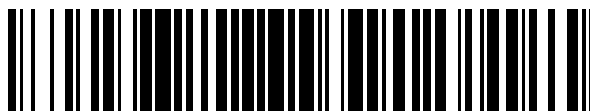


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 971**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

A61L 31/14 (2006.01)

A23L 1/00 (2006.01)

C04B 38/10 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05812886 .9**

96 Fecha de presentación: **12.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1960097**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Espuma y emulsiones estabilizadas con partículas ultraestables**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.11.2012

73 Titular/es:
**ETH ZURICH (100.0%)
ETH TRANSFER, RÄMISTRASSE 101
8092 ZÜRICH, CH**

72 Inventor/es:
**GAUCKLER, LUDWIG, J.;
STUDART, ANDRÉ, R.;
TERVOORT, ELENA;
GONZENBACH, URS, T. y
AKARTUNA, ILKE**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 390 971 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

Espumas y emulsiones estabilizadas con partículas ultraestables.

Campo técnico

5 La presente invención pertenece al campo de la formación de espumas, en particular al campo de la formación de espumas estables.

Antecedentes de la técnica

10 La estabilidad a largo plazo de las espumas es un requisito esencial en un número amplio de aplicaciones que oscilan desde alimentación cosmética hasta implantes biomédicos y estructuras de bajo peso de ingeniería. Las espumas se usan ampliamente como un producto final en alimentación y cosmética, en los que la estabilidad a largo plazo es esencial para mantener las propiedades físicas y químicas deseadas tales como textura y comportamiento reológico [1, 2]. Las aplicaciones emergentes y bien consolidadas que usan espumas como estructura intermedia para producir materiales macroporosos también están ampliamente extendidas en el campo de ingeniería para fabricar materiales aislantes térmicos y estructuras de bajo peso [3-5], así como en medicina para producir implantes artificiales y armazones para el suministro de fármacos y la manipulación mediante ingeniería de tejidos [6, 7]. Como material intermedio, la espuma ha de ser suficientemente estable para permitir la fabricación de estructuras con una porosidad y una distribución de tamaños de poros personalizadas.

15 Sin embargo, las espumas son inherentemente sistemas termodinámicamente inestables que tienden a sufrir una rápida coalescencia y desproporción de las burbujas, debido a la energía interfacial notablemente elevada asociada con la interfaz gas-líquido.

20 El método del estado de la técnica para inhibir la coalescencia y desproporción de las burbujas en una espuma es usar biomoléculas (por ejemplo proteínas y lípidos) o tensioactivos de cadena larga (por ejemplo jabones y detergentes), que se adsorban en la interfaz gas-líquido, reduciendo la energía libre global de la espuma. Sin embargo, puesto que la adsorción de estas moléculas en la interfaz es muy a menudo un proceso reversible, por este medio no se puede lograr la estabilidad a largo plazo. Una solución práctica a este problema ha sido el uso de agentes gelificantes para endurecer la estructura de espuma antes de que tenga lugar la coalescencia y desproporción. Esto también se ha logrado solidificando los medios líquidos de la espuma (laminillas). La mayoría de tales procedimientos de endurecimiento son disparados por cambios de temperatura, que limitan el mecanismo de fijación a secciones transversales relativamente delgadas en las que no se desarrollan gradientes significativos de temperatura. También son posibles mecanismos de endurecimiento alternativos basados solamente en reacciones químicas en los medios líquidos de la espuma, pero son muy específicos para un sistema de espuma dado y contienen a menudo agentes reaccionantes tóxicos.

25 El documento US 3554907 describe espumas e intermedios de sales de aluminio básicas en la formación de un sol; el documento US 3041190 describe alúmina espumada y el uso de ácido acético en composiciones espumables; el documento US 3326691 describe composiciones productoras de espumas comestibles.

30 De este modo, todavía existe la necesidad de espumas con una estabilidad mejorada a largo plazo, así como medios adecuados para lograr tales espumas duraderas.

35 Además de moléculas tensioactivas, sólo recientemente se ha reconocido que las partículas parcialmente hidrófobas también pueden estabilizar burbujas de aire en suspensiones diluidas libres de tensioactivos [8-14]. De forma similar a las moléculas de tensioactivos, la adsorción de partículas coloidales sobre una superficie de burbuja de gas reduce la energía libre global de la interfaz gas-líquido. La reducción de la energía libre total con la adsorción de las partículas se logra sustituyendo parte del área interfacial gas-líquido por sólidos, en lugar de reducir la tensión interfacial como en el caso de moléculas tensioactivas [8, 9, 14]. Las propiedades humectantes de la partícula adsorbente determina su posición en la interfaz, y por lo tanto la cantidad de área interfacial gas-líquido total sustituida. Las partículas que muestran una hidrofobia intermedia (ángulo de contacto θ próximo a 90°) pueden sustituir una gran área de la interfaz gas-líquido, y de este modo son las más eficientes a la hora de reducir la energía libre interfacial global. Sin embargo, la adsorción interfacial de partículas de tamaño submicrométrico que presentan ángulos de contacto tan bajos como 20° puede ya reducir la energía libre de la interfaz en más de unas pocas centenas kT s, significando que las partículas están irreversiblemente adsorbidas en la interfaz aire-agua incluso para superficies de partículas ligeramente liofobizadas [14].

40 La estabilización de burbujas de aire con partículas parcialmente liófobas solas ha estado hasta ahora restringido a experimentos con modelos y a unas pocas observaciones de burbujas de aire individuales sobre capas superiores delgadas en suspensiones diluidas [8, 9, 14].

Descripción de la invención

Por tanto, es un objeto general de la invención proporcionar un método simple, general y preferiblemente también barato, para preparar espumas húmedas, en particular espumas húmedas de volumen elevado, que muestren estabilidad a largo plazo sin precedentes, en las que toda la suspensión está homogéneamente espumada.

Es otro objeto proporcionar medios para preparar espumas estables a largo plazo.

5 Ahora, a fin de implementar estos y todavía otros objetos de la invención, que serán más fácilmente manifiestos a medida que transcurra la descripción, el método para preparar espumas húmedas que muestran estabilidad a largo plazo se manifiesta mediante las características de que las partículas coloidales en una suspensión se usan para estabilizar la interfaz gas-líquido, (i) estando dichas partículas presentes en cantidades de al menos alrededor de 1% v/v referido al volumen de la suspensión, (ii) dichas partículas tienen un tamaño medio de partículas de 20 μm a 10 nm (medido para la dimensión más grande); (iii) dichas partículas son inicialmente hidrófilas y se liofobizan in situ a través de la adsorción de moléculas anfifílicas sobre la superficie de las partículas; (iv) dichas moléculas anfifílicas consisten en una cola acoplada a un grupo de cabeza, siendo dicha cola una cadena de carbono lineal alifática opcionalmente sustituida de 2 a 8 átomos de carbono, siendo dicho grupo de cabeza un grupo iónico seleccionado de fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, aminas, amidas, pirrolidinas, galato y ácidos carboxílicos, o sales correspondientes; y estando el conjunto de dicha suspensión homogéneamente espumado.

Las partículas usadas para estabilizar la interfaz gas-líquido son parcialmente liófbas o se liofobizan, o su comportamiento se ajusta en consecuencia cambiando las propiedades de los medios líquidos.

20 La estabilidad a largo plazo, como se usa aquí, significa en general al menos 30 minutos, preferiblemente 2 días, más preferiblemente 1 semana, con lo que las espumas húmedas de la presente invención pueden tener estabilidades de hasta un año o más.

Los términos liófbas y liofobizado, como se usan aquí, designan partículas que son hidrófbas y están hidrofobizadas, respectivamente, y partículas que repelen el fundido metálico en el caso de espumas metálicas.

El término hidrófbas, como se usa aquí, significa miscible con agua en cantidades de hasta 1% v/v referida al volumen total de la mezcla.

25 El término hidrófilo, en particular, incluye, por ejemplo, alcoholes y glicoles.

Las expresiones partículas parcialmente liófbas, partículas parcialmente liofobizadas, partículas parcialmente hidrófbas y partículas parcialmente hidrofobizadas se usan aquí para partículas obtenidas mediante partículas inicialmente hidrófbas/liófbas que se han hidrofobizado/liofobizado parcialmente, y partículas inicialmente hidrófilas/liófilas que se han hidrofobizado/liofobizado parcialmente.

30 Cuando están implicados sistemas acuosos, los términos liófbas, liofobizado, liófbas, liofobizado son usados de forma sinónima a hidrófilo, hidrofobizado, hidrófbas, hidrofobizado.

La liofobización parcial se puede lograr de diferentes maneras, a saber

- tratando una superficie hidrófila con una molécula anfifílica específica,
- haciendo el comportamiento de las partículas hidrófbas más hidrófilo, ajustando la hidrofilia del disolvente de la suspensión a espumar,
- tratando una superficie hidrófoba con una molécula anfifílica específica.

40 La elevada estabilidad lograda con este nuevo método proviene de la naturaleza irreversible de la adsorción de dichas partículas parcialmente liófbas o parcialmente liofobizadas en la superficie de las burbujas. Las partículas coloidales estabilizantes son por ejemplo inicialmente hidrófilas y se hidrofobizan parcialmente, preferiblemente in situ, a través de la adsorción de moléculas anfifílicas específicas sobre la superficie de las partículas.

Como norma general, las moléculas anfifílicas específicas usadas para hidrofobizar parcialmente in situ partículas inicialmente hidrófilas deberían ser capaces de reducir la tensión superficial de una interfaz aire-agua hasta valores menores o iguales a 65 mN/m para concentraciones menores o iguales a 0,5 moles/l, y tener una solubilidad en la fase líquida de la suspensión dada por la siguiente ecuación:

$$45 \quad \text{SOLUBILIDAD} [\text{mol/l}] \geq m \cdot \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \rho_{\text{polvo}} \cdot S_A$$

$$m = 4 \cdot 10^{-8} [\text{mol/m}^2]$$

ϕ : Carga de sólidos [-]

ρ_{polvo} : Densidad de polvo [g/l]

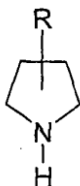
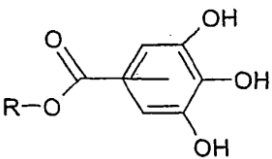
S_A: Superficie específica del polvo [m²/g]

5 Las moléculas anfifílicas consisten en una cola (denominada más abajo como R) acoplada a un grupo de cabeza. La cola puede ser alifática (lineal o ramificada) o cíclica (alicíclica o aromática), y puede tener sustituyentes. Tales sustituyentes son, por ejemplo, -C_nH_{2n+1} con n < 8, -OH, -NH₃, etc. Las colas preferidas son cadenas de carbono lineales opcionalmente sustituidas de 2 a 8 átomos de carbono. Los grupos de cabeza que están acoplados a la cola son preferiblemente grupos iónicos. Los ejemplos de grupos de cabeza posibles se especifican en la Tabla 1 más abajo, en los que la cola se designa como R.

10 Para la hidrofiliización de partículas inicialmente hidrófobas, las moléculas anfifílicas adecuadas para la hidrofiliización in situ de la superficie tienen una concentración micelar crítica (CMC) mayor que 10 μmoles/l y/o tienen una solubilidad mayor que 1 μmol/l.

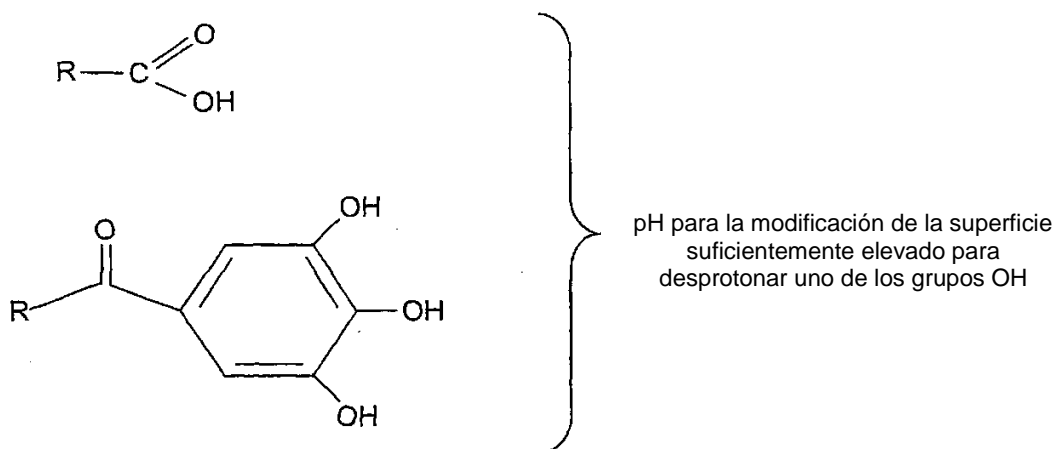
Tabla 1:

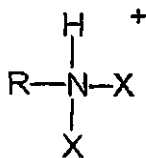
Tabla 1:

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OR} \\ \\ \text{OX} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{R} \\ \\ \text{OX} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{OR} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{R}-\text{OH}$
fosfatos	fosfonatos	sulfatos	sulfonatos	alcoholes
X: H, C _n H _{2n+1} (n<7), metales alcalinos	X: H, C _n H _{2n+1} (n<7), metales alcalinos			
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_3 \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Aminas	amidas	pirrolidinas	galatos	ácidos carboxílico
X: H, C _n H _{2n+1} (n<7)				

o sales correspondientes.

Algunos ejemplos preferidos son:





en el que los X preferidos, independientemente entre sí, son, por ejemplo, H o CH₃

pH para la modificación de la superficie suficientemente bajo para protonar el amoniaco o el grupo amina

o sales correspondientes.

Dependiendo de la carga de la superficie a revestir, se escoge un grupo de cabeza cargado negativamente o un grupo de cabeza cargado positivamente. Por ejemplo, para Al₂O₃, un grupo de cabeza cargado negativamente es adecuado en condiciones de pH bajo, es decir, pH menor que el punto isoeléctrico, pH < 9 aquí, en particular pH 4-5. Los grupos de cabeza mencionados anteriormente y grupos similares adicionales se pueden usar para modificar una amplia variedad de partículas, en particular partículas pequeñas tales como óxidos metálicos, sales y metales.

Debido a la elevada solubilidad y concentraciones micelares críticas de los anfífilos cortos, se puede cubrir una elevada superficie específica de las partículas globales antes de que se formen micelas y racimos insolubles. Por lo tanto, en los medios líquidos de espuma se puede producir un gran número de partículas de superficie modificada, y se pueden usar como estabilizantes de la interfaz gas-líquido.

La modificación de la superficie se puede lograr a través de la adsorción física o química de moléculas anfífilas cargadas negativa o positivamente sobre una superficie adecuada, preferiblemente una superficie cargada de forma opuesta, dejando la cola hidrófoba en contacto con la fase acuosa. Por ejemplo, para partículas de alúmina cargadas positivamente, la adsorción se puede llevar a cabo con ácidos carboxílicos en agua a pH 4,75. Cambiando el grupo polar anclante del anfífilo, la superficie de alúmina también se puede modificar en condiciones de pH alcalino usando por ejemplo galatos de alquilo como molécula adsorbente. Este anfífilo también se puede usar para liofobizar la superficie de una variedad de metales y otros óxidos anfóteros y básicos. Como alternativa, la superficie de óxidos de tipo ácido tales como sílice, carburo de silicio y nitruro de silicio se pueden liofobizar empleando anfífilos a base de aminas.

Para la liofobización in situ de las partículas, el anfífilo se aplica en general en cantidades menores que 1% en peso referidas al peso de las partículas, preferiblemente en cantidades de < 0,8% en peso. La cantidad mínima de anfífilo que debería estar presente es en general alrededor de 0,001%, preferiblemente alrededor de 0,1%. Puesto que el anfífilo – además de otros ingredientes de la suspensión – también influye sobre la viscosidad en los límites anteriores, la cantidad real de modificador usado se escoge dependiendo de la viscosidad final deseada.

Para algunos aspectos de la presente invención, también es posible usar partículas hidrófobas per se, por ejemplo partículas de Teflon (politetrafluoroetileno) o de PVDF (polidifluoruro de vinilo). Tales partículas no necesitan ser modificadas en su superficie, sino que se pueden usar directamente en combinación con disolventes adecuados para ajustar la liofobia de las partículas, tales como por ejemplo agua suplementada con un disolvente hidrófilo, tal como mezclas de agua/alcohol o mezclas de agua/glicol, en particular mezclas de agua/etanol.

Se pueden obtener otras partículas parcialmente liófbas/liofobizadas incorporando grupos hidrófilos o grupos adecuados para acoplarlos a grupos hidrófilos en un polímero o mezcla de polímeros que, sin dichos grupos, daría como resultado la formación de partículas hidrófobas.

Tales partículas se pueden obtener por ejemplo de perlas de núcleos poliméricos, por ejemplo perlas de poliestireno, polimetacrilato de metilo PMMA, con grupos carboxilato o sulfonato unidos a la superficie.

Se ha encontrado que se pueden usar como estabilizantes de espumas partículas parcialmente liófbas/parcialmente liofobizadas con formas muy diferentes, es decir, partículas que son esféricas, placas poligonales, agujas, fibras, varillas, cristales únicos, etc., con tal que su tamaño de partículas esté dentro de las dimensiones adecuadas. Además, las propias partículas pueden ser densas o porosas, o mezclas de partículas densas y porosas.

El tamaño medio de las partículas (medido para la dimensión más grande) puede ascender hasta 100 μm para fibras y agujas. En general, sin embargo, los tamaños medios de partículas para todas las formas son de 20 μm a 1 nm, preferiblemente de 10 μm a 5 nm, más preferiblemente de 2 μm a 10 nm.

También se ha encontrado que la distribución de tamaños de partículas tiene menos importancia. Se pueden obtener buenas espumas con distribuciones de tamaños de partículas estrechas así como anchas.

5 Las partículas parcialmente lióforas o parcialmente liofobizadas están presentes en cantidades de al menos alrededor de 1% en volumen referidas al volumen de la suspensión, preferiblemente al menos alrededor de 2% v/v, más preferido al menos alrededor de 3% v/v, y todavía más preferido al menos alrededor de 5% v/v. El límite superior es proporcionado por la viscosidad, que no debe ser demasiado elevada. En general, dicha viscosidad no debería exceder 10 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹. Pueden ser aceptables viscosidades ligeramente mayores si existen aparatos de espumación muy potentes. La cantidad mínima necesaria para espumar toda la suspensión depende del tamaño de partículas, y puede ser determinada por la persona experta. En general, se aplica la regla de que cuanto más pequeñas sean las partículas, menor es la cantidad mínimamente necesaria.

10 La naturaleza de las partículas presentes dependerá del uso final pretendido de la espuma a formar. Puede ser uno o más de los siguientes materiales ejemplares: alúmina, mullita, carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de boro, carburo de boro, cordierita, sílices, zirconia, espinelas, hidroxiapatita, fosfatos de calcio, en particular fosfato tricálcico, óxido de cerio y gadolinio, magnesita y otros óxidos metálicos, por ejemplo óxido de estaño, óxido de titanio y óxido de cerio, o sales metálicas, por ejemplo nitrato de níquel, carbonato de níquel y similares, metales y aleaciones, tales como ferrocromo, ferrosilicio, polímeros tales como polietileno, politetrafluoroetileno, polidifluoruro de vinilideno. También se pueden usar composiciones de múltiples componentes que comprenden mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente del mismo tipo o diferente.

15 Como fase continua, dicho medio líquido comprende un disolvente seleccionado del grupo que comprende agua, un disolvente hidrófilo tal como alcoholes, glicoles, etc., y sus mezclas. Se pueden añadir otros aditivos, por ejemplo, para ajustar el pH, la fuerza iónica, etc.

20 Como ya se ha mencionado anteriormente, el pH o intervalo de pH preferido depende del grupo de cabeza usado para la liofobización in situ y la superficie de las partículas a modificar. Debería ser tal que al menos alrededor de 1,5%, preferiblemente al menos alrededor de 10%, muy preferido alrededor del 50% de los grupos de cabeza estén cargados positivamente (desprotonados) o cargados negativamente (protonados).

25 La fuerza iónica se puede ajustar para favorecer el empaquetamiento íntimo de las partículas unidas en la interfaz y la atracción de las partículas en la laminilla de espuma. Sin embargo, la fuerza iónica debería mantenerse suficientemente baja para asegurar una viscosidad suficientemente baja de la suspensión, para permitir la introducción suficiente de aire o una buena espumación, respectivamente, con el aparato disponible.

Según la presente invención, una suspensión que consiste en

- 30 (a) agua y/o uno o más disolventes hidrófilos,
- (b)
- (i) partículas inicialmente hidrófilas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente hidrofobizadas in situ,
- (ii) partículas inicialmente hidróforas junto con un modificador de la superficie hidrofilizante y/o partículas parcialmente liofilizadas,
- 35 (iii) partículas inicialmente hidróforas en un medio en el que la tensión superficial se ajusta para ajustar la hidrofobia de las partículas (por ejemplo mezclas de agua/etano),
- (iv) partículas parcialmente hidróforas inicialmente inherentes, o
- (v) combinaciones de dos o más de (i) a (iv),
- (c) opcionalmente un ácido o base para ajustar el pH
- 40 (d) opcionalmente un agente que influye en la fuerza iónica

en la que las partículas están presentes en cantidades de al menos alrededor de 1% v/v referidas al volumen de la suspensión, preferiblemente alrededor de 2% v/v, más preferido alrededor de 3% v/v, lo más preferido alrededor de 5% v/v,

es espumable y estable.

45 Sin embargo, también está dentro del alcance de la presente invención suplementar dicha suspensión espumable y estable con otros aditivos tales como polímeros, tensioactivos, monómeros (opcionalmente junto con un iniciador de la polimerización o un agente de curado activo o latente), cemento, compuestos químicos adecuados para liberar un gas en condiciones específicas, tales como aditivos que liberan H₂O₂ o N₂, u otros ingredientes conocidos para espumas.

50 La viscosidad de la suspensión es preferiblemente tal que la viscosidad es menor que el nivel en el que no puede tener lugar la introducción de gas, y por encima del nivel en el que las burbujas de gas atrapadas tenderán a

escapar.

La viscosidad crítica de la suspensión, en general, estará en el intervalo de alrededor de 5 mPa.s a alrededor de 1000 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} , preferiblemente 25 mPa.s a alrededor de 1000 mPa.s. El intervalo preferido depende del método de atrapamiento del gas. Para el atrapamiento por medios mecánicos, por ejemplo agitación, el intervalo preferido es 25 mPa.s a alrededor de 200 mPa.s.

La fase dispersa es en general un gas, en particular aire. Sin embargo, también es aplicable el mismo tipo de estabilización para estabilizar fases líquidas hidrófobas dispersas. Tales fases líquidas hidrófobas son, por ejemplo, grasas o aceites o grasas y/o aceites que comprenden fases que tienen, por ejemplo, sustancias esenciales incorporadas en ellos.

La espuma se puede preparar usando diferentes métodos, por ejemplo incorporando burbujas en la suspensión. Las burbujas incorporadas pueden ser pequeñas burbujas, o pueden ser grandes burbujas que, al cizallar la suspensión, se dividen en la cantidad deseada de pequeñas burbujas.

Las burbujas de gas se pueden introducir de cualquier manera conveniente. Por conveniencia y economía, el gas es aire. Los métodos preferidos de introducción incluyen:

1. Someter la suspensión a una agitación de intensidad elevada y/o velocidad elevada mientras se expone a la atmósfera. La agitación se lleva a cabo preferiblemente usando una mezcladora, por ejemplo una mezcladora mecánica que se hace girar a velocidad elevada. La agitación se lleva a cabo durante un período suficiente para introducir las burbujas de gas en la dispersión hasta que se ha logrado la expansión según las propiedades físicas u otras propiedades deseadas del producto. La relación de expansión, es decir, el volumen de espuma formada en comparación con el volumen de la suspensión de partida, puede estar entre alrededor de 1,5 y alrededor de 11, preferiblemente entre alrededor de 2 y alrededor de 7. La espumación de la dispersión también se puede juzgar visualmente, es decir, debido a que la composición espumada toma el aspecto de un merengue cuando se ha introducido suficiente aire. Otros gases que se pueden introducir incluyen nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono;

2. El gas se puede introducir en la suspensión burbujeando el gas a través de un filtro de un tamaño de poros definido, mientras se agita. En este caso, el tamaño de poros final de la espuma dependerá del tamaño de poros del filtro;

3. En una variación, se hace pasar un gas a alta presión a través de un filtro fino, después se mezcla íntimamente con la suspensión en una cámara adecuada, y la mezcla aerada se expulsa entonces desde una boquilla;

4. También se puede usar el método de aerosol; en este caso, la suspensión se aloja en una vasija a presión y se inyecta gas a presión en la suspensión para producir una espuma cuando se expulsa vía una boquilla;

5. En otra técnica, se puede añadir a la suspensión una sustancia generadora de gas reactivo, seleccionándose la sustancia para que reaccione con ácido o álcali presente con la suspensión para producir in situ el gas requerido, cuando esté incluido o cuando se someta a agitación o calentamiento.

El método para preparar espumas de la invención se caracteriza además por las siguientes etapas:

a) formar una suspensión que comprende como fase continua agua y/o uno o más disolventes hidrófilos, y como fase dispersa

(i) partículas inicialmente hidrófilas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente hidrofobizadas in situ,

(ii) partículas inicialmente hidrófobas junto con un modificador de la superficie hidrofilizante y/o partículas parcialmente hidrofilizadas,

(iii) partículas inicialmente hidrófobas en un medio en el que la tensión superficial se ajusta para ajustar la hidrofobia de las partículas (por ejemplo, mezclas de agua/etanol),

(iv) partículas parcialmente hidrófobas inicialmente inherentes, en particular una suspensión como se define anteriormente, o

(v) combinaciones de dos o más de (i) a (iv),

b) introducir gas en la suspensión hasta que toda la suspensión esté homogéneamente espumada; y, si se ha de obtener un artículo sólido,

c) eliminar el vehículo líquido para proporcionar un artículo sólido que tiene poros derivados de las burbujas,

y, opcionalmente,

d) reforzar la estructura, por ejemplo mediante tratamiento térmico hasta el punto de fusión o la temperatura de transición vítrea, o mediante sinterización,

5 en el que la suspensión tiene una viscosidad crítica seleccionada para que esté por debajo del nivel en el que no puede tener lugar la introducción de gas, y por encima del nivel en el que las burbujas de gas atrapadas tenderán a escapar.

10 El uso de partículas parcialmente liofobizadas o parcialmente liófilas inherentes como estabilizantes de la espuma permite la producción de espumas con un contenido de aire de hasta 95%, en general hasta 90%, y preferiblemente alrededor de 90%. El resto hasta 100% es proporcionado por la suspensión que comprende partículas parcialmente liófilas o liofobizadas y medio/fase líquida (medio/fase continua).

15 El tamaño de las burbujas de la espuma húmeda depende de todos los parámetros anteriores, en particular de la viscosidad, de la cantidad de aditivos, de la cantidad de partículas y -con la condición de que no se use solo ningún compuesto químico liberador de gas- del aparato o los parámetros del método dependientes del aparato usados para introducir el aire en la suspensión. El tamaño de las burbujas oscila habitualmente desde 1 μm a 1 mm, preferiblemente desde 1 μm a 500 μm , más preferiblemente de 1 μm a 50 μm .

Se puede dejar o se puede permitir que la composición espumada adquiera una resistencia en verde en húmedo suficiente para permitir que sea retirada del recipiente o molde. Si no se desea una espuma húmeda sino un artículo sólido, la composición se puede someter a secado. Esta etapa sirve para la eliminación del disolvente.

20 En el caso de agua, el secado se puede llevar a cabo por debajo de alrededor de 100°C, por ejemplo en un horno o usando un equipo de secado de alta frecuencia. La etapa de secado se puede variar. Por ejemplo, el secado se puede hacer a presión reducida para hacer que la espuma se expanda antes de que se desarrolle la resistencia en verde. El grado de expansión, y por tanto el tamaño de poros de la espuma, dependerá de la presión seleccionada. El secado a temperatura elevada tiende a provocar una ligera expansión de la espuma. Se prefiere controlar la humedad durante la etapa de secado, para evitar la contracción no uniforme y grietas de secado, mientras que, si está presente en la dispersión un material polimerizable opcional, no es necesario que se lleve a cabo esta etapa. El secado unidireccional ayudado por temperatura o ayudado por vacío conduce a una contracción uniforme de la muestra sin introducir esfuerzos que darían como resultado grietas.

30 Como ya se ha mencionado, la suspensión puede incluir otros ingredientes, por ejemplo ingredientes que desempeñan un papel en la etapa de secado. Los ejemplos de tales ingredientes incluyen aglutinantes tales como resinas, por ejemplo policloruro de vinilo, gomas, celulosa, oligo- y polisacáridos, y materiales polimerizables para incrementar la resistencia en verde. Una clase específica de tales aditivos son los monómeros orgánicos tales como acrilatos y acrilamidas solubles. Los aditivos se disuelven preferiblemente en agua desionizada u otro líquido portador o una mezcla para producir una disolución de premezcla, y se añade un catalizador a la dispersión antes de espumar, y un iniciador tras la espumación. La temperatura elevada puede ser un sustituto adecuado para el catalizador, o ambos se pueden usar juntos. Aunque la adición de aglutinantes, etc., en general no es necesaria para las espumas de la invención, tales aditivos pueden tener ventajas si se desea una resistencia en verde elevada después de secar. El cuerpo formado en presencia de aglutinantes o materiales polimerizables después de secar es relativamente robusto, y la adición de aglutinantes o materiales polimerizables puede ser preferida cuando el artículo a formar tiene una forma compleja.

40 De manera similar, también se pueden obtener emulsiones estables, a saber, mediante un método que comprende las siguientes etapas:

a) formar una suspensión que comprende como medio continuo agua y/o uno o más disolventes hidrófilos, y como fase dispersa

45 (i) partículas inicialmente hidrófilas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente hidrofobizadas in situ,

(ii) partículas inicialmente hidrófobas junto con un modificador de la superficie hidrofílica y/o partículas parcialmente hidrofílicas,

(iii) partículas inicialmente hidrófobas en un medio en el que la tensión superficial se ajusta para ajustar la hidrofobia de las partículas (por ejemplo, mezclas de agua/etanol),

50 (iv) partículas parcialmente hidrófobas inicialmente inherentes, o

(v) combinaciones de dos o más de (i) a (iv),

b) introducir en la suspensión al menos un líquido no polar o mezclas de líquido no polar y gas hasta que se forma toda la suspensión en una emulsión homogénea;

en el que la suspensión tiene una viscosidad crítica seleccionada para que esté por debajo del nivel en el que no puede tener lugar la introducción de líquido no polar o mezclas de líquido no polar y gas, y por encima del nivel en el que las burbujas de gas atrapadas opcionalmente presentes tenderán a escapar y las gotitas de aceite tenderán a separarse en fases.

- 5 El procesamiento subsiguiente dependerá de la naturaleza del artículo pretendido y de los materiales usados; los ejemplos de etapas adecuadas incluyen el conformado, por ejemplo maquinado, sinterizado a temperaturas de sinterización habituales, por ejemplo a 1400°C a 1600°C para Al₂O₃, impregnación de los poros con, por ejemplo, catalizadores y/u otros agentes. Los artículos porosos obtenidos según la invención pueden incluir: soportes catalíticos, promotores y supresores de la llama; filtros de gas; ambientadores, armadura cerámica; trampas de partículas para diesel, materiales de aislamiento; partes artificiales para el cuerpo, filtros metálicos, filtros reutilizables, filtros líquidos; almacenamiento y transporte para materiales inflamables y/o tóxicos, sensores de humedad, cromatografía, velas de filtro para la filtración de gases de combustión calientes, diafragmas, membranas, separadores refractarios, divisores de fases y electrolitos para celdas de combustible de alta temperatura.

Las etapas de solidificación descritas anteriormente también se pueden aplicar a las emulsiones.

- 15 También es posible diluir las espumas húmedas y las emulsiones antes del secado de manera que se formen cubiertas o cápsulas separadas, cuya estructura se puede conservar mediante secado apropiado y sinterización opcional.

En el caso de la producción de cubiertas o cápsulas, preferiblemente se añaden aditivos adicionales, tales como aglutinantes, tensioactivos, alcoholes, etc., para evitar colapsar las cubiertas o cápsulas.

- 20 Tales cubiertas o cápsulas de partículas que contienen aire o líquidos no polares, o sus mezclas, se pueden obtener mediante un método que comprende las siguientes etapas:

a) formar una suspensión que comprende como medio continuo agua y/o uno o más disolventes hidrófilos, y como fase dispersa

- 25 (i) partículas inicialmente hidrófilas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente hidrofobizadas in situ

(ii) partículas inicialmente hidrófobas junto con un modificador de la superficie hidrofílica y/o partículas parcialmente hidrofílicas

(iii) partículas inicialmente hidrófobas en un medio en el que la tensión superficial se ajusta para ajustar la hidrofobia de las partículas (por ejemplo, mezclas de agua/etanol) o

- 30 (iv) partículas parcialmente hidrófobas inicialmente inherentes

(v) combinaciones de dos o más de (i) a (iv),

b) introducir en la suspensión gas o al menos un líquido no polar, o mezclas de líquido no polar y gas, hasta que toda la suspensión se forma en una espuma o emulsión homogénea;

- 35 c) diluir la espuma o emulsión añadiendo líquido adicional, en particular agua, y/o uno o más disolventes hidrófilos

d) secas las cubiertas o cápsulas en aire, o en particular por medio de métodos de liofilización, secado supercrítico o similares.

- 40 Las características del producto final se pueden variar según las condiciones en las que se lleva a cabo el método. Cuando los contenidos de los sólidos en la dispersión son bajos, la viscosidad se reducirá, pero la estabilidad de la espuma se verá afectada; las dispersiones de menor viscosidad tienden a producir artículos de menor densidad, es decir, mayor contenido de poros para un contenido dado de sólidos. Al incrementar la velocidad de agitación cuando se introducen las burbujas de gas, el artículo formado tendrá un contenido elevado de poros y un tamaño medio de poros más fino.

- 45 El tamaño de poros del artículo poroso depende de todos los parámetros anteriores, en particular de la viscosidad de la suspensión, de la cantidad de aditivos, de la cantidad de partículas y -con la condición de que no se use ningún compuesto químico solo liberador de gas- del aparato o los parámetros del método dependientes del aparato usados para introducir aire en la suspensión. Habitualmente oscila de 1 μm a 1 mm, preferiblemente desde 1 μm a 500 μm, más preferiblemente de 1 μm a 50 μm.

- 50 El uso de partículas parcialmente hidrofobizadas o partículas inherentemente y parcialmente hidrofobas como estabilizantes de la espuma permite la producción de artículos porosos con porosidades de hasta 95%, en general hasta 90%, y preferiblemente alrededor de 90%.

Es una característica de la invención que, en caso de producción de artículo sólido, en particular en ausencia de aditivos opcionales, los artículos finales formados consistan de forma esencial solamente en los materiales de partida refractarios. Al usar las espumas húmedas de la invención en la producción de artículos sólidos, no sólo se puede evitar la necesidad de la presencia de materiales secundarios residuales, por ejemplo aglutinantes inorgánicos, sino también un debilitamiento de la estructura sólida porosa debido a la descomposición de un aditivo orgánico durante el proceso de sinterización/pirolización. Adicionalmente, el tamaño de los poros sigue siendo pequeño debido a la estabilidad a largo plazo en el estado húmedo.

Para muchas aplicaciones, se prefiere el uso de partículas inicialmente liófilas, en particular hidrófilas en lugar de liófilas, en particular hidrófobas, puesto que se pueden dispersar fácilmente en la fase líquida antes del proceso de espumación, evitando de ese modo la formación de aglomerados. La presente invención hizo posible por primera vez estabilizar espumas usando una gran variedad de partículas, haciendo posible de ese modo no solo espumas con la estabilidad deseada sino simultáneamente la adaptación de la composición química a deseos específicos. Por ejemplo, en el caso de la industria alimentaria, en la composición deseada se pueden usar elementos en forma de nanopartículas para producir una espuma. O en la industria cosmética, por ejemplo, se pueden incorporar filtros de UV físicos en espumas o dispersiones, con el beneficio de que simultáneamente estabilizan a dichas formulaciones. Como alternativa, tales espumas también se pueden usar como vehículo colorante en la industria textil, para suprimir explosiones, o como extintores de incendios.

La elevada estabilidad lograda con el método de la invención permite el desarrollo de numerosos productos nuevos en las industrias alimentaria y de cosméticos, así como en los campos de ingeniería, químico y médico. El procedimiento de fabricación de tales materiales porosos, incluyendo cubiertas y cápsulas, es extremadamente simple y barato, y permite producir estructuras cerámicas porosas con un amplio intervalo de composiciones, porosidad y distribuciones de tamaños de poros que se pueden usar como partes cerámicas aislantes térmicas y eléctricas, armazones e implantes biomédicos, electrodos porosos para celdas de combustible de óxido sólido, así como materiales de baja constante dieléctrica para aplicaciones electrónicas; filtros para metales fundidos o gases calientes o corrosivos; soportes catalíticos; extintores de incendios.

Las cubiertas y cápsulas obtenibles mediante los métodos de la invención se pueden cargar desde el principio o subsiguientemente con una amplia variedad de compuestos gaseosos, líquidos o sólidos, también compuestos muy sensibles, tales como fármacos, biomoléculas, células, en particular células vivas, fragancias, sabores, colorantes, etc.

Debido a la estabilidad a largo plazo de las espumas y al contenido elevado de aire, el método de la presente invención es especialmente adecuado para producir materiales cerámicos de peso ligero, en los que también son fácilmente obtenibles materiales cerámicos mixtos.

Breve descripción de los dibujos

La invención se entenderá mejor y los objetos distintos de aquellos expuestos anteriormente serán manifiestos cuando se presta consideración a la siguiente descripción detallada de la misma. Tal descripción hace referencia a los dibujos anejos, en los que:

La Figura 1 es un dibujo esquemático de diferentes enfoques para la formación de espumas, en el que 1-3 se refieren a partículas que están parcialmente liofobizadas a través de la modificación superficial partiendo de partículas hidrófilas que están parcialmente hidrofobizadas (1) o a partir de partículas hidrófobas cuya hidrofobia se ha reducido (3) o a través de la modificación de la tensión superficial del medio líquido (2), y 4 se refiere a partículas que son per se parcialmente liófilas y no necesitan modificación.

La Figura 2 muestra posibles enfoques para ajustar las propiedades de humectación y la naturaleza liófila de partículas coloidales, en los que

(a) muestra la adsorción de partículas parcialmente liófilas en la interfaz gas-líquido, que ilustra el balance de tensión (γ) responsable de la unión de las partículas,

(b) muestra los enfoques usados para ajustar las propiedades humectantes de las partículas originalmente hidrófobas y partículas hidrófilas para ilustrar la universalidad del método de espumación desarrollado, y

(c) muestra los enfoques usados para ajustar las propiedades de humectación de partículas parcialmente hidrofobizadas, inicialmente hidrófilas. La Figura 1 ilustra la universalidad del método de espumación desarrollado. Los mismos principios se pueden extender fácilmente a otros tipos de partículas, usando diferentes modificadores de la superficie, fases líquidas y gaseosas.

La Figura 3 muestra un ejemplo de liofobización superficial usando diferentes modificadores de la superficie, fases líquidas y gaseosas, y comportamiento de espumación usando partículas de alúmina y ácidos grasos cortos como anfífilos, en la que todos los datos se obtuvieron a partir de suspensiones de alúmina al 35% en volumen a pH 4,75, y en la que

(a) muestra la liofobización de la superficie de partículas coloidales lograda través de la adsorción de forma electrostática de ácidos carboxílicos cargados negativamente sobre partículas de alúmina cargadas positivamente.

5 (b) muestra la capacidad de partículas liofobizadas para unirse a interfaces aire-agua, lo que da como resultado una disminución significativa en la tensión superficial de suspensiones coloidales, y

(c) muestra que tal disminución en la tensión superficial da como resultado una capacidad de espumación notablemente elevada con el cizallamiento mecánico elevado.

10 La Figura 4 muestra las características jerárquicas de las espumas estabilizadas con partículas que contienen moléculas anfífilas cortas. Se forman espumas macroscópicas de volumen elevado (a) con tamaño de burbujas en el intervalo de 10-50 μm (b) a través de la adsorción de partículas coloidales de tamaño submicrométrico en la interfaz aire-líquido (c). En (d) se ilustra esquemáticamente, para partículas cubiertas parcialmente con los anfífilos, una posible disposición de las partículas coloidales y moléculas anfífilas en la interfaz aire-agua. Las imágenes confocales mostradas en (b) y (c) se obtuvieron después de la dilución de espumas concentradas (encarte en b) que contienen partículas de sílice marcadas fluorescentemente y hexilamina como anfífilo.

15 La Figura 5 muestra la sobresaliente estabilidad de espumas estabilizadas con partículas preparadas con alúmina y ácido valérico a la capacidad máxima de espumación. No se observó drenaje ni desproporción en todas las espumas estabilizadas con partículas preparadas con partículas particularmente lióforas (ejemplificadas en d), en comparación con la considerable desestabilización que tiene lugar en espumas cosméticas bien establecidas (a, espuma de afeitar) y espumas alimentarias (b, crema batida; c, espuma de clara de huevo). Las imágenes mostradas en el lado izquierdo se tomaron 5 minutos después de la espumación, mientras que aquellas en el lado derecho se tomaron después de 4 horas para el afeitado (a), 69 horas para la crema batida (b), 67 horas para la clara de huevo (c) y 100 horas para las espumas estabilizadas con partículas (d). Los experimentos comparativos con alquilaminas cortas adsorbidas en la interfaz aire-agua y una concentración elevada (35% en volumen) de partículas de alúmina completamente hidrófilas en la fase voluminosa revelaron que la estabilidad de la espuma no está provocada por el enfoque bien conocido de incrementar la viscosidad de las laminillas de espuma. Lo mismo se muestra en experimentos con ácidos carboxílicos cortos adsorbidos en la interfaz aire-agua y una concentración elevada (35% en volumen) de partículas de sílice coaguladas completamente hidrófilas en la fase voluminosa.

Modos para llevar a cabo la invención

30 En la Figura 1, se ilustran los diferentes métodos para llegar a partículas parcialmente lióforas/parcialmente liofobizadas o parcialmente hidróforas/parcialmente hidrofobizadas. El número 1 designa la modificación partiendo de partículas inicialmente liófilas/hidrófilas que, debido a la reacción con un modificador de la superficie, por ejemplo un anfífilo, se hacen menos hidrófilas o que están parcialmente liofobizadas/hidrofobizadas. El número 3 designa la modificación partiendo de la dirección opuesta, es decir, la modificación partiendo de partículas inicialmente lióforas/hidróforas que, debido a la reacción con un modificador de la superficie, se hacen menos hidróforas o que están parcialmente liofilizadas/hidrofilizadas. El número 2 se refiere a la modificación partiendo de partículas inicialmente lióforas/hidróforas en un medio en el que la tensión superficial se ajusta para ajustar la liofobia de las partículas, y el número 4 se refiere a partículas que son partículas parcialmente lióforas/hidróforas inicialmente inherentes y no necesitan modificación.

40 En la siguiente descripción, la invención se describe adicionalmente basándose en un tipo de partículas hidrófilas, a saber, partículas de alúmina. Sin embargo, se han preparado espumas ultraestables de volumen elevado que contienen una variedad de partículas de óxidos metálicos y diferentes moléculas anfífilas cortas usando el nuevo enfoque descrito adicionalmente más abajo. De este modo, este enfoque no está limitado de ningún modo a los ejemplos descritos aquí. Aplicando los conceptos esquematizados anteriormente y aquí, se pueden preparar nuevas formulaciones de espumas usando otras partículas y otros modificadores de la superficie, en particular anfífilos.

45 Las espumas acuosas que contienen partículas de alúmina de tamaño submicrométrico y una serie de ácidos carboxílicos de cadena corta se escogieron como un sistema modelo de partículas-anfífilos para ilustrar el nuevo método.

50 El requisito principal para la formación de espumas es la unión de las partículas a la interfaz gas-líquido. Se ha encontrado que esto se puede lograr ajustando deliberadamente las propiedades humectantes y la liofobia de la superficie de las partículas. En general, se ha demostrado que es adecuado un ángulo de contacto de 20° a 90°. Los ejemplos aquí descritos ilustran la naturaleza universal del método, que en principio se puede extender a cualquier tipo de partículas independientemente de su comportamiento de humectación inicial.

55 En general, la superficie de partículas coloidales naturales y sintéticas es a menudo de naturaleza predominantemente hidrófila o hidrófoba. Las partículas hidrófilas (por ejemplo óxidos) son completamente humectables en agua, en oposición a las características no humectantes de partículas típicamente hidróforas (por ejemplo polímeros y grasas). A fin de ajustar la hidrofobia de las partículas e inducir su adsorción en las interfaces aire-agua, se ha de disminuir la humectación en las partículas hidrófilas, mientras que se ha de potenciar la humectación en las partículas hidróforas. La Fig. 2 muestra algunos de los enfoques usados como ejemplos de

cómo se pueden ajustar las propiedades de humectación de partículas típicamente hidrófobas e hidrófilas a fin de favorecer su adsorción en la interfaz gas-líquido.

La humectación parcial de partículas originalmente hidrófobas se puede lograr ajustando, por ejemplo, la composición de la fase acuosa líquida usando mezclas de agua/alcohol (Fig. 2(b)). Como alternativa, se pueden injertar física o químicamente grupos polares o ionizables en la superficie de las partículas para mejorar parcialmente su humectabilidad en agua.

Para partículas hidrófilas, por otra parte, la hidrofobización parcial de la superficie se puede lograr a través de la adsorción de moléculas anfífilas de cadena corta en la interfaz sólido-líquido, como se ilustra en los ejemplos mostrados en la Fig. 2(c). Eligiendo los grupos de anclaje apropiados y las condiciones de pH, se puede hidrofobizar superficialmente una amplia variedad de partículas a través de la adsorción de anfífilos cortos vía interacciones electrostáticas y reacciones de intercambio de ligandos. La hidrofobización se produce debido a la interacción relativamente fuerte entre el grupo de anclaje y la superficie de las partículas, dejando la cola hidrófoba del anfílico en contacto con la disolución acuosa. Este enfoque se asemeja al aplicado para la separación de partículas de mineral de tamaño micrométrico a milimétrico en procedimientos de flotación, usando anfífilos que contienen típicamente más de 10 carbonos en la cola hidrófoba [15]. Es importante señalar que, en el caso de partículas coloidales de tamaño submicrométrico en suspensiones concentradas, la elevada superficie específica total de sólidos requiere el uso de moléculas anfífilas que muestran una elevada solubilidad y concentraciones micelares críticas en la fase acuosa a fin de proporcionar una cobertura sustancial de la superficie de las partículas. Por lo tanto, para la hidrofobización de la superficie, se emplearon moléculas con típicamente menos de 8 carbonos en la cola hidrocarbonada. Como alternativa, la hidrofobia parcial también se puede proporcionar uniendo químicamente alquilsilanos a la superficie de las partículas [8, 9, 14].

La Fig. 3(a) muestra un ejemplo de la adsorción llevada a cabo electrostáticamente de anfífilos de carboxilatos aniónicos sobre partículas de alúmina cargadas positivamente en agua en condiciones de pH ácido (Fig. 2(c)). La hidrofobización lograda vía adsorción de anfífilos se confirmó mediante medidas del ángulo de contacto de disoluciones acuosas de ácido valérico (0,05 moles/l; pH = 4,75) depositadas sobre sustratos de alúmina policristalina, que dieron ángulos de aproximadamente 60° medidos a través de la fase acuosa. La unión de las partículas parcialmente hidrófobas resultantes en una interfaz aire-agua se evidenció indirectamente mediante medidas de tensión superficial de una gotita de suspensión a diversas concentraciones de moléculas anfífilas añadidas (Fig. 3(b)). La disminución gradual en la tensión superficial observada a menores concentraciones de anfífilos está provocada por la adsorción de las moléculas anfífilas voluminosas libres en la interfaz gas-líquido. Por otra parte, mayores concentraciones de anfífilos condujeron a una reducción abrupta de la tensión superficial como resultado de la adsorción de las partículas revestidas en la interfaz. La adsorción de partículas hidrofobizadas en la interfaz aire-agua también se evidenció por la formación de una piel rígida delgada sobre la superficie de estas suspensiones.

La hidrofobización amplia de la superficie puede conducir, sin embargo, a una fuerte coagulación entre las partículas en el medio líquido. La coagulación resulta de la activación de fuerzas atractivas hidrófobas y de van der Waals entre partículas parcialmente hidrofobizadas. Aunque el origen exacto de las fuerzas hidrófobas de las superficies todavía es una materia de controversia en la bibliografía [16, 17], se ha demostrado claramente el efecto atractivo hidrófobo en superficies tanto planas como curvadas [16, 18, 19]. En el caso de partículas cargadas, las fuerzas repulsivas de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO) pueden evitar en cierto grado una fuerte coagulación, ayudando a la incorporación y dispersión de las partículas en la suspensión coloidal antes del proceso de espumación.

La baja tensión superficial lograda vía la adsorción de partículas hidrofobizadas en la interfaz aire-agua (Fig. 3(b)) permite la preparación de espumas incorporando simplemente burbujas de aire a través de cizallamiento mecánico, expansión interna de gas o reacciones químicas que liberan gas en la suspensión coloidal. Las espumas preparadas mediante cizallamiento mecánico vigoroso de suspensiones de alúmina concentradas (35% en volumen de sólidos), por ejemplo, mostraron un incremento de cinco a seis veces en volumen a las concentraciones óptimas de ácido carboxílico, como se ilustra en la Fig. 3(c). Este incremento de volumen corresponde a una cantidad de aire incorporado de aproximadamente 85% con respecto al volumen total de la espuma. A través de este procedimiento de espumación en condiciones de máxima espumabilidad, se produce una distribución de tamaños de burbujas que oscila típicamente de 10 a 100 μm . Se logran distribuciones más estrechas de tamaños de burbujas incrementando la hidrofobia de las partículas. Sin embargo, un incremento adicional de la hidrofobia de la superficie conduce a una amplia coagulación de las partículas en la suspensión, impidiendo el proceso de espumación. Este comportamiento de espumación general se observó para todos los ejemplos expuestos en la Fig. 2. La espumabilidad sorprendentemente elevada lograda con este nuevo enfoque en comparación con las investigaciones previas sobre burbujas estabilizadas con partículas [8-10, 14, 20] está relacionada con el ajuste apropiado de algunos aspectos clave implicados durante el procedimiento de formación de espumas como se explica aquí.

La formación de espuma es un proceso dinámico sin equilibrio que depende fuertemente de la cinética de la adsorción, limitada por difusión, de la especie activa superficialmente en la interfaz aire-agua. Las espumas de volumen elevado se obtienen típicamente cuando el tiempo necesario para la difusión de las especies activas superficialmente a la interfaz es más corto que el tiempo de vida de las burbujas recientemente creadas. El tiempo requerido para que las partículas se adsorban sobre la superficie de las burbujas se puede reducir incrementando el

coeficiente de difusión de las partículas, o disminuyendo la distancia entre la partícula y la interfaz aire-agua. Según la relación de Stokes-Einstein, el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al tamaño de las partículas. Por otro lado, la distancia de las partículas a la interfaz es inversamente proporcional a la concentración numérica de las partículas en el medio acuoso. Basándose en estas consideraciones, la formación de espuma está favorecida al aumentar la concentración de partículas o al disminuir el tamaño de las partículas que se adsorben. Durante la espumación, la coagulación de las partículas individuales en racimos puede incrementar notablemente el tiempo de difusión hacia la superficie de las burbujas, debido a un incremento del tamaño y una reducción de la concentración numérica de especies activas superficialmente. Puesto que la coagulación de las partículas está favorecida con el incremento de la hidrofobia de la superficie, la hidrofobización amplia impide la formación de espuma debido a la acumulación de racimos de partículas masivas en la fase acuosa, como se explica recientemente por Dickinson et al. [9]. La elevada hidrofobia de la superficie y la baja concentración de las partículas (< 2% en volumen) fueron probablemente las razones para la espumabilidad limitada lograda en investigaciones previas en burbujas de aire estabilizadas con partículas [8-10, 20]. Incluso aunque partículas que muestran un ángulo de contacto próximo a 90° conducen a una adsorción irreversible favorable en las interfaces aire-líquido y líquido-líquido [14], los resultados mostrados aquí indican que la espumabilidad mejorada se logra usando concentraciones elevadas de partículas ligeramente hidrofobizadas que no se coagulan ampliamente en la fase acuosa y de este modo son capaces de adsorberse rápidamente en la superficie de las burbujas de aire. Para el tamaño de partículas usado en el ejemplo dado en la Fig. 2 (diámetro ~ 200 nm), fue necesaria una concentración coloidal mínima de 15% en volumen para obtener espumas de volumen elevado relativamente estables. Sin embargo, este límite de concentración más bajo se podría reducir hasta aproximadamente 5% en volumen usando como estabilizantes de la espuma nanopartículas parcialmente hidrofobizadas muy móviles (diámetro ~ 30 nm).

La adsorción de partículas hidrófobas en la interfaz aire-agua de las espumas de la invención se confirmó mediante imágenes de microscopía confocal de burbujas de aire obtenidas a partir de la dilución de espumas de sílice fluorescentes concentradas. Se produjo un número enorme de burbujas de aire o coloidosomas huecos [21] extremadamente estables con la dilución de la espuma, como se muestra en la Fig. 4. Pequeños racimos de partículas se adsorbieron en la interfaz aire-agua, sugiriendo la existencia de una red coloidal atractiva alrededor de las burbujas de aire. En este ejemplo particular, las partículas se colocan muy próximas a la superficie de las burbujas, pero aparentemente no se empujan en la interfaz aire-agua (Figs 3(c) y (d)). Es bastante probable que las partículas hidrofobizadas vía la adsorción superficial de anfífilos se comporten ligeramente diferente en la interfaz aire-agua en comparación con la situación idealizada representada en la Fig. 2(a). Debido a su elevada movilidad en la superficie de las partículas, los anfífilos pueden acumularse en este caso sobre el área superficial próxima a la burbuja de aire vecina, usando las partículas como molde para su adsorción en la interfaz aire-agua (Fig.4(d)). Esto conduce a una disminución sustancial de la tensión superficial sin empujar necesariamente a las partículas en la interfaz, como sería de esperar para partículas homogéneamente hidrofobizadas (Fig. 2(a)). Se ha de entender claramente que esto es sólo una hipótesis que en modo alguno pretende limitar el alcance de la presente invención.

La estabilidad de las espumas estabilizadas con partículas de volumen elevado se comparó con la de las espumas que se sabe que son muy estables en aplicaciones cosméticas y alimentarias. No se observó drenaje de líquido ni desproporción de las burbujas en las espumas estabilizadas con partículas en más de 4 días después de la preparación de las espumas, como se muestra en la Fig. 5. Esta estabilidad sobresaliente contrasta con las tasas notablemente mayores de drenaje y desproporción de las espumas alimentarias y cosméticas evaluadas. Las espumas líquidas que contienen tensioactivos de cadena larga convencionales adsorbidos en la interfaz aire-agua colapsan mucho más rápidamente que las espumas investigadas aquí, típicamente en un par de minutos.

Entre los varios mecanismos que conducen a la desestabilización de las espumas [22], la desproporción de las burbujas ha sido hasta ahora particularmente difícil de evitar en espumas líquidas debido a la diferencia siempre presente en la presión de Laplace entre burbujas de distintos tamaños, lo que finalmente da como resultado una difusión constante de moléculas de gas desde burbujas más pequeñas hacia burbujas más grandes a lo largo del tiempo [22]. La resistencia notable de las espumas estabilizadas con partículas frente a la coalescencia y desproporción viene dada muy probablemente por la fuerte unión de las partículas en la interfaz aire-agua (Fig. 4) y por la formación de una red de partículas atractivas en la interfaz y a lo largo de las laminillas de espuma.

Las partículas unidas a la interfaz aire-agua pueden reducir la energía libre global de la espuma en miles de kT s, si una cantidad considerable de área interfacial es sustituida con la adsorción [14, 23]. Tal reducción de la energía libre hace a la adsorción interfacial de partículas parcialmente hidrófobas un proceso irreversible, en oposición a la adsorción y desorción continuas de moléculas de tensioactivo convencionales en la interfaz aire-agua (efecto de Gibbs-Marangoni). Las partículas fuertemente adsorbidas en la interfaz pueden resistir la contracción de pequeñas burbujas durante la desproporción, formando una armadura interfacial percolante que soporta mecánicamente las bajas presiones que resultan de la difusión gaseosa hacia la burbuja [11]. El hecho de que las burbujas de aire están muy confinadas a lo largo del volumen de la espuma también puede contribuir a la estabilidad mejorada, restringiendo el movimiento de partículas unidas a la interfaz. En este caso, las partículas unidas inmóviles impedirían significativamente la movilidad de la interfaz aire-agua, asemejándose al efecto de inmovilización bien conocido de las partículas en límites de granos de materiales policristalinos [24].

Usando el método descrito, se pueden preparar espumas húmedas con una estabilidad a largo plazo notable y con un tamaño de burbujas tan pequeño como 10-100 μm para aplicaciones cosméticas y alimentarias. La fuerte unión

de las partículas en la interfaz aire-agua también permite la fabricación de un número enorme de coloidosomas huecos para una variedad de aplicaciones emergentes [21]. Adicionalmente, la sobresaliente estabilidad de las espumas permite fabricar estructuras macroporosas con una variedad de diferentes materiales cerámicos, poliméricos y metálicos, secando o tratando térmicamente las espumas húmedas. Los materiales macroporosos preparados mediante este método simple y directo se pueden usar como componentes estructurales de bajo peso, medios porosos para la separación química y biológica, materiales aislantes térmicos y eléctricos, soportes catalíticos, filtros refractarios para metales fundidos, y armazones para implantes médicos y de manipulación de tejidos [25-27]. Por lo tanto, esta nueva técnica ayuda al desarrollo de nuevos productos en un amplio número de áreas, incluyendo alimentación, cosmética, ingeniería, biología, y medicina.

En el siguiente texto se dan algunos ejemplos de espumas y emulsiones húmedas estabilizadas con partículas, así como ejemplos para la producción de artículos porosos secos y sinterizados:

Ejemplo I: Espuma de Al_2O_3 a pH ácido

Se preparó una suspensión que comprende polvo de alúmina al 30% en volumen (Ceralox) con un tamaño medio de partículas de 200 nm añadiendo por etapas el polvo a una disolución que contiene agua y 2,8% en peso de HCl 2N (a alúmina). La homogeneización tuvo lugar en un molino de bolas durante 20 horas.

Después de moler con bolas, se añadieron ácidos carboxílicos de cadena corta (longitud de la cola entre 2 y 6 carbonos) a la suspensión, y el pH se ajustó a 4,75 con HCl 2N o NaOH 1N. La carga de sólidos deseada (típicamente 35% en volumen) se logró diluyendo la suspensión con agua adicional.

Esta suspensión se mezcló entonces con una mezcladora de cocina Kenwood durante 3 min (1 min a velocidad 4, y 2 min a máxima velocidad) para obtener la espuma.

Ejemplo II: Espuma de Al_2O_3 a pH básico

Se preparó una suspensión que comprende polvo de alúmina al 50% en volumen (Ceralox) con un tamaño medio de partículas de 200 nm añadiendo por etapas el polvo a una disolución que contiene agua y 29 mmoles/l de galato de propilo. La homogeneización tuvo lugar en un molino de bolas durante 20 horas. Después de moler con las bolas, la concentración de galato de propilo se ajustó a 100 mmoles/l, y el pH se ajustó a 9,8 con HCl 2N o NaOH 1N. Se logró una carga de sólidos de 35% en volumen de alúmina diluyendo la suspensión con agua adicional.

Esta suspensión se mezcló entonces con una mezcladora de cocina Kenwood durante 5 min (1 min a velocidad 4, y 4 min a máxima velocidad) para obtener la espuma.

Ejemplo III: Espuma de SiO_2

Se preparó una suspensión que comprende polvo de sílice al 50% en volumen (Nissan) con un tamaño medio de partículas de 70 nm añadiendo por etapas el polvo al agua. La homogeneización tuvo lugar en un molino de bolas durante 40 horas. Después de la molienda con bolas, se añadió 66 mmoles/l de hexilamina, y el pH se ajustó a 9,8 con HCl 2N o NaOH 1N. Se logró una carga de sólidos de 35% en volumen añadiendo agua. La suspensión se mezcló entonces con una mezcladora de cocina Kenwood durante 1 min a velocidad 4, y 2 min a máxima velocidad, para obtener la espuma.

Ejemplo IV: Espuma de ZrO_2

Una suspensión que comprende polvo de zirconia al 50% en volumen (Tosho) con una superficie específica de 15,2 m^2/g y 100 mmoles/l de galato de propilo se preparó por etapas añadiendo el polvo a una disolución de agua y galato de propilo. La homogeneización tuvo lugar en un molino de bolas durante 20 horas. Tras la molienda con las bolas, el pH se ajustó a 9,8 con HCl 2N. Se logró una carga de sólidos de 20% en volumen añadiendo agua. La suspensión se mezcló entonces con una mezcladora de cocina Kenwood durante 1 min a velocidad 4, y 6 min a máxima velocidad, para obtener la espuma.

Ejemplo V: Espuma de Ca_3PO_4

Se preparó una suspensión que contiene 10% en volumen de fosfato tricálcico (TCP) con una superficie específica de 33 m^2/g y 150 mmoles/l de galato de propilo. El pH se ajustó a 9,5 con NaOH 4N. La suspensión se mezcló entonces con una mezcladora de cocina Kenwood durante 1 min a velocidad 4, y 6 min a máxima velocidad, para obtener la espuma.

Ejemplo VI: Espuma de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$

Se preparó una suspensión que contiene $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ al 10% en volumen (CGO20) con un tamaño medio de partículas de 500 nm y 15 mmoles/l de ácido valérico. El pH se ajustó a 4,75 con HCl 2N o NaOH 1N. La suspensión se mezcló entonces con una mezcladora de cocina Kenwood durante 1 min a velocidad 4, y 2 min a máxima velocidad, para obtener la espuma.

Ejemplo VI: Emulsión de Al₂O₃/octano

Una suspensión que comprende polvo de alúmina al 50% en volumen (Ceralox) con un tamaño medio de partículas de 200 nm se preparó añadiendo por etapas el polvo a una disolución que contiene agua y 2,8% en peso de HCl 2N (a alúmina). La homogeneización tuvo lugar en un molino de bolas durante 20 horas. Después de moler con las bolas, se añadieron 131 mmoles/l de ácido propiónico a la suspensión, y el pH se ajustó a 4,75 con HCl 2N o NaOH 1N. Se logró una carga de sólidos de 35% en volumen diluyendo la suspensión con agua adicional. Entonces se añadió octano a la suspensión para lograr una concentración de 80% en volumen de aceite. Esta mezcla se emulsionó mezclándola con una mezcladora de cocina Kenwood durante 1 min a velocidad 4 y 3 min a máxima velocidad.

Ejemplo VIII: Espuma de polifluoruro de vinilideno

Un material en partículas polimérico (polifluoruro de vinilideno) con MW 140.000 se mezcló con una mezcla de agua/etanol (85/15). Se logró una carga de sólidos de 15% en peso. La suspensión se mezcló con una mezcladora de cocina Kenwood durante 1 min a velocidad 4, y 6 min a la máxima velocidad, para obtener la espuma.

Ejemplo IX: Espuma a partir de partículas de sílice parcialmente hidrofobizadas

Partículas de sílice parcialmente hidrofobizadas (SiO₂ HDK H30, 250 m²/g, 50% de SiOH en la superficie) se mezclaron con agua que contiene 5% en volumen de etanol. Se logró una carga de sólidos de 5% en peso. La suspensión se mezcló con una mezcladora de cocina durante 1 min a velocidad 4, y 6 min a la máxima velocidad, para obtener la espuma.

Ejemplo de material cerámico poroso a partir de espumas húmedas estabilizadas con partículas

Las espumas se produjeron como se describe en el ejemplo I.

Secado de las espumas húmedas

La elevada estabilidad de las espumas húmedas permite tiempos prolongados de secado. Por lo tanto, se pueden usar diferentes métodos para secar las espumas húmedas:

- liofilización
- secado en aire
- secado unidireccional en una plancha caliente (80°C) en condiciones medioambientales controladas (temperatura del aire: 28°C, humedad: 80%)
- secado unidireccional en un molde de yeso poroso a vacío
- moldeado por deslizamiento en un molde de yeso poroso

Sinterización de las espumas secas

Las espumas secas se sinterizaron a 1575°C durante 2 horas. La velocidad de calentamiento es 1°C/min, mientras que la velocidad de enfriamiento se ajustó a 3°C/min.

Propiedades de las espumas sinterizadas

Se midieron diferentes propiedades tales como la densidad, el tamaño de poros, la resistencia compresiva, la conductividad térmica, así como la constante dieléctrica, y se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de la espuma de alúmina sinterizada.

Método de secado unidireccional	Densidad [g/cm ³]	Porosidad (%)	Tamaño medio de poros [μm]	Resistencia compresiva [MPa]	Conductividad térmica [W/mK]	Constante dieléctrica [-]
asistido por temperatura	0,438	89,0	30	5,42	2	1,4
asistido por vacío	0,505	87,3	20	16,3	-	-

Referencias:

1. Brooker, B.E., *The Stabilization of Air in Foods Containing Fat - a Review*. Food Structure, 1993. 12(1): p. 115-122.
2. Goff, H.D., *Colloidal aspects of ice cream - A review*. International Dairy Journal, 1997. 7(6-7): p. 363-373.
- 5 3. Simone, A.E. y L.J. Gibson, *Aluminum foams produced by liquid-state processes*. Acta Materialia, 1998. 46(9): p. 3109-3123.
4. Green, D.J. y R. Colombo, *Cellular ceramics: Intriguing structures, novel properties, and innovative applications*. Mrs Bulletin, 2003. 28(4): p. 296-300.
- 10 5. Padture, N.P., M. Gell, y E.H. Jordan, *Materials science - Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications*. Science, 2002. 296(5566): p. 280-284.
6. Hench, L.L., *Bioceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. 81(7): p. 1705-1728.
7. Griffith, L.G. y G. Naughton, *Tissue engineering - Current challenges and expanding opportunities*. Science, 2002. 295 (5557): p. 1009 +.
8. Du, Z.P., *et al.*, *Outstanding stability of particle-stabilized bubbles*. Langmuir, 2003. 19(8): p. 3106-3108.
- 15 9. Dickinson, E., *et al.*, *Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles*. Langmuir, 2004. 20(20): p. 8517-8525.
10. Sun, Y.Q. y T. Gao, *The optimum wetting angle for the stabilization of liquid-metal foams by ceramic particles: Experimental simulations*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2002. 33(10): p. 3285-3292.
- 20 11. Kam, S.I. y W.R. Rossen, *Anomalous capillary pressure, stress, and stability of solids-coated bubbles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. 213 (2): p. 329-339.
12. Kaptay, G., *Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles*. Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. 230(1-3): p. 67-80.
- 25 13. Murray, B.S. y R. Ettelaie, *Foam stability: proteins and nanoparticles*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2004. 9(5): p. 314-320.
14. Binks, B.P., *Particles as surfactants - similarities and differences*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002. 7(1-2): p. 21-41.
15. Moudgil, B. M., Singh, P. K. y Adler, J. J. En *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (ed. Holmberg, K.) 591 (John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2002)
- 30 16. Christenson, H. K. y Claesson, P. M- *Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water*. Advances in Colloid and Interface Science 91, 391-436 (2001).
17. Parker, J. L., Claesson, P. M. y Attard, P. *Bubbles, Cavities, and the Long-Ranged Attraction between Hydrophobic Surfaces*. Journal of Physical Chemistry 98, 8468-8480 (1994).
- 35 18. Ametov, I. y Prestidge, C. A. *Hydrophobic interactions in concentrated colloidal suspensions: A rheological investigation*. Journal of Physical Chemistry B 108, 12116-12122 (2004).
19. Israelachvili, J. y Pashley, R. *The Hydrophobic Interaction Is Long-Range, Decaying Exponentially with Distance*. Nature 300, 341-342 (1982).
20. Alargova, R. G., Warhadpande, D. S., Paunov, V. N. y Velev, O. D. *Foam superstabilization by polymer microrods*. Langmuir 20, 10371-10374 (2004).
- 40 21. Dinsmore, A. D. *et al.* *Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles*. Science 298, 1006-1009 (2002).
22. Wilson, A. J. (ed.) *Foams: Physics, Chemistry and Structure* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
23. Aveyard, R., Binks, B. P. y Clint, J. H. *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*. Advances in Colloid and Interface Science 100, 503-546 (2003).
- 45 24. Nikolaidis, M. G. *et al.* *Electric-field-induced capillary attraction between like-charged particles at liquid interfaces*. Nature 420, 299-301 (2002).

25. Scheffler, M. y Colombo, P. (eds.) *Cellular ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).

26. Ashby, M. *et al.* *Metal Foams: A Design Guide* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000).

27. Hench, L. L. y Polak, J. M. Third-generation biomedical materials. *Science* **295**, 1014 -- (2002).

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar espumas húmedas, estables a largo plazo, caracterizado porque
- se usan partículas coloidales en una suspensión para estabilizar la interfaz gas-líquido;
 - dichas partículas están presentes en cantidades de al menos 1% en volumen (referido al volumen de la suspensión);
 - dichas partículas tienen un tamaño medio de partículas de 20 μm a 1 nm (medido para la dimensión más grande);
 - dichas partículas son inicialmente hidrófilas y se liofobizan in situ a través de la adsorción de moléculas anfifílicas sobre la superficie de las partículas;
 - dichas moléculas anfifílicas consisten en una cola acoplada a un grupo de cabeza;
 - siendo dicha cola una cadena de carbono lineal alifática opcionalmente sustituida de 2 a 8 átomos de carbono,
 - siendo dicho grupo de cabeza un grupo iónico seleccionado de fosfatos, fosfonatos, sulfatos, sulfonatos, aminas, amidas, pirrolidinas, galato y ácidos carboxílicos, o sales correspondientes; y
 - el conjunto de la suspensión se espuma homogéneamente.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho tamaño medio de partículas es de 10 μm a 5 nm.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas están presentes en cantidades de al menos 5% en volumen.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas moléculas anfifílicas
- son capaces de reducir la tensión superficial de una interfaz aire-agua hasta valores menores o iguales a 65 mN/m para concentraciones menores o iguales a 0,5 moles/l, y
 - tienen una solubilidad en la fase líquida de la suspensión dada por la siguiente ecuación:

$$\text{SOLUBILIDAD}[\text{mol/l}] \geq m \cdot \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \rho_{\text{polvo}} \cdot S_A$$

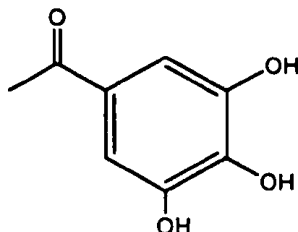
$$m = 4 \cdot 10^{-8} [\text{mol/m}^2]$$

ϕ : Carga de sólidos [-]

ρ_{polvo} : Densidad de polvo [g/l]

S_A : Superficie específica del polvo [m^2/g]

5. El método de la reivindicación 1, en el que la cola de dichas moléculas anfifílicas es como se define en la reivindicación 1, seleccionándose el grupo de cabeza de dichas moléculas anfifílicas de $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{NHR}_2^+$ y



o sales correspondientes.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, en el que el pH durante dicha hidrofobización in situ es tal que al menos 1,5% de los grupos de cabeza están cargados negativa o positivamente.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas se seleccionan del grupo que consiste en óxidos, carburos, nitruros, fosfatos, carbonatos, polisacáridos, sales, metales, polímeros, grasas, y sus mezclas.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión comprende además

(a) agentes que ajustan el pH, y/o

(b) agentes que ajustan la fuerza iónica, y/o

5 (c) aditivos, en particular polímeros, tensioactivos, monómeros, opcionalmente junto con un iniciador de la polimerización o un agente de curado activo o latente, compuestos químicos adecuados para liberar un gas en condiciones específicas, tales como aditivos que liberan H₂O₂ o N₂, u otros ingredientes conocidos para espumas.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:

a) formar una suspensión que comprende como medio continuo agua y/o uno o más disolventes hidrófilos, y como fase dispersa

10 (i) partículas inicialmente hidrófilas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente hidrofobizadas in situ, y

(ii) opcionalmente partículas inicialmente hidrófobas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente liofilizadas,

(iii) opcionalmente partículas inicialmente hidrófobas en un medio en el que la tensión superficial se ajusta para ajustar la hidrofobia de las partículas,

15 (iv) opcionalmente partículas parcialmente hidrófobas inicialmente inherentes, o

(v) combinaciones de dos o más de (i) a (iv);

b) introducir gas en la suspensión hasta que toda la suspensión esté homogéneamente espumada;

20 en el que la suspensión tiene una viscosidad crítica seleccionada para que esté por debajo del nivel en el que no puede tener lugar la introducción de gas, y por encima del nivel en el que las burbujas de gas atrapadas tenderán a escapar.

10. Un método para preparar un artículo poroso sólido, comprendiendo dicho método

a) producir una espuma húmeda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y después

b) secar dicha espuma para eliminar el disolvente, y después

c) sinterizar la espuma seca.

25 11. El método de la reivindicación 10, en el que las partículas son partículas parcialmente hidrofobizadas de alúmina, mullita, carburo de silicio, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de boro, cordierita, sílices, zirconia, espinelas, hidroxiapatita, fosfato tricálcico, óxido de cerio y gadolinio, magnesia, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de cerio, nitrato de níquel, carbonato de níquel, metales, aleaciones, polímeros y sus mezclas.

12. Una suspensión, que es espumable y que forma espumas estables, que consiste en

30 (a) agua y/o uno o más disolventes hidrófilos,

(b) (i) partículas inicialmente hidrófilas como se definen en la reivindicación 1, junto con un modificador de la superficie hidrofobizante como se define en la reivindicación 1,

(ii) opcionalmente partículas inicialmente hidrófobas junto con un modificador de la superficie hidrofobizante y/o partículas parcialmente liofilizadas,

35 (iii) opcionalmente partículas inicialmente hidrófobas en agua suplementada con un disolvente hidrófilo,

(iv) opcionalmente partículas parcialmente hidrófobas inicialmente inherentes, o

(v) combinaciones de dos o más de (i) a (iv);

(c) opcionalmente un ácido o base para ajustar el pH,

(d) opcionalmente un agente que influye en la fuerza iónica,

40 (e) opcionalmente aditivos tales como polímeros, tensioactivos, monómeros, opcionalmente junto con un iniciador de la polimerización o un agente de curado activo o latente, compuestos químicos adecuados para liberar un gas en condiciones específicas, tales como aditivos que liberan H₂O₂ o N₂, u otros ingredientes conocidos para espumas,

en la que las partículas están presentes en cantidades de al menos alrededor de 1% en volumen referidas al volumen de la suspensión.

13. Uso de una suspensión de la reivindicación 12, para preparar una espuma estable duradera con un contenido de aire de hasta 95%, siendo el resto hasta 100% proporcionado por la suspensión que comprende partículas parcialmente liófilas o parcialmente liofobizadas con tamaños de burbujas que oscilan de 1 μm a 1 mm.

5 14. Una espuma que comprende partículas parcialmente liófilas o parcialmente liofobizadas como estabilizantes de la espuma,

o teniendo dicha espuma un contenido de aire de hasta 95%, siendo el resto hasta 100% proporcionado por la suspensión que forma la fase líquida o continua, respectivamente,

o comprendiendo dicha suspensión partículas parcialmente liofobizadas según la reivindicación 1 y un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, un disolvente hidrófilo, y sus mezclas,

10 o comprendiendo dicha suspensión dichas partículas inherentemente parcialmente liófilas o liofobizadas en cantidades de al menos alrededor de 1% en volumen (referidas al volumen de la suspensión).

15. La espuma de la reivindicación 14, en la que las partículas parcialmente liofobizadas están presentes en la suspensión en cantidades de al menos alrededor de 5% en volumen, y

15 como máximo una cantidad correspondiente a una viscosidad de como máximo 10 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} .

16. Uso de las espumas de la reivindicación 14 ó 15 en las industrias alimentaria y cosmética, en ingeniería, en los campos químico y médico, en la producción de estructuras cerámicas porosas con un amplio intervalo de composiciones, porosidad y distribuciones de tamaños de poros, o para producir materiales cerámicos de peso ligero con resistencia compresiva mejorada al secar la espuma húmeda y sinterizar la espuma seca.

20

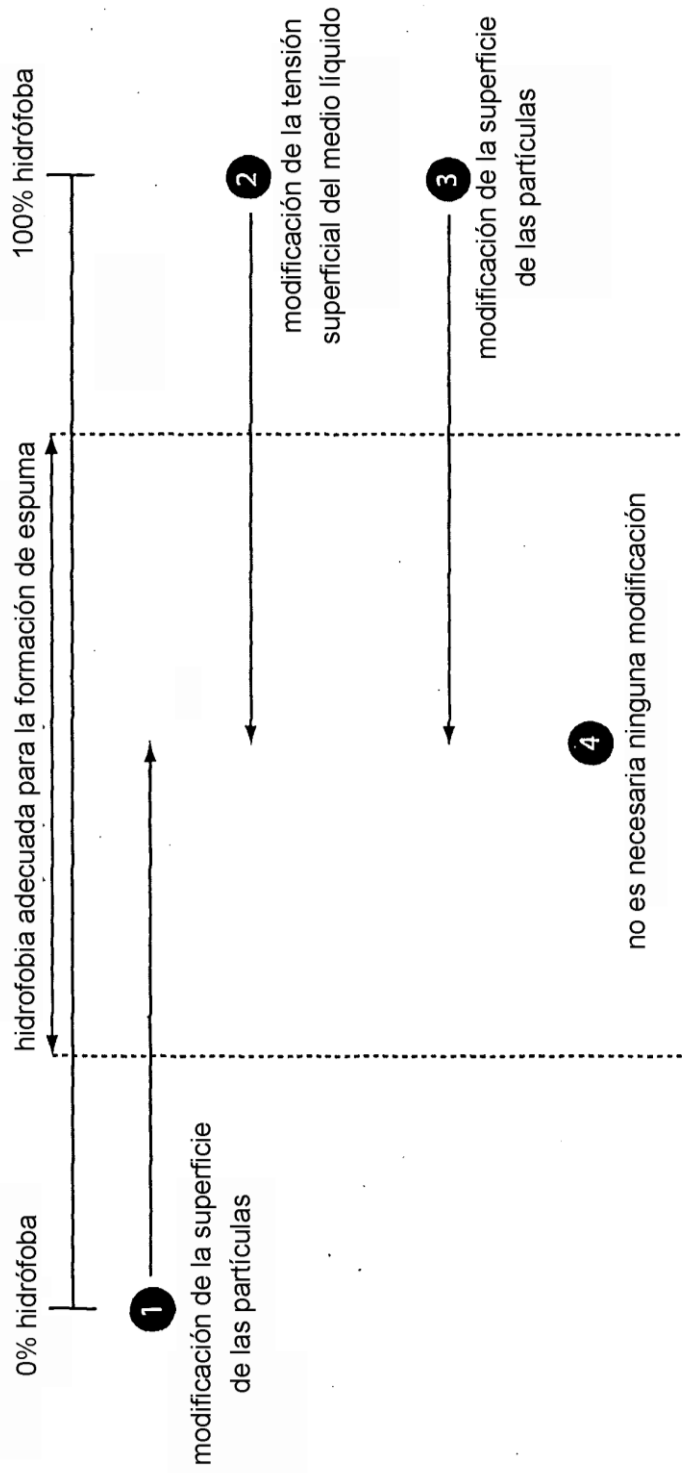


Fig. 1

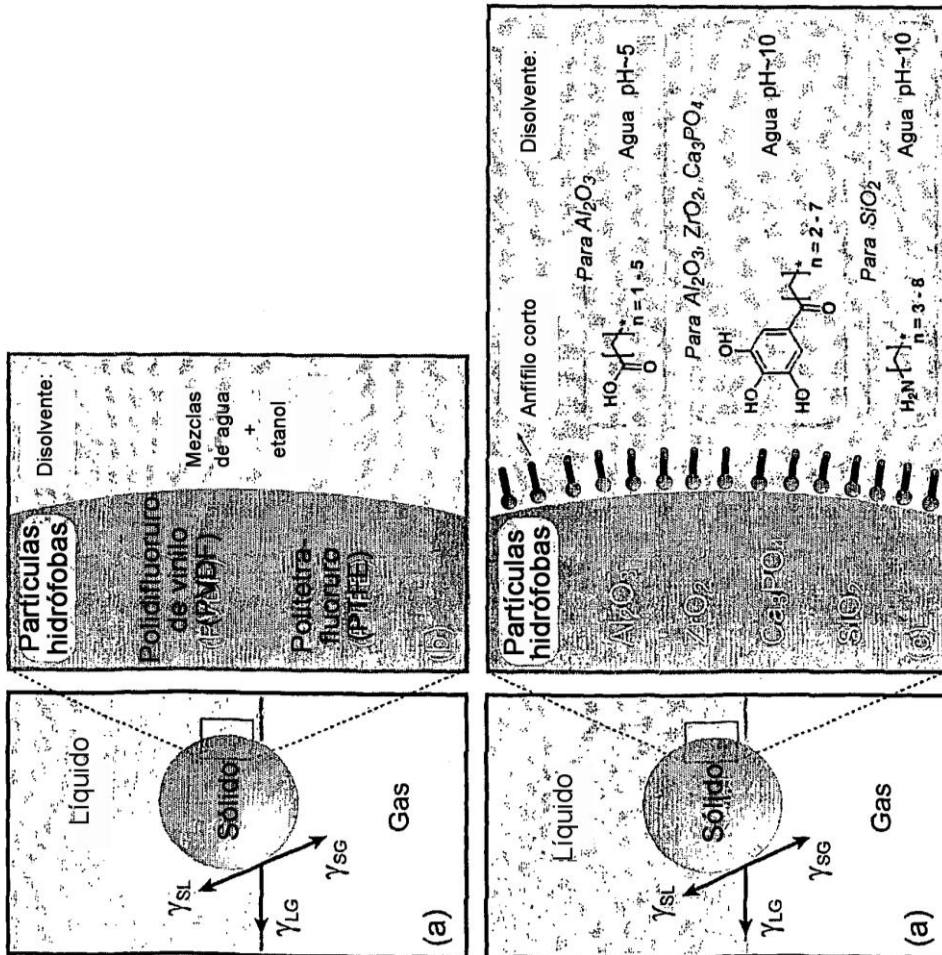


Fig. 2

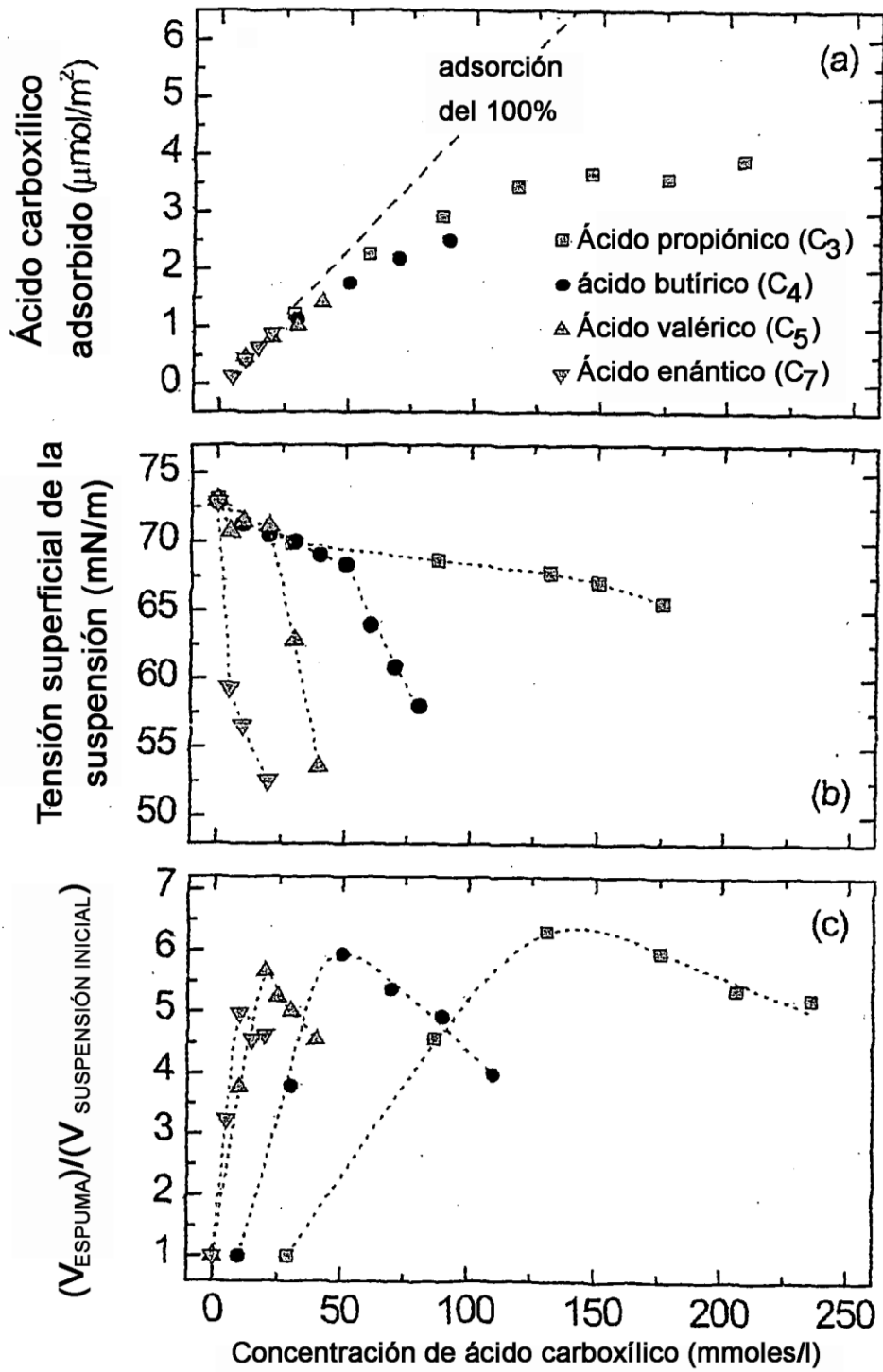


Fig. 3

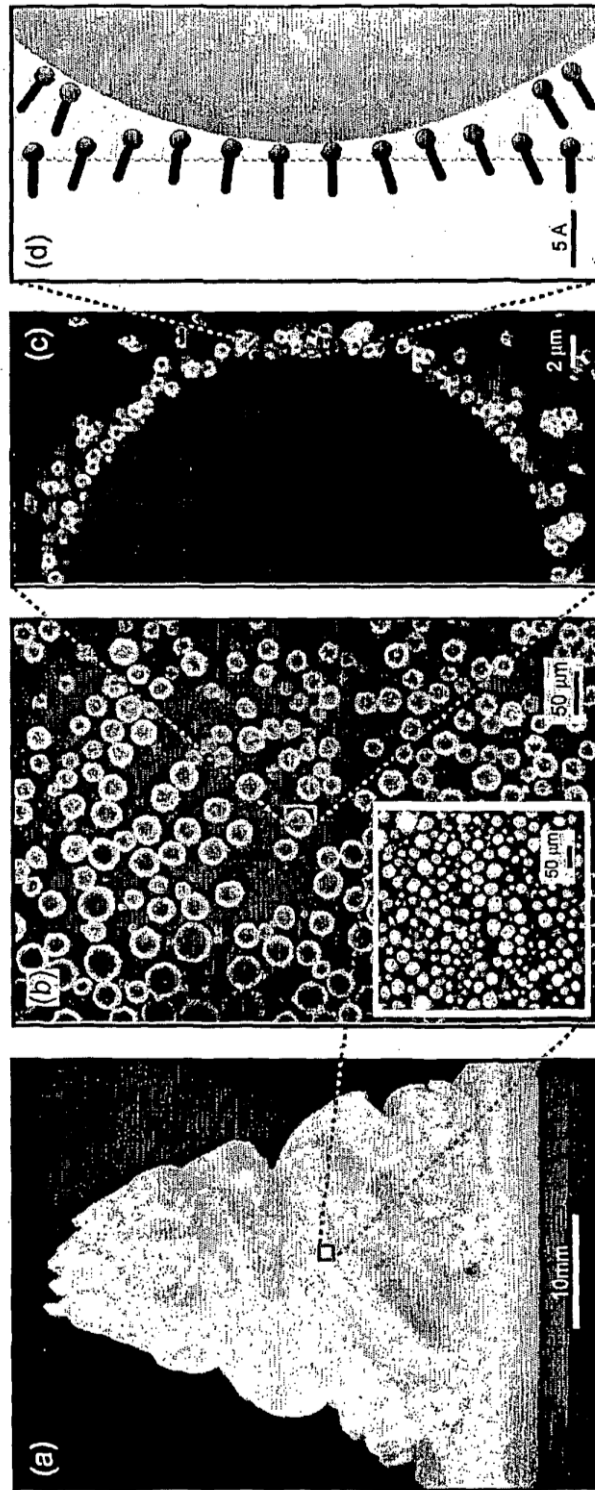


Fig. 4

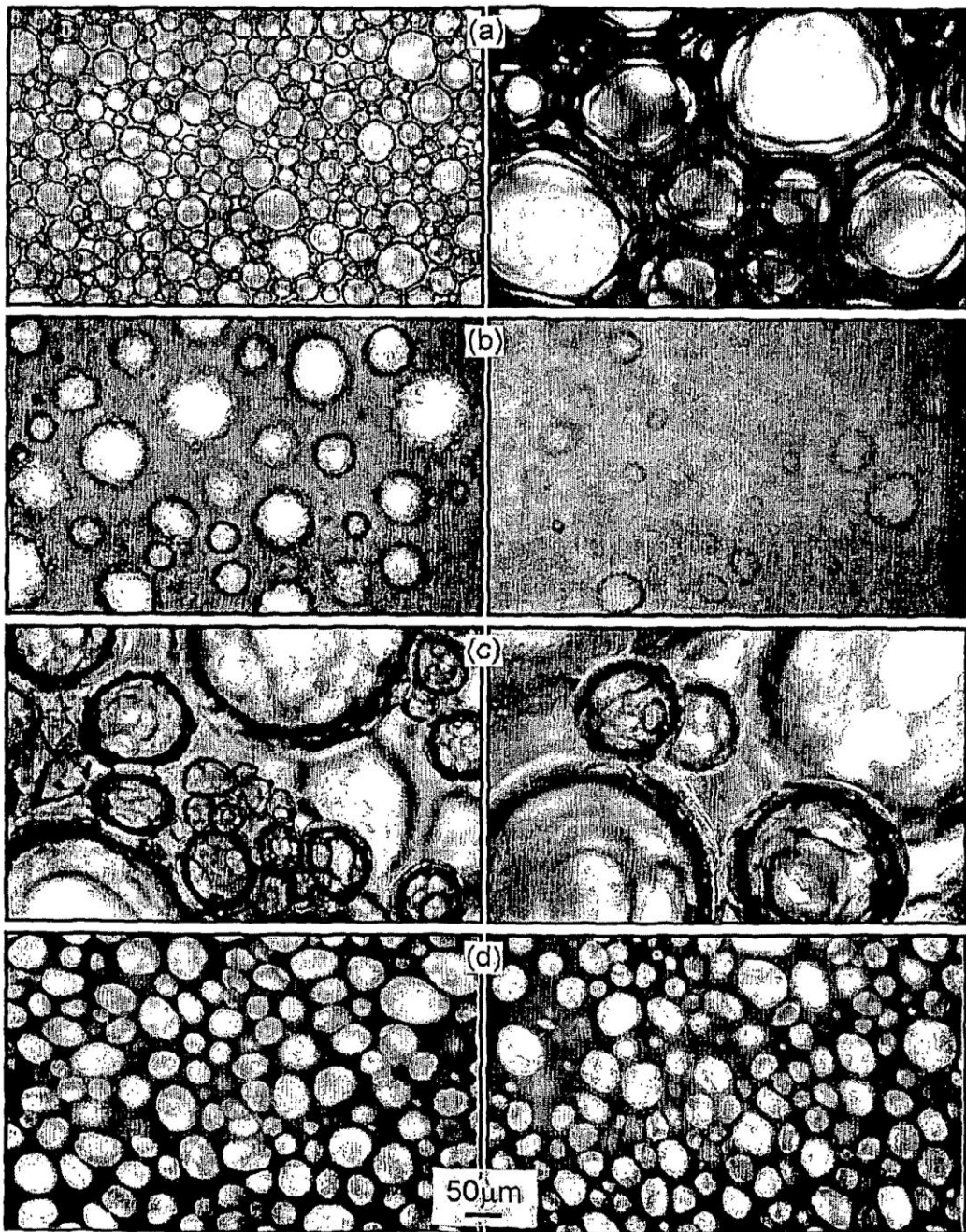


Fig. 5