrifugado se seca finalmente por liofilización durante 72 horas.

45 **[0106]** El difractograma de rayos X de la composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida está representado en la figura 1 (curva 1). El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las líneas de difracción características siguientes:

- 50
- un plano (001) situado a una distancia de 9,77 Å (I=100);
 - un plano (002) situado a una distancia de 4,78 Å (I=33);
 - un plano (020) situado a una distancia de 4,55 Å (I=26);
 - un plano (003) situado a una distancia de 3,17 Å (I=61);
- 55 - un plano (060) situado a una distancia de 1,52 Å (I=11).

[0107] Una tal composición talcosa presenta un dominio coherente de 12 láminas (utilizando la línea (003)). La relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 1,49.

60 **[0108]** El espectro de infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida está representado en la figura 5 (curva 11). Presenta una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco. El espectro infrarrojo cercano presenta asimismo una banda de vibración, de 5251 cm^{-1} , característica de un talco sintético según la invención y correspondiente a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las

65 láminas.

EJEMPLO 2 - Preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención

[0109] Se prepara un hidrogel precursor de partículas minerales sintéticas según el protocolo descrito en el ejemplo 1.

[0110] Se somete el hidrogel obtenido directamente a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 300 °C durante 6 horas a una presión de 80 bares (8 MPa) (presión de vapor de saturación del agua en el reactor). La concentración en acetato de sodio durante el tratamiento hidrotérmico es de 4 mol/L.

[0111] La composición talcosa recuperada se somete a continuación a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugado y finalmente se seca por liofilización durante 72 horas.

[0112] El difractograma de rayos X de la composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida está representado en la figura 1 (curva 2).

[0113] El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las líneas de difracción características siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia de 9,45 Å (I=100);
- un plano (002) situado a una distancia de 4,72 Å (I=34);
- un plano (020) situado a una distancia de 4,57 Å (I=20);
- un plano (003) situado a una distancia de 3,14 Å (I=98);
- un plano (060) situado a una distancia de 1,53 Å (I=18).

[0114] Una tal composición talcosa presenta un dominio coherente de 19 láminas (utilizando la línea (003)). La relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 1,06.

[0115] El espectro de infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida está representado en la figura 5 (curva 12). Presenta una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco. El espectro infrarrojo cercano presenta asimismo una banda de vibración, de 5251 cm^{-1} , característica de un talco sintético según la invención y correspondiente a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las láminas.

EJEMPLO 3 - Preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención

[0116] Se prepara un hidrogel precursor de partículas minerales sintéticas según el protocolo descrito en el ejemplo 1.

[0117] Se somete el hidrogel obtenido directamente a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 300 °C durante 18 horas a una presión de 80 bares (8 MPa) (presión de vapor de saturación del agua en el reactor). La concentración en acetato de sodio durante el tratamiento hidrotérmico es de 4 mol/L.

[0118] La composición talcosa recuperada se somete a continuación a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugado y finalmente se seca por liofilización durante 72 horas.

[0119] El difractograma de rayos X de la composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida está representado en la figura 1 (curva 3).

[0120] El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las líneas de difracción características siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia de 9,64 Å (I=100);
- un plano (002) situado a una distancia de 4,74 Å (I=30);
- un plano (020) situado a una distancia de 4,59 Å (ligero saliente);
- un plano (003) situado a una distancia de 3,15 Å (I=100);
- un plano (060) situado a una distancia de 1,52 Å (I=5).

[0121] La intensidad I de las líneas correspondientes dada se normaliza respecto de la línea más intensa del difractograma, la intensidad de la línea más intensa se considera como igual a 100. Se observa que una tal composición preparada mediante un procedimiento según la invención presenta, en difracción de rayos X, líneas correspondientes a los planos (001) y (003) de intensidades muy importantes respecto de las otras líneas, que

revelan una cristalinidad muy cercana a la de un talco natural. Además, la línea correspondiente al plano (002) presenta una intensidad más importante que la línea correspondiente al plano (020), la línea de difracción característica de un plano (020) se mezcla en parte con la línea de difracción característica de un plano (002) y solo está presente en forma de un muy ligero saliente.

5

[0122] Una tal composición talcosa presenta un dominio coherente de 25 láminas (utilizando la línea (003)). La relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 0,96. El espectro infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida está representado en las figuras 4 y 5 (curva 13). Presenta una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco. El espectro infrarrojo cercano presenta asimismo una banda de vibración, de 5251 cm^{-1} , característica de un talco sintético según la invención y correspondiente a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las láminas.

10

EJEMPLO 4 - Preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención

15

[0123] Se somete el talco obtenido en el ejemplo 3 a un tratamiento térmico anhidro o «recocido» durante 5 horas a 550 °C .

20

[0124] La composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida tras recocido se caracterizó por difracción de los rayos X y análisis de infrarrojo cercano.

[0125] El difractograma de rayos X de la composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida está representado en la figura 3 (curva 10).

25

[0126] El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las líneas de difracción características siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia de $9,51\text{ Å}$ ($I=98$);
- 30 - un plano (002) situado a una distancia de $4,70\text{ Å}$ ($I=29$);
- un plano (003) situado a una distancia de $3,14\text{ Å}$ ($I=100$);
- un plano (060) situado a una distancia de $1,52\text{ Å}$ ($I=5$).

35

[0127] La intensidad I de las líneas correspondientes dada se normaliza respecto de la línea más intensa del difractograma, la intensidad de la línea más intensa se considera como igual a 100.

40

[0128] Respecto al difractograma de rayos X del talco sintético antes del recocido, se observa un aumento de la intensidad de la línea (002) respecto de la intensidad de la línea (020), la línea (020) estando entonces confundida con la línea de difracción característica del plano (002). Se observa asimismo un aumento de las intensidades de las líneas (001), (002) y (003), es decir, más generalmente, intensidades de líneas ($00\langle$). Un tal recocido permite por tanto aumentar aún más la cristalinidad del talco sintético preparado, las características estructurales de este se acercan entonces aún más a las de un talco natural.

45

[0129] Una tal composición talcosa presenta un dominio coherente de 28 láminas (utilizando la línea (003)). La relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 0,98.

50

[0130] El espectro de infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida está representado en la figura 4 (curva 20). El espectro infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida tras el recocido presenta una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco. La intensidad de esta banda de vibración aumentó respecto del espectro de infrarrojo cercano del talco sintético antes del recocido, lo que demuestra un aumento de la cristalinidad del talco sintético obtenido. Se observa asimismo una disminución de la intensidad de la banda de vibración correspondiente a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las láminas (situada a 5273 cm^{-1}) respecto de la curva 13 del talco sintético antes del tratamiento térmico, que revela una disminución del número de moléculas de agua unida al talco en los bordes de las láminas durante el recocido.

60

EJEMPLO 5 - Preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención

[0131] Se prepara un hidrogel precursor de partículas minerales sintéticas según el protocolo descrito en el ejemplo 1.

65

[0132] Se somete el hidrogel obtenido directamente a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 300 °C durante 24 horas a una presión de 80 bares (8 MPa) (presión de vapor de saturación del agua en el reactor). La concentración en acetato de sodio durante el tratamiento hidrotérmico es de 4 mol/L .

[0133] La composición talcosa recuperada se somete a continuación a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugado y finalmente se seca por liofilización durante 72 horas.

5 **[0134]** El difractograma de rayos X de la composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida está representado en la figura 1 (curva 4).

[0135] El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las líneas de difracción características
10 siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia de 9,54 Å (I=100);
- un plano (002) situado a una distancia de 4,73 Å (I=31);
- un plano (003) situado a una distancia de 3,15 Å (I=96);
- 15 - un plano (060) situado a una distancia de 1,52 Å (I=7).

[0136] Se observa que la línea correspondiente al plano (002) presenta una intensidad más importante que la línea correspondiente al plano (020), la línea de difracción característica de un plano (020) se mezcla en parte con la línea de difracción característica de un plano (002) y solo está presente en forma de un muy ligero saliente.
20

[0137] Una tal composición talcosa presenta un dominio coherente de 24 láminas (utilizando la línea (003)). La relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 0,96.

25 **[0138]** El espectro de infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida está representado en las figuras 4 y 5 (curva 14). Presenta una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco. El espectro infrarrojo cercano presenta asimismo una banda de vibración, de 5251 cm^{-1} , característica de un talco sintético según la invención y correspondiente a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las láminas.
30

EJEMPLO 6 - Preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas según la invención

[0139] Se prepara un hidrogel precursor de partículas minerales sintéticas según el protocolo descrito en el ejemplo 1.
35

[0140] Se somete el hidrogel obtenido directamente a un tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 300 °C durante 10 días a una presión de 80 bares (8 MPa) (presión de vapor de saturación del agua en el reactor). La concentración en acetato de sodio durante el tratamiento hidrotérmico es de 4 mol/L.

40 **[0141]** La composición talcosa recuperada se somete a continuación a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugado y finalmente se seca por liofilización durante 72 horas.

[0142] La composición talcosa recuperada se somete a continuación a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugado y finalmente se seca por liofilización durante 72 horas.
45

[0143] El difractograma de rayos X de la composición de talco sintético, de fórmula $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, así obtenida está representado en la figura 1 (curva 5).

[0144] El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las líneas de difracción características
50 siguientes:

- un plano (001) situado a una distancia de 9,51 Å (I=92);
- un plano (002) situado a una distancia de 4,73 Å (I=26);
- 55 - un plano (003) situado a una distancia de 3,14 Å (I=100);
- un plano (060) situado a una distancia de 1,52 Å (I=5);

[0145] Se observa que la línea correspondiente al plano (002) presenta una intensidad más importante que la línea correspondiente al plano (020), la línea de difracción característica de un plano (020) se mezcla con la línea de difracción característica de un plano (002) y es difícil de distinguirla de esta.
60

[0146] Una tal composición talcosa presenta un dominio coherente de 34 láminas (utilizando la línea (003)). La relación entre la intensidad de la línea de difracción característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica del plano (003) es de 0,81.
65

[0147] El espectro de infrarrojo cercano de la composición de talco sintético obtenida está representado en la figura 5 (curva 15). Presenta una banda de vibración de 7185 cm^{-1} representativa de la vibración del enlace $\text{Mg}_3\text{-OH}$ del talco. El espectro infrarrojo cercano presenta asimismo una banda de vibración, de 5251 cm^{-1} , característica de un talco sintético según la invención y correspondiente a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las 5 láminas.

[0148] Se observa así que cuanto más aumenta la duración del tratamiento hidrotérmico (al igual que con un tratamiento térmico anhidro), más se acerca la composición de talco sintético obtenida a un talco natural, en particular respecto de los valores de dominios coherentes y de la relación entre la intensidad de la línea de difracción de RX característica del plano (001) y la intensidad de la línea de difracción de RX característica del plano (003) (para un mismo hidrogel precursor y una temperatura de tratamiento hidrotérmico constante). 10

[0149] Se puede observar así que los espectros de infrarrojo cercano de los diferentes talcos sintéticos según la invención están muy cercanos a un espectro de infrarrojo cercano de un talco natural (curva 16, figura 5), con la excepción de la banda de vibración de entre 5000 cm^{-1} y 5500 cm^{-1} , que, para un talco natural, no tiene una intensidad tan importante como para los talcos sintéticos según la invención. 15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales sintéticas silicatadas, en el que se prepara un hidrogel precursor de dichas partículas minerales sintéticas silicatadas, mediante una reacción de coprecipitación entre:
- al menos un compuesto que comprende silicio y se elige entre el grupo formado por silicatos de sodio y silicios, y
 - al menos un compuesto que comprende al menos un elemento metálico M,
- 10 **caracterizado porque** dicha reacción de coprecipitación se produce en presencia de al menos una sal de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ en la que:
- M' designa un metal elegido entre el grupo formado por Na y K, y
 - R_2 se elige entre H y los grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono,
- 15 la(s) sal(es) de carboxilato de fórmula $R_2\text{-COOM}'$ está(n) presente(s) de forma que presentan, respecto del silicio, una relación molar $R_2\text{-COOM}'/\text{Si}$ comprendida entre 0,1 y 9, y **porque** dicho compuesto que comprende al menos un elemento metálico M es una sal de dicarboxilato de fórmula $M(R_1\text{-COO})_2$ en la que:
- R_1 se elige entre H y los grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono y,
 - M designa al menos un metal divalente de fórmula $Mg_{y(1)}Co_{y(2)}Zn_{y(3)}Cu_{y(4)}Mn_{y(5)}Fe_{y(6)}Ni_{y(7)}Cr_{y(8)}$;
- 20 en la que cada $y(i)$ representa un número real del intervalo [0;1], y tal como $\sum y(i) = 1$.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se somete entonces dicho hidrogel a un tratamiento hidrotérmico, para obtener dichas partículas minerales sintéticas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se somete directamente el medio de coprecipitación de dicho hidrogel precursor a un tratamiento hidrotérmico.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los grupos R_1 y R_2 se eligen entre el grupo formado por $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los grupos R_1 y R_2 son idénticos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se utiliza metasilicato de sodio a modo de compuesto que comprende silicio.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dichas partículas minerales sintéticas son partículas minerales silicatadas, en particular partículas minerales de filosilicato.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho hidrogel precursor de dichas partículas minerales sintéticas es un hidrogel sílico/germano-metálico, de fórmula $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{11}, n'\text{H}_2\text{O}$:
- x siendo un número real del intervalo [0;1],
 - n' siendo relativo a un número de molécula(s) de agua asociada(s) a dicho hidrogel sílico/germano-
- 50 metálico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** se realiza dicho tratamiento hidrotérmico a una temperatura comprendida entre 150 °C y 400 °C.
- 55 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, **caracterizado porque** se realiza dicho tratamiento hidrotérmico a una presión comprendida entre 5 bares y 200 bares.
11. Composición que comprende partículas minerales sintéticas silicatadas obtenida mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** presenta, en difracción de rayos X, 60 unas líneas de difracción características siguientes:
- un plano (001) situado a una distancia comprendida entre 9,40 Å y 9,90 Å;
 - un plano (002) situado a una distancia comprendida entre 4,60 Å y 4,80 Å;
 - un plano (003) situado a una distancia comprendida entre 3,10 Å y 3,20 Å;

- un plano (060) situado a una distancia comprendida entre 1,51 Å y 1,53 Å, la intensidad de la línea de difracción característica de un plano (002) es superior a la intensidad de la señal correspondiente a un plano (020) situado a una distancia comprendida entre 4,40 Å y 4,60 Å, y la relación entre la intensidad de la línea de difracción característica de un plano (001) y la intensidad de la línea de difracción característica de un plano (003) está comprendida entre 0,60 y 1,50.

12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada porque** dichas partículas minerales sintéticas son partículas minerales de filosilicato que presentan al menos una fase no hinchable formada por un apilamiento de láminas elementales de tipo filosilicato 2/1 y de fórmula química $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, en la que:

10

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

- M designa al menos un metal divalente de fórmula $\text{Mg}_{y(1)}\text{Co}_{y(2)}\text{Zn}_{y(3)}\text{Cu}_{y(4)}\text{Mn}_{y(5)}\text{Fe}_{y(6)}\text{Ni}_{y(7)}\text{Cr}_{y(8)}$;

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

en la que cada $y(i)$ representa un número real del intervalo [0;1], y tal como

15

13. Composición según una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizada porque** presenta, en infrarrojo cercano, una banda de vibración situada entre 5000 cm^{-1} y 5500 cm^{-1} , que corresponde a la presencia de agua unida al talco en los bordes de las láminas.

Fig. 1

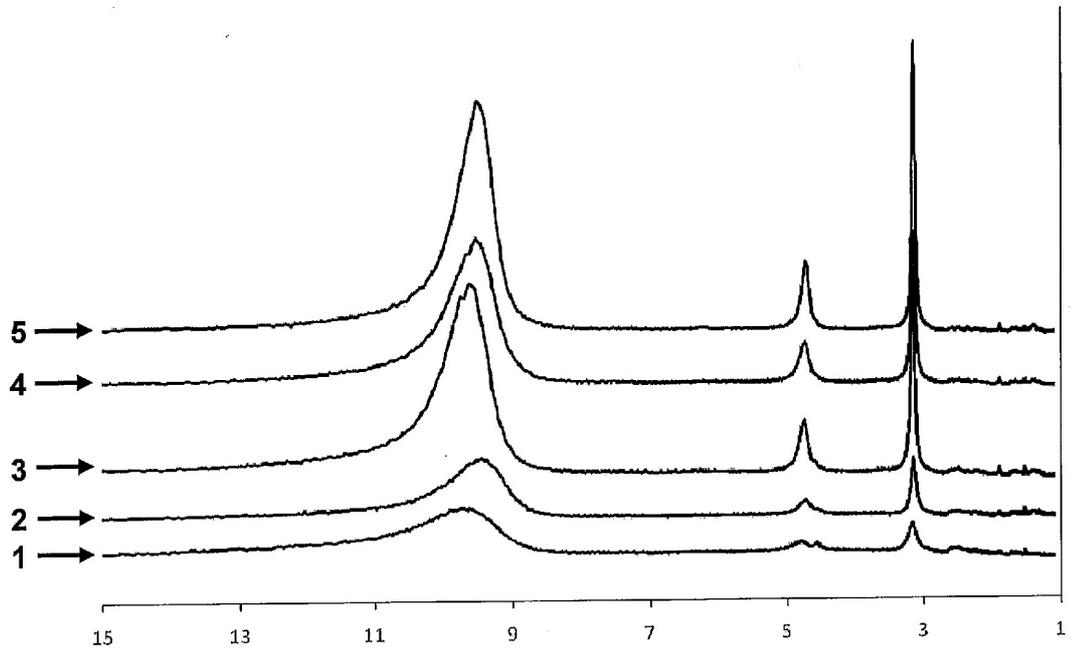


Fig. 2

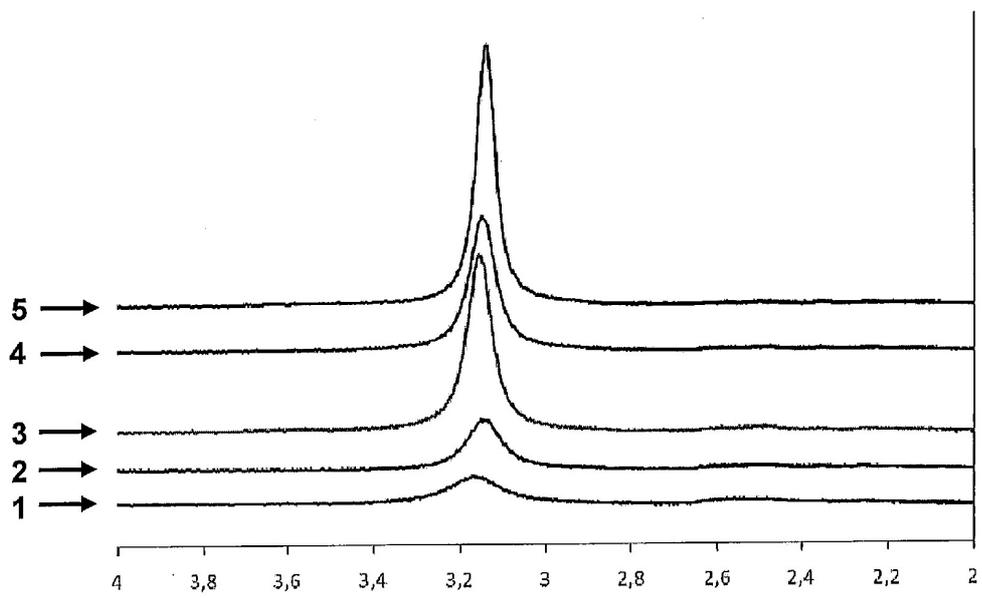


Fig. 3

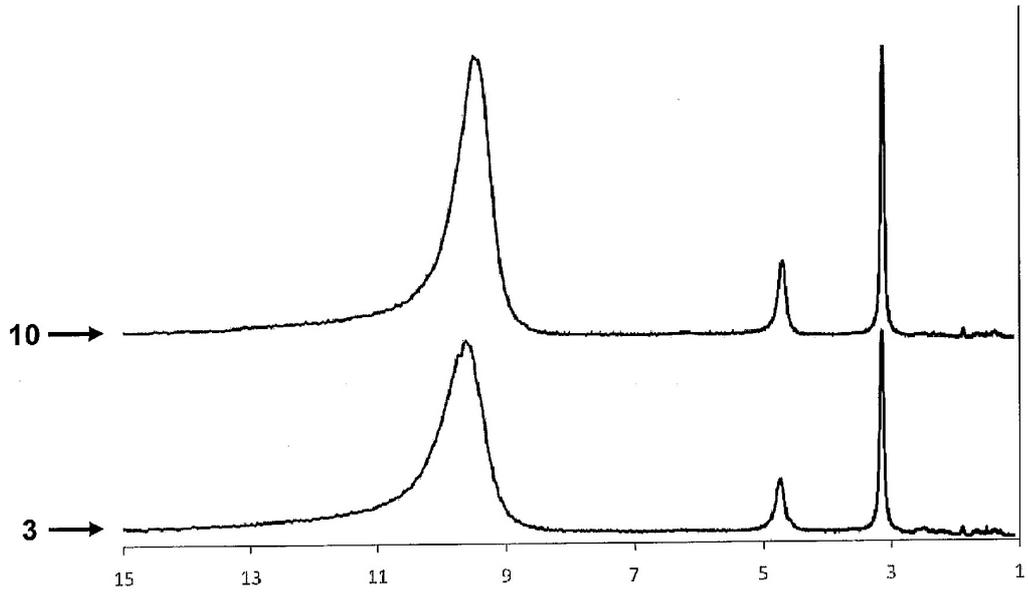


Fig. 4



Fig. 5

