

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 112**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C04B 103/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2021** **E 21382373 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024** **EP 4082985**

54 Título: **Proceso para preparar xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol, y xonotlitas funcionalizadas, composiciones y sus usos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2024

73 Titular/es:

FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH & INNOVATION (20.0%)
Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa,
Paseo de Mikeletegi Pasealekua, 2
20009 Donostia-San Sebastian, Gipuzkoa, ES;
UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (20.0%);
UNIVERSITÉ DE BORDEAUX (20.0%);
L'INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX
(20.0%) y
LE CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (20.0%)

72 Inventor/es:

ERKIZIA JAUREGI, EDURNE;
GAITERO REDONDO, JUAN JOSÉ;
AGUIRRE YAGÜE, FRANCISCO BORJA y
CYRIL, AYMONTIER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 983 112 T3

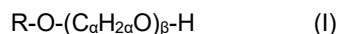
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Proceso para preparar xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol, y xonotlitas funcionalizadas, composiciones y sus usos

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir xonotlita funcionalizada, de manera más específica, xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol. También se refiere a xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I):



en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono; α se selecciona independientemente para cada unidad $\text{-(C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O)-}$ de 2, 3 o 4; β es de 3 a 200; y en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol. También se proporciona una composición que comprende xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I), así como el uso de dicha composición para acelerar el fraguado y endurecimiento del cemento o mezclas que comprenden cemento.

Antecedentes de la invención

La adición de determinadas nanopartículas en los cementos favorece la nucleación en las primeras fases de la hidratación del cemento, ya que las nanopartículas pueden actuar eficazmente como semillas de cristalización, contribuyendo de este modo a la aceleración de la reacción. El pequeño tamaño de las nanopartículas proporciona grandes superficies que son altamente reactivas, y aquellas hechas de materiales como los silicatos de calcio pueden incluso actuar por sí mismas como semillas. En particular, se sabe que, con la adición de nanopartículas, el espacio poroso entre los granos de cemento se llena más rápido y, por tanto, acelera el desarrollo de la resistencia a la compresión y la reducción de la porosidad capilar (véase, por ejemplo, *Constr. Build. Mater.* **2007**, 21, 539-545). A modo ilustrativo, se sabe que las (nano)adiciones basadas en silicatos de calcio tales como las (nano)partículas de CSH y la xonotlita pueden actuar como semillas y acelerar la hidratación del cemento mejorando las propiedades mecánicas de los materiales a base de cemento (por ejemplo, hormigón, mortero) en fases tempranas (< 24 h), como se divulga por Stephan *et al.* (*Cem. Con. Comp.* **2015**, 57, 64-67).

La xonotlita, de fórmula general $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, es un hidrato de silicato de calcio (CSH) cristalino. Fue descubierta por primera vez en 1866 por Rammelsberg, y las muestras naturales de xonotlita no difieren sustancialmente de la fórmula ideal, encontrándose ocasionalmente trazas de Fe, Mn y Na. Este mineral es raro en la naturaleza, por lo que ha habido avances significativos hacia la optimización de la producción de xonotlita sintética, ya que se ha descubierto que muchos parámetros de síntesis tienen un efecto crítico sobre la estructura final de CSH y, a menos que estén estrictamente controlados, se puede dar la formación de fases con menores relaciones Ca/Si o tobermorita $[\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, como se ilustra en Henderson *et al.* (*Chem. Geol.* **2000**, 167, 129-140). La xonotlita es un producto de interés debido a sus propiedades termoaislantes, o su uso ventajoso ya sea como constituyente en materiales a base de cemento curados térmicamente o como material de relleno para mejorar la resistencia a flexotracción de matrices de cemento. Guan Wei *et al.* (*Ceramics international* **2014**, vol. 40, n.º 3, páginas 4415-4420) divulga la síntesis de CSH amorfo, que es un material poroso.

Se ha descubierto, sin embargo, que las (nano)adiciones basadas en (nano)partículas de CSH y xonotlita reducen la trabajabilidad y la fluidez de la mezcla y, por tanto, a menudo se requiere más agua, lo que a su vez contrarresta los efectos positivos de la (nano)adición. Por lo general, para reducir la cantidad de agua y mejorar la trabajabilidad de la pasta de cemento, se utilizan compuestos superplastificantes. La mayoría de los superplastificantes son macromoléculas basadas en éteres de policarboxilato (PCE), que son polímeros en forma de peine con una cadena principal aniónica y varias cadenas colgantes no iónicas. Los superplastificantes pueden fluidificar el cemento incluso en relaciones bajas de agua a cemento. Sin embargo, no son particularmente eficaces para mejorar la trabajabilidad cuando se usan junto con (nano)adiciones, a menudo debido a que son absorbidos por las propias (nano)adiciones y, por tanto, pierden rendimiento.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de una nueva solución técnica que pueda superar los problemas anteriormente mencionados y que permita incorporar dichas adiciones al cemento o materiales cementosos para acelerar eficazmente la hidratación del cemento, sin perjudicar la trabajabilidad del material.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, se proporciona un proceso para producir xonotlita funcionalizada, más particularmente, xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol. De manera más específica, se proporciona un proceso para producir xonotlita funcionalizada que comprende someterse a un tratamiento hidrotermal, a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y durante un período de al menos 4 horas, una mezcla que comprende:

- al menos un componente de calcio que se selecciona entre hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y óxido de calcio (CaO);
- al menos un polialquilenglicol de fórmula (I)



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono,

α se selecciona independientemente para cada unidad $-(\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O})-$ de 2, 3 o 4,

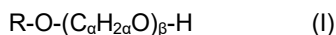
β es de 3 a 200, y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; y

- al menos un componente que contiene dióxido de silicio que se selecciona del grupo que consiste en microsílíce, nanosílíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos;

en donde la relación molar (C/S) de calcio del componente de calcio al silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,9 a 1,1.

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I):



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono;

α se selecciona independientemente para cada unidad $-(\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O})-$ de 2, 3 o 4; y

β es de 3 a 200; y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición que comprende xonotlita funcionalizada de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona el uso de la composición definida de acuerdo con el tercer aspecto de la invención para acelerar el fraguado y endurecimiento del cemento o mezclas que comprenden cemento, también conocidas como mezclas cementosas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 - Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) de: muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada (espectro a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1).

FIG. 2 - Espectros de difracción de rayos X de polvo (XRPD) de: muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada (espectro a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1). El símbolo "X" corresponde a picos de xonotlita cristalina y el símbolo "P" corresponde a picos característicos de PEG1500 y PEG4000.

FIG. 3 - Curva de DSC de: muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada (espectro a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1).

FIG. 4 - Curva de TGA de: muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada (espectro a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1).

FIG. 5 - Espectros de ^{29}Si ss-NMR de: muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada (espectro a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1).

FIG. 6 - Resultados de pruebas visuales de la dispersabilidad de diferentes xonotlitas en agua. Las tres imágenes superiores (FIG. 6 a)) muestran cada una, de izquierda a derecha, imágenes de la muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada y de xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600, X-PEG1500

y X-PEG4000 preparadas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1), inmediatamente después de dispersarse (t = 0 h), 24 horas después de dispersarse (t = 24 h) y 7 días (t = 7 d) después de dispersarse. Las tres imágenes inferiores (FIG. 6 b)) muestran cada una, de izquierda a derecha, imágenes de la muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada y de xonotlita combinada con PEG600, PEG1500 y PEG4000 en donde cada PEG se ha añadido directamente al agua, justo después de ser dispersadas (t = 0 h), 24 horas después de dispersarse (t = 24 h) y 3 días (t = 3 d) después de dispersarse.

FIG. 7 - Imágenes de TEM de: muestra de referencia de xonotlita, fibras prístinas (a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1).

FIG. 8 - Distribución normal de la longitud de las fibras (imagen de la izquierda) y la anchura (imagen de la derecha) de: la muestra de referencia de xonotlita no funcionalizada (a)); y xonotlitas funcionalizadas con PEG ilustrativas X-PEG600 (espectro b)), X-PEG1500 (espectro c)) y X-PEG4000 (espectro d)) obtenidas de acuerdo con el proceso de la invención (véase el Ejemplo 1).

FIG. 9 - Curvas de viscosidad (viscosidad en función de la velocidad de corte) de pastas de cemento preparadas: pasta de cemento con muestra de referencia de xonotlita no modificada (curva a)); pastas de cemento con X-PEG600 (curva b)), X-PEG1500 (curva c)) y X-PEG4000 (curva d)) preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2; muestra de pasta de cemento de referencia sin aditivo (curva e)).

FIG. 10 - Curvas de calorimetría isotérmica de la reacción de hidratación de pastas de cemento preparadas (flujo de calor normalizado frente al tiempo): pasta de cemento con muestra de referencia de xonotlita no modificada (curva a)); pastas de cemento con X-PEG600 (curva b)), X-PEG1500 (curva c)), X-PEG4000 (curva d)) preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2; muestra de pasta de cemento de referencia sin aditivo (curva e)).

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir xonotlita funcionalizada, más particularmente, xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol.

En una realización, se proporciona un proceso para producir xonotlita funcionalizada que comprende someterse a un tratamiento hidrotermal, a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y durante un período de al menos 4 horas, una mezcla que comprende:

- al menos un componente de calcio que se selecciona entre hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y óxido de calcio (CaO);
- al menos un polialquilenglicol de fórmula (I)



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, α se selecciona independientemente para cada unidad -(C _{α} H_{2 α} O)- de 2, 3 o 4,

β es de 3 a 200, y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; y

- al menos un componente que contiene dióxido de silicio que se selecciona del grupo que consiste en microsilíce, nanosilíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos;

en donde la relación molar (C/S) de calcio del componente de calcio al silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,9 a 1,1.

Dicho proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención produce con éxito xonotlita funcionalizada con una estructura óptima para aplicaciones de uso final, que se logra llevando a cabo el tratamiento hidrotermal a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C durante un período de al menos 4 horas, en donde la presión utilizada es presión autógena que se produce durante dicho período de al menos 4 horas. Se encontró que este período mínimo de tiempo de 4 horas en ese intervalo de temperatura aseguraba que se produjera la recristalización del hidrato de silicato de calcio formado, mientras que períodos más cortos dieron como resultado estructuras excesivamente amorfas. Además, se descubrió que la temperatura y la duración del tratamiento hidrotermal desempeñan un papel esencial en la formación de la estructura de xonotlita deseada. Opcionalmente el periodo de tratamiento hidrotermal podrá ser más largo, por ejemplo, de al menos 5 o 6 horas.

Preferentemente, la temperatura utilizada en el tratamiento hidrotermal del proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención está en el intervalo de 230 a 300 °C, en particular, siendo utilizado durante un periodo de al menos 4 horas durante dicho tratamiento hidrotermal. Pruebas experimentales realizadas a temperaturas significativamente superiores a 320 °C, tal como 365 °C, revelaron mediante análisis TGA que el poli(alquilenglicol) había sufrido un

grado significativo de degradación.

Por otra parte, se ha descubierto que la presión autógena creada durante dicho tratamiento hidrotermal está normalmente en el intervalo de 3,8 a 4 MPa (38 a 40 bar). Se forma mediante la evaporación parcial del agua en el interior del reactor donde se lleva a cabo el tratamiento hidrotermal. En una realización particular, la mezcla contiene agua en una cantidad suficiente para que la mezcla acuosa ocupe hasta aproximadamente la mitad del volumen del reactor, para que se genere dicha presión autógena, en particular, una presión en el intervalo de 3,8 a 4 MPa (38 a 40 bar).

- 10 En esas condiciones de temperatura y presión autógena, la cristalización puede tener lugar directamente en el reactor sin requerir condiciones de sobrepresión.

La mezcla es preferentemente una mezcla a base de agua, más preferentemente, en forma de una dispersión. La formación de dicha mezcla se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente. En una realización preferida, la mezcla es una mezcla a base de agua que comprende agua descarbonatada, por ejemplo, agua desionizada descarbonatada. El agua descarbonatada se puede preparar mediante varios métodos conocidos en la técnica que incluyen, pero sin limitación, hervir agua a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos 1 hora, o desgasificar el agua con gas nitrógeno para eliminar el dióxido de carbono disuelto (CO₂). El uso de dicha agua descarbonatada es particularmente deseable para evitar la reacción inicial del calcio con CO₂, de modo que se pueda favorecer la reacción posterior entre el componente de calcio y el componente que contiene dióxido de silicio. La expresión "agua descarbonatada" debe entenderse, en el contexto de la presente invención, como referencia al agua que tiene preferentemente un contenido de CO₂ inferior a 30 ppb.

Como ya se ha mencionado, el componente de calcio presente en la mezcla de acuerdo con el método de la invención se selecciona entre hidróxido de calcio y óxido de calcio. Preferentemente, dicho hidróxido de calcio usado en el proceso es hidróxido de calcio no carbonatado; más preferentemente, dicho hidróxido de calcio usado en el proceso es hidróxido de calcio no carbonatado que tiene un contenido de carbonato (CO₃²⁻) de menos de 30 ppb. En otra realización, el componente de calcio es óxido de calcio. En otra realización más, el componente de calcio es óxido de calcio que se obtiene de la calcinación de carbonato de calcio o hidróxido de calcio. En una realización preferida, el componente de calcio es óxido de calcio obtenido de la calcinación de carbonato de calcio o hidróxido de calcio, en donde dicha calcinación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 875 °C durante un período igual o superior a 5 horas. Con estas condiciones típicas de calcinación, es posible producir eficazmente óxido de calcio descarbonatado, en donde dicho óxido de calcio descarbonatado tiene preferentemente un contenido de carbonato (CO₃²⁻) de menos de 30 ppb. En otra realización preferida más, dicha calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 1.000 °C, o más preferentemente, a una temperatura de al menos 1.100 °C. De acuerdo con una realización preferida, el componente de calcio es óxido de calcio, en particular, obtenible a partir de la calcinación de carbonato de calcio o hidróxido de calcio, en donde dicha calcinación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 1.000 °C durante un período igual o superior a 5 horas, igual o superior a 7 horas, igual o superior a 8 horas o igual o superior a 10 horas. En otra realización preferida, el componente de calcio es óxido de calcio, en particular, obtenible a partir de la calcinación de carbonato de calcio o hidróxido de calcio, en donde dicha calcinación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 1.100 °C durante un período igual o superior a 5 horas, igual o superior a 7 horas, igual o superior a 8 horas o igual o superior a 10 horas.

El sustituyente R en la fórmula (I) es preferentemente hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, siendo este último más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, mucho más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, aún más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, o de 1 a 4 átomos de carbono. En una realización particularmente preferida, R en la fórmula (I) es hidrógeno.

α en la fórmula (I) se puede seleccionar independientemente para cada unidad -(C_αH_{2α}O)- de 2 o 3, incluyendo, por tanto, copolímeros de polialquilenglicol cuando se usan dos monómeros diferentes, u homopolímeros de polialquilenglicol, cuando se utiliza un solo tipo de monómero. Alternativamente, α puede seleccionarse homogéneamente para todas las unidades -(C_αH_{2α}O)- entre 2, 3 o 4, correspondiendo, por tanto, a un homopolímero de polialquilenglicol que puede estar basado en etileno, propileno o butileno. Preferentemente, α se selecciona para todas las unidades -(C_αH_{2α}O)- entre 2 o 3.

En la fórmula (I), β puede estar preferentemente en el intervalo de 4 a 180, más preferentemente en el intervalo de 4 a 150, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 120. β en la fórmula (I) también puede estar en el intervalo de 3 a 150, en el intervalo de 4 a 100, en el intervalo de 4 a 75 o en el intervalo de 4 a 60.

El polialquilenglicol de fórmula (I) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 300 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Aún más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I)

tiene una masa molar promedio de 300 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG).

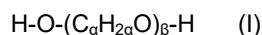
La masa molar promedio del polialquilenglicol de fórmula (I) puede estar preferentemente en el intervalo de 400 a 4.000 g/mol, o en el intervalo de 500 a 4.000 g/mol. En particular, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG). En otra realización, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 500 a 4.000 g/mol y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 500 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG).

La relación molar (C/S) de calcio del componente de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio está preferentemente en el intervalo de 0,9 a 1,1, que se ha descubierto que proporciona ventajosamente la estructura de xonotlita deseada. En una realización preferida, dicha relación molar C/S tiene un valor de aproximadamente 1, o un valor de 1.

El término "aproximadamente" cuando se utiliza en el contexto de la presente invención precediendo a un número y haciendo referencia a este, debe entenderse como indicativo de cualquier valor que se encuentre dentro del intervalo definido por el número ± 5 %, más preferentemente, un intervalo definido por el número ± 2 %. Por ejemplo, la expresión "aproximadamente 1" debería interpretarse como "dentro del intervalo de 0,95 a 1,05", preferentemente "en el intervalo de 0,98 a 1,02".

De acuerdo con una realización de este primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir xonotlita funcionalizada que comprende someterse a un tratamiento hidrotermal, a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y durante un período de al menos 4 horas, una mezcla que comprende:

- al menos un componente de calcio que se selecciona entre hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y óxido de calcio (CaO), preferentemente óxido de calcio;
- al menos un polialquilenglicol de fórmula (I)



en donde:

α se selecciona independientemente para cada unidad $-(\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O})-$ de 2, 3 o 4, más preferentemente, α se selecciona homogéneamente para todas las unidades $-(\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O})-$ entre 2, 3 o 4,

β es de 3 a 200, y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; y

- al menos un componente que contiene dióxido de silicio que se selecciona del grupo que consiste en microsilíce, nanosilíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos;

en donde la relación molar C/S es de 0,9 a 1,1, preferentemente en donde la relación molar C/S es de aproximadamente 1,0 o 1,0.

Los componentes que contienen dióxido de silicio adecuados incluyen microsilíce, nanosilíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos. Dependiendo del componente que contenga dióxido de silicio elegido, puede ser necesario controlar la concentración del ion sodio (Na^+), que preferentemente no debe exceder el 5,0 % en peso del peso total de la mezcla, más preferentemente, no debe exceder el 4,0 % en peso del peso total de la mezcla, y aún más preferentemente, no debe exceder el 3,8 % en peso del peso total de la mezcla. Garantizar una concentración baja de iones sodio puede ser de particular importancia ya que se ha descubierto que la concentración de Na^+ puede desempeñar una influencia significativa en la composición de la fase cristalina y la morfología del silicato de calcio obtenido (*cf. Liu et al. Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2013**, 20(1), 88-93). En el contexto de la presente invención, una baja concentración de Na^+ puede ser particularmente útil para evitar la formación de subproductos no deseados durante el tratamiento hidrotermal. Por ejemplo, se ha observado experimentalmente que una excesivamente alta concentración de Na^+ puede dar como resultado, por ejemplo, la formación de otros productos cristalinos con diferentes propiedades y morfología, tales como la pectolita. Dicho control de la concentración de Na^+ se realiza ventajosamente cuando se emplea silicato de sodio, escoria de alto horno, cuarzo o cualquier mezcla de los mismos como componentes que contienen dióxido de silicio en la mezcla. Por otra parte, se ha descubierto que microsilíce, nanosilíce, sílice pirogénica y la sílice precipitada normalmente ya tienen bajas concentraciones de Na^+ , siendo, por tanto, particularmente adecuado para su uso en el proceso de acuerdo con la invención. En una realización preferida, el al menos un componente que contiene dióxido de silicio es microsilíce, nanosilíce o cualquier mezcla de las mismas. Preferentemente, el al menos un componente que contiene dióxido de silicio puede ser microsilíce o nanosilíce.

La nanosílice puede tener preferentemente tamaños de partículas en el intervalo de 2 a 150 nm, preferentemente en el intervalo de 5 a 130 nm, más preferentemente en el intervalo de 10 a 120 nm, o en el intervalo de 20 a 100 nm.

- 5 Ejemplos de nanosílice adecuada incluyen, pero sin limitación, productos comerciales comercializados por Akzo Nobel con el nombre comercial Levasil[®], tal como Levasil[®] al 45 % p/p (es decir, nanosílice amorfa coloidal en dispersión acuosa estabilizada con sodio, con un 45 % en peso de contenido de SiO₂).

- 10 La microsílice, también conocida como sílice ahumado, es un polimorfo amorfo de sílice, que puede tener preferentemente un tamaño de partícula en el intervalo de más de 150 nm a 400 nm, más preferentemente de más de 150 nm a 300 nm, aún más preferentemente de más de 150 nm a 200 nm, pero que también puede tener un tamaño de partícula en el intervalo de 200 nm a 400 nm, o de 250 nm a 350 nm.

- 15 En una realización preferida, la relación molar (C/P) de calcio del componente de calcio a polialquilenglicol en la mezcla está en el intervalo de 1,3 a 2,5. Preferentemente, dicha relación molar C/P está en el intervalo de 1,4 a 2,4; más preferentemente, dicha relación molar C/P está en el intervalo de 1,4 a 2,3 o en el intervalo de 1,4 a 2,1. En otra realización preferida, dicha relación molar C/P tiene un valor de aproximadamente 1,5, o un valor de 1,5. En particular, se ha descubierto experimentalmente que los valores de la relación molar C/P inferiores a 1,3 proporcionan cantidades excesivamente altas de polialquilenglicol, lo que dio como resultado un efecto retardante indeseablemente alto cuando se usa para preparar materiales a base de cemento, como se confirma con estudios de calorimetría. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se postula que cuando existe tal exceso de polialquilenglicol, afectaría negativamente la síntesis hidrotermal de xonotlita, en particular, conduciendo a menores rendimientos de xonotlita y/o a una menor calidad de la xonotlita resultante debido a un número excesivamente elevado de defectos en su estructura. Además, se cree que cantidades excesivamente altas de polialquilenglicol, que conducirían a valores de relación molar C/P inferiores a 1,3, ralentizan indeseablemente la hidratación del cemento. Asimismo, se cree que la interacción entre el polialquilenglicol y la estructura de xonotlita durante el proceso sintético de la invención se produce a través de interacciones débiles de tipo iónico con iones de calcio, tales como las interacciones de Van der Waals, o mediante fisisorción (véase, por ejemplo, la referencia bibliográfica de Hou *et al. Composites Part B* **2019**, 162, 433-444).

- 30 El proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención puede comprender además una etapa, que tiene lugar antes del tratamiento hidrotermal, de formación de la mezcla que comprende el al menos un componente de calcio, el al menos un polialquilenglicol de fórmula (I), y el al menos un componente que contiene dióxido de silicio, en donde cualquiera de los mismos es como se ha definido anteriormente.

- 35 Dicha etapa de formación de la mezcla puede comprender (i) primero poner en contacto al menos un componente que contiene dióxido de silicio con al menos un polialquilenglicol y, a continuación, (ii) poner en contacto la mezcla resultante de (i) con al menos un componente de calcio. El término "poner en contacto" se refiere a los dos componentes, o a la mezcla y al menos un componente, debe entenderse poner en contacto un componente con el otro, o poner en contacto la mezcla con al menos un componente, respectivamente. Dicho contacto se puede llevar a cabo agregando un componente al otro como en la subetapa (i), o agregando la mezcla resultante de la subetapa (ii) a dicho al menos un componente de calcio. Por tanto, dicha etapa de formación de la mezcla puede comprender (i) agregar primero el al menos un componente que contiene dióxido de silicio a dicho al menos un polialquilenglicol, o agregar primero el al menos un polialquilenglicol a dicho al menos un componente que contiene dióxido de silicio y, a continuación, (ii) agregar la mezcla resultante de (i) a dicho al menos un componente de calcio, o agregar el al menos un componente de calcio a la mezcla resultante de (i). Resultará evidente para el experto que dicha etapa de formación de la mezcla se puede llevar a cabo ventajosamente en presencia de agua.

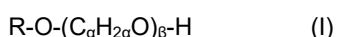
- 50 En otra realización, dicha etapa de formación de la mezcla puede comprender (i) primero introducir el al menos un polialquilenglicol en agua, y posteriormente (ii) agregar el al menos un componente que contiene dióxido de silicio y el al menos un componente de calcio. En esta realización, la adición del al menos un componente que contiene dióxido de silicio se puede llevar a cabo antes o después de la adición del al menos un componente de calcio, o incluso se puede llevar a cabo simultáneamente.

- 55 Independientemente de la forma en que se forme la mezcla de componentes, es de particular importancia que el tratamiento hidrotermal se lleve a cabo inmediatamente después de que se mezclen (es decir, se pongan en contacto) el componente de calcio y el componente que contiene dióxido de silicio, debido a que empiezan a reaccionar tan pronto como se ponen en contacto.

- 60 Por tanto, de acuerdo con una realización particular de la invención, el proceso para producir xonotlita funcionalizada comprende someterla a un tratamiento hidrotermal, a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y durante un período de al menos 4 horas, una mezcla que comprende:

- al menos un componente de calcio que se selecciona entre hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y óxido de calcio (CaO);
- al menos un polialquilenglicol de fórmula (I)

65



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono,

α se selecciona independientemente para cada unidad $-(C_\alpha H_{2\alpha}O)-$ de 2, 3 o 4,

β es de 3 a 200, y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; y

- al menos un componente que contiene dióxido de silicio que se selecciona del grupo que consiste en microsilíce, nanosilíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos;

en donde la relación molar (C/S) de calcio del componente de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,9 a 1,1; y en donde la mezcla se prepara:

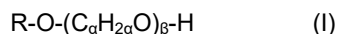
(i) primero poniendo en contacto el al menos un componente que contiene dióxido de silicio con el al menos un polialquilenglicol, y

(ii) posteriormente poniendo en contacto la mezcla resultante de la etapa (i) con el al menos un componente de calcio.

De acuerdo con otra realización particular de la invención, el proceso para producir xonotlita funcionalizada comprende someterla a un tratamiento hidrotermal, a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y durante un período de al menos 4 horas, una mezcla que comprende:

- al menos un componente de calcio que se selecciona entre hidróxido de calcio $(Ca(OH)_2)$ y óxido de calcio (CaO) ;

- al menos un polialquilenglicol de fórmula (I)



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono,

α se selecciona independientemente para cada unidad $-(C_\alpha H_{2\alpha}O)-$ de 2, 3 o 4,

β es de 3 a 200, y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; y

- al menos un componente que contiene dióxido de silicio que se selecciona del grupo que consiste en microsilíce, nanosilíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos;

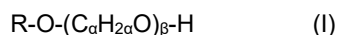
en donde la relación molar (C/S) de calcio del componente de calcio a silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,9 a 1,1; y en donde la mezcla se prepara:

(i) primero introduciendo el al menos un polialquilenglicol en agua, y

(ii) posteriormente agregando el al menos un componente que contiene dióxido de silicio y el al menos un componente de calcio a la mezcla acuosa de la etapa (i), en donde dicha adición se lleva a cabo de forma simultánea o secuencial.

El proceso de acuerdo con el primer aspecto de la invención puede comprender además una etapa de enfriamiento adicional, teniendo lugar después del tratamiento hidrotermal. En dicha etapa de enfriamiento, el producto resultante podrá enfriarse hasta una temperatura igual o inferior a 90 °C, preferentemente, durante un tiempo de enfriamiento igual o inferior a 1 hora, más preferentemente, durante un tiempo de enfriamiento igual o inferior a 45 minutos, aún más preferentemente, durante un tiempo de enfriamiento igual o inferior a 45 minutos, o incluso más preferentemente, durante un tiempo de enfriamiento igual o inferior a 30 minutos.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I):



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono;

α se selecciona independientemente para cada unidad $-(C_\alpha H_{2\alpha}O)-$ de 2, 3 o 4; y

β es de 3 a 200; y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol.

R en la fórmula (I) es preferentemente hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de

carbono, siendo este último más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, mucho más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, aún más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, o de 1 a 4 átomos de carbono.

5 En una realización particularmente preferida, R en la fórmula (I) es hidrógeno.

α en la fórmula (I) se puede seleccionar independientemente para cada unidad $-(C_{\alpha}H_{2\alpha}O)-$ de 2 o 3, incluyendo, por tanto, copolímeros de polialquilenglicol cuando se usan dos monómeros diferentes, u homopolímeros de polialquilenglicol, cuando se utiliza un solo tipo de monómero. Alternativamente, α puede seleccionarse

10 homogéneamente para todas las unidades $-(C_{\alpha}H_{2\alpha}O)-$ entre 2, 3 o 4, correspondiendo, por tanto, a un homopolímero de polialquilenglicol que puede estar basado en etileno, propileno o butileno. Preferentemente, α se selecciona para todas las unidades $-(C_{\alpha}H_{2\alpha}O)-$ entre 2 o 3.

En la fórmula (I), β puede estar preferentemente en el intervalo de 4 a 180, más preferentemente en el intervalo de 4 a 150, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 120. β en la fórmula (I) también puede estar en el intervalo de 3 a 150, en el intervalo de 4 a 100, en el intervalo de 4 a 75 o en el intervalo de 4 a 60.

15 a 150, aún más preferentemente en el intervalo de 5 a 120. β en la fórmula (I) también puede estar en el intervalo de 3 a 150, en el intervalo de 4 a 100, en el intervalo de 4 a 75 o en el intervalo de 4 a 60.

El polialquilenglicol de fórmula (I) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 300 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Aún más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 300 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG).

20 preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 300 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 300 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG).

La masa molar promedio del polialquilenglicol de fórmula (I) puede estar preferentemente en el intervalo de 400 a 4.000 g/mol, o en el intervalo de 500 a 4.000 g/mol. En particular, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG). En otra realización, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 500 a 4.000 g/mol y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 500 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG).

25 La masa molar promedio del polialquilenglicol de fórmula (I) puede estar preferentemente en el intervalo de 400 a 4.000 g/mol, o en el intervalo de 500 a 4.000 g/mol. En particular, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG). En otra realización, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 500 a 4.000 g/mol y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG), poli(butilenglicol) (PBG) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Preferentemente, el polialquilenglicol de fórmula (I) tiene una masa molar promedio de 500 a 4.000 g/mol, y se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol) (PEG), poli(propilenglicol) (PPG) y poli(butilenglicol) (PBG).

En una realización preferida, la relación molar (C/P) de calcio a polialquilenglicol en la xonotlita funcionalizada está en el intervalo de 15 a 30. Preferentemente, dicha relación molar C/P en la xonotlita funcionalizada está en el intervalo de 16 a 30; más preferentemente, dicha relación molar C/P en la xonotlita funcionalizada está en el intervalo de 16 a 27 o en el intervalo de 17 a 28.

40 En una realización preferida, la relación molar (C/P) de calcio a polialquilenglicol en la xonotlita funcionalizada está en el intervalo de 15 a 30. Preferentemente, dicha relación molar C/P en la xonotlita funcionalizada está en el intervalo de 16 a 30; más preferentemente, dicha relación molar C/P en la xonotlita funcionalizada está en el intervalo de 16 a 27 o en el intervalo de 17 a 28.

La relación molar (X/P) de xonotlita a polialquilenglicol en la xonotlita funcionalizada puede estar en el intervalo de 2,5 a 5, preferentemente, dicha relación molar X/P puede estar en el intervalo de 3 a 4,5.

45 La relación molar (X/P) de xonotlita a polialquilenglicol en la xonotlita funcionalizada puede estar en el intervalo de 2,5 a 5, preferentemente, dicha relación molar X/P puede estar en el intervalo de 3 a 4,5.

La xonotlita funcionalizada de acuerdo con este segundo aspecto de la invención tiene preferentemente un espectro FT-IR que comprende picos a aproximadamente 975, 815, 1.200, 2.900 y 3.600 cm^{-1} . En una realización preferida, la xonotlita funcionalizada tiene un espectro FT-IR que comprende picos a 975, 815, 1.200, 2.900 y 3.600 cm^{-1} . Preferentemente, la xonotlita funcionalizada tiene un espectro FT-IR que comprende picos a aproximadamente 975, 815, 1.200, 2.900, 3.400 y 3.600 cm^{-1} . En otra realización, la xonotlita funcionalizada tiene un espectro FT-IR que comprende picos a 975, 815, 1.200, 2.900, 3.400 y 3.600 cm^{-1} . En este segundo aspecto de la invención, los espectros FT-IR se registraron preferentemente mediante dilución de la muestra en una solución seca con KBr, de acuerdo con métodos convencionales. Se encontró que las xonotlitas funcionalizadas de la presente invención presentaron una banda característica a 2.900 cm^{-1} (véase la **FIG. 1**), con una intensidad que aumentaba cuando se utilizaban polímeros de polialquilenglicol de mayores pesos moleculares, lo cual estaba asociado al estiramiento C-H de los grupos alquilo de las moléculas de PEG.

50 La xonotlita funcionalizada de acuerdo con este segundo aspecto de la invención tiene preferentemente un espectro FT-IR que comprende picos a aproximadamente 975, 815, 1.200, 2.900, 3.400 y 3.600 cm^{-1} . En otra realización, la xonotlita funcionalizada tiene un espectro FT-IR que comprende picos a 975, 815, 1.200, 2.900, 3.400 y 3.600 cm^{-1} . En este segundo aspecto de la invención, los espectros FT-IR se registraron preferentemente mediante dilución de la muestra en una solución seca con KBr, de acuerdo con métodos convencionales. Se encontró que las xonotlitas funcionalizadas de la presente invención presentaron una banda característica a 2.900 cm^{-1} (véase la **FIG. 1**), con una intensidad que aumentaba cuando se utilizaban polímeros de polialquilenglicol de mayores pesos moleculares, lo cual estaba asociado al estiramiento C-H de los grupos alquilo de las moléculas de PEG.

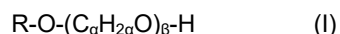
La xonotlita funcionalizada de acuerdo con el segundo aspecto de la invención puede presentar un pico exotérmico entre aproximadamente 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido. Preferentemente, presenta un pico exotérmico entre 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dicho pico exotérmico de DSC a aproximadamente 150-200 $^{\circ}\text{C}$ se correlacionó con la pérdida de masa que también se observó en el análisis termogravimétrico (TGA), como se muestra en la **FIG. 3** y la **FIG. 4**, respectivamente. Era indicativo de la degradación del material orgánico que suele ocurrir alrededor de estas temperaturas, confirmando, por tanto, indirectamente la funcionalización exitosa con polímeros de polialquilenglicol de diferentes pesos moleculares.

60 La xonotlita funcionalizada de acuerdo con el segundo aspecto de la invención puede presentar un pico exotérmico entre aproximadamente 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido. Preferentemente, presenta un pico exotérmico entre 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dicho pico exotérmico de DSC a aproximadamente 150-200 $^{\circ}\text{C}$ se correlacionó con la pérdida de masa que también se observó en el análisis termogravimétrico (TGA), como se muestra en la **FIG. 3** y la **FIG. 4**, respectivamente. Era indicativo de la degradación del material orgánico que suele ocurrir alrededor de estas temperaturas, confirmando, por tanto, indirectamente la funcionalización exitosa con polímeros de polialquilenglicol de diferentes pesos moleculares.

En otra realización, de acuerdo con este segundo aspecto de la invención, se proporciona xonotlita funcionalizada que tiene un espectro FT-IR que comprende picos a aproximadamente 975, 815, 1.200, 2.900 y 3.600 cm^{-1} , y que representa un pico exotérmico entre aproximadamente 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido. Preferentemente, de acuerdo con este segundo aspecto de la invención, se proporciona xonotlita funcionalizada que tiene un espectro FT-IR que comprende picos a 975, 815, 1.200, 2.900 y 3.600 cm^{-1} , y que representa un pico exotérmico entre 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido. Más preferentemente, la xonotlita funcionalizada tiene un espectro FT-IR que comprende picos a 975, 815, 1.200, 2.900 y 3.600 cm^{-1} y que presenta un pico exotérmico entre 150 y 200 $^{\circ}\text{C}$, como se determina por calorimetría diferencial de barrido, y se obtiene o se puede obtener mediante el proceso del primer aspecto de la invención, como se define adicionalmente de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores.

Las xonotlitas funcionalizadas de acuerdo con la presente invención sorprendentemente mostraron una mayor estabilidad con el tiempo, cuando se dispersa en agua, que las xonotlitas no modificadas en donde el polialquilenglicol se había añadido por separado (véase la evaluación cualitativa de la dispersabilidad en el Ejemplo 1). Se ha descubierto sorprendentemente que las xonotlitas funcionalizadas de acuerdo con la presente invención tenían una estructura típica similares a fibra o aguja de xonotlita, pero con una anchura de partícula mayor que la observada en partículas de xonotlita no modificada (véase la FIG. 8).

La xonotlita funcionalizada de acuerdo con este segundo aspecto de la invención puede comprender preferentemente al menos un polialquilenglicol de fórmula (I):



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono; α se selecciona independientemente para cada unidad $\text{-(C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O)-}$ de 2, 3 o 4; y β es de 3 a 200; y

en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; en donde dicha xonotlita funcionalizada se obtiene o se puede obtener de acuerdo con el proceso del primer aspecto de la invención, como se define adicionalmente de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores.

En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición que comprende xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I), en donde dicha xonotlita funcionalizada se define de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, y cualquiera de las realizaciones divulgadas en la misma.

La composición de acuerdo con el tercer aspecto de la invención puede comprender ingredientes o aditivos adicionales, tales como estabilizadores de calor, agentes de reticulación, antioxidantes, retardantes de llama, agentes de refuerzo, pigmentos, colorantes, lubricantes, aglutinantes o agentes antiestáticos.

La composición comprende además un plastificante, más preferentemente, un éter de policarboxilato (PCE), tal como el polímero de policarboxilato Auracast[®] 280 de Fosroc Inc.

En una realización, la composición puede comprender además un aglutinante, en particular, un aglutinante cementoso, que puede seleccionarse del grupo que consiste en cemento Portland, cemento blanco, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y aglutinante hidráulico o puzolánico latente. En otra realización más, la composición puede comprender además un plastificante, tal como un éter de policarboxilato y un aglutinante. Preferentemente, la composición comprende además un plastificante y un aglutinante cementoso, en donde dicho aglutinante cementoso se selecciona del grupo que consiste en cemento Portland, cemento blanco, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y aglutinante hidráulico o puzolánico latente.

La composición de acuerdo con este tercer aspecto de la invención puede estar ventajosamente en forma de polvo o de dispersión. La preferencia por una de estas formas dependerá principalmente de las aplicaciones de uso final a las que está destinada dicha composición. Se encontró que la forma en polvo era particularmente preferida para su uso en la hidratación del cemento, aunque también se puede utilizar una forma de dispersión para ese fin. En el contexto de la presente invención, los términos "dispersión" y "suspensión" pretenden ser equivalentes y se refieren a una mezcla de componentes que normalmente incluyen, pero sin limitación, un componente insoluble, en donde dicha mezcla, si no se le molesta, daría como resultado partículas de al menos uno de los componentes que tienden a sedimentarse.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona el uso de la composición definida de acuerdo con el tercer aspecto de la invención para acelerar el fraguado y endurecimiento del cemento o mezclas que comprenden cemento, también conocidas como mezclas cementosas.

A este respecto, las mediciones reológicas mostraron que la funcionalización orgánica de la xonotlita llevada a cabo en la presente invención dio como resultado una fluidificación mejorada de la mezcla de cemento (véase la FIG. 9),

mejorando, por tanto, ventajosamente su trabajabilidad. Asimismo, los resultados de la calorimetría isotérmica confirmaron que la adición de dichas xonotlitas funcionalizadas de la invención a una pasta de cemento no impacta negativamente en el efecto de aceleración de la hidratación. De hecho, se descubrió que aceleraban eficientemente la reacción de hidratación, mientras se mejoraba ventajosamente la trabajabilidad de la mezcla cementosa.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, el término "comprende" y las variaciones de las mismas no pretenden excluir otras características técnicas, ingredientes o etapas. Las ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o se pueden aprender poniendo en práctica la invención sin demasiado trabajo.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo y no deben interpretarse como limitantes de la invención.

EJEMPLO 1 - EJEMPLOS DE SÍNTESIS DE XONOTLITAS FUNCIONALIZADAS CON POLIALQUILENGLICOL ESPECÍFICOS DE FÓRMULA (I) DE ACUERDO CON EL PROCESO DE LA INVENCION

Se prepararon tres muestras de xonotlita funcionalizadas diferentes con polietilenglicol (es decir, $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$) de diferentes pesos moleculares ($P_m=600$ (es decir, PEG600), 1.500 (es decir, PEG1500), 4.000 (es decir, PEG4000)), que es un ejemplo particular de polialquilenglicol de fórmula (I). También se preparó una muestra de referencia que consiste en xonotlita prístina cristalina, pero no funcionalizada con polietilenglicol.

Todos los productos químicos empleados se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional. El óxido de calcio se obtuvo de la calcinación de $CaCO_3$ anhidro (>99 % de pureza de Sigma Aldrich) durante 5 horas a 1.000 °C. Se utilizó nano sílice amorfa coloidal en dispersión acuosa estabilizada por Na_2O (45 % p/p Levasil® de AkzoNobel) como precursor de Si respectivamente.

Se emplearon polietilenglicol de diferentes pesos moleculares ($P_m=600$, 1.500, 4.000; adquiridos de Scharlab) para sintetizar xonotlita con funcionalización con PEG. El cemento en polvo empleado para la preparación de mezclas de cemento fue CEM I 52.5R (UNE-EN 197-1:2011) y fue suministrado por Cementos Lemona S.A. El agua empleada para la síntesis de xonotlita y preparación de pastas de cemento se obtuvo de un sistema de purificación de agua Milli-Q con una resistividad igual a 18,2 $M\Omega \cdot cm$. Antes de su uso, el agua se hirvió durante 15 minutos para eliminar todo el CO_2 disuelto presente en la solución.

Síntesis de muestra de xonotlita no modificada (a continuación en el presente documento también denominada "X-REF")

Se sintetizaron muestras cristalinas de xonotlita prístina (relación molar C/S igual a 1,0) para usarlas como muestras de referencia de xonotlita no modificada utilizando las mismas condiciones hidrotermales. En una síntesis típica, se introdujeron 4 g de Levasil® al 45 % p/p (es decir, 1,8 g o 0,03 moles de SiO_2) y 1,68 g de CaO (0,03 moles) en un recipiente de acero inoxidable de 600 ml con 300 ml de agua.

El reactor se cerró y se calentó hasta 250 °C. La presión autógena generada fue de 3,8 MPa (38 bar) y el sistema se detuvo después de 4 horas de reacción. Todas las muestras se recogieron por filtración y se lavaron dos veces con acetona y se secaron a 80 °C durante 4 horas. La cantidad total de producto obtenido después del secado fue de 3,48 g.

Síntesis general de muestras de xonotlita funcionalizadas con polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares

Se prepararon muestras de xonotlita funcionalizadas como se ha descrito anteriormente para la muestra de xonotlita no modificada, pero añadiendo polímero de polietilenglicol disuelto en el medio acuoso al inicio de la reacción. En todas las muestras de xonotlita funcionalizadas, se agregó polietilenglicol al medio acuoso con una relación molar C/P de 1,5 y, a continuación, la solución se mezcló dentro del recipiente del reactor con los otros precursores.

Síntesis de una muestra de xonotlita funcionalizada con polietilenglicol de peso molecular 600 g/mol (a continuación en el presente documento también denominada "X-PEG600")

Se mezclaron 12 g (0,02 moles) de PEG600 disueltos en agua con SiO_2 y precursores de CaO (relación C/P = 1,5 moles). Se cerró el reactor y después de 4 horas de reacción a 250 °C se detuvo la reacción y se filtró el sólido. Una vez filtrado y lavado con acetona, el sólido se secó a 80 °C durante 4 horas, obteniendo 4,28 g de X-PEG600 sólido.

Síntesis de una muestra de xonotlita funcionalizada con polietilenglicol de peso molecular 1.500 g/mol (a continuación en el presente documento también denominada "X-PEG1500")

Se mezclaron 30 g (0,02 moles) de PEG1500 disueltos en agua con SiO_2 y precursores de CaO (relación C/P = 1,5

moles). Se cerró el reactor y después de 4 horas de reacción a 250 °C se detuvo la reacción y se filtró el sólido. Una vez filtrado y lavado con acetona, el sólido se secó a 80 °C durante 4 horas. En este caso se obtuvieron 5,53 g de producto X-PEG1500.

5 **Síntesis de una muestra de xonotlita funcionalizada con polietilenglicol de peso molecular 4.000 g/mol (a continuación en el presente documento también denominada "X-PEG4000")**

Se mezclaron 80 g (0,02 moles) de PEG4000 disueltos en agua con SiO₂ y precursores de CaO (relación C/P = 1,5 moles). Después de 4 horas de reacción a 250 °C, se detuvo la reacción y se filtró el sólido. Una vez filtrado y lavado con acetona, el sólido se secó a 80 °C durante 4 horas. En este caso, se obtuvieron 9,2 g de producto X-PEG4000.

Caracterización de muestra

Las muestras preparadas como se han descrito anteriormente se caracterizaron por FTIR, XRPD, TGA-DSC y ²⁹Si MAS NMR. Asimismo, sus propiedades de dispersión también se evaluaron mediante inspección visual, como se explica a continuación.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Los espectros infrarrojos de transmisión convencional de todas las muestras se registraron a temperatura ambiente utilizando un Perkin-Elmer Spectrum 100FTIR en el intervalo entre 400-4.000 cm⁻¹. Las muestras se prepararon mediante dilución de la muestra en polvo en una solución seca con KBr. Esta técnica se empleó para complementar el análisis XRPD y definir mejor la presencia de polietilenglicol en los productos de reacción.

Los espectros FT-IR de todas las muestras (**FIG. 1**) revelaron bandas características a 975, 815 y 1.200 cm⁻¹, que se deben a los diferentes modos vibratorios del enlace Si-O, y otra alrededor de 3.600 cm⁻¹ que se debe al enlace Ca-OH. Todas estas bandas de absorción confirmaron la formación de xonotlita. La amplia banda de absorción observada a 3.400 cm⁻¹ se sabe que se debe a los modos de estiramiento Si-OH y H-OH, de acuerdo con Lodeiro *et al.* (*Cement and Concrete Research* 2009, 39, 147-153) y Fangying Ji *et al.* (*Materials* **2013**, 6, 2846-2861).

Los espectros de muestras de X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000, identificados como b), c) y d) en la FIG. 1, respectivamente, incluyeron además una banda de absorción que se observó a 2.900 cm⁻¹, pero no apareció en el espectro de FT-IR de la muestra de referencia (X-REF), identificado como a) en la FIG. 1. Esa banda de absorción está normalmente asociada al estiramiento C-H de los grupos alquilo de las moléculas de PEG, como se indica en Fangying Ji *et al.* (*Materials*, 6 (**2013**), 2846-2861), Branda *et al.* (*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2010**, 367, 12-16) y Frost *et al.* (*Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 3644-3649). Asimismo, se encontró que la intensidad de esa banda a 2.900 cm⁻¹ aumentaba con pesos moleculares de PEG más altos en la xonotlita funcionalizada con PEG. Por tanto, FT-IR confirmó que se habían sintetizado las xonotlitas X-PEG600 modificadas con PEG, X-PEG1500 y X-PEG4000.

Difracción de rayos X de polvo (XRPD)

El análisis XRPD se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X PW 1820 de polvo Philips X'Pert (Phillips Panalytical) con una fuente de rayos X Cu K α ($\lambda=0,154$ nm) a 40 kV y 40 mA. El intervalo de barrido (2 θ) fue de 2° a 75° con un paso angular de 0,02° y 2 segundos de tiempo de adquisición por paso.

Se proporcionan espectros de XRPD de xonotlita no modificada (X-REF, muestra de referencia), y también X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000 en la **FIG. 2** y se identificaron como a), b), c) y d), respectivamente. Los picos correspondientes a la xonotlita cristalina han sido marcados con una letra "X", mientras que los picos característicos de PEG1500 y P4000 se han marcado con una letra "P". Todos los espectros se compararon con archivos de difracción de polvo disponibles en ICDD ("The International Centre for Diffraction Data") y COD ("Crystallography Open Database") para identificar las fases presentes en el producto. Para muestras de Xonotlita prístina y X-PEG600, cada pico se ajustó a Xonotlita bien cristalizada (PDF 00-023-0125) (véase Liu *et al.* *Advanced Material Research* **2010**, 105-106, 841-843; Shaw *et al.* *Chemical Geology* **2000**, 167 129-140; Mostafa *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 467, 332-337; Zhao *et al.* *Advances in Cement Research* **2017**, 29(9), 359-372; Beaudoin *et al.* *Materials and Structures* 2009, 42, 1003-1014).

Además de los picos de difracción característicos de la xonotlita, las muestras X-PEG1500 y X-PEG4000 presentaron dos nuevas contribuciones intensas alrededor de 19° y 23° (PDF 00-049-2095) asociadas a la presencia de polietilenglicol de alto peso molecular en el sólido (*cf.* Li and Fang *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33(10), 1650-1654). Asimismo, de acuerdo con los espectros de XRPD, en todas las muestras modificadas no se observaron cambios significativos en la posición del pico basal. Este hecho fue indicativo de la adsorción de las moléculas de PEG en la superficie en lugar de estar dentro de la estructura cristalina.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO - CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (TGA-DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo utilizando un METTLER TOLEDO TGA/DSC 1, compuesto por un horno horizontal HT1600, una escala de peso MX5 de ultra alta sensibilidad y un sensor DSC HSS6 Pt-Rh. Las muestras se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de 10 °C/min bajo un flujo de aire constante de 50 ml/min.

Se proporcionan curvas de DSC y TGA de xonotlita no modificada (X-REF, muestra de referencia), y también X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000 en la **FIG. 3** (curvas DSC) y la **FIG. 4** (curvas TGA) y se identifican en cada figura como a), b), c) y d), respectivamente.

Todas las curvas de DSC de X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000 mostraron un pico exotérmico en el intervalo de 150-200 °C, lo cual se asoció a la pérdida de masa observada en TGA. Esto indica la degradación del material orgánico que suele ocurrir alrededor de estas temperaturas (*cf. Zhou et al. Cement and Concrete Research* 2019, 115, 20-30). Por tanto, estos resultados también confirmaron que las muestras de xonotlita se funcionalizaron con éxito con poli(etilenglicol) de diferentes pesos moleculares.

Analizando la curva de termogravimetría es posible calcular el porcentaje en peso de polímero perdido durante la degradación. Por lo tanto, en base a esa información, el contenido de polímero en los productos sólidos finales (es decir, muestras de xonotlita funcionalizadas con PEG), así como el rendimiento polimérico encontrado en el mismo, es decir, la cantidad de PEG en el producto final con respecto a la cantidad de PEG añadido durante el proceso para llevar a cabo la reacción hidrotermal, se determinaron fácilmente y se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Aditivo	Cantidad de PEG en la muestra (% en peso)	Rendimiento (%) [*]
Xonotlita prístina (muestra de referencia)	N/D	-	-
X-PEG600	PEG 600	16,0	5,7
X-PEG1500	PEG 1500	31,1	5,4
X-PEG4000	PEG 4000	64,8	8,4

^{*} Calculado como (g de PEG en producto sólido final / g de cantidad inicial de PEG) x 100

Como se ilustra en la Tabla 1, se descubrió que cuanto mayor era el peso molecular del poli(etilenglicol), mayor era la cantidad total en peso de polímero encontrado en el producto final. Además, de acuerdo con los valores de rendimiento calculados, sólo aproximadamente el 6 % del PEG inicial permaneció en las muestras X-PEG600 y X-PEG1500, mientras que esta cantidad fue de aproximadamente el 8 % en la muestra X-PEG4000.

Asimismo, en las curvas de DSC de X-PEG1500 y X-PEG4000, se encontró un pico endotérmico en el intervalo de 40 °C y 60 °C. Se postula que estos picos endotérmicos están asociados a la absorción de calor llevada a cabo por los polialquilenglicoles PEG1500 (p.f. = 43-49 °C aproximadamente) y PEG4000 (p.f. = 53-58 °C aproximadamente) durante la conversión de sólido a líquido. No se observó el pico endotérmico, sin embargo, cuando se utilizó polialquilenglicol PEG 600 debido a que el análisis TGA ya comienza a temperatura ambiente, alrededor de 20-22 °C, y en ese punto se ha concertado a forma líquida (PEG 600 p.f. = 20-22 °C aproximadamente).

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (SS-NMR) DE ²⁹Si ESTADO SÓLIDO

Las mediciones de NMR con giro de ángulo mágico (MAS NMR) de estado sólido se realizaron en un espectrómetro Bruker AVANCE III (B₀ = 9,4 T) equipado con una sonda MAS/DVT a una frecuencia de rotación de 10 kHz y a 298 K. Las muestras se empaquetaron en un rotor de ZrO₂ de 4 mm. Los espectros se registraron a una frecuencia de resonancia de 79,5 MHz. La duración del pulso fue de 4 µs y el tiempo de reciclaje fue de 50 s. Los desplazamientos químicos se referenciaron a un patrón externo de TSP (es decir, sal sódica del ácido 3-(trimetilsilil)-2,2,3,3-tetradeuteriopropiónico) (δ = 0 ppm). Los espectros se normalizaron con respecto a la masa de la muestra para una comparación cuantitativa.

Todos los espectros de NMR se equiparon con funciones Pseudo-Voigt ($\eta_{\text{gaussiano}} = \eta_{\text{lorentziano}} = 0,5$) para la deconvolución cuantitativa de picos superpuestos utilizando el software de análisis de datos y gráficos Origin 7.5 de OriginLab Corporation.

En la **FIG. 5** se proporcionan espectros de ²⁹Si ss-NMR de xonotlita no funcionalizada (X-REF, muestra de referencia), y también de X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000, de manera más específica, en a), b), c) y d), respectivamente.

Los espectros de ²⁹Si NMR de las cuatro muestras mostraron los dos picos característicos de xonotlita en NMR, concretamente, los picos Q² (-87 ppm) y Q³ (-98 ppm), que se deben a los átomos de silicio en restos de SiO₄ en

posiciones de puente y ramificación en la cadena de silicato, respectivamente (cf. Cong *et al. Advn. Cem. Bas. Mat.* **1996**, 3, 133-143; Richardson *Acta Cryst.* **2014**, B70, 903-923). También hubo un pequeño pico a -81 ppm que puede asignarse a Q^1 (-81 ppm) y normalmente se encuentra en la xonotlita sintetizada hidrotermal. Este pico está asociado a silicatos al final de las cadenas y se deben a imperfecciones en el cristal de xonotlita. Cuanto más perfecto es el cristal, menos contribuciones de Q^1 están presentes en Xonotlita.

La contribución de Q^2 estuvo compuesta por dos picos separados debido al hecho de que hay dos átomos de silicio puente diferentes con diferentes longitudes de enlace y ángulos de enlace dentro de la estructura (cf. Noma *et al. Chemistry Letters* **1998**, 27(3), 219-220). La relación Q^2/Q^3 se calculó para todas las muestras modificadas y no modificadas. Esta relación se calculó a partir de las áreas obtenidas en los picos deconvolucionados de Pseudo-Voigt.

Para xonotlita prístina (muestra de referencia /X-REF), la relación Q^2/Q^3 tenía un valor de 2,1, es decir, cerca de un valor de 2,0, que corresponde al cristal de xonotlita perfecto. Cuando se añade PEG al sistema o se aumenta el peso molecular del PEG empleado, también se aumenta esta relación Q^2/Q^3 . Por ejemplo, en este estudio se encontró que la relación Q^2/Q^3 aumentó desde 2.1, en el caso de una muestra de referencia de xonotlita prístina, hasta 2,4 para X-PEG600 y 3,14 para X-PEG4000. A partir de estos valores, se entendió que la presencia de PEG durante la síntesis tenía un efecto en la estructura de la xonotlita.

A partir de áreas desconvolucionadas de espectros de ^{29}Si NMR, también es posible calcular el parámetro longitud media de cadena (MCL). Este valor se obtiene a partir de la proporción de población Q^1 mediante la siguiente ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1:} \quad \text{MCL} = \frac{2}{\frac{Q^1}{(Q^1+Q^2+Q^3)}}$$

Los valores de MCL calculados, mostrados en la siguiente Tabla 2, proporcionaron información indirecta sobre la longitud promedio de las cadenas de silicato en hidratos de silicato de calcio, como se menciona en Chen *et al. Cement and Concrete Research* 2004, 34, 1499-1519).

Tabla 2

Muestra	MCL
Xonotlita prístina (muestra de referencia)	40,81
X-PEG600	28,18
X-PEG1500	22,72
X-PEG4000	20,40

De acuerdo con los resultados obtenidos, el MCL disminuyó cuando aumentó el peso molecular del PEG empleado durante la reacción. Esto también indicó que la xonotlita pierde cristalinidad cuando se aumenta el peso de PEG en el medio del reactor, estando, por tanto, de acuerdo con los resultados publicados previamente en la bibliografía (Zhou *et al. Cement and Concrete Research* 2019, 115, 20-30; Beaudoin *et al. Cement & Concrete Composites* **2009**, 31, 585-590).

La caracterización de ^{29}Si MAS NMR mostró que el área de la señal Q^1 , que se debe al tetraedro de silicato (SiO_4) unido solo a un SiO_4 en la estructura de la xonotlita, aumentaba cuando el peso molecular de los PEG también aumentaba (desde aproximadamente el 5 % del área en la muestra de referencia de xonotlita prístina hasta aproximadamente el 10 % del área en la xonotlita de acuerdo con la invención funcionalizada con PEG4000). Asimismo, el área de la señal Q^3 , debido al tetraedro de SiO_4 unido a tres tetraedros más de SiO_4 en la estructura de la xonotlita, disminuía cuando el peso molecular de los PEG aumentaba. Estos resultados indicaron que los polímeros de PEG y su peso molecular tienen un efecto sobre la estructura final de la xonotlita.

Tabla 3

Q1 (%)			
Xonotlita prístina (muestra de referencia)	X-PEG600	X-PEG1500	X-PEG4000
4,9	7,1	8,8	9,8
Q2 (%)			
Xonotlita prístina (muestra de referencia)	X-PEG600	X-PEG1500	X-PEG4000
64,4	63,2	62,4	68,4

(continuación)

Q3 (%)			
Xonotlita prístina (muestra de referencia)	X-PEG600	X-PEG1500	X-PEG4000
30,7	29,7	28,8	21,8

EVALUACIÓN CUALITATIVA DE DISPERSIBILIDAD

- 5 Se prepararon diferentes suspensiones utilizando la muestra de referencia de xonotlita no modificada (X-REF), y también muestras de X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000 que se habían preparado como se ha descrito anteriormente. Para cada suspensión, se mezclaron 250 mg de la correspondiente muestra de xonotlita con 10 ml de agua destilada utilizando una pipeta de 10 ml y, a continuación, se cerró el vial. Se llevó a cabo agitación manual durante un minuto. Dichos 250 mg correspondían, en cada muestra, a la cantidad específica de xonotlita como tal, es decir, cuando se utilizaron xonotlitas funcionalizadas de acuerdo con la presente invención en este estudio, se hicieron cálculos para garantizar que se incluían 250 mg de xonotlita como tal, sin incluir la porción orgánica (es decir, PEG), de modo que los resultados pudieran compararse consistentemente con los correspondientes a la muestra de referencia de 250 mg de xonotlita no modificada.
- 10
- 15 La evolución de la dispersión fue seguida por inspección visual, a partir del momento en que se produjo el mezclado (formación de la suspensión) ($t = 0$ h) y, a continuación, después de un período de 24 horas después de haber sido dispersado, y 7 días después de haber sido dispersado. En la FIG. 6 a) se proporcionan imágenes correspondientes a estos tres momentos (imágenes superiores de **FIG. 6**), en donde cada imagen muestra, de izquierda a derecha, los viales correspondientes a X-REF (muestra de referencia de xonotlita no modificada), X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000. Con fines comparativos, para cada uno de esos viales, se preparó un vial comparativo, incluyendo la misma cantidad de xonotlita y la misma cantidad de PEG600, PEG1500 o PEG4000, la diferencia es que el PEG se había agregado directamente al agua (es decir, no se agregó de acuerdo con el proceso de la invención en donde una vez añadido, se llevó a cabo un tratamiento hidrotermal). Estas cuatro muestras adicionales también fueron sometidas a inspección visual en tiempos de 0 horas, 24 horas y 3 días después de dispersarse. Las imágenes correspondientes a estos tres momentos diferentes para estas cuatro muestras adicionales se proporcionan en la **FIG. 6 b)** (imágenes inferiores de la FIG. 6), en donde cada imagen muestra, de izquierda a derecha, los viales correspondientes a X-REF (muestra de referencia de xonotlita no modificada, X junto con PEG600, X junto con PEG1500 y X junto con PEG4000, en donde el poli(etilenglicol) se ha agregado directamente en agua.
- 20
- 25
- 30 Como se evidencia en la **FIG. 6**, las dispersiones de las muestras de xonotlita funcionalizadas con PEG de acuerdo con el proceso de la invención fueron claramente más estables con el tiempo que las muestras comparativas mostradas en las imágenes inferiores, en donde se había añadido PEG por separado. En este segundo conjunto de muestras, después de 24 horas se observó una precipitación completa.
- 35 **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**
- Se caracterizaron la morfología y el tamaño de muestras correspondientes a xonotlita no funcionalizada (X-REF, muestra de referencia), y también X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000 utilizando un microscopio electrónico de transmisión de emisión termiónica JEOL JEM-1230. Las mediciones se llevaron a cabo con un voltaje de 120 kV (resolución límite de 0,14 nm). Todas las muestras fueron ultrasonificadas previamente en una suspensión de agua diluida (0,2 g/l) y una gota de esta suspensión se depositó y secó sobre una rejilla de cobre con una fina capa de grafito tratada con plasma.
- 40
- La distribución del tamaño de las partículas de xonotlita se estableció midiendo la longitud y la anchura de 100 fibras utilizando el programa ImageJ. Cada medición se llevó a cabo tres veces para obtener un valor promedio para construir una curva de distribución normal.
- 45
- La FIG. 7 incluye imágenes de TEM correspondientes a xonotlita no funcionalizada (X-REF, muestra de referencia; imagen a)), y también X-PEG600 (imagen b)), X-PEG1500 (imagen c)) y X-PEG4000 (imagen d)) preparadas como se ha descrito anteriormente. Se encontró que tanto las muestras modificadas como las no modificadas presentaban morfologías similares a agujas o fibras de entre 1 y 3 micras de largo y entre 40 y 90 nm de ancho. También se pudo observar que no se produce ningún cambio morfológico significativo debido a la presencia de PEG en las muestras de xonotlita.
- 50
- Adicionalmente, se ha analizado un total de 100 fibras utilizando Fiji, un programa de distribución de ImageJ, para llevar a cabo 3 mediciones de longitud y 3 de anchura por fibra. Después de las mediciones, se trazó en gráfica una distribución normal de los datos medidos (**FIG. 8**) para analizar el efecto del tamaño debido a la presencia de PEG en las partículas. De acuerdo con los resultados obtenidos existe un aumento de la anchura de las partículas modificadas con PEG (véase la **FIG. 8, imagen derecha**). Sin embargo, el efecto sobre la longitud (véase la **FIG. 8, imagen izquierda**) no puede correlacionarse directamente con la presencia de PEG, dado que las partículas en X-PEG600 y X-PEG1500 parecen ser más cortas que las de X-REF, mientras que las de X-PEG400 parecían ser más largas.
- 55
- 60

EJEMPLO 2 - PREPARACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO UTILIZANDO LOS MATERIALES DE XONOTLITA PREPARADOS EN EL EJEMPLO 1

5 En experimentos separados, cada una de las muestras de referencia de xonotlita no funcionalizadas (X-REF) y también muestras de xonotlita-PEG (X-PEG600, X-PEG1500 y X-PEG4000) preparadas de acuerdo con el proceso de la invención, como se ilustra particularmente en el Ejemplo 1, se aplicó al cemento. De manera específica, las muestras de xonotlita se agregaron al cemento en un 1 % p/p (peso de partículas por peso de cemento), estando ambos en forma de polvo, y se premezclaron mediante agitación durante 1 min a 300 rpm. A continuación, se agregó
10 agua en una relación en peso de agua a cemento igual a 0,4 y la mezcla resultante se agitó durante 3 minutos a 750 rpm. La agitación se detuvo durante 1 minuto y, a continuación, se reanudó y continuó durante 3 minutos a 750 rpm, después de lo cual se obtuvo una pasta.

De esa pasta se tomaron muestras para estudiar sus propiedades reológicas, así como evaluar la hidratación del
15 cemento mediante calorimetría isotérmica.

MEDICIONES REOLÓGICAS

Se emplearon alrededor de 10 gramos de cada muestra de pasta, preparada como se ha descrito anteriormente, para
20 analizar su reología. Los datos se recopilaron utilizando un reómetro híbrido Discovery HR1 y se registraron mediante el software TRIOS (ambos de TA Instruments). Este software permite trazar en gráfica la viscosidad en función de la velocidad de corte. La velocidad de corte empleada aumentó durante el experimento de $0,01 \text{ s}^{-1}$ a 100 s^{-1} . Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de temperatura controlada a 20°C .

25 De acuerdo con los resultados obtenidos (**FIG. 9**), la presencia de xonotlita modificada con PEG de acuerdo con la invención en la pasta de cemento redujo significativamente la viscosidad y mejoró la trabajabilidad de las mezclas de cemento en comparación con la pasta de cemento con solo xonotlita. Asimismo, se encontró que la viscosidad observada con muestras de X-PEG (curvas b), c) y d)) preparadas de acuerdo con el proceso de la invención era
30 cercana a la de la pasta de cemento de referencia sola (curva e)). Asimismo, en el caso particular de X-PEG1500 (curva c)), la viscosidad fue incluso menor que la de la pasta de cemento de referencia. Por tanto, se podría concluir que la funcionalización orgánica realizada de acuerdo con el proceso de la invención ayuda significativamente a fluidificar la mezcla de cemento y, por tanto, mejorar su trabajabilidad.

MEDICIONES DE CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA

35 La liberación de calor del proceso de hidratación de las pastas de cemento se analizó mediante calorimetría isotérmica y, de manera más específica, se registró mediante un calorímetro isotérmico de aire TAM (TA Instruments). El experimento fue termostático a 25°C durante todo el proceso y se siguió el calor producido durante la hidratación del cemento durante 48 horas. La **FIG. 10** muestra los resultados de este análisis de liberación de calor para las muestras
40 de X-REF-cemento (muestra de referencia de xonotlita no modificada con cemento - curva a)), X-PEG600-cemento (curva b)), X-PEG1500-cemento (curva c)) y X-PEG4000-cemento (curva d)), así como el análisis de muestra de cemento de referencia (curva e)).

Se observó que al agregar la muestra de referencia de xonotlita no modificada o cualquiera de las muestras
45 modificadas con X-PEG (X-PEG600, X-PEG1500, X-PEG4000), la reacción de hidratación se aceleraba ya que la liberación de calor comenzaba antes que cuando se usaba pasta de cemento sola. Además, los resultados observados cuando se agregaron muestras de X-PEG a la pasta de cemento fueron muy similares a los obtenidos con la pasta de cemento mezclada con la muestra de referencia de xonotlita no modificada. Estos resultados confirmaron que la adición del producto de xonotlita funcionalizada no afectó negativamente el efecto de aceleración de la hidratación.
50 Además de mantener la capacidad de acelerar la reacción de hidratación, como ya se discutió, los productos de xonotlita modificados de la invención mejoraron ventajosamente la trabajabilidad de la mezcla cementosa.

EJEMPLO 3 - PREPARACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO UTILIZANDO LOS MATERIALES DE XONOTLITA PREPARADOS EN EL EJEMPLO 1

55 También se realizaron pruebas de mini-asentamiento para estudiar el impacto del uso de una xonotlita modificada de acuerdo con la invención en una composición que comprende además un superplastificante tal como el polímero de éter de polycarboxilato comercial Auracast® 280 (Fosroc Inc.). Auracast® 280 se ha determinado que contiene alrededor del 28,58 % en peso de superplastificante en la mezcla o dispersión.

60 Estas pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con Lange *et al.* (Cement and Concrete Research 2016, 79, 131-136), que a su vez se basó en la prueba DIN 1164. Las muestras analizadas fueron la muestra de pasta de cemento de referencia con superplastificante, la pasta de cemento con la muestra de referencia de xonotlita no modificada y el superplastificante, y la pasta de cemento con el producto X-PEG1500 y el superplastificante, teniendo todos la misma
65 relación agua/cemento de 0,3. Los resultados se proporcionan en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4

Muestra	Superplastificante	Diámetro del cono 1 (cm)	Diámetro del cono 2 (cm)
Pasta de cemento	Auracast® 280**	12,5	13
Pasta de cemento + X-REF*	Auracast® 280**	4,4	4,5
Pasta de cemento + X-PEG1500*	Auracast® 280**	7,2	7,4

* Aditivo (es decir, partículas de xonotlita, es decir, partículas de X-REF o X-PEG1500, en las entradas segunda y tercera anteriores, respectivamente) presentes en una cantidad del 1 % en peso del peso total de cemento.

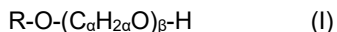
**Superplastificante presente en una cantidad del 1,2 % en peso del peso total del cemento.

La Tabla 4 muestra que el mayor diámetro se obtuvo cuando solo se utilizó la pasta de cemento y el superplastificante. Cuando solo se añadió xonotlita al cemento, con la misma cantidad de superplastificante, se redujo el diámetro del asentamiento, debido a que la adición de sólo xonotlita redujo la trabajabilidad de la pasta. En este caso, se necesitaría una mayor cantidad de superplastificante para aumentar el diámetro del asentamiento. Sin embargo, se encontró que el diámetro obtenido con la muestra de xonotlita X-PEG1500 modificada era mayor que el obtenido con la muestra de referencia de xonotlita no modificada (X-REF), cuando se utilizó la misma cantidad de plastificante. Esto ilustra el hecho de que, cuando se utiliza una xonotlita modificada de acuerdo con la invención, se podrían usar cantidades menores de superplastificante para obtener el mismo diámetro que el obtenido al usar xonotlita no modificada.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir xonotlita funcionalizada, en donde el proceso comprende someter a tratamiento hidrotermal, a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C y durante un período de al menos 4 horas, una mezcla que comprende:

- al menos un componente de calcio que se selecciona entre hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y óxido de calcio (CaO);
- al menos un polialquilenglicol de fórmula (I)



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, α se selecciona independientemente para cada unidad $-(\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O})-$ de 2, 3 o 4, β es de 3 a 200, y

- en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol; y
- al menos un componente que contiene dióxido de silicio que se selecciona del grupo que consiste en microsilíce, nanosilíce, sílices pirógenas, sílice precipitada, silicato de sodio, escoria de alto horno, arena de cuarzo y cualquier mezcla de los mismos;

en donde la relación molar (C/S) de calcio del componente de calcio al silicio del componente que contiene dióxido de silicio es de 0,9 a 1,1.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación molar de calcio del componente de calcio a polialquilenglicol está en el intervalo de 1,3 a 2,5.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un polialquilenglicol se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(butilenglicol) y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además una etapa, que tiene lugar antes del tratamiento hidrotermal, de formación de la mezcla que comprende el al menos un componente de calcio, el al menos un polialquilenglicol de fórmula (I), y el al menos un componente que contiene dióxido de silicio, en donde dicha etapa de formación de la mezcla comprende: (i) primero poner en contacto el al menos un componente que contiene dióxido de silicio con al menos un polialquilenglicol y, a continuación, (ii) poner en contacto la mezcla resultante de (i) con el al menos un componente de calcio.

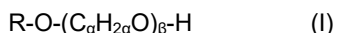
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además una etapa, que tiene lugar antes del tratamiento hidrotermal, de formación de la mezcla que comprende el al menos un componente de calcio, el al menos un polialquilenglicol de fórmula (I), y el al menos un componente que contiene dióxido de silicio, en donde dicha etapa de formación de la mezcla comprende: (i) introducir primero el al menos un polialquilenglicol en agua, y posteriormente (ii) agregar el al menos un componente que contiene dióxido de silicio y el al menos un componente de calcio.

6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el componente de calcio es óxido de calcio que se obtiene de la calcinación de carbonato de calcio.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicha calcinación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 875 °C durante un período igual o superior a 5 horas.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el componente que contiene dióxido de silicio es microsilíce, nanosilíce o cualquier mezcla de las mismas.

9. Xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I):



en donde:

R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono; α se selecciona independientemente para cada unidad $-(\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{O})-$ de 2, 3 o 4; y

β es de 3 a 200;

y en donde el al menos un polialquilenglicol tiene una masa molar promedio de 400 a 4.000 g/mol.

10. Composición que comprende xonotlita funcionalizada con al menos un polialquilenglicol de fórmula (I) como se define de acuerdo con la reivindicación 9, que además comprende un plastificante.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el plastificante es un éter de policarboxilato.
- 5 12. La composición de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, que comprende además un aglutinante cementoso que se selecciona del grupo que consiste en cemento Portland, cemento blanco, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y aglutinante hidráulico o puzolánico latente.
- 10 13. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, que está en forma de polvo o en forma de dispersión.
14. El uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 para acelerar el fraguado y endurecimiento de cemento o mezclas que comprenden cemento.

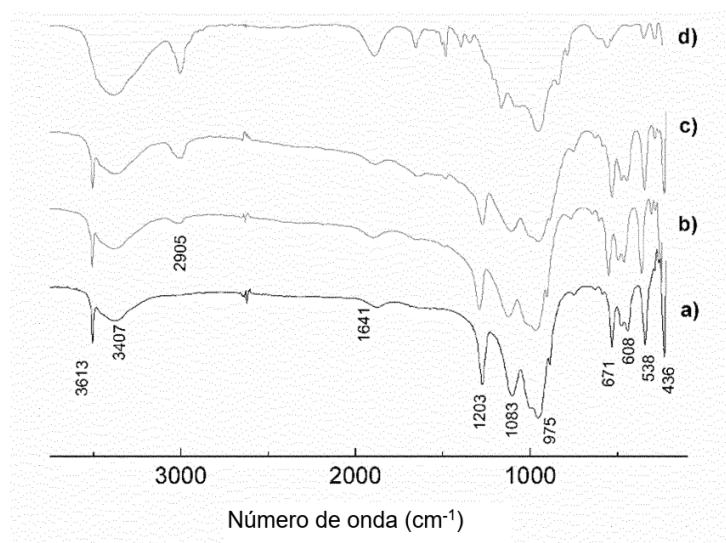


FIG. 1

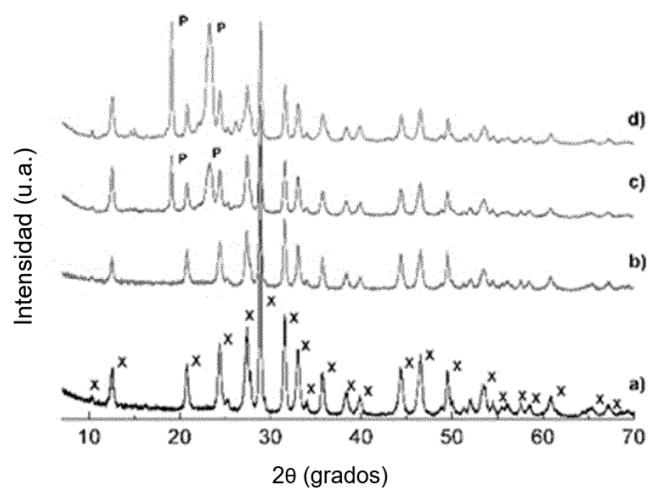


FIG. 2

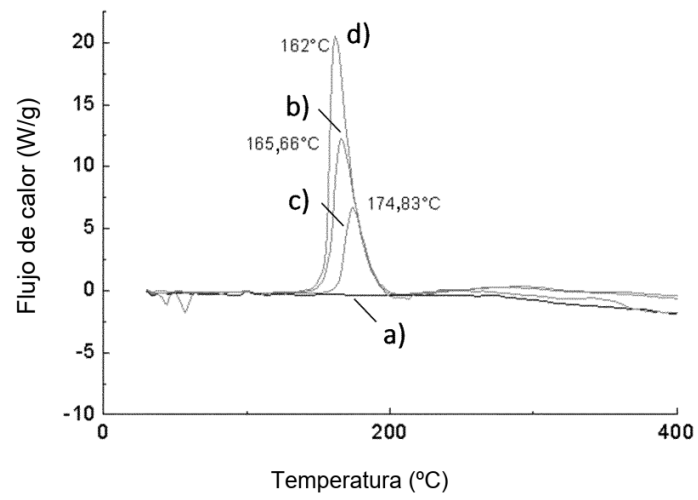


FIG. 3

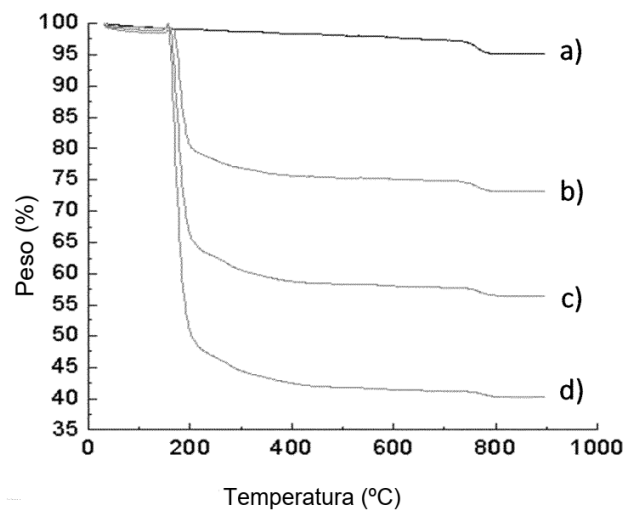


FIG. 4

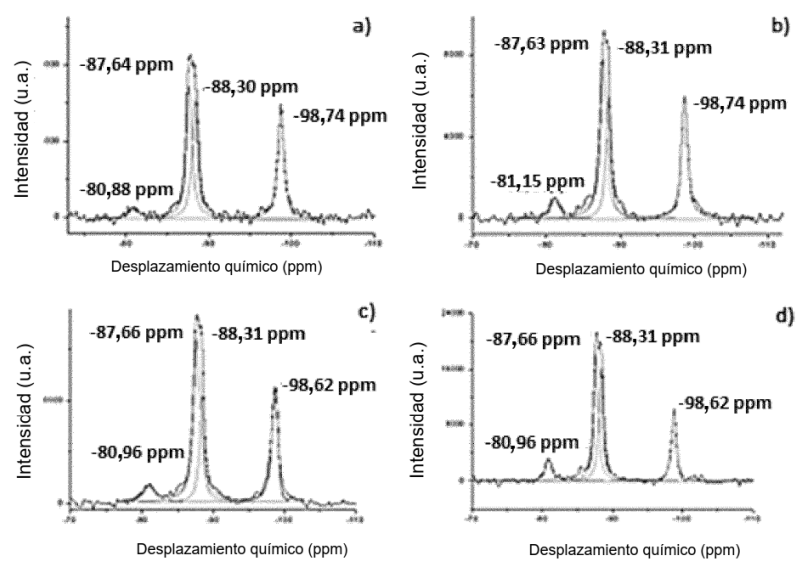


FIG. 5

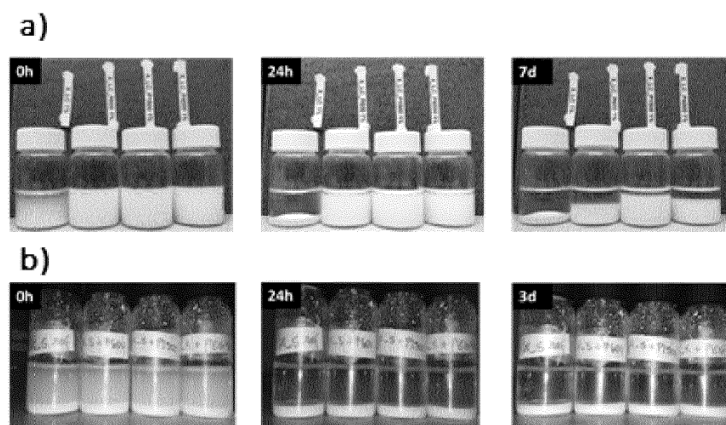


FIG. 6

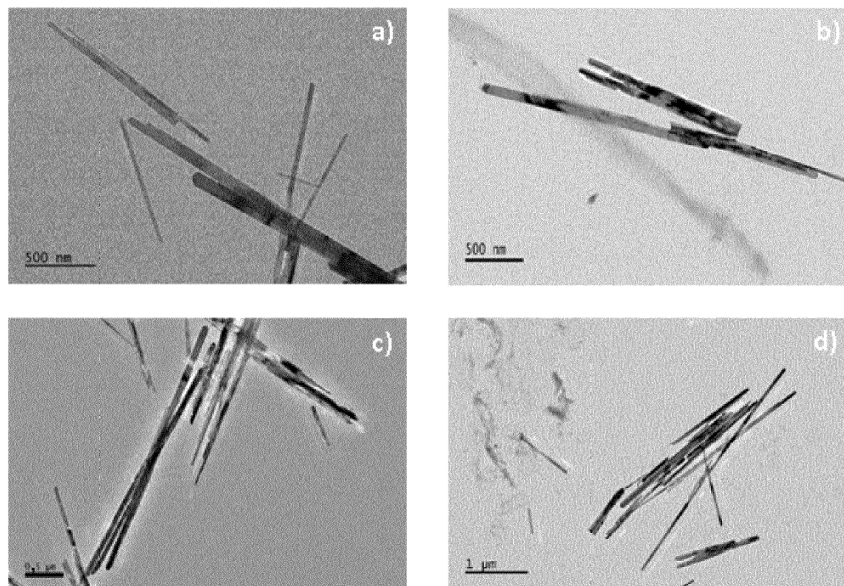


FIG. 7

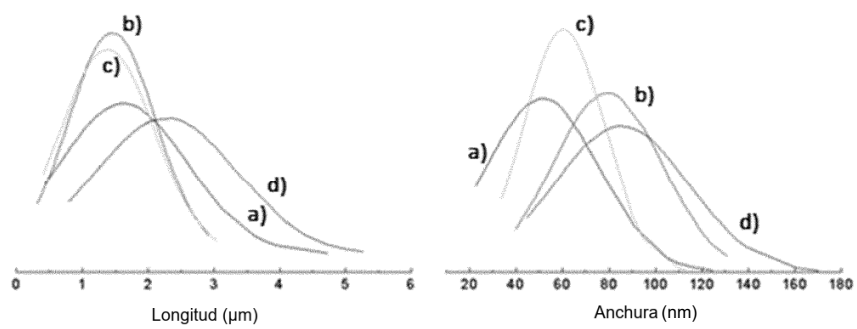


FIG. 8

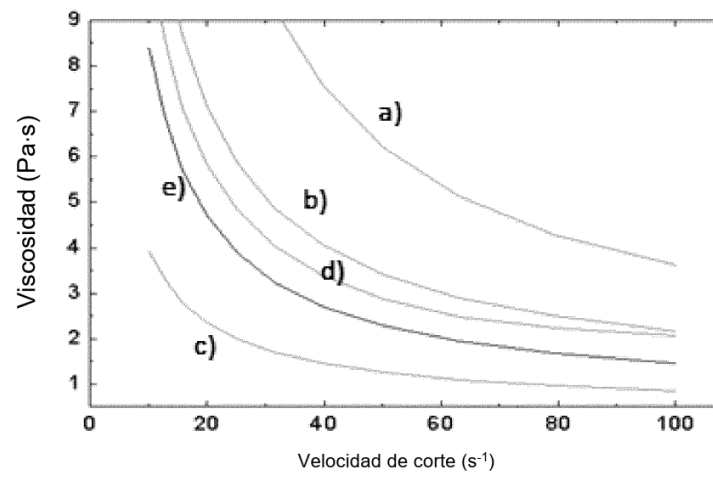


FIG. 9

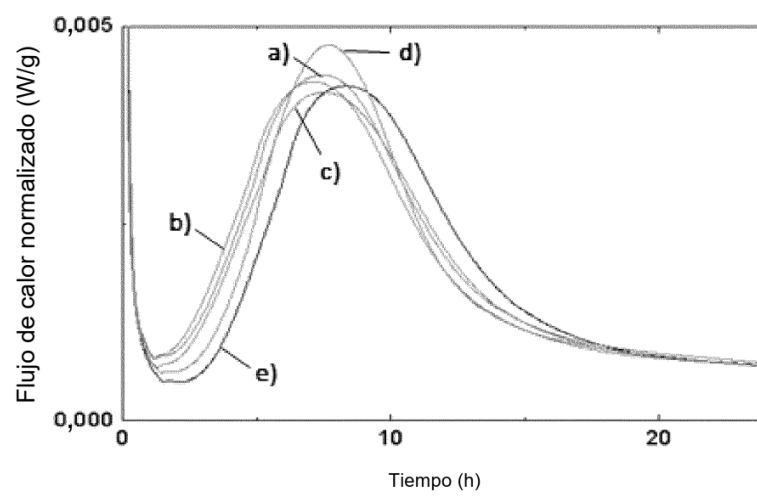


FIG. 10