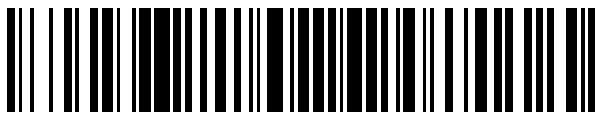




OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 985 483**

⑯ Número de solicitud: 202330273

⑮ Int. Cl.:

C01F 11/02 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C04B 22/06 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑯ Fecha de presentación:

31.03.2023

⑯ Fecha de publicación de la solicitud:

05.11.2024

⑯ Solicitantes:

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

⑯ Inventor/es:

BURGOS RUIZ, Miguel;
ELERT, Kerstin;
RUIZ AGUDO, Encarnación y
RODRÍGUEZ NAVARRO, Carlos

⑯ Título: **MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS ESTABILIZADOS CON SILICIO Y NANOPARTÍCULAS OBTENIBLES POR DICHO MÉTODO**

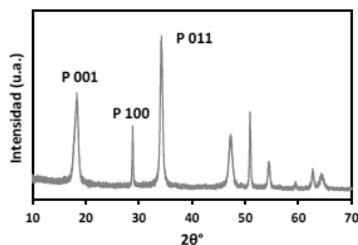
⑯ Resumen:

Método de producción de nanoparticulas de hidróxidos metálicos estabilizados con silicio y nanoparticulas obtenidas por dicho método.

La presente invención permite producir nanopartículas de hidróxidos metálicos, funcionalizadas con compuestos que comprenden silicio mediante un método solvothermal que da lugar a un producto de gran pureza que comprende nanopartículas de tamaño muy reducido, con elevada área superficial y carga superficial adaptable a la aplicación.

También son objeto de la presente invención las nanopartículas que se pueden obtener con el procedimiento descrito y las composiciones consolidantes que lo comprenden.

Figura 1



DESCRIPCIÓN**MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS ESTABILIZADOS CON SILICIO Y NANOPARTÍCULAS OBTENIBLES POR DICHO****5 MÉTODO****SECTOR DE APLICACIÓN DE LA INVENCIÓN**

La presente invención puede encuadrarse dentro de la química inorgánica, concretamente en el campo de producción de nanomateriales a través de 10 procedimientos químicos. Concretamente, se describe un procedimiento de producción de nanopartículas de hidróxidos metálicos funcionalizadas, con aplicación en consolidación de materiales de construcción, biomedicina, protección medioambiental.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Los distintos métodos para la producción de nanocales, definidas como partículas de dimensiones nanométricas de hidróxido de calcio, y de nanopartículas de hidróxidos de otros metales alcalinotérreos dispersas en alcoholes de cadena corta (etanol, propanol o isopropanol) deben su origen, principalmente, al reto que supone contrarrestar los efectos del deterioro cada vez más pronunciado del legado arquitectónico y escultórico 20 dejado por las antiguas civilizaciones debido a fenómenos de alteración química, física y biológica, ya sean naturales o antropogénicos[1-6].

De entre las numerosas sustancias y tratamientos empleados con ese fin se encuentran los polímeros sintéticos, fundamentalmente resinas epoxi, acrílicas y polivinílicas. Estos productos han resultado ser contraproducentes debido a la gran incompatibilidad físico- 25 química de estos compuestos con substratos inorgánicos tales como piedra, morteros, pinturas murales y cerámicas de uso en el Patrimonio Histórico-Artístico, la reducción de la capacidad de transpiración de dichos materiales una vez tratados con tales productos de conservación, y su durabilidad limitada a largo plazo [7,8].

Como alternativa para solucionar estos problemas, se ha planteado recuperar el uso del 30 agua de cal, uno de los consolidantes más tradicionales [9,10], que se define como una disolución acuosa saturada de hidróxido de calcio, de elevada alcalinidad y capacidad para disolver el dióxido de carbono presente en la atmósfera, fenómeno que conduce a la precipitación del carbonato de calcio con acción cementante. Sin embargo, la baja solubilidad del hidróxido de calcio en agua ($1,65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C) limita la eficacia de este 35 producto al requerir la utilización de grandes volúmenes de producto para alcanzar un nivel razonable de consolidación.

En esa línea, como alternativa más eficaz, se propuso el uso de dispersiones alcohólicas de nanopartículas de hidróxido de calcio, las llamadas nanocales, debido a su elevada estabilidad coloidal, baja tensión superficial, alta volatilidad y una capacidad aceptable de absorción en substratos porosos [11,12]. El método de producción de estas 5 suspensiones fue originalmente descrito por Baglioni et al., en la patente IT1286868 (1998), donde se detalla un proceso de apagado modificado del óxido de calcio. Sin embargo, las partículas y agregados producidos de esta forma presentan escasa reactividad y tamaños de partícula superiores a 0,5 μm .

Este mismo equipo de inventores desarrolló un método de síntesis homogénea, descrito 10 en las patentes US0042380A1 y US175530A1 (2005), que describe la mezcla de dos disoluciones de hidróxido de sodio y cloruro de calcio a 90°C para producir partículas de hidróxido de calcio con tamaños de partícula de entre 50 y 500 nm. Dichas partículas, sometidas a procesos de lavado y diálisis y, posteriormente, son suspendidas en etanol, propanol o isopropanol, dan lugar al producto comercial conocido como Nanorestore®.

15 El hecho de que estas vías de síntesis y de purificación deban realizarse usando agua dificulta el control sobre el tamaño medio de partícula, debido a la aparición de fenómenos de disolución-reprecipitación por los que las partículas de mayor tamaño crecen a expensas de la disolución de las de menor tamaño. A su vez, el mayor tamaño implica la reducción del área superficial específica (y de la reactividad), que para este 20 producto alcanza valores máximos de hasta 35 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

En la patente DE10327514B3 (2005) se plantea la producción de nanocales siguiendo una ruta de síntesis solvotermal que involucra la hidrólisis a elevada temperatura de alcóxidos de calcio. Las partículas generadas de esta forma presentan tamaños de partícula de entre 30 y 300 nm y valores de área superficial específica de hasta 39 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 25 1. No obstante, en ese documento no se especifican las condiciones de elaboración del producto comercializado bajo el nombre de Calosil®.

También se han explorado numerosos métodos para producir partículas de hidróxido de calcio y magnesio debido a su potencial como sistemas de captura de gases, principalmente de naturaleza ácida y contaminantes (CO_2 , SO_x , N_xO_x , HX). 30 En esa línea, Kirchgessner et al. propusieron la síntesis de hidróxido de calcio mediante el apagado modificado del óxido de calcio en presencia de lignosulfonato de calcio para su uso como adsorbente de dióxido de azufre en la patente US4786485 (1988) , método por el que se logran obtener agregados de tamaño micrométrico de partículas de hidróxido con áreas superficiales de hasta 40 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Por otro lado, en las patentes WIPO PCT220775 A9 (2016) y EU3334690 B1 (2015), presentadas por Lhoist SA, se detalla un procedimiento industrial por el cual se obtienen partículas de hidróxido de calcio mediante procesos controlados de hidratación, secado y pulverizado de óxido de calcio utilizando hidratadores industriales y molinos de secado 5 flash. De esta forma se consigue un producto económico de aceptable reactividad, de elevada porosidad y con áreas superficiales de hasta $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, comercializado bajo el nombre Sorbacal®.

La particular desventaja que presentan estos métodos radica principalmente en el escaso control del tamaño de partícula y en la formación de aglomerados porosos de 10 tamaños, por lo general, superiores a 10 μm . Además, las partículas presentan baja estabilidad coloidal y tienden a aumentar de tamaño. La combinación de estos condicionantes trae como consecuencia la disminución de la reactividad total de los productos obtenidos debido a la formación de capas de pasivación que impiden la reactividad de gran parte del material más interno. Esto hace necesarios procesos 15 adicionales de purificación, secado y pulverizado a posteriori que conllevan la posible aparición de nuevos fenómenos de aglomeración, a los que se asocia la pérdida de área superficial, porosidad y reactividad.

Por otro lado, su aplicación en sustratos porosos (por ejemplo, piedra ornamental) como tratamientos de consolidación del Patrimonio Histórico-Artístico tiende a provocar la 20 formación de films superficiales con muy bajo grado de protección. Esto se debe a que las nanopartículas dispersas en el alcohol (comúnmente etanol o *i*-propanol) penetran rápidamente en el sustrato, pero migran a la superficie tratada debido a la rápida evaporación de dicho disolvente. Este problema es difícil de evitar y supone un gran hándicap para la aplicación efectiva de estos tratamientos de conservación. Para 25 evitarlo, es deseable modificar las propiedades superficiales de las partículas, como el potencial ζ , para favorecer o evitar de manera controlada la aglomeración y floculación de las mismas en un determinado entorno químico o momento. Sin embargo, esto no es posible con la tecnología y materiales conocidos por el solicitante.

30 DOCUMENTOS CITADOS

- [1] C. Rodriguez-Navarro and E. Ruiz-Agudo, *Pure Appl. Chem.*, **2018**, 90, 3, 523–550.
- [2] C. Rodriguez-Navarro and E. Sebastian, *Sci. Total Environm.*, **1996**, 187, 2, 79-91.
- 35 [3] T. Warscheid and J. Braams. *Int. Biobet. Biodegr.*, **2000**, 46, 4, 343-

368.

[4] I. Jimenez-Gonzalez, C. Rodriguez-Navarro and G. W. Scherer, *J. Geophys. Res. Earth Surf.*, **2008**, 113, F2, 1-17.

5 [5] M. Schiro, E. Ruiz-Agudo and C. Rodriguez-Navarro, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 109, 26, 265503-265507.

[6] L. Lazzarini, M. L. Tabasso, in *Il Restauro della Pietra*, Cedam, Milan, **1986**.

[7] G. W. Scherer and G. S. Wheeler. *Key Eng. Mater.*, **2009**, 391, 1-25.

10 [8] D. Chelazzi, R. Giorgi and P. Baglioni, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57, 25, 7296-7303.

[9] R. Giorgi, M. Baglioni, D. Berti and P. Baglioni, *Accounts Chem. Res.*, **2010**, 43, 6, 695-704.

[10] M. Favaro, P. Tomasin, F. Ossola and P. A. Vigato, *Appl. Organometal. Chem.*, **2008**, 22, 12, 698-704.

15 [11] C. Rodriguez-Navarro, A. Suzuki and E. Ruiz-Agudo, *Langmuir*, **2013**, 29, 36, 11457-11470.

[12] P. Tomasin, G. Mondin, M. Zuena, N. El Habra, L. Nodari and L.M. Moretto, *Powder Technology*, **2019**, 344, 260-269.

20 OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención permite producir nanopartículas de hidróxidos metálicos, preferentemente hidróxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, y otras sales tales como los sulfatos derivados de estos mismos metales, funcionalizadas con 25 compuestos que comprenden silicio, preferentemente silicio en la forma de grupos de tipo siloxano (-Si-O-Si-), silanol (-Si-OH) o sus derivados (ej., alcoxi-silanos)

En particular, este procedimiento permite producir nanocales (nanopartículas de hidróxido de calcio), funcionalizadas con recubrimientos de Si-O.

30

El método de la invención presenta una serie de ventajas respecto a los antecedentes mencionados en la invención anterior:

35 (i) es un método solvotermal (temperatura < 80 °C) de relativa simplicidad y de alto rendimiento, permitiendo su escalado y producción industrial con elevada eficiencia coste-beneficio;

(ii) genera un producto con una pureza media del 95.0 % ($\pm 2.5 \%$) según datos cuantitativos obtenidos mediante análisis termogravimétrico (Fig. 2), una pureza superior a la obtenida con los métodos conocidos por el solicitante.

5 (iii) permite obtener nanopartículas, en particular, nanocales, de dimensiones inferiores a los 200 nm, con un área superficial de más de $70 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor que, en el caso de las nanocales supera con creces el valor de área superficial más elevado, $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, obtenido por otras rutas en la actualidad;

Las nanopartículas obtenibles mediante este procedimiento tienen las siguientes ventajas:

- 10 • Elevada pureza (95.0 % $\pm 2.5 \%$)
• Con carga y funcionalización superficiales a medida y en función de la aplicación.
• Comportamiento coloidal modulable, presentando un grado mínimo de agregación en suspensiones alcohólicas y gran capacidad de floculación en
15 suspensiones acuosas y/o hidroalcohólicas.
• Tamaños de partícula muy reducidos (<200nm)
• Área superficial extremadamente elevada ($>70 \text{ m}^2/\text{g}$)
• Reactividad y eficiencia neta (en cuanto a velocidad y porcentaje reaccionado) aproximadamente 3 veces mayor que la de los productos
20 comerciales de referencia. (Fig. 7)

Estos nanomateriales, y en especial las nanocales funcionalizadas con Si-O, tienen múltiples aplicaciones en diferentes campos.

25 En particular, pueden ser de enorme utilidad en biomedicina (desinfección en implantes dentales, y osteo-regeneración/osteointegración), en farmacología (control de pH/acidosis), medioambiente (captura de gases ácidos, control de pH en aguas), industrias del papel y plásticos, y en la conservación del Patrimonio Histórico-Artístico (como consolidante de materiales de construcción y escultóricos porosos aplicado como dispersión alcohólica).

30

35

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras presentadas en esta memoria tienen mero carácter ilustrativo y no limitativo.

5 **Figura 1.**- Caracterización mediante DRX, donde se muestra que el producto obtenido siguiendo el procedimiento de la invención se compone de la fase mineral portlandita.

Figura 2.- Análisis termogravimétrico donde se muestra que el producto obtenido siguiendo el procedimiento de la invención se compone mayormente de hidróxido de calcio. La pureza del producto es superior al 95%, considerando que las trazas de 10 carbonato de calcio pueden haberse formado durante la manipulación y análisis de la muestra.

Figura 3. Caracterización mediante FT-IR, donde se demuestra la presencia de enlaces de tipo Si-O y SiO-H que confirman que la funcionalización con derivados de la sílice es viable según el procedimiento de la invención.

15 **Figura 4.** Caracterización mediante RMN de los elementos ^{29}Si (a) y ^1H (b), donde se demuestra la presencia de enlaces de tipo Si-O-Si y Si-OH en la forma de unidades estructurales de tipo $\text{Q}^0\text{-Q}^4$ que confirman que el recubrimiento de sílice se compone parcialmente de silicato de calcio hidratado.

20 **Figura 5.** Microfotografía y patrón de difracción de electrones (SAED) obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (a), donde se observan tanto la distribución de tamaños como la morfología de las partículas (nanocales) obtenidas. Se confirma que se obtienen partículas de portlandita trigonal, correspondientes al grupo espacial $P\bar{3}m1$. Mapas elementales obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión en modo de barrido (STEM) (b,c-f), donde se muestra que las especies de 25 silicio se encuentran recubriendo las nanopartículas sintetizadas.

Figura 6. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva correspondiente a la zona indicada en la microfotografía, que confirma la presencia de silicio en concentraciones considerables en el producto preparado según el procedimiento de la invención.

30 **Figura 7.** Análisis de adsorción de nitrógeno (a) correspondiente a las nanopartículas preparadas según la invención y curvas de cinética de carbonatación (b) evaluadas según el grado de conversión de hidróxido de calcio a carbonato de calcio con respecto a un producto de nanocal comercial. Se demuestra que el alto valor de área superficial específica favorece un mayor grado de carbonatación y una mayor velocidad de 35 reacción.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

A lo largo del presente documento se entenderá como "nanocal" a una partícula de hidróxido de calcio con dimensiones comprendidas entre los 10 y los 500 nm

5

En un primer aspecto, la presente invención describe un procedimiento, en adelante "procedimiento de la invención", para la producción de nanopartículas de hidróxidos metálicos funcionalizados con especies derivadas de la sílice que comprende una hidrólisis de alcóxidos metálicos en presencia de una fuente de silicio.

10

Concretamente, el procedimiento de la invención permite producir nanopartículas de hidróxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, con superficies modificadas por compuestos que comprenden silicio. En particular, permite obtener nanopartículas funcionalizadas superficialmente con nanofilms compuestos por derivados del SiO₂.

15

El metal (M) empleado de forma preferida en el procedimiento de la invención es un metal alcalinotérreo y especialmente preferible el uso de calcio, más preferentemente en su forma metálica pura y granular, dando lugar a nanocales funcionalizadas con compuestos que comprenden silicio.

20

En otra realización particular, la fuente de silicio es un compuesto en la forma de grupos de tipo siloxano (-Si-O-Si-), silanol (-Si-OH) o sus derivados (ej., alcoxi-silanos).

Desde el punto de vista procedural, en una realización particular, el procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

25

1. Obtener alcóxidos de metales mediante la reacción de oxido-reducción, en presencia de compuestos que comprenden silicio, preferentemente silicio en la forma de grupos de tipo siloxano (-Si-O-Si-), silanol (-Si-OH) o sus derivados (ej., alcoxi-silanos) de dichos metales al entrar en contacto con un exceso de alcohol alifático anhidro de cadena corta, a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C.

30

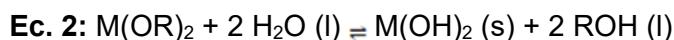
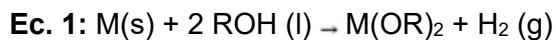
2. Realizar una reacción de hidrólisis con los alcóxidos obtenidos anteriormente.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende además una tercera etapa:

35

3. Separar las nanopartículas producidas de la mezcla de reacción, preferentemente mediante evaporación a presión reducida.

De forma más concreta, el método que se describe en la presente invención permite obtener nanopartículas de hidróxidos metálicos, preferentemente alcalinotérreos, de elevada reactividad funcionalizados con silicio, preferentemente funcionalizados 5 superficialmente con nanofilms compuestos por derivados del SiO₂, mediante un proceso solvo-termal en tres etapas (**a**, **b** y **c**), considerando el siguiente mecanismo de reacción:



10 **Etapa 1.**

La primera etapa del proceso solvo-termal consiste en la reacción irreversible de óxido-reducción entre un metal reductor y un alcohol en ausencia de agua, que da lugar a la formación de suspensiones de alcóxidos metálicos.

15 Los alcoholes (ROH) de uso preferible son de tipo alifático, anhidros y de cadena corta, siendo de uso especialmente preferente el etanol y más preferente aún el etanol absoluto.

La reacción transcurre preferiblemente en espacios de tiempo de entre 12 y 28 horas, siendo especialmente preferible que la primera etapa concluya en un tiempo comprendido entre 12 y 24 horas.

20 La proporción entre la masa del metal y el volumen de alcohol durante la primera etapa se ajusta a valores mayores o iguales a 0,5 g·L⁻¹ y menores o iguales a 20 g·L⁻¹, siendo 10 g·L⁻¹ la concentración preferible.

25 Esta primera etapa de la síntesis origina suspensiones alcohólicas de alcóxidos metálicos. En el caso particular en el que el metal empleado es calcio, la suspensión tiene aspecto homogéneo y de color blanco.

En una realización particular, para aquellos casos en los que, transcurrido el tiempo de reacción estimado, queden restos no reactivos del metal de partida, la suspensión generada puede ser filtrada, lo que permitirá un mejor control sobre las características del producto final.

30 En esta etapa es clave la presencia de una fuente de silicio en el medio de reacción.

En una realización particular, la fuente de silicio puede ser, tal y como se descubrió de forma fortuita en los ensayos realizados, el propio reactor de vidrio en el que se realiza la síntesis.

Sin embargo, existen otras fuentes de silicio, que permiten el aporte de tal componente 5 de forma más eficiente y controlada, con mayor capacidad de volumen de producción y escalado industrial.

Así, en una realización más particular, la sílice presente en la etapa 1 está en forma de nanopartículas de $\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$.

En otra realización particular, se incorporan especies de tipo alcoxisilano como fuente 10 de sílice. Este es el caso de la adición, en concentraciones muy bajas (150-1000 ppm), de alcoxisilanos tales como el tetraetil ortosilicato (TEOS), especie química de bajo coste que es perfectamente compatible con los solventes utilizados habitualmente.

Etapa 2

15 La segunda etapa del proceso solvo-termal consiste en la hidrólisis reversible del alcóxido formado en la fase anterior. La adición de un volumen controlado de agua permite la formación de nanopartículas de hidróxido de calcio en suspensión hidroalcohólica.

La proporción entre el volumen de agua añadido en la etapa 2 y el volumen de alcohol 20 añadido inicialmente se ajusta entre valores situados entre 0,01 y 0,1 v/v, estableciéndose de manera preferente un valor de 0,05.

Se establecen temperaturas de reacción moderadas, dentro del intervalo entre 70 y 110°C.

El control del tiempo de reacción es crucial, ya que determinará tanto el rendimiento, 25 como el tamaño y la morfología de las partículas obtenidas. Así, en las realizaciones preferentes se emplean tiempos de reacción menores o iguales a 60 minutos, preferentemente tiempos comprendidos en el intervalo [30-60] minutos, momento a partir del cual debe detenerse el proceso de reacción.

En una realización preferente, en la que se consigue un mejor rendimiento de reacción 30 y control del proceso de hidrólisis, se añade un volumen de tolueno de entre el 25% y el 30% del volumen total de reacción.

Etapa 3

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

- 5 Así, en una realización preferente de esta etapa, la evaporación de la fase líquida de la mezcla de reacción hidro-alcohólica ocurre a la temperatura de 80°C y es facilitada a presiones reducidas, inferiores a 30 mBar, preferentemente a 7 mBar.

Resultados del procedimiento de la invención

- 10 El valor del rendimiento medio final de la reacción general, calculado en base a la masa de hidróxido metálico puro y seco producido experimentalmente frente a la masa de esta misma sustancia generada de forma teórica, asumiendo un 100% de rendimiento, es mayor al 95%.

El procedimiento presenta como gran ventaja el control del crecimiento cristalino según 15 todos los ejes cristalográficos de los cristales de hidróxido de calcio, con un mayor efecto sobre el crecimiento de las caras (001), a lo largo de la dirección del eje cristalográfico *c*, lo que conlleva la obtención de partículas de hidróxido de calcio en forma de placas hexagonales muy delgadas, con un grosor mayor o igual a 5 nm y menor o igual a 25 nm. Este control en gran medida se debe a la formación de un recubrimiento superficial 20 de compuestos amorfos derivados del SiO₂, que estabiliza las nanopartículas.

Además, este recubrimiento (nanofilm) contribuye a la formación de interfases nanocementantes basadas en silicatos metálicos hidratados, (como silicatos de calcio hidratados o CSH), que otorgan al nanomaterial capacidad enlazante y reforzante.

Este producto puede ser dispersado en alcoholes alifáticos puros, o puede ser 25 almacenado en forma de polvo en función del tipo de uso al que sea destinado. De forma particular, el producto obtenido mediante el procedimiento descrito se puede someter a un proceso de pulverizado mecánico de manera que el aspecto final del producto es un polvo especialmente impalpable.

Esta ruta de síntesis y funcionalización presenta, además, gran versatilidad, habiéndose 30 probado experimentalmente que puede adaptarse fácilmente a la obtención de nanopartículas de distintas especies químicas, como sulfatos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, y especialmente para obtener nanopartículas de sulfato de calcio hemihidratado, CaSO₄·0.5H₂O funcionalizadas con silicio, por lo que estas realizaciones deben considerarse equivalentes a la expuestas.

Esta versatilidad amplía notablemente la gama de productos obtenibles y aumenta el grado de compatibilidad de los productos obtenibles productos a finalidades más específicas (distintos substratos, distintos tratamientos).

5 **Productos obtenibles por el procedimiento de la invención**

En otro de sus aspectos, la presente invención también se refiere a los productos obtenibles por el procedimiento de la invención, en particular las nanopartículas obtenibles, en adelante las "nanopartículas de la invención".

Así, son objeto de la invención unas nanopartículas de hidróxidos metálicos 10 funcionalizados con silicio cuyo diámetro equivalente, medido según las direcciones de los ejes cristalográficos a o b , se encuentra entre valores mayores o iguales a 20 nm y menores o iguales a 80 nm.

Las nanopartículas de la invención se caracterizan también por tener un área superficial específica mayor o iguales a $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y menor o iguales a $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

15 Las nanopartículas de la invención también se pueden caracterizar por su reducida carga superficial, que ésta comprendida, en las realizaciones preferentes, entre -2,5 mV y -1,5 mV.

En una realización particular, cuando las nanopartículas de la invención están 20 recubiertas por silicio en la forma de grupos de tipo siloxano, silanol o alguno de sus derivados, su carga superficial (potencial ζ) es de -2 mV.

En el caso de nanocales, esta carga superficial presenta un gran contraste con la carga superficial de las nanocales convencionales, que tienen valores entre +15 y +30 mV.

El reducido valor de la carga superficial de las nanopartículas de la invención permite controlar de forma activa el proceso de dispersión y aglomeración de tales 25 nanopartículas simplemente cambiando la constante dieléctrica del medio de dispersión. Por ejemplo, se pueden dispersar fácilmente y de forma estable en alcoholes alifáticos de cadena corta, como el etanol o el isopropanol, y es posible provocar su coagulación en presencia de solventes polares de elevada constante dieléctrica, tales como el agua.

30 **Aplicaciones de las nanopartículas de la invención**

Las características de las nanopartículas de la invención hacen que sea un gran candidato en su uso como consolidante multifuncional en conservación y restauración del patrimonio cultural, pero su uso no queda limitado a tal fin.

Así, también es objeto de la presente invención una composición para su uso como consolidante de materiales de construcción que comprende las nanopartículas de la invención, preferentemente las nanocales de la invención.

En una realización preferente, esta composición comprende alcoholes alifáticos de 5 cadena corta como dispersante y nanopartículas dispersas en una concentración de entre 5 y 25 gL⁻¹ (p/v).

De forma particular, es objeto de esta invención una composición para su uso como consolidante de piedra arenisca que comprende las nanocales de la invención.

10

También es objeto de esta invención una composición para su uso como consolidante de materiales fabricados con yeso que comprende las nanocales de la invención.

Modos de realización

15

EJEMPLO 1: Nanocales 1

Para sintetizar estas nanopartículas se han empleado los reactivos y disolventes descritos en la tabla 1:

Calcio metálico, 99 %, granular	2 g
TEOS, 99,8%	50 mg
Etanol absoluto	200 mL
Tolueno, 99,9 %	-
Agua ultrapura, Milli-Q	10 mL

Tabla 1. Reactivos y disolventes empleados en el ejemplo 1

20 Las condiciones de síntesis empleadas fueron las descritas en la tabla 2:

Tiempo 1^a Etapa	24 h
Tiempo 2^a Etapa	55 min
Temperatura	78 °C

Eliminación de disolventes	Rotavapor
-----------------------------------	-----------

Tabla 2. Condiciones de síntesis empleadas en el ejemplo 1

Mediante el procedimiento seguido en este ejemplo de síntesis se obtienen nanopartículas de hidróxido de calcio funcionalizadas con derivados de la sílice, presentando tamaños de entre 20 y 200 nm, un área superficial específica de $74,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y una carga superficial de -2,0 mV ($\pm 0,5 \text{ mV}$).

EJEMPLO 2: Nanocales 2

En un segundo modo de realización, para sintetizar estas nanopartículas se han empleado los reactivos y disolventes descritos en la tabla 3:

Calcio metálico, 99 %, granular 2 g

TEOS, 99,8 % 300 mg

Etanol absoluto 200 mL

Tolueno, 99,9 % 80 mL

Agua ultrapura, Milli-Q 10 mL

Tabla 3. Reactivos y disolventes empleados en el ejemplo 2

10

Y las condiciones de síntesis reflejadas en la tabla 4:

Tiempo 1^a Etapa 24 h

Tiempo 2^a Etapa 70 min

Temperatura 78 °C

Eliminación de disolventes Rotavapor

Tabla 4. Condiciones de síntesis empleadas en el ejemplo 2

15

Mediante el procedimiento seguido en este ejemplo de síntesis se obtienen nanopartículas de hidróxido de calcio funcionalizadas con derivados de la sílice, presentando tamaños de entre 20 y 250 nm, un área superficial específica de $78,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La carga superficial de las partículas obtenidas según este ejemplo es de $-2,5 \text{ mV}$ (± 0,5 mV). A pesar de que la cantidad añadida de TEOS es mayor que en el ejemplo de síntesis anterior el resultado es similar, indicando que la funcionalización es fácilmente reproducible. La adición de una mayor cantidad de TEOS supuso a su vez un incremento en el tiempo requerido para concluir la segunda etapa del procedimiento y obtener nanopartículas morfológicamente similares a las obtenidas según el ejemplo anterior.

Comparativa entre las nanopartículas de la invención y dos productos comerciales:

En otro ensayo, se comparó la carbonatación del producto obtenido en comparación con dos productos de nanocal comercial (Calosil® y Nanorestore®) en condiciones de 20°C y 80% de humedad relativa. (Fig. 7).

Al analizar la cinética de transformación de portlandita en calcita se observó que la velocidad de carbonatación del producto de la invención es notablemente mayor que la de ambos productos comerciales, dada su extrema reactividad asociada a la elevada área superficial específica.

Por otro lado, los valores de área superficial específica de los dos productos comerciales analizados no alcanzan valores superiores a $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que el área superficial de las nanopartículas de Si-NL supera los $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de nanopartículas de hidróxidos metálicos
5 funcionalizados con silicio que comprende una hidrólisis de alcóxidos metálicos en presencia de una fuente de silicio.

- 2.- Procedimiento según reivindicación anterior caracterizado por que los metales de partida con metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición.
10
- 3.- Procedimiento según reivindicación anterior, en el que el metal de partida es calcio.

- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la fuente se silicio es un compuesto en la forma de grupos de tipo siloxano (-Si-O-Si-), silanol (-Si-OH) o sus derivados.
15

- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:
 1. Obtener alcóxidos de metales mediante la reacción de oxido-reducción, en
20 presencia de compuestos que comprenden silicio, de dichos metales al entrar en contacto con un exceso de alcohol alifático anhidro de cadena corta, a una temperatura comprendida entre 70 y 110°C.
 2. Realizar una reacción de hidrólisis con los alcóxidos obtenidos anteriormente.

- 25 6.- Procedimiento según reivindicación anterior que además comprende una tercera etapa consistente en separar las nanopartículas producidas de la mezcla de reacción mediante evaporación a una presión inferior a 30 mBar.

- 7.- Procedimiento según reivindicaciones 5 o 6, en el que el alcohol empleado es etanol,
30 más preferentemente etanol absoluto.

- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la primera etapa se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 12 y 24 horas.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que la proporción entre la masa del metal y el volumen de alcohol durante la primera etapa se ajusta a valores mayores o iguales a $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y menores o iguales a $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 caracterizado por que la sílice presente en la etapa 1 está en forma de nanopartículas de $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 caracterizado por que la sílice presente en la etapa 1 es un alcoxisilano, preferentemente tetraetil ortosilicato.

10

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, siendo el mismo vidrio del reactor la fuente de silicio.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque proporción entre el volumen de agua añadido en la etapa 2 y el volumen de alcohol añadido inicialmente está entre 0,01 y 0,1 v/v.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, caracterizado por 20 que la etapa 2 se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 70 a 110°C.

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, caracterizado por que la etapa 2 tiene un tiempo de reacción menor o igual a 60 minutos.

25

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 15 que además comprende la adición, en la etapa 2, de un volumen de tolueno comprendido entre el 25% y el 30% del volumen total de reacción.

30 17.- Nanopartícula obtenibles según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

18.- Nanopartícula de hidróxidos metálicos funcionalizados con silicio que posee un diámetro equivalente, medido según las direcciones de los ejes cristalográficos *a* o *b*, comprendido entre 20 nm y 80 nm.

5 19.- Nanopartícula según cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18 que posee un área superficial comprendida entre $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

20.- Nanopartícula según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19 que presenta una carga superficial de -2.5 a -1.5 mV.

10

21.- Uso de la nanopartícula según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20 como consolidante.

15 22.- Composición consolidante que comprende al menos una nanopartícula según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19.

23.- Composición consolidante de piedra arenisca que comprende al menos una nanopartícula según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19.

20 24.- Composición consolidante de yeso que comprende al menos una nanopartícula según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19.

25 25.- Composición consolidante según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24 que comprende alcoholes alifáticos de cadena corta como dispersante y nanopartículas dispersas en una concentración de entre 5 y 25 g L⁻¹ (p/v).

Figura 1

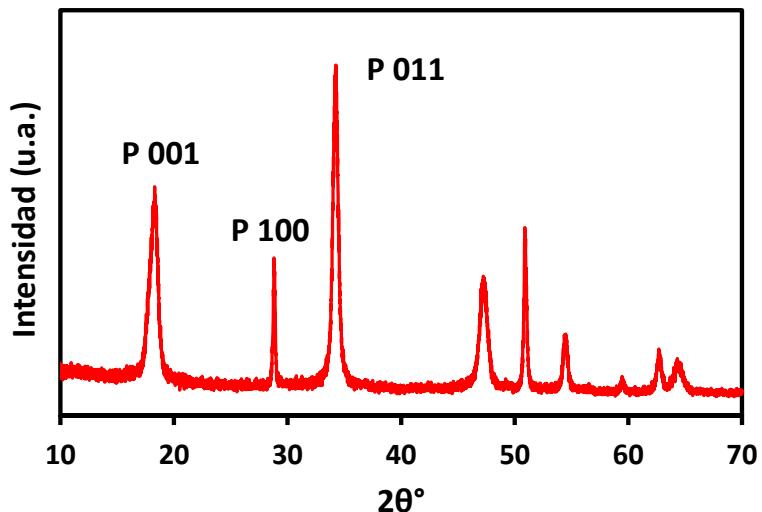


Figura 2

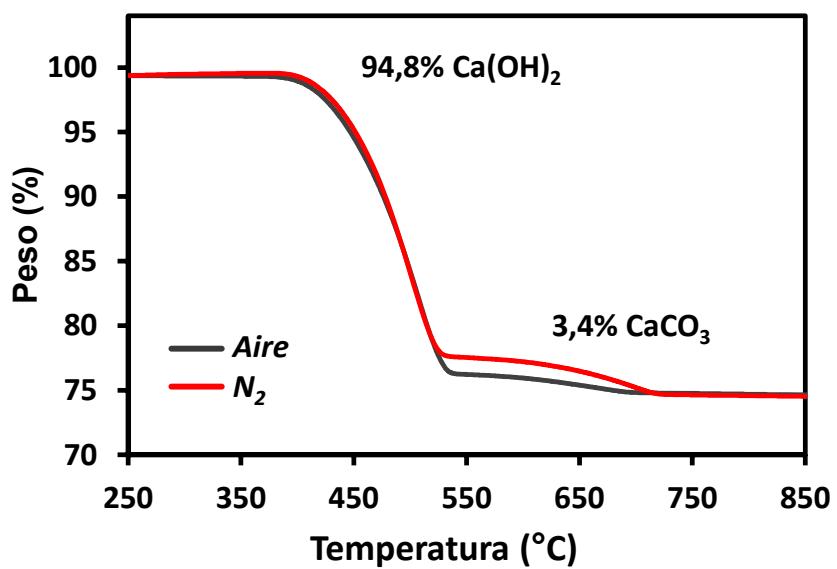


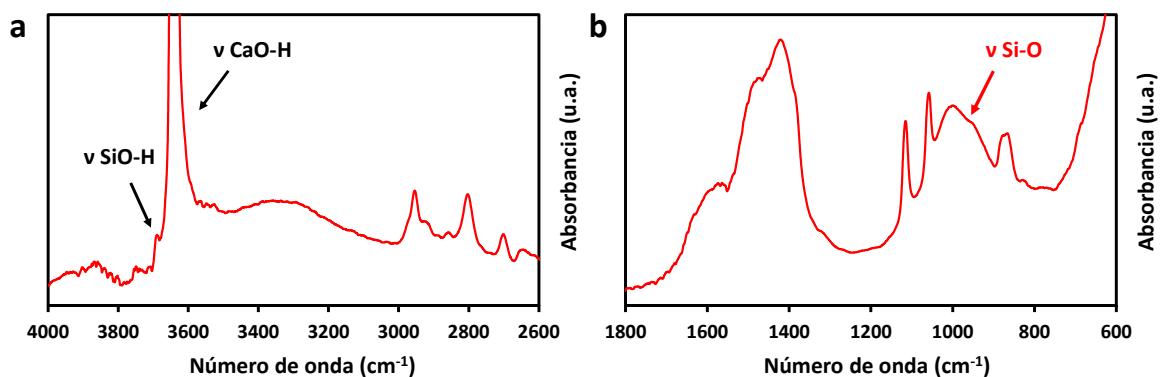
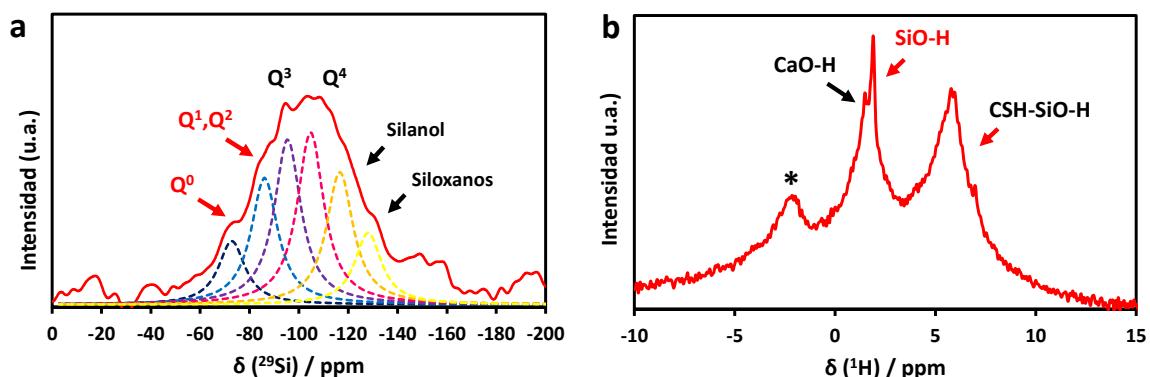
Figura 3**Figura 4**

Figura 5

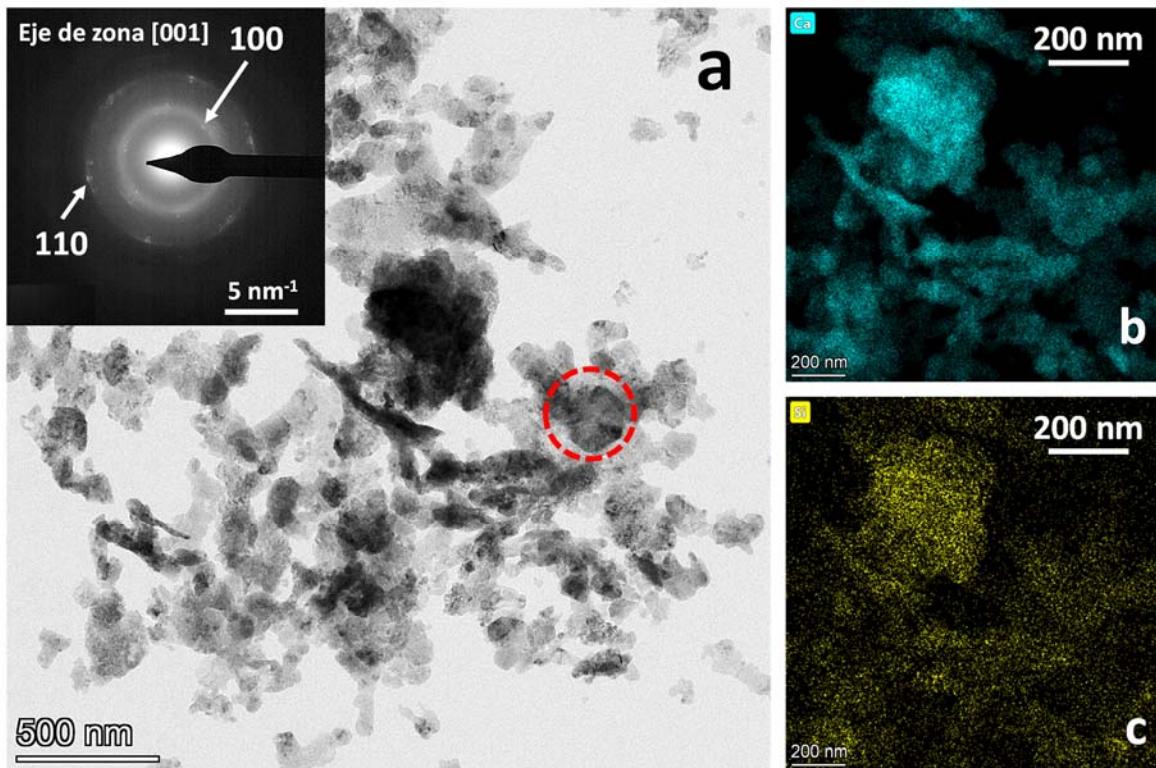


Figura 6

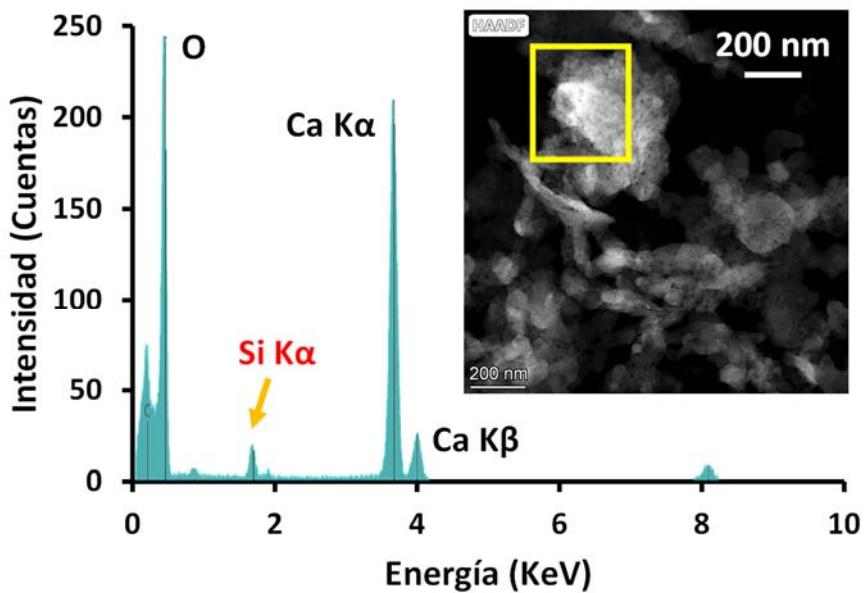
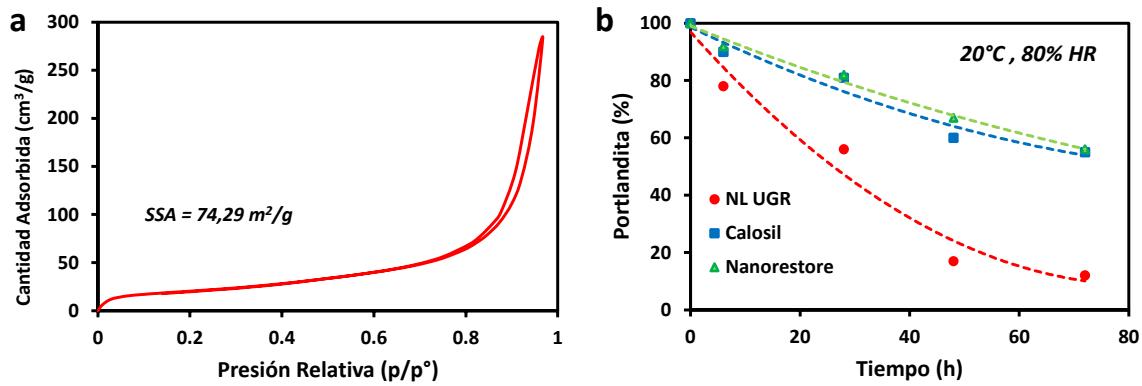


Figura 7



②1 N.º solicitud: 202330273

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2023

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	66	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X		ES 2932560 A1 (UNIV GRANADA) 20/01/2023; resumen y Descripción detallada de la invención.	1-17
X		PROKOPOWICZ, M., et al., Preparation and in vitro characterisation of bioactive mesoporous silica microparticles for drug delivery applications, Materials Science and Engineering C, 10/11/2015, Vol. 60, páginas 7 - 18, ISSN 0928-4931, <DOI: doi:10.1016/j.msec.2015.11.017>; resumen, apartado: "2.1.1 MSM synthesis".	1-17
X		PANCRAZI, F., et al., Preparation of gels in the CaO ₂ @Al ₂ O ₃ @SiO ₂ from metal alkoxides, Journal of non-crystalline solids, 01/02/1984, Vol. 63, Nº 1-2, páginas 81 - 93, ISSN 0022-3093, <DOI: doi:10.1016/0022-3093(84)90388-0>; resumen, apartado: "2. Experimental".	1-17
X		POOLOGASUNDARAMPILLAI, G., et al., Poly(γ-glutamic acid)/silica hybrids with calcium incorporated in the silica network by use of a calcium alkoxide precursor, Chemistry - A European Journal, 23/06/2014, Vol. 20, Nº 26, páginas 8149 - 8160, ISSN 0947-6539 (print) ISSN 1521-3765 (electronic), <DOI: doi:10.1002/chem.201304013>; resumen, apartado: "Experimental Section".	1-17
X		KEN, M., et al., SO ₂ absorbability of lime powder coated with silica and alumina, Journal of the Ceramic Society of Japan, 30/11/2001, Vol. 110, Nº 1280, páginas 293 - 298, ISSN 0914-5400 (print), <DOI: doi:10.2109/jcersj.110.293>; resumen, apartado: "Experimental method", figs.	17-20
X		KAMAL KHALAF, M., et al., Evaluation of Nanolime-Silica Core-Shell for Consolidation of Egyptian Limestone Samples with Application on an Archaeological Object, Nano Hybrids and Composites, 31/08/2022, Vol. 37, págs. 91-102, ISSN: 2297-3400, doi: 10.4028/p-ant5zg; resumen y apartado: "Materials and Methods".	17-25
X		BARBERENA-FERNANDEZ, A.M., et al., Use of nanosilica- or nanolime-additioned TEOS to consolidate cementitious materials in heritage structures: Physical and mechanical properties of mortars, Cement and Concrete Composites, 01/01/2019, Vol. 95, páginas 271 - 276, ISSN 0958-9465 (print), <DOI: doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.09.011>; resumen y apartado: "2. Experimental".	17-25

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 30.01.2024	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
--	---------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01F11/02 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C04B22/06 (2006.01)

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

C01F, B82Y, C04B

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

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