

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 754**

51 Int. Cl.:

C01F 11/02 (2006.01)

C04B 20/00 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2015 E 15425117 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3187465**

54 Título: **Nanotubos, procesos para obtenerlos y composiciones de cemento que los comprenden**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2019

73 Titular/es:

ITALCEMENTI S.P.A. (50.0%)
Via Stezzano, 87
24126 Bergamo, IT y
FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH &
INNOVATION (50.0%)

72 Inventor/es:

DOLADO, JORGE SANCHEZ;
JAUREGI, EDURNE ERKIZIA y
MARCHI, MAURIZIO ILER

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 720 754 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

Nanotubos, procesos para obtenerlos y composiciones de cemento que los comprenden

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención describe la preparación de nanotubos hechos de portlandita, la forma de origen natural del hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10 **Antecedentes de la invención**

[0002] Los materiales basados en cemento se usan en gran medida en edificios especialmente por su resistencia a la compresión. Sin embargo, estos materiales muestran generalmente una respuesta quebradiza bajo un esfuerzo de tracción.

15 [0003] Con el fin de superar esta deficiencia, el hormigón se endurece a menudo mediante la introducción de materiales de refuerzo en la matriz de cemento, principalmente tales como varillas o fibras de acero, habitualmente microfibras orientadas aleatoriamente hechas de acero, vidrio o materiales poliméricos. El objetivo principal del uso de las varillas de acero es prevenir un agrietamiento macroscópico que podría conducir a un fallo estructural, mientras que el uso de las microfibras es principalmente para reducir la formación de grietas microscópicas, producidas habitualmente por contracción autógena y relacionada con el secado al principio de la etapa de hidratación, y para inhibir el desarrollo de estas grietas microscópicas en grietas macroscópicas. Sin embargo, dado que las varillas y las microfibras pueden ejercer su función estructural a mayores escalas, los enfoques indicados anteriormente para reforzar no tienen en cuenta lo suficiente los daños químicos y mecánicos que se podrían originar a nanoescala en el interior del hormigón. De hecho, una forma de mejorar las propiedades de los materiales basados en cemento sería realizar un ajuste fino de su nanoestructura, un objetivo que se ha intentado de numerosas formas pero que aún no se ha conseguido.

30 [0004] Se han propuesto varios enfoques para mejorar las características de la nanoestructura del cemento. Uno de los enfoques es el desarrollo de nanofibras para evitar que las nanogrietas se formen y se desarrollen. Véase M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa, S. P. Shah, Cem. Concr. Compos. 2010, 32, 110.

35 [0005] Los nanotubos son estructuras tubulares de escala nanométrica. Debido a sus altas propiedades mecánicas, resistencia a la tracción, módulo elástico y relación de aspecto, se ha sugerido que los nanotubos hechos de carbono (CNT) son un material de refuerzo ideal; véanse, por ejemplo, M. Endo, S. Iijima, M. S. Dresselhaus, Carbon nanotubes, Pergamon Press, Oxford, UK, 1997; M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine Nature 1997, 389, 582; S. Iijima, T. Ichihashi Nature 1993, 364, 737.

40 [0006] Sin embargo, dado que los nanotubos de carbono son hidrófobos, se debe tener en cuenta que su naturaleza química es bastante diferente de los minerales orgánicos que forman una matriz de cemento, de modo que los CNT tenderían a agruparse, lo que hace difícil dispersarlos de forma homogénea y tenerlos anclados finalmente a una matriz de cemento. Debido a estas razones, los CNT resultan ser difíciles de usar como elementos de refuerzo en materiales basados en cemento.

45 [0007] Los nanotubos más adecuados para usar en el campo de los materiales de cemento podrían ser razonablemente aquellos que pudieran ser más químicamente compatibles con los componentes principales de una matriz de cemento, proporcionando de ese modo potencialmente una mayor afinidad por la matriz de cemento y una mejora de las propiedades mecánicas del producto final.

50 [0008] En teoría, un ejemplo de tales nanotubos podría ser nanotubos de portlandita y/o tobermorita. La portlandita es un mineral óxido, la forma de origen natural del hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Es un producto de hidratación del cemento Portland y el análogo de calcio de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

55 [0009] La tobermorita es un mineral de hidrato de silicato de calcio. La portlandita y la tobermorita son compuestos inorgánicos estratificados y no se conocen hasta la fecha nanotubos de estos materiales.

60 [0010] Simulaciones atómicas recientes han mostrado la posibilidad de que puedan existir, en teoría, nanopartículas de portlandita dado que la energía de flexión requerida para esta formación es equivalente a la que se encuentra en otros nanotubos inorgánicos existentes tales como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y nanotubos de carbono; véase H. Manzano *et al.*, Advanced Materials 24 (24), 3239-3245, 2012. Sin embargo, aparte de las teorías indicadas anteriormente, hasta la fecha, como se ha mencionado anteriormente, no se ha descrito ninguna síntesis de nanotubos de portlandita ni se ha descubierto ningún informe de nanotubos de portlandita de origen natural.

65 [0011] En la bibliografía existente, se puede encontrar la preparación de diferentes materiales inorgánicos tubulares tales como dicalcogenuros, haluros, óxidos e hidróxidos metálicos. Entre los hidróxidos, también se ha informado de la síntesis de nanotubos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$; véase, por ejemplo, W. Fan *et al.*, J. Mat. Chem. 13, 3062-3065, 2003. Dado

que el magnesio pertenece al mismo grupo de la tabla periódica que el calcio, comparten ciertas tendencias químicas de un modo tal que, en teoría, se podría usar una ruta sintética usada para obtener los nanotubos de $Mg(OH)_2$ de forma análoga como modelo para obtener nanotubos de hidróxido de calcio.

5 **[0012]** Sin embargo, se ha de subrayar que debido a sus características químicas y físicas, el ion de calcio no se comporta completamente igual que el ion de magnesio y de ese modo tales reacciones análogas podrían no tener un resultado similar. Se conoce que, en comparación con el magnesio, el calcio (así como el estroncio y el bario) muestra una mayor reactividad e intercambio de ligando. Además, en el caso de los compuestos hidróxidos, el hidróxido de calcio es una base más fuerte que el hidróxido de magnesio, soluble en agua mientras que $Mg(OH)_2$ es
10 insoluble. $Ca(OH)_2$ reacciona con bastante facilidad con CO_2 para dar $CaCO_3$, mientras que $Mg(OH)_2$ es bastante estable frente a la carbonatación. De hecho, se pueden mencionar las siguientes publicaciones que se refieren a la síntesis de nanotubos de carbonato de calcio para aplicaciones biológicas, en concreto suministro de fármacos: H. Sugihara *et al.* Materials Letters 63, 322-324, 2009; J. Tang *et al.* Biol. Trace Elem. Res. 147, 408-417, 2012.

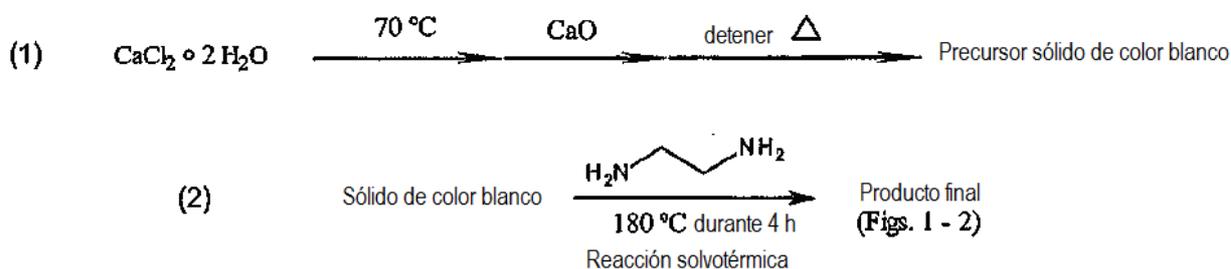
15 **[0013]** Sin embargo, como se ha indicado, no se ha encontrado hasta la fecha ningún informe de nanotubos de portlandita.

[0014] En el artículo mencionado anteriormente de W. Fan *et al.* se sintetizaron nanotubos de $Mg(OH)_2$ a través de un precursor, es decir, nanoalambres de $Mg_{10}(OH)_{18}Cl_2 \cdot 5H_2O$ obtenidos por reacción de una solución de cloruro de magnesio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) con óxido de magnesio. El precursor, o compuesto intermedio, se filtró a continuación, se lavó y se secó, y después de eso se puso en una autoclave con etilendiamina como disolvente para experimentar una reacción solvotérmica, llevada a cabo a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Después de la finalización de la reacción solvotérmica se obtuvieron los nanotubos de hidróxido de magnesio mencionados anteriormente. Los autores sugieren que la formación de tales nanotubos de $Mg(OH)_2$ se debe a dos factores, siendo el primero la morfología de
20 tipo alambre del precursor $Mg_{10}(OH)_{18}Cl_2 \cdot 5H_2O$, y el segundo el uso del ligando bidentado coordinante de etilendiamina que se cree que desempeña un papel principal en el mecanismo de formación de los nanotubos de $Mg(OH)_2$.

30 **[0015]** Además L. Zhuo *et al.*, Crystal growth and design, 9(1), 1-6, 2009, describen una síntesis solvotérmica de nanotubos de $Mg(OH)_2$ llevada a cabo en autoclave, donde de nuevo se necesitan aislar compuestos intermedios, y se requiere que se repitan etapas de lavado y centrifugación varias veces (de 5 a 7 veces) antes de llevar a cabo la reacción solvotérmica en una solución de agua/metanol 1:1.

[0016] Cuando se intenta en primer lugar desarrollar una ruta sintética posible para nanotubos de $Ca(OH)_2$ de acuerdo con los fines de la presente invención, como primer intento se llevó a cabo una reacción similar al modelo propuesto en el artículo mencionado anteriormente de W. Fan *et al.*, con el objetivo de producir posiblemente nanotubos de $Ca(OH)_2$ en lugar de $Mg(OH)_2$ a través de una ruta análoga. De ese modo, haciendo reaccionar en primer lugar dihidrato de cloruro de calcio (en lugar de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) con CaO (en lugar de MgO), se obtuvo un precursor, o compuesto intermedio, sólido de color blanco; se filtró, se lavó y se secó, y después de eso se puso en una autoclave con etilendiamina como disolvente para someterlo a una reacción solvotérmica.
40

[0017] El proceso se resume mediante los siguientes esquemas de reacción 1 y 2.

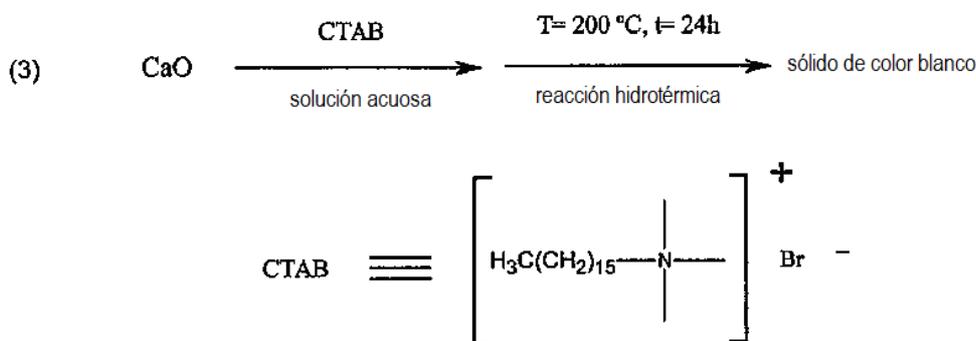


45 **[0018]** El producto final fue una mezcla que incluye carbonato de calcio así como cierta cantidad de $Ca(OH)_2$. El agua usada se descarbonató. En la Figura 1 comparativa de las figuras adjuntas, se muestra el difractograma de rayos X (XRD) del sólido final que se obtiene en el esquema 2 de reacción anterior después de tratamiento solvotérmico. Los picos que se observan en el difractograma se pueden asociar a los siguientes compuestos: calcita (JCPDS 01-072-1937), vaterita (JCPDS 00-024-0030), aragonita (JCPDS 00-041-1475), tres minerales diferentes de $CaCO_3$ e hidróxido de calcio (JCPDS 01-084-1267). (JCPDS: Comité adjunto de estándares de difracción de polvo). Sin embargo, incluso aunque se puede determinar cierta cantidad de $Ca(OH)_2$ por difracción como se muestra en la Figura 1, cuando se caracteriza la morfología del mismo producto final mediante TEM (JEOL JEM-1230 a 120 kV), la Figura 2 comparativa adjunta muestra que no se pudieron detectar ni nanotubos, ni se pudo observar ningún tipo de
50

forma o morfología de tipo fibra.

[0019] H. Dhaouadi *et al.*, Nano-Micro Letters 3(3), 153-159, 2011 describen un método adicional para obtener nanovarillas de $Mg(OH)_2$, en este caso mediante una reacción hidrotérmica que parte de polvo de MgO disperso en solución acuosa en presencia de bromuro de cetiltetrametilamonio (CTAB) como tensioactivo. La referencia informa que los tensioactivos se usan para preparar nanopartículas de óxido metálico en las que los grupos polares interactúan directamente con las superficies de las partículas e influyen en gran medida en la forma. CTAB es un tensioactivo catiónico que se puede adsorber sobre la superficie de $Mg(OH)_2$ y actuar como agente director mediante la interacción de grupos de cabeza cargados positivamente (CTA+) con grupos hidroxilo (O-H).

[0020] Por lo tanto, cuando se intentó de nuevo desarrollar a partir de tal reacción un modelo para una ruta sintética posible de nanotubos de $Ca(OH)_2$ de acuerdo con los fines de la presente invención, como intento adicional se adoptó una ruta sintética correspondiente a partir de la misma de acuerdo con el siguiente esquema 3 de reacción:



[0021] En este caso, se obtuvo una mezcla de hidróxido de calcio y carbonato de calcio y se caracterizó por XRD, pero cuando se analizó la morfología de la mezcla por TEM (JEOL JEM-1230 a 120 kV), se mostraron morfologías de tipo plaqueta y sin forma en la evidencia de TEM de la Figura 3 comparativa adjunta. Por lo tanto, las morfologías que se obtuvieron no fueron ni siquiera de tipo fibra o de tipo varilla, ni tampoco de tipo nanotubo como era exactamente el objetivo de acuerdo con los fines de la presente invención.

[0022] Además, un intento de acuerdo con los fines de la presente invención de repetir el proceso que se ha propuesto por el artículo mencionado anteriormente de L. Zhuo *et al.* por reemplazo de la materia prima de $MgCl_2$ con $CaCl_2$ no obtuvo éxito, dado que no se pudo formar ningún compuesto intermedio útil.

[0023] La evidencia anterior confirmó que, dentro del ámbito del problema técnico al que se enfrenta la presente invención, el calcio no se comporta de la misma forma que el magnesio de un modo tal que los antecedentes en la técnica que se refieren a nanotubos de $Mg(OH)_2$ resultan ser un modelo básicamente inútil en los intentos de proporcionar nanotubos de $Ca(OH)_2$ con propiedades satisfactorias de acuerdo con los fines de la presente invención.

[0024] Para tal fin, se tuvo que concebir de ese modo una ruta sintética diferente.

Breve descripción de la invención

[0025] De acuerdo con la presente invención, se obtienen nanotubos de portlandita mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- a) hacer reaccionar cloruro de calcio con óxido de calcio en solución acuosa, para obtener de ese modo una dispersión acuosa;
- b) alimentar como tal la dispersión acuosa obtenida en la etapa a) a una reacción hidrotérmica, para obtener de ese modo nanotubos de portlandita.

[0026] La invención también se refiere al uso de dichos nanotubos de portlandita como componente para composiciones de cemento, en particular como material de refuerzo para proporcionar productos de cemento con propiedades mecánicas mejoradas, en especial resistencia bajo esfuerzo de tracción.

[0027] La invención también se refiere a dichas composiciones de cemento y productos finales obtenidos a partir de las mismas, que comprenden dichos nanotubos de portlandita como componente, en particular como material de refuerzo. En particular, se refiere a composiciones de cemento que comprenden al menos un aglutinante hidráulico y agregados para la producción de mortero u hormigón, que comprenden los nanotubos de portlandita mencionados

anteriormente.

Descripción detallada de la invención

5 **[0028]** En una realización preferente, se obtienen nanotubos de portlandita llevando a cabo la etapa a) como sigue a continuación: se calienta una solución acuosa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihidrato de cloruro de calcio) a una temperatura moderada, entre 40 °C y 100 °C, más particularmente entre 60 °C y 80 °C y a continuación se añade CaO a la solución calentada y se agita durante un tiempo de al menos 5 minutos. Cuando se completa la adición de CaO , se detiene el calentamiento y la dispersión obtenida se deja enfriar y que reaccione a temperatura ambiente durante un periodo prolongado de tiempo, al menos 24 horas.

10 **[0029]** Después de la finalización de la etapa a), sin ningún tratamiento previo tal como filtración o lavado, la dispersión se somete a continuación a la etapa b) mediante alimentación directa de la misma como tal a un reactor para la reacción hidrotérmica de acuerdo con la etapa b).

15 **[0030]** La reacción hidrotérmica se lleva a cabo calentando la dispersión a una temperatura preferentemente en un intervalo entre 160 °C y 270 °C, más particularmente entre 180 °C y 270 °C durante un tiempo de al menos 4 horas. El sólido final obtenido de ese modo se filtra y se aclara con agua.

20 **[0031]** El sólido obtenido de ese modo es portlandita con una estructura de nanotubos, definida mediante caracterización basada principalmente en difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La estructura de nanotubos de la fibra se puede confirmar además por extracción de los perfiles de densidad electrónica de las imágenes de TEM, por ejemplo de un área específica delimitada en la imagen de TEM. El perfil de densidad electrónica muestra la intensidad de los electrones que pasan a través del material analizado. Cuando la intensidad es alta, o relativamente alta, significa que no existe ningún material, dado que no hay ningún tránsito de electrones a través de ningún material, o que existe un tránsito electrónico a través de una capa de material muy delgada. Por el contrario, cuando la intensidad es baja o se aproxima cero, significa que el material es bastante compacto de un modo tal que los electrones no son capaces de transitar a través del material. El perfil de densidad electrónica del nanotubo muestra una alta intensidad en la parte exterior del tubo, que disminuye a casi cero (los electrones no pasan a través de las paredes de los nanotubos formados por capas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), y a continuación aumenta en cierta medida en el medio del tubo, lo que indica que los electrones pasan a través de una capa delgada de material como ocurriría en el caso de un tubo hueco.

35 **[0032]** Además, a partir del perfil de densidad electrónica también se puede medir el diámetro interior del nanotubo.

Descripción de las figuras

40 **[0033]** Como se ha descrito anteriormente, las Figuras 1 a 3 de las figuras adjuntas muestran un difractograma de rayos X, XRD (Figura 1) e imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Figuras 2 y 3) de productos de referencia preparados con fines comparativos y que caen fuera del ámbito de la presente invención.

45 La Figura 4 y la Figura 11 muestran difractogramas de rayos X, XRD, de muestras que se obtienen en los siguientes Ejemplos 1 y 2, respectivamente, de acuerdo con la invención.

Las Figuras 5 y 6 muestran imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la muestra que se obtienen en el siguiente Ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

50 La Figura 7 muestra un perfil de densidad electrónica de la muestra de la Figura 6.

Las Figuras 8 y 9 muestran una imagen de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) de la muestra que se obtiene en el siguiente Ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

55 La Figura 10 muestra un perfil de densidad electrónica de la muestra de la Figura 9.

La Figura 12 muestra una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la muestra que se obtiene en el siguiente Ejemplo 2 de acuerdo con la invención.

60 La Figura 13 muestra una ampliación de la Figura 12.

La Figura 14 muestra un perfil de densidad electrónica de la muestra obtenida en el mismo Ejemplo 2.

Ejemplos

65 **[0034]** Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar en modo alguno en el ámbito de la misma. La caracterización del producto final que se obtiene en los ejemplos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X

(XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) como sigue a continuación. Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Philips X'Pert Pro MPD pw3040/60, equipado con un tubo cerámico de cobre y que emplea un barrido continuo en el intervalo 2θ de 2° a 75° , y una energía de generador de 40 kV y 40 mA.

5 [0035] Los productos finales se caracterizaron a continuación mediante un microscopio electrónico de transmisión por emisión termiónica JEOL JEM-1230 (120 kV) con una cámara digital y algunas de las muestras también se observaron en un microscopio electrónico de transmisión de pistola emisora de campo (FEG) JEM-2200 FS/CR (JEOL, Ltd.) operado a 200 kV. Las muestras se dispersaron en acetona y se aplicó una gota de la dispersión a una
10 rejilla de carbono.

EJEMPLO 1

15 [0036] Se prepara una solución acuosa 3 M de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mientras se calienta la solución a 70°C , se añade CaO sólido y se agita durante 10 minutos. La mezcla se deja que reaccione durante 68 horas, a temperatura ambiente. A continuación, la dispersión obtenida de ese modo se alimenta directamente como tal, sin filtrar ni lavar, a un reactor y se calienta a 200°C . La reacción hidrotérmica se lleva a cabo durante 15 horas. El sólido obtenido se filtra y se aclara con agua.

20 [0037] El sólido final se caracterizó mediante difracción de rayos X como se muestra en la Figura 4 adjunta. El patrón de XRD del sólido se atribuye a la fase hexagonal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS 01-084-1271).

25 [0038] El sólido final también se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (JEOL JEM-1230 a 120 kV), barra de escala de $0,2\ \mu\text{m}$, véase la Figura 5. El producto obtenido muestra morfologías de tipo fibra/varilla de micrómetros de longitud y diámetros entre 23 nm y 44 nm. Con mayor aumento (barra de escala de 50 nm), véase la Figura 6, se puede definir con claridad una morfología de nanotubo, como se indica mediante las flechas.

30 [0039] La naturaleza de nanotubo de la fibra se puede confirmar además por extracción de los perfiles de densidad electrónica a partir de las imágenes de TEM, véase la Figura 7, que muestra el perfil de densidad electrónica extraído del área delimitada por el cuadro trazado en la imagen de la Figura 6. La ordenada se refiere a cuentas y la abscisa a d , que se mide en nm.

35 [0040] Como se ha mencionado anteriormente, el perfil de densidad electrónica muestra la intensidad de los electrones que pasan a través del material analizado. Cuando la intensidad es alta o relativamente alta, significa que los electrones no atraviesan ningún material o atraviesan una capa de material muy delgada. Cuando la intensidad es baja o casi cero, significa que los electrones no son capaces de atravesar el material, lo que indica que el material es bastante compacto. El perfil de densidad electrónica del nanotubo muestra una alta intensidad en el exterior del tubo, que disminuye a casi cero cuando los electrones no atraviesan las paredes del nanotubo formado por capas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y a continuación aumenta en la mitad del tubo en cierta medida, lo que indica que los electrones pasan a
40 través de una capa de material más delgada, como en el caso de un tubo hueco. Además, a partir del perfil de densidad electrónica, también se puede medir el diámetro interior de nanotubo, que resulta ser de aproximadamente 42 nm en el caso del ejemplo en cuestión.

45 [0041] El producto obtenido en el Ejemplo 1 se analizó a continuación mediante un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución HRTEM (JEOL JEM-2200 FS/CR operado a 200 kV). En la Figura 8, se observa un nanotubo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a alta resolución (indicado por las flechas). En la imagen de la Figura 8, se pueden observar las diferentes capas que forman la pared del nanotubo, que muestra claramente su naturaleza de múltiples paredes. El diámetro interior del nanotubo es de 8,8 nm.

50 [0042] La Figura 9 es una ampliación de la Figura 8, donde se delimita un área específica por un recuadro, de nuevo con el fin del perfil de densidad electrónica. El perfil de densidad electrónica correspondiente que se obtiene del recuadro trazado se muestra en la Figura 10. La ordenada se refiere a cuentas y la abscisa a d , que se mide en nm.

EJEMPLO 2

55 [0043] A una solución acuosa 3 M de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mantenida a 70°C , se añade CaO sólido y se agita durante 30 minutos y la dispersión se deja reaccionar durante 44 horas a temperatura ambiente. A continuación, la dispersión obtenida de ese modo, sin filtración ni lavado previo, se alimenta como tal a un reactor y se calienta a una temperatura de 250°C . Esta reacción se lleva a cabo durante 15 horas. El sólido obtenido de ese modo se filtra y se
60 aclara con agua.

[0044] El sólido se caracterizó por difracción de rayos X, véase la Figura 11. A parte de un conjunto de picos de baja intensidad que se pueden asignar a la fase romboédrica del carbonato de calcio (JCPDS 01-081-2027), formada posiblemente debido a una pequeña cantidad de CO_2 sin retirar del agua, los picos principales obtenidos se pueden
65 atribuir a la fase hexagonal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS 01-084-1265).

5 **[0045]** El producto obtenido partir del Ejemplo 2 también se caracterizó mediante un microscopio electrónico de transmisión (JEOL JEM-1230 a 120 kV), véase la Figura 12, con una barra de escala de 0,2 μm , y la ampliación de la Figura 13, con una barra de escala de 100 nm. Las imágenes de TEM muestran que en la síntesis se formaron morfologías de tipo fibra de portlandita, así como partículas de nanotubos que se muestran en la Figura 13 y están indicadas con flechas, con una barra de escala de 100 nm. El diámetro de las fibras o los nanotubos del Ejemplo 2 varía entre 17 nm y 44 nm.

10 **[0046]** Como se muestra en la Figura 14, el perfil de densidad electrónica se informa por referencia al área marcada por un recuadro en el nanotubo de la Figura 13. La ordenada se refiere a cuentas y la abscisa a d , que se mide en nm. El perfil de densidad electrónica del área marcada confirma la estructura de nanotubo en cuestión. El diámetro interior del nanotubo es de 29,84 nm.

15 **[0047]** En conclusión, la presente invención puede lograr finalmente la gran necesidad de proporcionar portlandita con estructura de nanotubo, siendo la portlandita un material altamente compatible con una matriz de cemento. En particular, los nanotubos de portlandita de acuerdo con la presente invención parecen ser un componente de refuerzo ideal en composiciones de cemento para proporcionar productos de cemento finales, tales como morteros u hormigón, con propiedades mecánicas mejoradas, tales como una resistencia mejorada bajo esfuerzo de tracción.

20 **[0048]** Además, los nanotubos de portlandita de acuerdo con la presente invención son un producto por proceso donde tal proceso se caracteriza básicamente por etapas simples y sencillas, en condiciones de operación suaves. En particular, no necesita separarse ni aislarse ningún compuesto intermedio del proceso, y el proceso completo se lleva a cabo en solución acuosa, siendo estas condiciones muy ventajosas para la ampliación a escala industrial.

REIVINDICACIONES

1. Nanotubos de portlandita obtenidos mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) hacer reaccionar cloruro de calcio con óxido de calcio en solución acuosa, obteniendo de ese modo una dispersión acuosa;
b) alimentar como tal la dispersión acuosa obtenida en la etapa a) a una reacción hidrotérmica, obteniendo de ese modo nanotubos de portlandita.
- 10 2. Nanotubos de portlandita de acuerdo con la reivindicación 1 obtenidos mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
- 15 a) calentar una solución acuosa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a una temperatura entre 40 °C y 100 °C, añadir CaO sólido a la solución calentada, permitir que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente;
b) alimentar como tal la dispersión acuosa obtenida en la etapa a) a la reacción hidrotérmica, calentar la dispersión a una temperatura en un intervalo entre 160 °C y 270 °C, durante un tiempo de al menos 4 horas, obteniendo de ese modo nanotubos de portlandita.
- 20 3. Nanotubos de portlandita de acuerdo con la reivindicación 2 en los que en la etapa a) se añade CaO sólido a la solución calentada y se agita durante un tiempo de al menos 5 minutos y la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante un tiempo de al menos 24 horas.
- 25 4. Nanotubos de portlandita de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 definidos por caracterización basada en difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de conformidad con las figuras adjuntas.
5. Proceso para producir nanotubos de portlandita, que comprende las siguientes etapas:
- 30 a) hacer reaccionar cloruro de calcio con óxido de calcio en solución acuosa, obteniendo de ese modo una dispersión acuosa;
b) alimentar como tal la dispersión acuosa obtenida en la etapa a) a una reacción hidrotérmica, obteniendo de ese modo nanotubos de portlandita.
- 35 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende las siguientes etapas:
- 40 a) calentar una solución acuosa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a una temperatura entre 40 °C y 100 °C, añadir CaO sólido a la solución calentada, permitir que la reacción se lleve a cabo a temperatura ambiente;
b) alimentar como tal la dispersión acuosa obtenida en la etapa a) a la reacción hidrotérmica, calentar la dispersión a una temperatura en un intervalo entre 160 °C y 270 °C durante un tiempo de al menos 4 horas, obteniendo de ese modo nanotubos de portlandita.
- 45 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que en la etapa a) se añade CaO sólido a la solución calentada, se agita durante un tiempo de al menos 5 minutos y la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante un tiempo de al menos 24 horas.
- 50 8. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 7 en el que los nanotubos de portlandita se definen por caracterización basada en difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de conformidad con las figuras adjuntas.
- 55 9. Uso de los nanotubos de portlandita de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 como componente en composiciones de cemento para proporcionar morteros u hormigón.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 como material de refuerzo en composiciones de cemento.
11. Una composición de cemento que comprende un aglutinante hidráulico y agregados para la producción de morteros u hormigón, **caracterizada por que** comprende los nanotubos de portlandita de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.

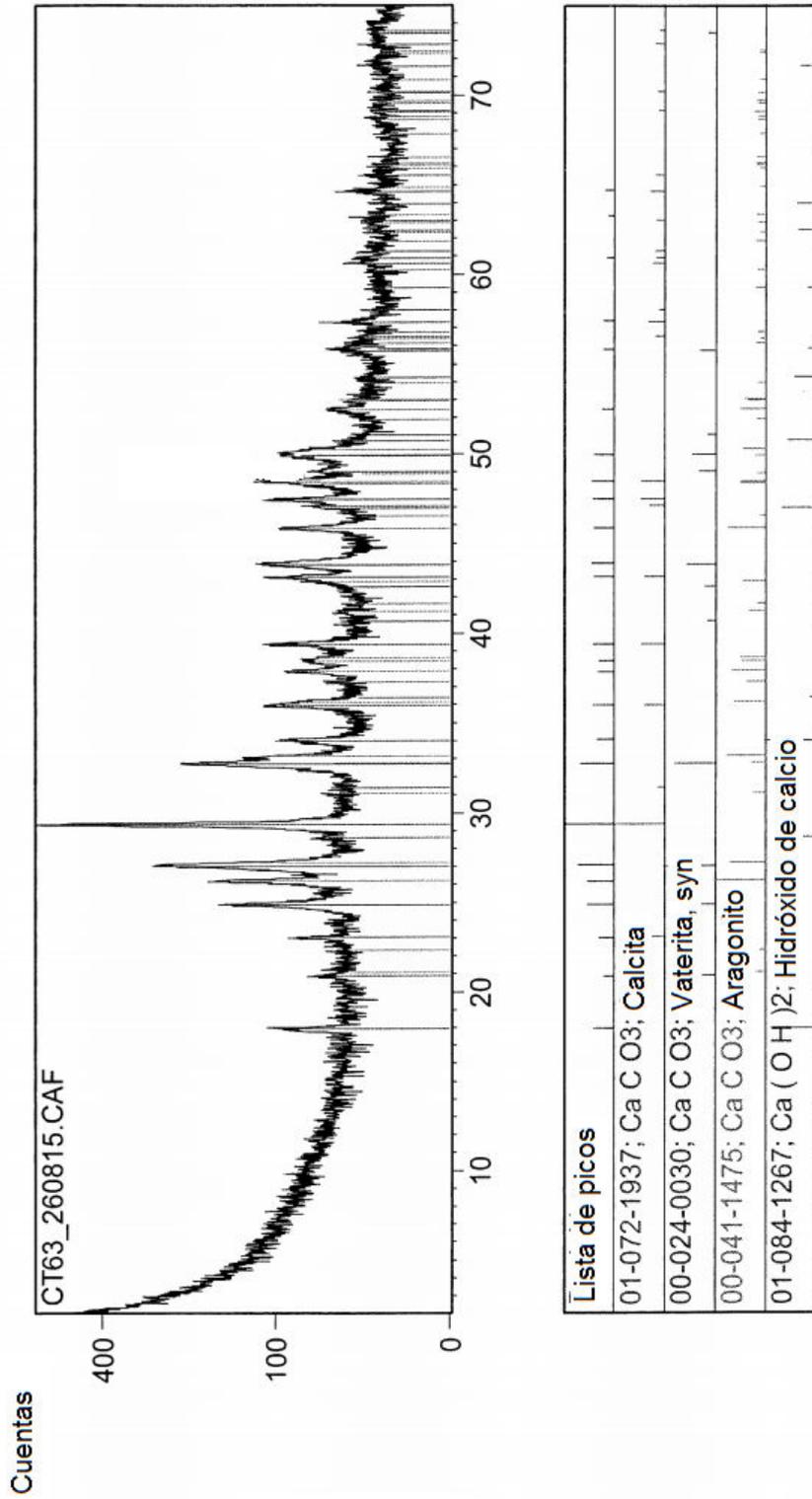


Fig. 1 (comparativa)

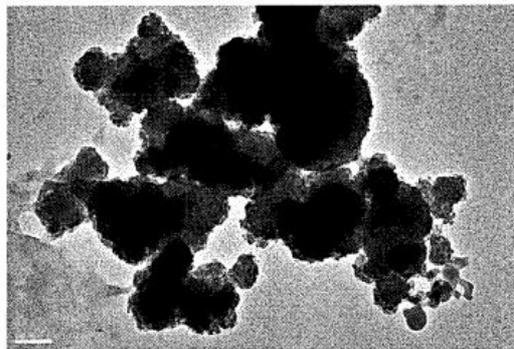
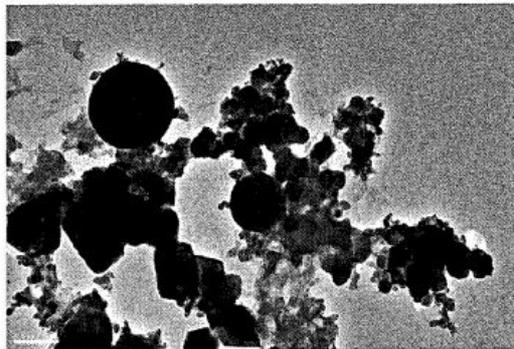


Fig. 2 (comparativa)

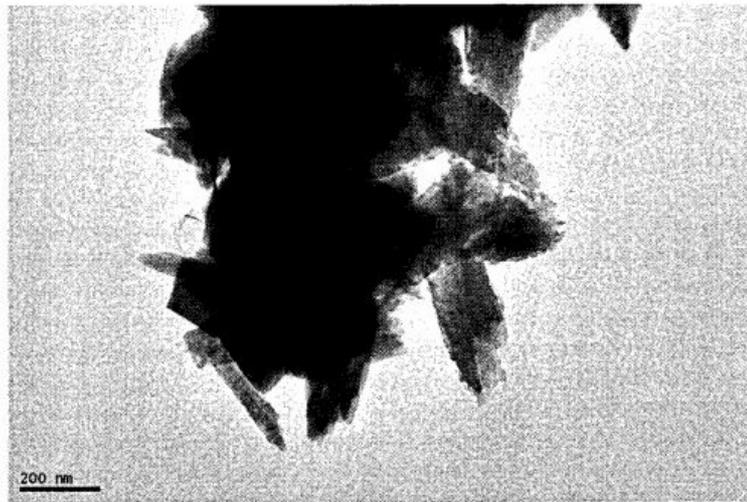
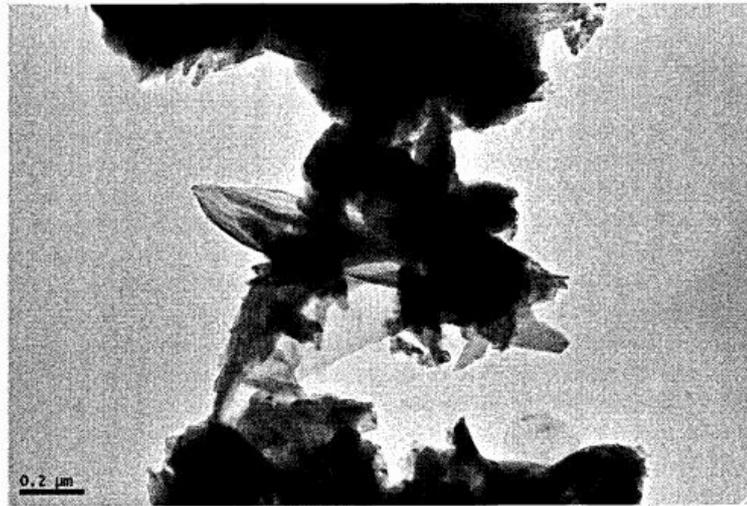


Fig. 3 (comparativa)

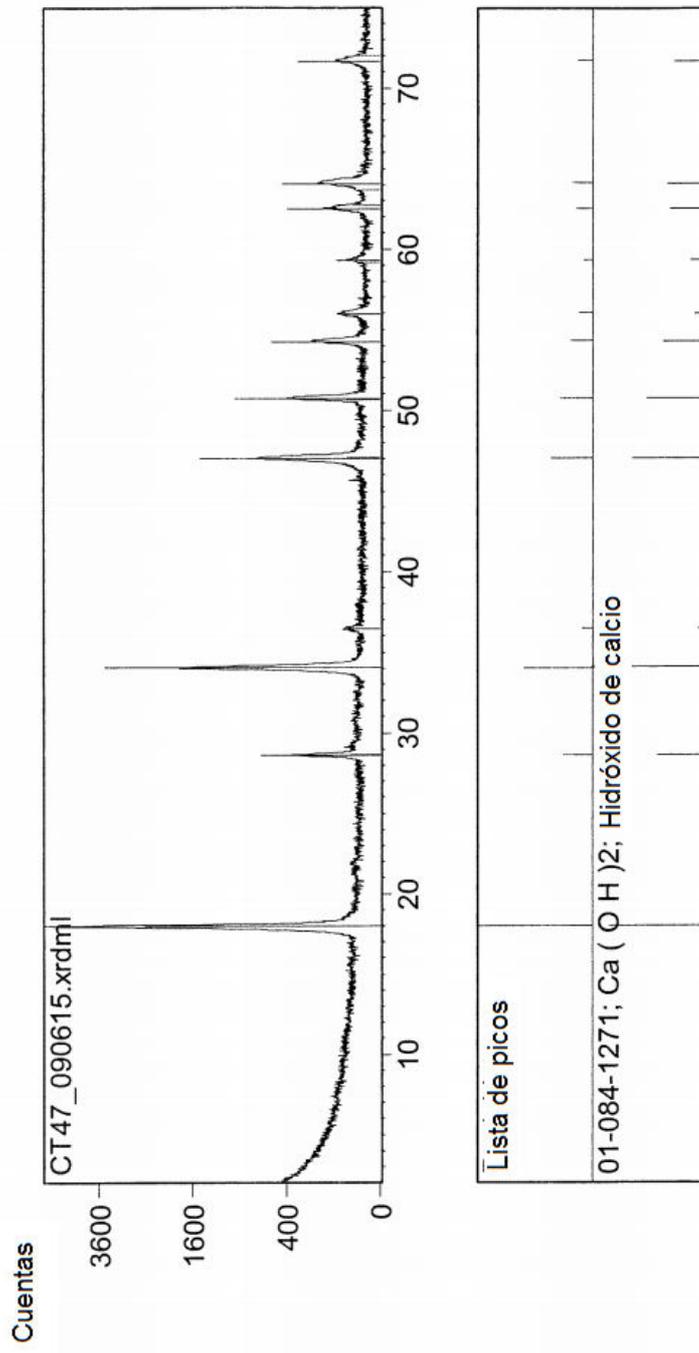


Fig. 4

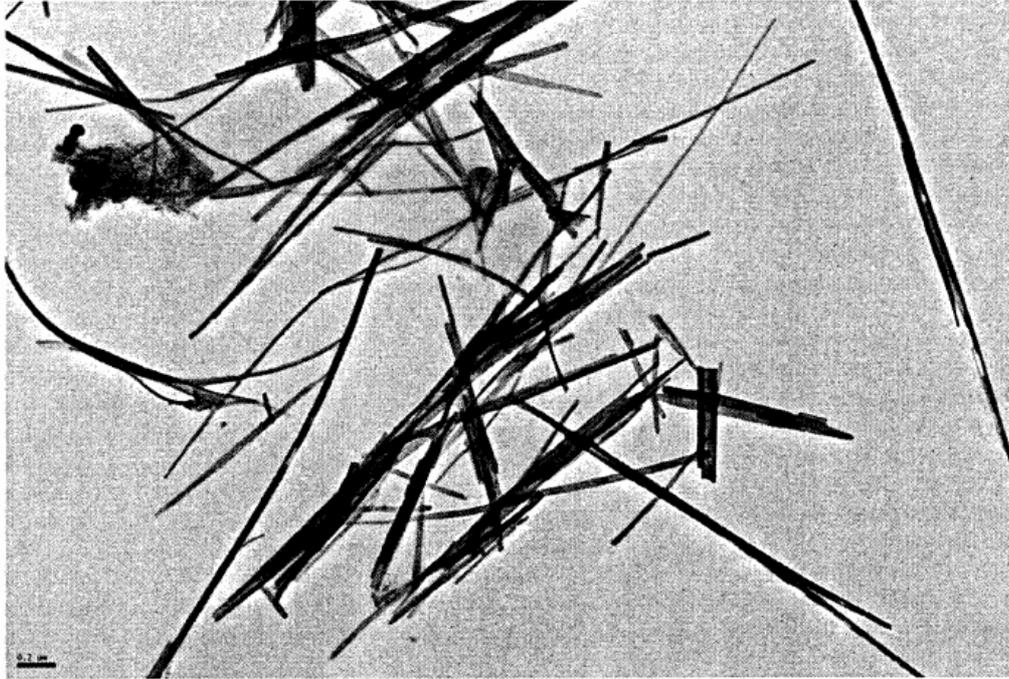


Fig. 5

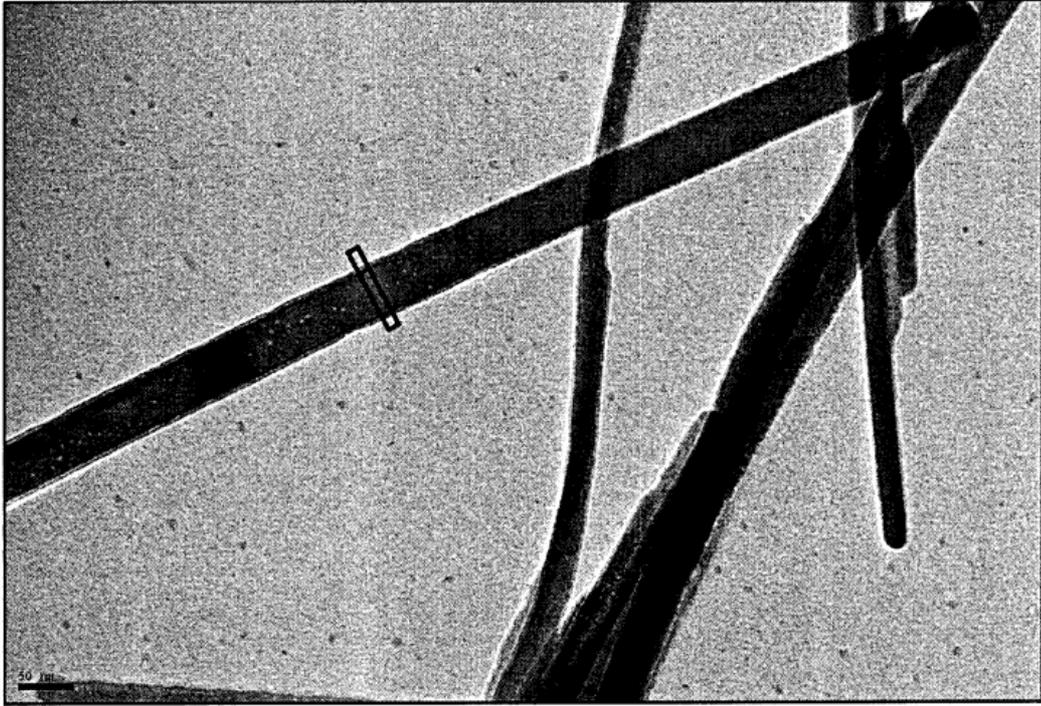


Fig. 6

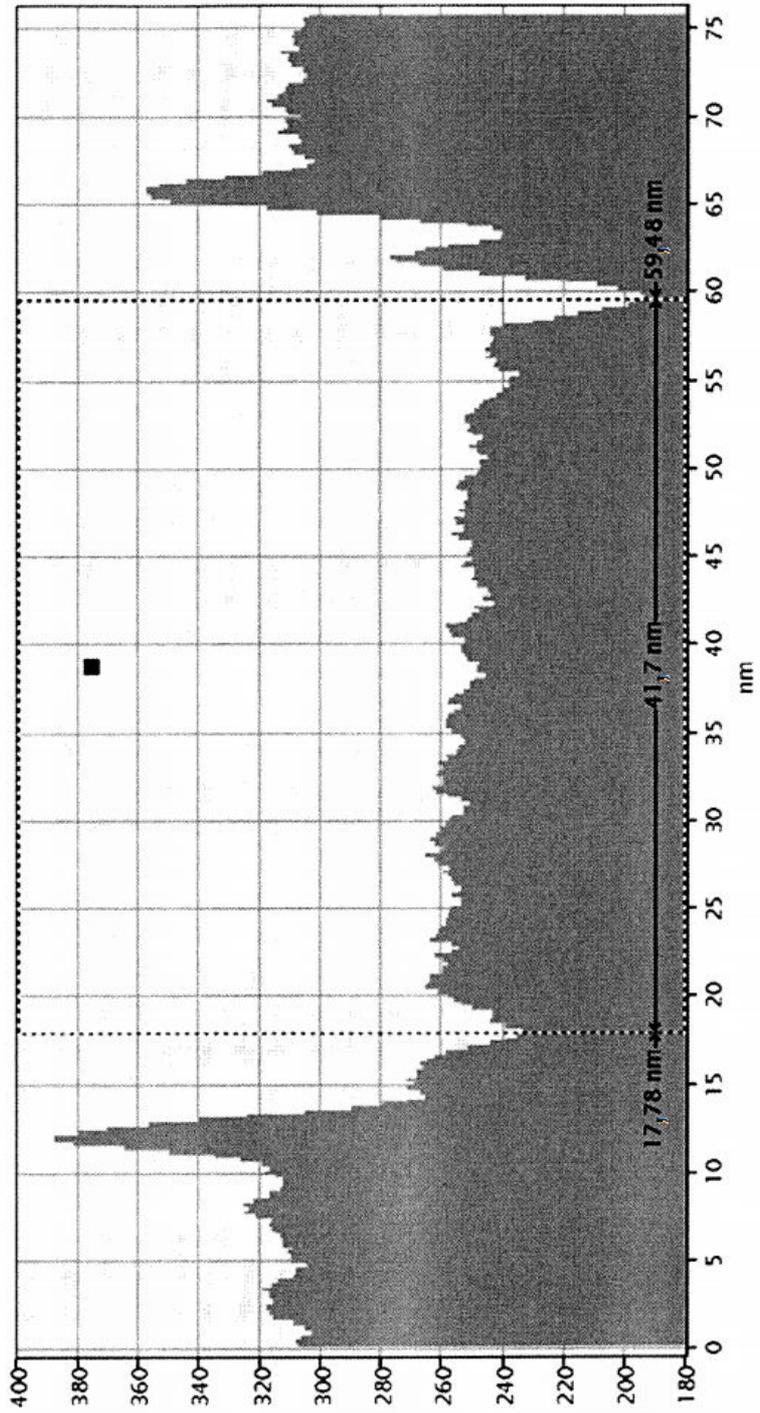


Fig. 7

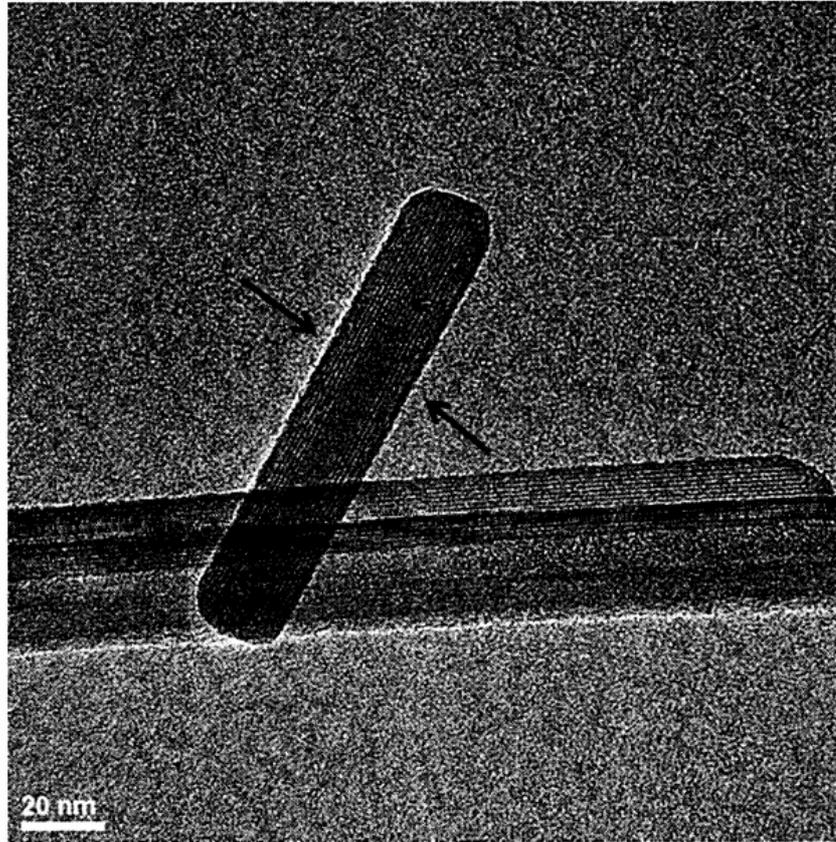


Fig. 8

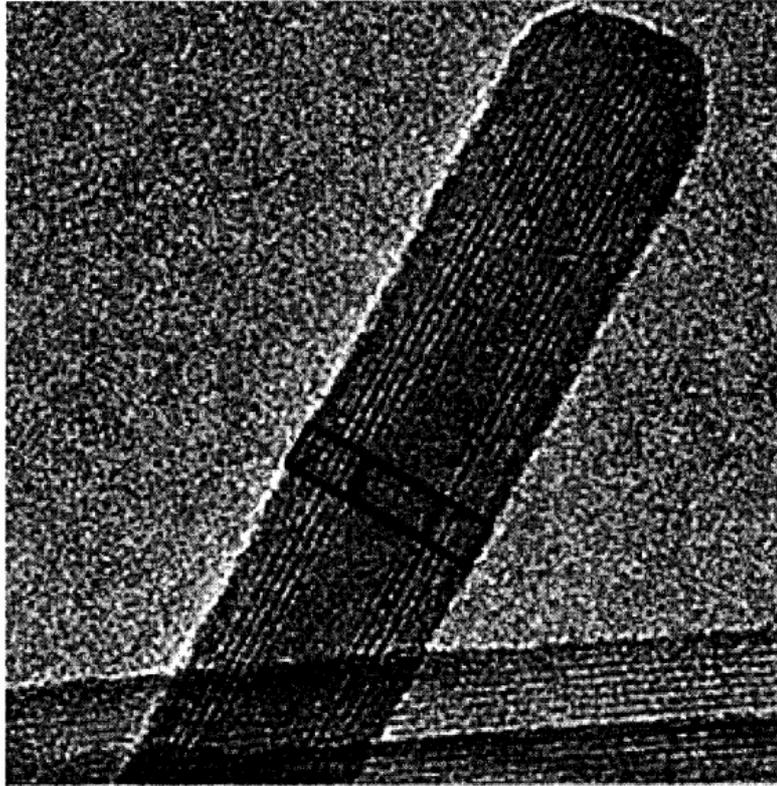
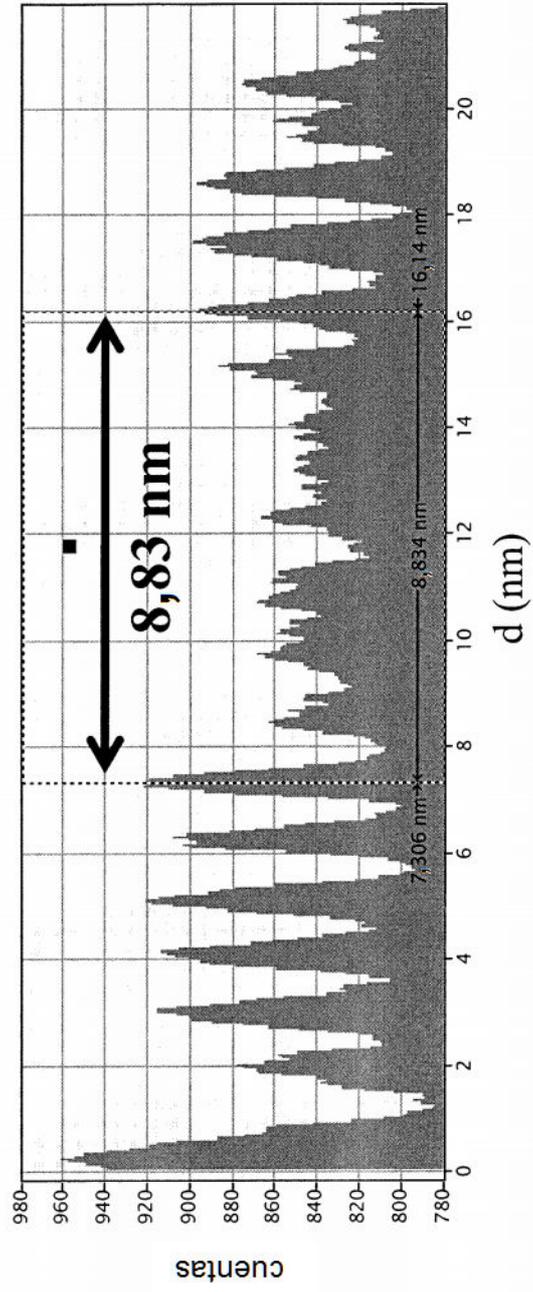


Fig. 9

Fig. 10



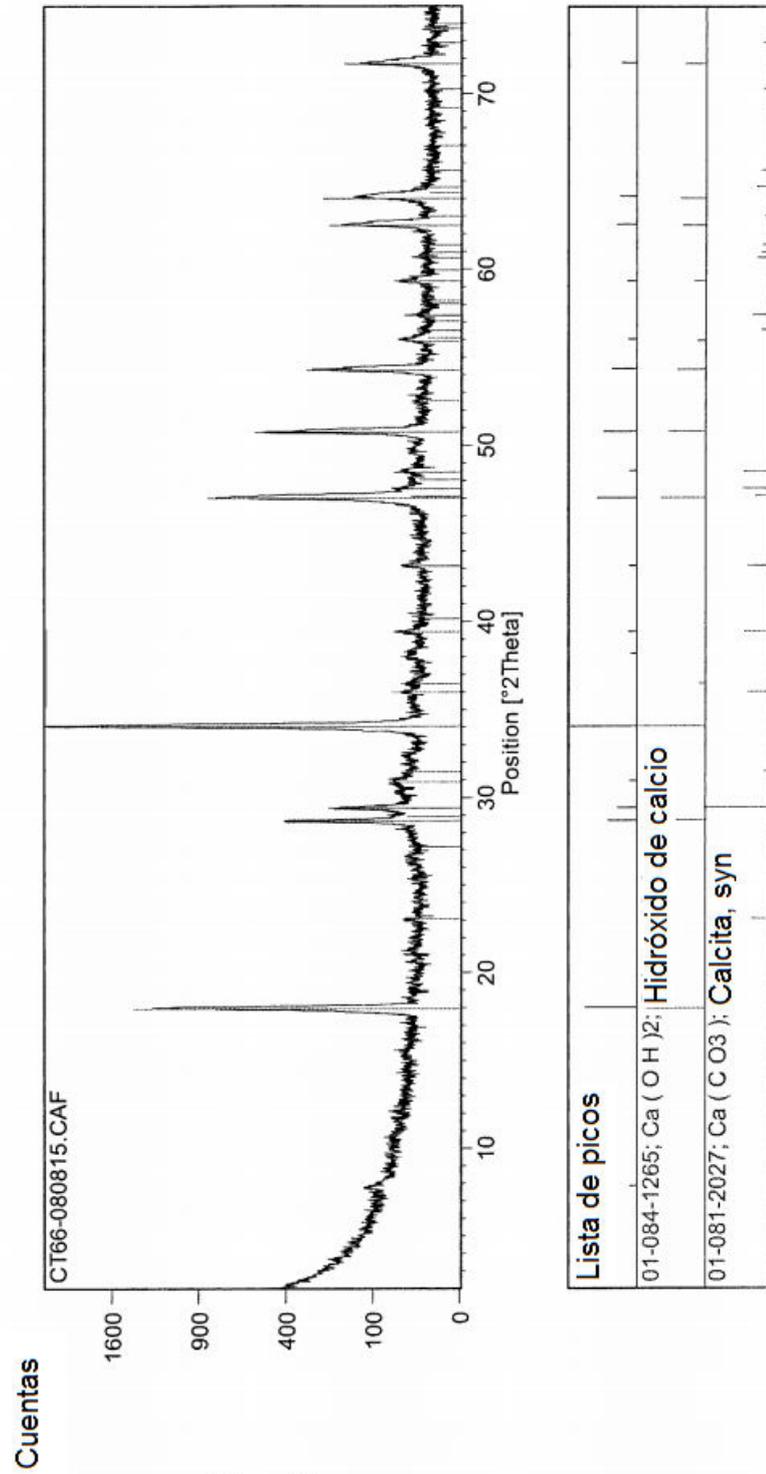


Fig. 11

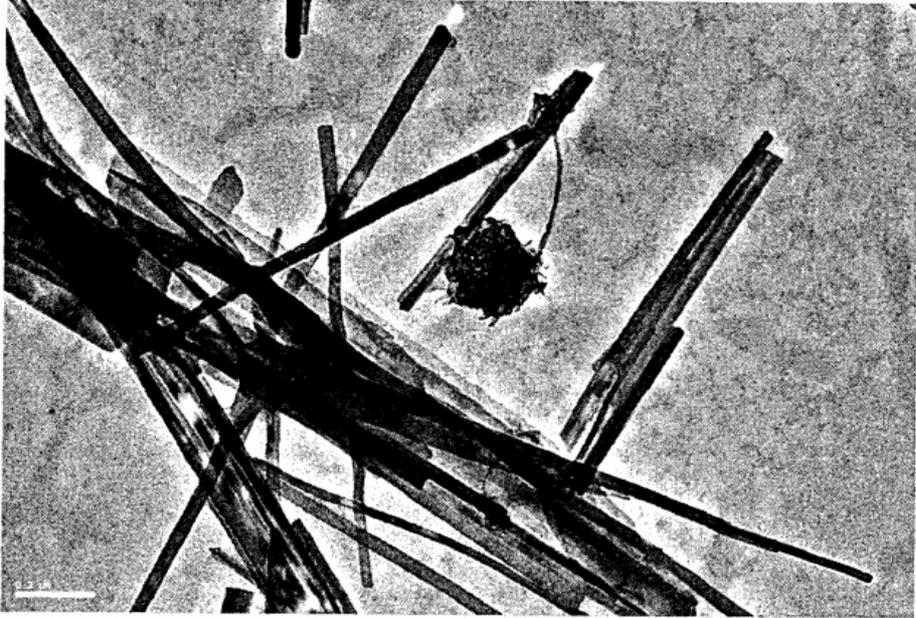


Fig. 12

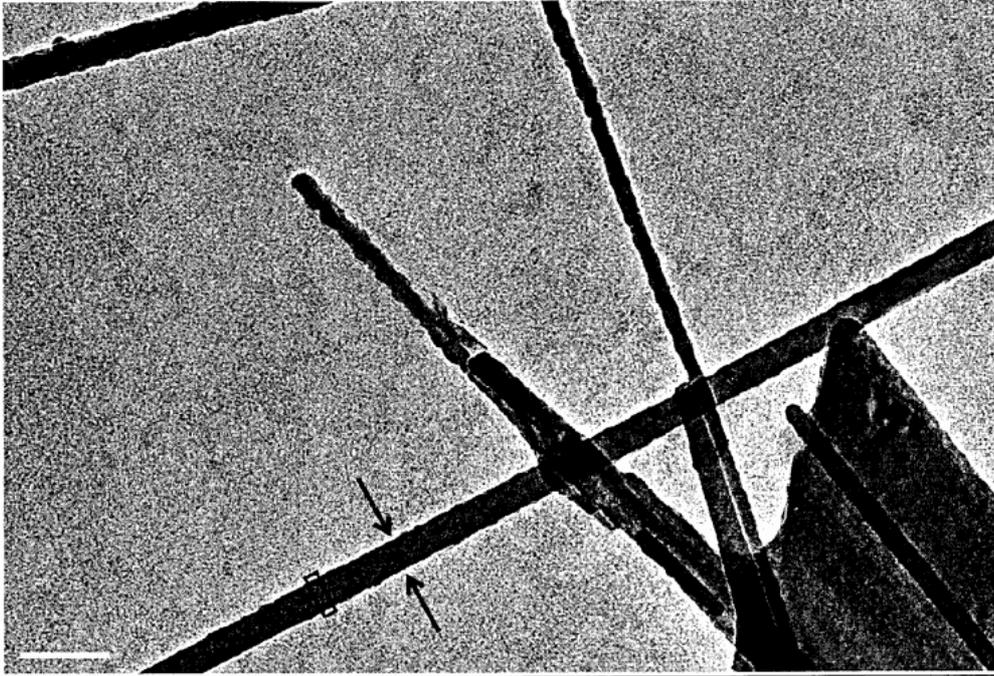


Fig. 13

Fig. 14

