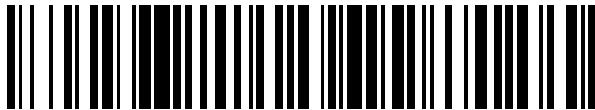


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 932 560**

(21) Número de solicitud: 202130657

(51) Int. Cl.:

C01F 11/46 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

13.07.2021

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

20.01.2023

(71) Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)
Hospital Real. Avda. del Hospicio s/n
18071 Granada (Granada) ES**

(72) Inventor/es:

**BURGOS RUIZ, Miguel;
PELAYO PUNZANO, Gloria;
ELERT, Kerstin;
RUIZ AGUDO, Encarnación y
RODRÍGUEZ NAVARRO, Carlos**

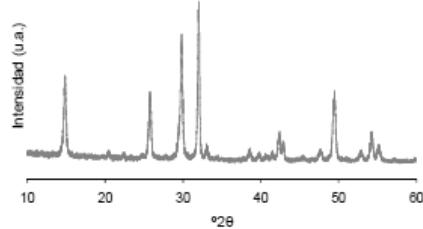
(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN SELECTIVA DE NANOPARTÍCULAS DE BASANITA A PARTIR DE ALCÓXIDOS DE CALCIO**

(57) Resumen:

Procedimiento de producción selectiva de nanopartículas de basanita a partir de alcóxidos de calcio.

La presente invención tiene como objeto una metodología novedosa para la producción de nanopartículas de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ que comprende la producción in situ de alcóxidos de calcio amorfos, que actúan como los precursores directos del hidróxido de calcio, que se genera como producto de la hidrólisis de dichos alcóxidos, y del sulfato de calcio, que precipita simultáneamente al añadir ácido sulfúrico en el medio de reacción.

Figura 1



DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN SELECTIVA DE NANOPARTÍCULAS DE BASANITA A PARTIR DE ALCÓXIDOS DE CALCIO****ESTADO DE LA TÉCNICA**

5

El sulfato de calcio se presenta en la naturaleza en forma de distintas fases cristalinas cuyas propiedades físico-químicas dependen intrínsecamente del grado de hidratación estructural de este compuesto químico, definido de forma general como $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Así, en función del número de moléculas de agua que alberga su estructura cristalina, encontramos el yeso (CaSO₄·2H₂O), la basanita, también denominada hemihidrato (α - y β -CaSO₄·0.5H₂O) y la anhidrita (α -, β - y γ -CaSO₄).

Esta sal inorgánica es uno de los productos más ampliamente producidos y demandados en todo el mundo, encontrando su aplicación principal en los sectores de la construcción y la edificación, (Tian & Cohen, 2000) además de ser un material de uso en la conservación del patrimonio Histórico-Artístico (Elert et al., 2019). No obstante, su uso no se limita a estos únicos campos, pues su elevada biocompatibilidad y baja citotoxicidad han situado a las distintas fases del sulfato de calcio en el foco de numerosas investigaciones, presentándose como productos de elevado valor añadido para las industrias biomédicas y farmacéuticas (Butta et al., 2005; Jiang et al., 2020; Rauschmann et al., 2005).

De entre las distintas fases del sulfato de calcio es especialmente relevante la basanita, y de entre sus dos polimorfos, la forma α del hemihidrato, debido a su mayor solubilidad y a que es posible obtener productos de hidratación con propiedades físico-mecánicas superiores a las del yeso estándar (hemihidrato β). Todo ello permite situar a esta fase como un material con aplicación directa en procesos de regeneración ósea, en la administración dirigida de fármacos o como un excelente material de consolidación de piezas arquitectónicas y/o arqueológicas a base de yeso, posicionándose estos productos como grandes demandados ante la urgente necesidad de proteger del deterioro y conservar importantes elementos del Patrimonio Histórico-Artístico mundial.

Sin embargo, la producción selectiva de las distintas fases del sulfato de calcio sigue suponiendo un reto, cuyas principales dificultades a sortear son la obtención de fases puras, el control sobre el polimorfismo, el tamaño de partícula y el área superficial de las partículas. En particular, la obtención de nanopartículas de basanita, con una elevada reactividad y excelentes prestaciones en múltiples aplicaciones farmacológicas, biomédicas y como producto de conservación del Patrimonio Histórico-Artístico es de especial interés.

No obstante, la obtención de nanopartículas de basanita de alta reactividad mediante el uso de los métodos propuestos hasta la fecha es, o bien imposible, o es compleja y poco eficiente. Entre las distintas formas conocidas para la obtención de basanita destacan, en primer lugar, las dos vías clásicas de obtención industrial de las formas α o β mediante la transformación 5 de yeso natural en ambientes controlados de presión, temperatura y humedad relativa. Así, la forma β (el clásico "yeso" de construcción, conocido como escayola o "*Plaster of Paris*" en la literatura anglosajona) se obtiene por vía seca mediante simple calentamiento del yeso a temperaturas situadas entre 120 y 180°C a presión atmosférica, mientras que la forma α se obtiene por vía húmeda, principalmente mediante el calentamiento en autoclave de yeso a 10 105-150°C en presencia de vapor de agua presurizada entre 1.4 y 2.7 atm, por ejemplo mediante el proceso SICOWA-ProMineral autoclaving (Engert & Koslowski, 1998), entre otros (Brosig 2000; Jäger & Brosig, 2011; U.S. Patent No. 7,951,352; Hermann et al., 1967; U.S. Patent No. 3,337,298). Otras rutas propuestas para la obtención del hemihidrato α implican el 15 uso de soluciones hidroalcohólicas, o soluciones salinas muy concentradas, utilizando yeso o sulfito de calcio como reactivos, como en el caso del proceso OMEGA (College & Smith, 2000).

Paralelamente han surgido otras alternativas para la obtención de basanita que sin embargo requieren de grandes aportes de energía, de entre las cuales cabe mencionar los procesos de deshidratación de yeso asistida por microondas, por deposición electroquímica o por 20 oxidación directa de sulfitos o la síntesis mediante ultrasonidos. (Freyer & Voigt, 2003; Li et al., 2008; Lee et al., 2010; Hazra et al., 2014; Fu et al., 2015).

Es posible reemplazar el uso de yeso natural como materia prima para la obtención de basanita aprovechando materiales muy comunes o subproductos industriales, como el carbonato o el óxido de calcio, los cuales se hacen reaccionar con ácido sulfúrico para producir 25 las distintas fases del sulfato de calcio. Sin embargo, el tamaño de partícula alcanzable sobrepasa ampliamente la escala nanométrica y la selectividad demostrada por estos métodos es reducida, ya que normalmente se obtienen mezclas de yeso-basanita o de anhidrita-basanita que necesitan un tratamiento térmico posterior para obtener un producto estructuralmente puro (Ling & Demopoulos, 2005; Wang et al., 2020).

30 Como alternativa, Fukugaichi & Matsue (2018) sustituyeron el agua como medio de reacción por metanol, donde mezclan, a temperatura ambiente y presión atmosférica, calcita pura con una disolución acuosa diluida de ácido sulfúrico para obtener fibras de basanita de aproximadamente 50 nm de grosor y longitudes superiores a 15 μm . La principal ventaja de

este método es la facilidad con la que puede realizarse, pero el tipo de fibras y el tamaño con que se obtienen limitan su uso como aditivo en la elaboración de otros materiales.

Con otro tipo de aproximación, Salvadori et al. (2006) propusieron la obtención de nanocrstales de yeso, de 25 a 100 nm de grosor, mediante la criogenización de soluciones acuosas subsaturadas de sulfato de calcio y la posterior sublimación del hielo en condiciones de vacío. Más allá de la complejidad de este método, es posible obtener mayoritariamente nanopartículas de $\beta\text{-CaSO}_4\cdot0.5\text{H}_2\text{O}$ con áreas superficiales de hasta 32.4 m²/g calentando el producto obtenido anteriormente a 150°C durante 30 min, como se describe en el método patentado por el grupo de Park (Park et al., 2010; U.S. Patent No. 7,767,226). A pesar de ello, la reducida solubilidad del yeso en agua (2.23 g/L a 20°C) y el bajo rendimiento neto suponen el hándicap más importante para el escalado de este procedimiento.

Por otro lado, en la última década se ha prestado especial atención a los procesos de precipitación homogénea de las distintas fases del sulfato de calcio, basados en sobreponer muy rápidamente el punto de saturación del producto a obtener con el fin de inducir la precipitación homogénea del máximo número de núcleos cristalinos en el medio.

Inicialmente, el grupo de Meldrum asentó las bases del mecanismo por el cual precursores amorfos de sulfato de calcio, obtenidos al mezclar disoluciones acuosas de distintas concentraciones de Na₂SO₄ y CaCl₂, evolucionan hasta la formación de cristales micrométricos de yeso tras la formación de un precursor (basanita) (Wang & Meldrum, 2012). Con todo ello, este procedimiento presenta como gran desventaja, además de la dificultad de obtener fases puras, la falta de control sobre el crecimiento cristalino de las partículas obtenidas, al verse éstas sometidas a procesos de disolución-precipitación por los que las partículas de mayor tamaño crecen a costa de la disolución de aquellas de menor tamaño (Maduración de Ostwald). Posteriormente, el grupo de investigación de Cölfen consiguió limitar los efectos de los procesos de disolución-precipitación, obteniendo nanobastones de basanita, con tamaños de entre 50 y 200 nm, al mezclar disoluciones acuosas diluidas de Na₂SO₄ y CaCl₂ en un exceso de etanol o metanol (Tritschler et al., 2015). Análogamente, el grupo de Guan demostró la posibilidad de obtener nanoelipsoides y mesocristales de esta misma fase, de 300 a 500 nm de diámetro, al combinar (NH₄)₂SO₄, CaCl₂ y Na₂EDTA en mezclas de agua-metanol, agua-glicerol y agua-etilenglicol, respectivamente, a 95 °C (Guan et al. 2011a; Guan et al., 2011b).

El uso de estas técnicas de precipitación homogénea trae consigo el inevitable inconveniente de la formación de sales y otros subproductos en disolución, que requieren añadir un paso más para la purificación de las nanopartículas de basanita producidas. Este problema se

aborda normalmente mediante sucesivos lavados con agua caliente desionizada o con otros disolventes orgánicos polares, que terminan induciendo el cambio de fase de basanita a yeso, e incluso promoviendo la disolución de las mismas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

- 5 La presente invención tiene como objeto una metodología novedosa para la producción de nanopartículas de CaSO₄·0.5H₂O que comprende la producción *in situ* de alcóxidos de calcio amorfos, que actúan como los precursores directos del hidróxido de calcio, que se genera como producto de la hidrólisis de dichos alcóxidos, y del sulfato de calcio, que precipita simultáneamente al añadir ácido sulfúrico en el medio de reacción.
- 10 La principal ventaja de la presente ruta con respecto a la metodología descrita anteriormente radica en la posibilidad de producir selectivamente y de manera sencilla y en ausencia de subproductos (que requerirían de una posterior purificación) de nanopartículas de CaSO₄·0.5H₂O (sin mezcla de otras fases) de elevada área superficial y reactividad, y reducido tamaño medio. Ello permitirá cubrir las nuevas necesidades que se plantean
- 15 actualmente, sobre todo en los campos de la restauración del patrimonio, de la construcción y de la biomedicina.

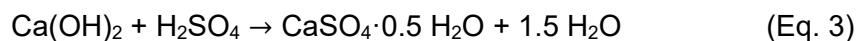
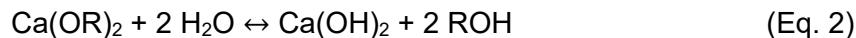
Esta ruta, además, permite la modificación de las propiedades superficiales y funcionalidad de las nanopartículas de basanita producidas, mediante la incorporación de aditivos de distinta naturaleza. En particular, es posible modificar la hidro-repelencia y resistencia a procesos de

- 20 disolución mediante la adición, por ejemplo, de distintos alquilsiloxanos and alquil-alcoxisilanos, lo que confiere al producto final (yeso) producido tras la hidratación de la nanobasanita una elevada resistencia a la alteración, y permite su uso como material de consolidación y protección en intervenciones de conservación del Patrimonio Histórico-Artístico (p.ej., conservación de yeserías).

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El procedimiento, en adelante “*procedimiento de la invención*” comprende la producción *in situ* de alcóxidos de calcio amorfos, que actúan como los precursores directos del hidróxido de calcio, que se genera como producto de la hidrólisis de dichos alcóxidos, y del sulfato de calcio, que precipita simultáneamente al añadir ácido sulfúrico en el medio de reacción.

Como tal, se propone el siguiente mecanismo de reacción:



5

Así, en una realización particular, el procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) Reacción de reducción-oxidación entre el calcio metálico y alcoholes alifáticos de cadena corta para producir alcóxidos de calcio en suspensión.
 - 10 b) Adición (en presencia de tolueno) de una solución acuosa de ácido sulfúrico sobre la suspensión de alcóxidos de calcio previamente generada para obtener nanopartículas de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ en suspensión.
 - c) Separación del material producido de la mezcla de reacción mediante evaporación a temperatura moderada y a presión reducida.
- 15 Considerando el mecanismo de reacción representado, así como las etapas principales (a, b, c) que constituyen fundamentalmente el proceso solvotermal en el que se centra esta invención, se detallan a continuación distintas realizaciones particulares de este procedimiento:
- i. La primera etapa del proceso solvotermal consiste en la reacción irreversible de oxidación y reducción entre un metal alcalinotérreo y un alcohol en condiciones anhidras, que da lugar a la formación de suspensiones de alcóxidos metálicos. El metal de uso especialmente preferible es el calcio, en su forma metálica pura y granular (Eq. 1).
- 20 En otra realización particular, los alcoholes (ROH) son alcoholes alifáticos puros y anhidros de cadena corta, y más preferiblemente son el metanol, el etanol y el isopropanol.
- El alcohol de uso especialmente preferible es el etanol absoluto.
- 25 La reacción entre el calcio y el alcohol anhidro procede preferentemente en agitación continua.
- 30 Es de recomendación general trabajar usando un sistema de extracción de gases. La proporción (r_A) entre la masa de calcio y el volumen de alcohol durante la reacción referida se ajusta, preferentemente, a valores mayores que 5 g/L, y menores que 15 g/L.

- De manera especialmente preferible, la razón entre la masa de calcio y el volumen de alcohol se fija a un valor de $r_A = 10 \text{ g/L}$.
- La reacción referida transcurre en espacios de tiempo (t_A) mayores o iguales a 6 h, y menores o iguales a 72 h.
- 5 Son preferibles tiempos de reacción mayores o iguales a 12 h, y menores o iguales a 48 h.
- De manera especialmente preferible, la reacción completa sucede en un tiempo total estandarizado a $t_A = 24 \text{ h}$.
- 10 Durante la primera etapa se establecen valores de temperatura (T_A) mayores o iguales a 60 °C, y menores o iguales a 110 °C, siendo preferibles temperaturas mayores o iguales a 65 °C, y menores o iguales a 85 °C.
- De forma especialmente preferente, la temperatura de la reacción debe mantenerse constante a la temperatura de ebullición del etanol, $T_A = 78 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 15 ii. Durante esta segunda etapa, la adición de una disolución concentrada de ácido sulfúrico sobre la suspensión de alcóxidos amorfos obtenida en el paso anterior promueve los siguientes procesos simultáneos: por un lado, el ácido sulfúrico puede reaccionar de manera directa con los alcóxidos de calcio en suspensión, mientras que la presencia de agua hará posible la hidrólisis de estos precursores formando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Eq. 2), especie intermedia que será neutralizada por el propio ácido sulfúrico; ambas vías confluyen en la precipitación de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ como producto final (Eq. 3).
- 20 Estas reacciones ocurren en presencia de tolueno, que se incorpora de forma preferente en una proporción $r_{\text{tol}} = 0.4$ con respecto al volumen inicial de etanol absoluto.
- 25 Se usan disoluciones de ácido sulfúrico con una concentración mayor a 3 mol/L e inferior a 6 mol/L, siendo las concentraciones más preferibles las superiores o iguales a 4 mol/L e inferiores o iguales a 5 mol/L.
- La razón entre el volumen de disolución de ácido sulfúrico añadida y el volumen de alcohol inicial se fija a valores superiores a 0.04 e inferiores a 0.07.
- 30 En este intervalo, son especialmente preferibles las ratios volumétricas superiores o iguales a 0.05 e inferiores o iguales a 0.065.
- Dado que la reacción entre el ácido sulfúrico y las especies presentes en la mezcla de reacción es extremadamente rápida y exotérmica, se recomienda usar métodos de adición por goteo controlado.
- 35 Durante esta segunda etapa se establecen valores de temperatura (T_B) mayores o iguales a 70 °C, y menores o iguales a 110 °C.

Son particularmente preferibles temperaturas mayores o iguales a 80 °C, y menores o iguales a 100 °C.

Durante este paso, es crucial un control exhaustivo del tiempo de reacción, del que dependen tanto el rendimiento del método, como el tamaño, la morfología, el área superficial y la cinética de hidratación del producto final.

5

La reacción transcurre en espacios de tiempo (t_B) mayores o iguales a 30 min, y menores o iguales a 90 min.

Son preferibles los tiempos de reacción mayores o iguales a 35 min, y menores o iguales a 60 min.

10

De manera especialmente preferible, la reacción es detenida tras un tiempo óptimo de $t_B = 55$ min.

Como variante de esta ruta de producción de nanobasanita, durante la segunda etapa, se pueden añadir en disolución acuosa distinto tipo de aditivos orgánicos u organosilílicos con el fin de dotar al producto final de propiedades superficiales y funcionalidad mejoradas. Entre estos se pueden seleccionar compuestos con grupos funcionales hidroxi, amino, sulfato, fosfato, fosfonato, sulfonato, carboxilato (ácidos carboxílicos) y acrilato (poliacrilatos).

15

Según la presente invención, es de uso preferente el polidimetilsiloxano (PDMS) o dimeticona, dado que este polímero se caracteriza por presentar una elevada hidrofobicidad.

20

El polidimetilsiloxano utilizado, polímero cuyos grupos funcionales de terminación serán preferentemente grupos hidroxilo, tendrá una viscosidad preferible de entre 15 y 38 cSt.

25

Es especialmente preferible la adición de PDMS junto con la solución de ácido sulfúrico, en una concentración de entre 0.1 y 2.0 % (vol/vol) con respecto al volumen final de reacción, siendo de especial preferencia una concentración del 1.0 % en volumen.

30

iii. La tercera y última etapa consiste en la separación del producto final de la mezcla de reacción mediante procesos de evaporación rápida, donde se controlan los valores de presión y temperatura:

35

La evaporación de la mezcla ternaria de agua-alcohol-tolueno ocurre en un margen de temperaturas (T_c) mayores o iguales a 60 °C, y menores o iguales a 110 °C.

Más preferiblemente, la evaporación de la mezcla de reacción ocurre mediante calentamiento externo a la temperatura constante de $T_C = 80^\circ\text{C}$.

Según la presente invención, la presión durante la evaporación se mantendrá constante a un valor de $P_C = 7 \text{ mbar}$.

5 El valor del rendimiento medio final de la reacción general ($R\%$), calculado en base a la masa de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ puro producido experimentalmente frente a la masa de esta misma sustancia generada de forma teórica asumiendo un 100 % de rendimiento, es de $R\% \geq 95\%$.

10 Preferentemente se obtienen partículas con grosores mayores o iguales a 15 nm, y menores o iguales a 35 nm.

Según la presente invención, se obtienen partículas con longitudes (medidas a lo largo de la dirección del eje cristalográfico *c*) mayores o iguales a 20 nm, y menores o iguales a 250 nm.

15 Preferentemente se obtienen partículas con longitud mayor o igual a 60 nm, y menor o igual a 150 nm.

Son especialmente preferidas las partículas con longitud mayor o igual a 90 nm, y menor o igual a 135 nm.

El producto obtenido según el método descrito presenta valores de área superficial específica (SSA) mayores a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, e inferiores a $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

20 De forma preferente se obtienen partículas cuyos valores de área superficial específica son mayores o iguales a $30 \text{ m}^2/\text{g}$, y menores o iguales a $60 \text{ m}^2/\text{g}$.

Particularmente preferibles son las partículas con un valor de área superficial específica de $\text{SSA} = 44 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

En un ejemplo de realización el producto final es obtenido siguiendo el método presentado en la presente invención, según los materiales y condiciones de síntesis siguientes:

Reactivos y disolventes

Calcio metálico, 99 %, granular	2 g
Etanol absoluto	200 mL
Tolueno, 99.9 %	80 mL
Ácido Sulfúrico, 95 %	2.8 mL
Agua Milli-Q	7.2 mL
	[H_2SO_4] = 5 mol/L

Condiciones de Síntesis

Tiempo 1 ^a Etapa	24 h
Tiempo 2 ^a Etapa	55 min
Temperatura	78 - 90 °C
Eliminación de disolventes	Rotavapor
	80 °C, 7
Condiciones de evaporación	mbar

La caracterización completa del producto obtenido en este ejemplo y los ensayos cinéticos de hidratación y reactividad realizados sobre esta misma muestra reflejan los siguientes resultados, a los cuales corresponden las figuras anexadas a este documento:

- 5 Figuras 1, 2 y 3. Análisis y caracterización completa mediante XRD (1), FTIR (2) y TG-DSC (3), que permiten afirmar que el producto obtenido siguiendo el método propuesto en este documento es $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ de elevada pureza (>99 %).

Figura 4. Microfotografías y análisis de SAED obtenidos mediante TEM donde se observan tanto la distribución de tamaños como la morfología de las partículas obtenidas.

- 10 Adicionalmente, el análisis por SEAD confirma que se obtienen partículas de basanita monoclínica, correspondientes al grupo espacial $I2$.

Figuras 5a y 5b. Distribución de longitudes (a) y grosores (b) correspondientes a las nanopartículas sintetizadas según el ejemplo descrito.

- 15 Figuras 6a y 6b. Curvas de hidratación del producto obtenido comparadas con un control de basanita obtenida al calentar yeso comercial a 100 °C durante 24 horas. En la figura 6a se muestra la cinética de conversión resultante de la mezcla de agua y basanita en la proporción másica 0.7/1. La figura 6b muestra la cinética de transformación de basanita en yeso en las condiciones de 22 °C y 90 % de humedad relativa, usando una cámara climática. Se demuestra que la velocidad de hidratación (transformación en yeso) del producto sintetizado 20 es mayor que la de la basanita de control en ambos casos.

REFERENCIAS

- Bold, J., Fink, F., & Umlauf, J. (1993). U.S. Patent No. 5,248,487. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- 25 Brosig, A. (2000, May). Calcining technologies for the conversion of FGD gypsum into alpha and beta hemihydrate gypsum. In Proceedings of the 6th international conference on natural and FGD gypsum, Toronto, Ontario, Canada (pp. 26-108).

- Butta, R., Tredwin, C. J., Nesbit, M., & Moles, D. R. (2005). Type IV gypsum compatibility with five addition-reaction silicone impression materials. *The Journal of prosthetic dentistry*, 93(6), 540-544.
- Chen, Q., Jiang, G., Jia, C., Wang, H., & Guan, B. (2015). A facile method to control the 5 structure and morphology of α -calcium sulfate hemihydrate. *CrystEngComm*, 17(44), 8549-8554.
- College, J., & Smith, P. R. (2000). The Omega Process: Direct Conversion of Calcium Sulfite to Alpha Hemihydrate. In *Gypsum 2000*, 6th International Conference on Natural and FGD Gypsum, Toronto, May 2000, Ontario, Canada (pp. 25-1). Process Research ORTECH.
- 10 Elert, K., Benavides-Reyes, C., & Cardell, C. (2019). Effect of animal glue on mineralogy, strength and weathering resistance of calcium sulfate-based composite materials. *Cement and Concrete Composites*, 96, 274-283.
- Engert, H. J., & Koslowski, T. (1998). The new gypsum binder Alpha 2000-Production technology and products. *Zkg International*, 51(4), 229-237.
- 15 Freyer, D., & Voigt, W. (2003). Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 134(5), 693-719.
- Fu, H., Guan, B., & Wu, Z. (2015). Transformation pathways from calcium sulfite to α -calcium sulfate hemihydrate in concentrated CaCl_2 solutions. *Fuel*, 150, 602-608.
- 20 Fukugaichi, S., & Matsue, N. (2018). One-Step Synthesis of Calcium Sulfate Hemihydrate Nanofibers from Calcite at Room Temperature. *ACS omega*, 3(3), 2820-2824.
- Guan, B., Jiang, G., Fu, H., Yang, L., & Wu, Z. (2011a). Thermodynamic preparation window of alpha calcium sulfate hemihydrate from calcium sulfate dihydrate in non-electrolyte glycerol-water solution under mild conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(23), 13561-13567.
- 25 Guan, B., Jiang, G., Wu, Z., Mao, J., & Kong, B. (2011b). Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from calcium sulfate dihydrate in methanol-water solution under mild conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(10), 3261-3266.
- Hazra, C., Bari, S., Kundu, D., Chaudhari, A., Mishra, S., & Chatterjee, A. (2014). Ultrasound-assisted/biosurfactant-templated size-tunable synthesis of nano-calcium sulfate with 30 controllable crystal morphology. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(3), 1117-1131.
- Hermann, R., Egon, C., & Fritz, F. (1967). U.S. Patent No. 3,337,298. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- Jäger, R., & Brosig, A. (2011). U.S. Patent No. 7,951,352. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Jiang, Y., Qin, H., Wan, H., Yang, J., Yu, Q., Jiang, M., & Yu, B. (2020). Asprin-loaded strontium-containing α -calcium sulphate hemihydrate/nano-hydroxyapatite composite promotes regeneration of critical bone defects. *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, 24(23), 13690-13702.
- Kong, B., Guan, B., Yates, M. Z., & Wu, Z. (2012). Control of α -calcium sulfate hemihydrate morphology using reverse microemulsions. *Langmuir*, 28(40), 14137-14142.
- Koslowski, T. J. (1991). U.S. Patent No. 5,015,450. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Lee, S. K., Lee, M. K., & Lee, H. (2010). Surfactant-free synthesis of CaSO₄ nanorod/nanowire by electrochemical deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(3), K43.
- Li, L., Zhu, Y. J., & Ma, M. G. (2008). Microwave-assisted preparation of calcium sulfate nanowires. *Materials Letters*, 62(30), 4552-4554.
- Ling, Y., & Demopoulos, G. P. (2005). Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate by reaction of sulfuric acid with lime. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(4), 715-724.
- Park, Y. B., (2010). U.S. Patent No. 7,767,226. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rauschmann, M. A., Wichelhaus, T. A., Stirnal, V., Dingeldein, E., Zichner, L., Schnettler, R., & Alt, V. (2005). Nanocrystalline hydroxyapatite and calcium sulphate as biodegradable composite carrier material for local delivery of antibiotics in bone infections. *Biomaterials*, 26(15), 2677-2684.
- Salvadori, B., Capitani, G., Mellini, M., & Dei, L. (2006). A novel method to prepare inorganic water-soluble nanocrystals. *Journal of colloid and interface science*, 298(1), 487-490.
- Singh, N. B., & Middendorf, B. (2007). Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(1), 57-77.
- Tian, B., & Cohen, M. D. (2000). Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cement and concrete research*, 30(1), 117-123.
- Tritschler, U., Kellermeier, M., Debus, C., Kempfer, A., & Cölfen, H. (2015). A simple strategy for the synthesis of well-defined bassanite nanorods. *CrystEngComm*, 17(20), 3772-3776.

- Wang, Q., Liu, X., & Li, Z. (2020). Unraveling a Sustainable Process for the Production of High-Strength α -Gypsum Using Soda Residues and H₂SO₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(38), 16516-16526.
- Wang, Y. W., & Meldrum, F. C. (2012). Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate
5 (bassanite) in solution. *Journal of Materials Chemistry*, 22(41), 22055-22062.

REIVINDICACIONES

1. Método de síntesis solvotermal por el cual se obtienen nanopartículas de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, comprendido por las siguientes tres etapas:

5

- a. Reacción de óxido-reducción entre calcio metálico y un alcohol alifático de cadena corta a temperatura moderada, que resulta en la obtención de dispersiones de alcóxidos de calcio.
- b. Adición de una disolución concentrada de ácido sulfúrico y su correspondiente reacción, en presencia de tolueno, con los alcóxidos de calcio generados en la etapa anterior, a temperatura moderada y en espacios de tiempo muy controlados, resultante en la obtención de suspensiones alcohólicas de nanopartículas de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
- c. Obtención de un polvo compuesto por las nanopartículas producidas mediante la evaporación de la mezcla de disolventes utilizada.

10

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque en la etapa (a) se utiliza calcio metálico puro y granular.

15

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los alcoholes alifáticos de cadena corta de uso son: metanol, etanol, propanol o isopropanol.

20

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (a) del método procede en agitación continua.

25

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción (r_A) entre la masa de calcio y el volumen de etanol utilizados durante la etapa (a) se ajusta entre valores mayores o iguales a 0.5 g L^{-1} , y menores o iguales a 25.0 g L^{-1} , preferentemente fijado a un valor de $r_A = 10 \text{ g L}^{-1}$.

30

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se eligen tiempos de reacción en la etapa (a) comprendidos entre 6 y 72 h, preferentemente entre 12 y 48 h, más preferentemente de 24h.

35

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción en la etapa (a) se fija entre valores mayores o iguales a 60°C y menores o iguales a 110°C , preferentemente entre valores mayores o iguales a 65°C y menores o iguales a 85°C , más preferentemente fija a un valor constante de 78°C .

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la razón volumétrica entre eltolueno incorporado en la etapa (b) y el alcohol añadido inicialmente se fija a un valor de $r_{tol} = 0.4$.
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (b) se añade una disolución de ácido sulfúrico con concentraciones comprendidas entre 3 mol/L y 6 mol/L, preferentemente entre 4 mol/L y 5 mol/L.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la razón volumétrica entre la disolución de ácido sulfúrico incorporada en la etapa (b) y el alcohol añadido inicialmente comprende entre 0.04 y 0.07, preferentemente entre 0.05 y 0.065.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se establece una temperatura de reacción en la etapa (b) comprendida entre valores mayores o iguales a 70 °C y menores o iguales a 110 °C, más preferentemente entre valores mayores o iguales a 80°C, y menores o iguales a 100°C.
- 20 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de la etapa (b) ocurre en espacios de tiempo mayores o iguales a 30 min y menores o iguales a 90 min, preferentemente mayores o iguales a 35 min y menores o iguales a 60 min, finalizando más preferentemente en un tiempo óptimo de 55 min.
- 25 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la reacción de la etapa (b) se adiciona un compuesto orgánico u organosilílico que otorga funcionalización y/o hidro-repelencia al producto final, teniendo este aditivo grupos funcionales tipo hidroxi, amino, sulfato, fosfato, sulfonato, fosfonato, carboxilato, o poliacrilato, o bien siendo un compuesto de la familia de los alquilsiloxanos o alquil-alcoxisilanos.
- 30 14. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque en la reacción de la etapa (b), de entre los compuestos de la familia de los alquilsiloxanos o alquil-alcoxisilanos, se adiciona preferentemente polidimetilsiloxano (PDMS, hidroxil-terminado) en una concentración de entre el 0.1 al 2.0 % (vol/vol) con respecto al volumen final de reacción. Es especialmente preferible añadir PDMS en la concentración del 1.0 % en volumen.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la evaporación de la mezcla de reacción de la etapa (c) ocurre en un margen de temperaturas mayores o iguales a 60 °C, y menores o iguales a 110 °C.

16. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la evaporación de la mezcla de reacción de la etapa (c) ocurre mediante calentamiento externo a una temperatura $T_C = 80 ^\circ\text{C}$, a una presión de $P_C = 7 \text{ mbar}$.
- 5 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto seco obtenido tras la eliminación de los disolventes se somete a un proceso de pulverizado mecánico.
- 10 18. Producto de nanobasanita obtenido siguiendo el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se obtiene en forma de polvo, muy ligero y de color blanco.
19. Producto de nanobasanita según la reivindicación anterior, caracterizado porque está compuesto por nanopartículas de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.
20. Producto de nanobasanita según las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado porque las nanopartículas producidas presentan un grosor mayor o igual a 15 nm, y menor o igual a 35 nm.
- 15 21. Producto de nanobasanita según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque las nanopartículas producidas presentan longitudes mayores o iguales a 20 nm y menores o iguales a 250 nm, preferentemente mayores o iguales a 60 nm y menores o iguales a 150 nm, más preferentemente mayores o iguales a 90 nm, y menores o iguales a 135 nm.
- 20 22. Producto de nanobasanita según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque presenta valores de área superficial específica (SSA) mayores o iguales a $20 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, y menores o iguales a $80 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, preferentemente mayores o iguales a $40 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y menores o iguales a $60 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, más preferentemente de $44 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.
- 25 23. Producto de nanobasanita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que puede dispersarse en un alcohol alifático de cadena corta (etanol, propanol o isopropanol) en concentraciones de 1 a 100 g/L, preferentemente en concentraciones de 5 a 25 g/L, o más preferentemente en concentraciones de 5 a 10 g/L, para ser aplicado como material de protección y consolidación sobre estructuras de yeso en edificios históricos y objetos del patrimonio Histórico-Artístico.

30

ES 2 932 560 A1

Figura 1

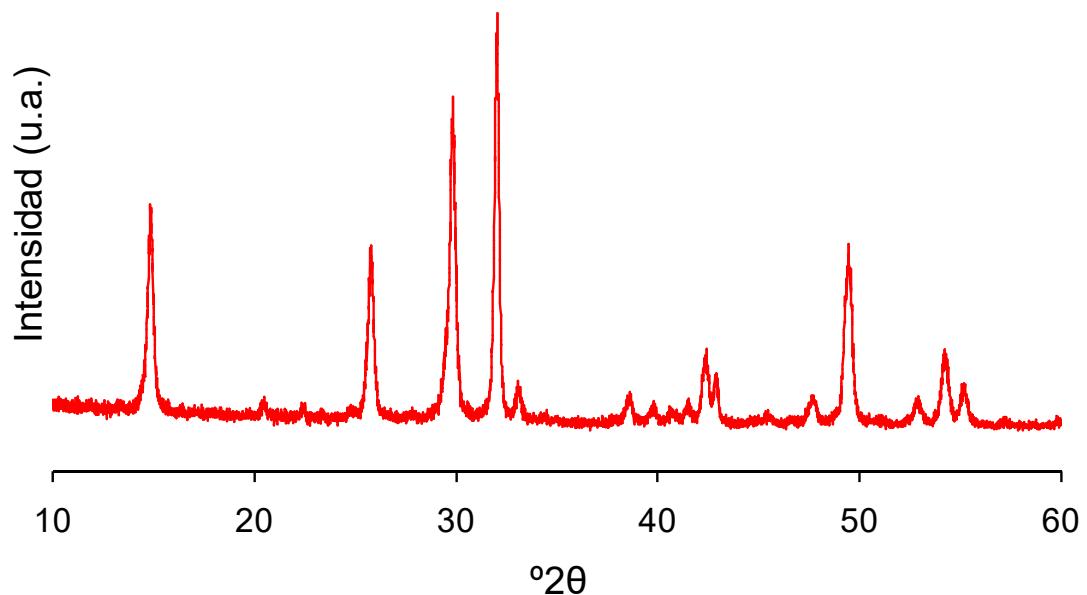
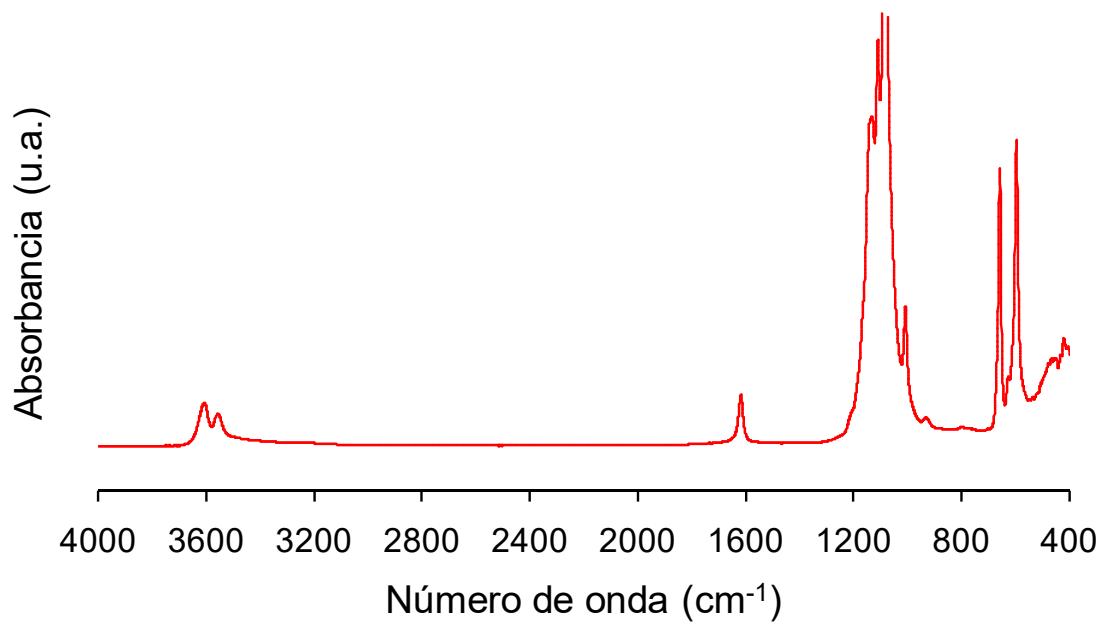


Figura 2



ES 2 932 560 A1

Figura 3

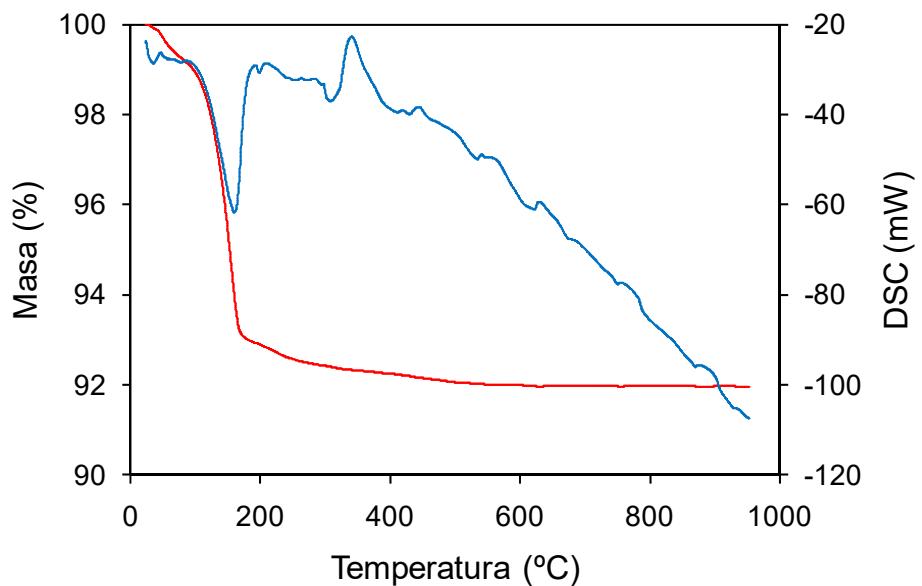
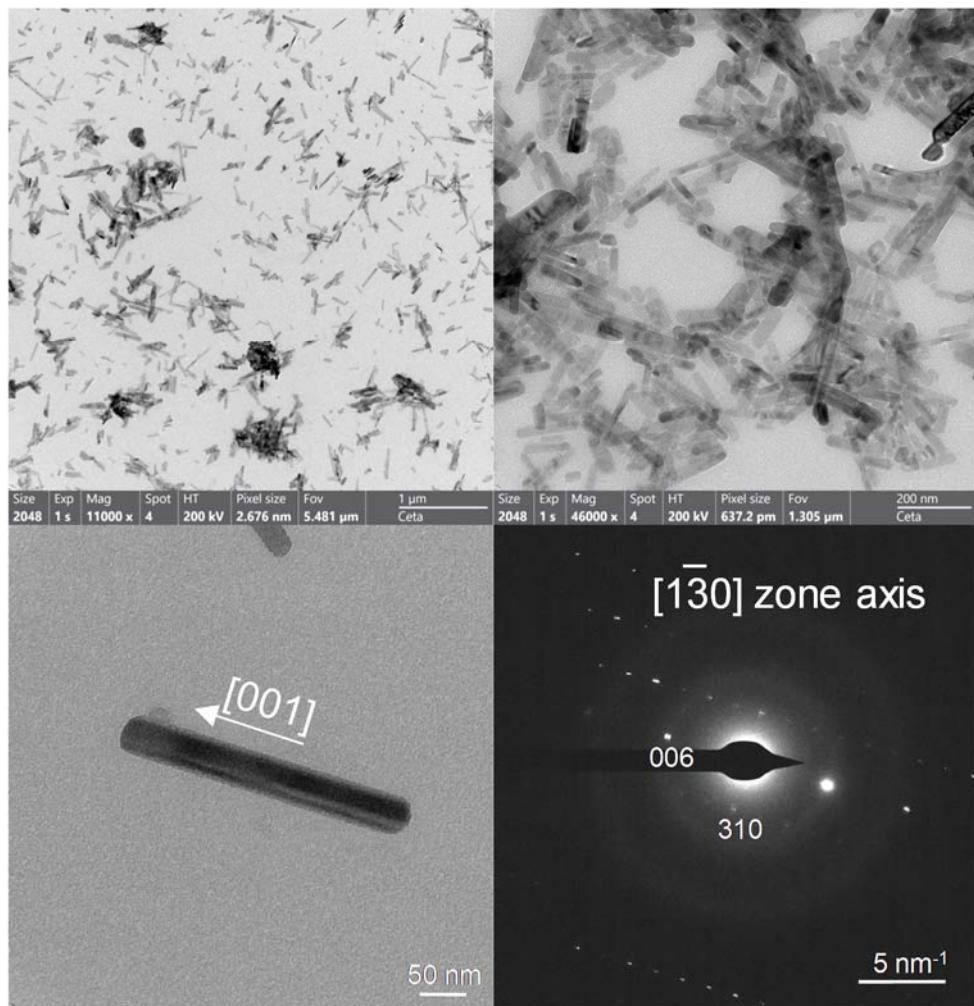


Figura 4



ES 2 932 560 A1

Figura 5

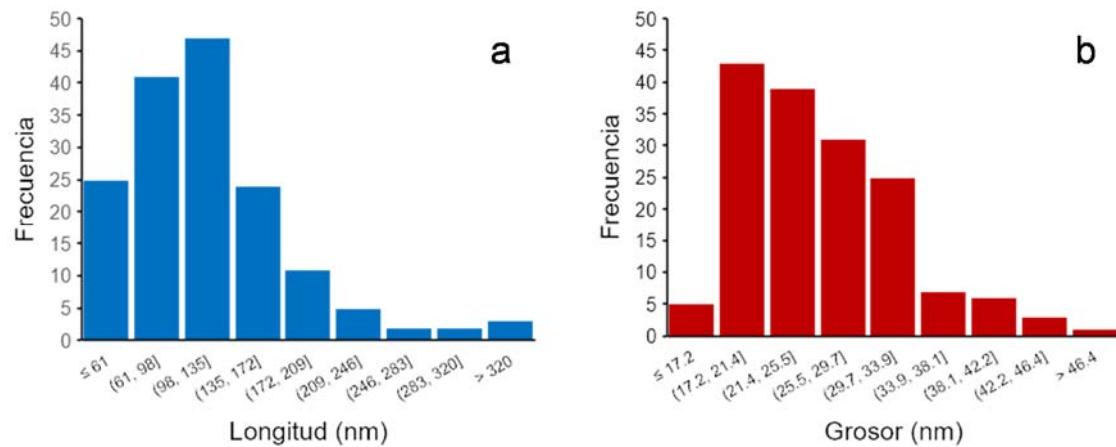
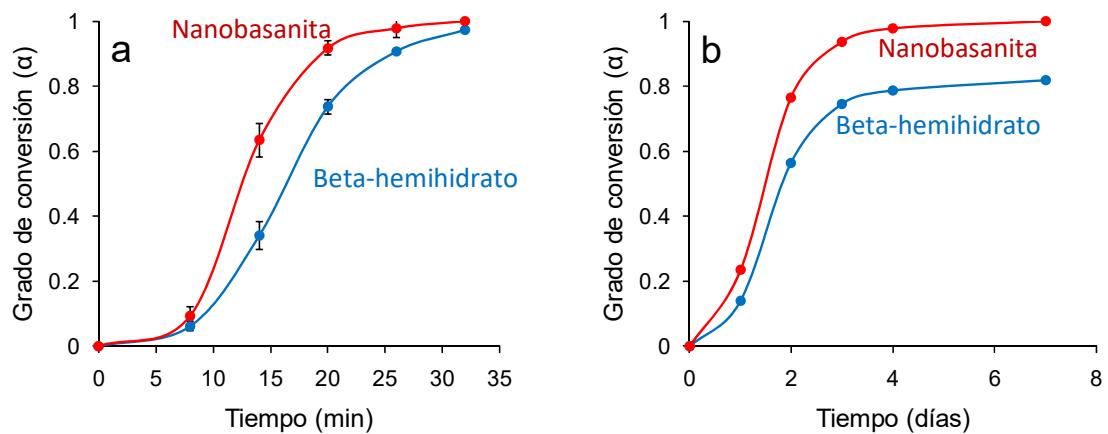


Figura 6





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202130657

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.2021

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: **C01F11/46** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BURGOS-RUIZ, M., et al., Synthesis of high surface area CaSO ₄ ·0.5H ₂ O nanorods using calcium ethoxide as precursor, Chemical communications, 05/07/2021, Vol. 57, páginas 7304 - 7307, ISSN 1364-548X (Electronic), <DOI: doi:10.1039/d1cc02014e pubmed:34223581>, resumen, página 7306 y apartado: "Synthesis of nanobassanite" (Supporting Information).	1-23
Y	BURGOS-CARA, A. et al., Bioinspired Alkoxy silane Conservation Treatments for Building Materials Based on Amorphous Calcium Carbonate and Oxalate Nanoparticles, ACS Applied Nano Materials, 23/08/2019, Vol. 2, páginas 4954 - 4967, ISSN 2574-0970 (electronic), <DOI: doi:10.1021/acsanm.9b00905>, resumen y apartado: "Materials and methods".	13,14
X	TRITSCHLER, U., et al., A simple strategy for the synthesis of well-defined bassanite nanorods, CrystEngComm, 15/04/2015, Vol. 17, páginas 3772-3776, página 3773.	18-21
X	FUKUGAUCHI, S., et al., One-Step Synthesis of Calcium Sulfate Hemihydrate Nanofibers from Calcite at Room Temperature, ACS omega, 31/03/2018, Vol. 3, páginas 2820 - 2824, ISSN 2470-1343 (Electronic), <DOI: doi:10.1021/acsomega.7b01994 pubmed:31458558>, resumen y apartado: "Conclusions".	18-21

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 01.07.2022	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
--	---------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC, NPL, MEDLINE, XPESP, COMPENDEX