



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 116**

51 Int. Cl.:
B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05761568 .4**

96 Fecha de presentación : **01.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1807192**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos.**

30 Prioridad: **02.07.2004 GB 0414829**
03.08.2004 GB 0417437

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2010

73 Titular/es: **The University Court of the University of
Edinburgh
Old College South Bridge
Edinburgh EH8 9YL, GB**

72 Inventor/es: **Cates, Michael, Elmhirst;
Poon, Wilson, Che, Kei;
Clegg, Paul, Stephen y
Egelhaaf, Stefan, Ulrich**

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 341 116 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).

ES 2 341 116 T3

DESCRIPCIÓN

Geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos.

5 La presente invención se refiere al campo de los geles. La invención se refiere también a un método mejorado para fabricar geles.

10 Los geles son sólidos blandos versátiles (es decir, materiales que están entre sólidos y líquidos) con propiedades útiles. Se usan en muchos productos en un amplio intervalo de aplicaciones, por ejemplo; higiene personal, productos alimentarios, lodos de perforación y usos farmacológicos. Muchas de estas propiedades aprovechan la presencia de un módulo elástico finito, acompañado de un comportamiento y un comportamiento de deformación que les permite fluir a tensiones elevadas. Existen diversas rutas para la creación de geles, pero debido a que la variedad de comportamientos de productos requerida es casi ilimitada, cualquier nueva tecnología genérica para la creación del gel abre amplias posibilidades para productos nuevos y mejorados.

15 Algunos geles consisten en estructuras de equilibrio en un intervalo dado de temperaturas para un estado dado de enlace químico. Sin embargo, otros geles están en estados bloqueados que no están en equilibrio cuyas propiedades dependen del historial del proceso. Las propiedades de los geles que no están en equilibrio pueden ajustarse durante la formulación y fabricación, haciéndoles útiles en el diseño del producto.

20 Los geles bicontinuos fluidos se conocen en la técnica. En este contexto, "bicontinuo fluido" significa que en cualquier instante, dos dominios interpenetrantes continuos, cada uno de los cuales contiene un fluido diferente, están presentes a través de un gel. Los materiales estabilizados por partículas, incluyendo los geles estabilizados por partículas, se conocen también en la técnica. Los dos fluidos se entremezclan de manera que las superficies de los fluidos están en contacto entre sí. Sin embargo, tanto estos geles como estos materiales tienen limitaciones e inconvenientes que restringen la extensión en la que sus propiedades físicas y químicas pueden controlarse para satisfacer los criterios deseados.

30 También, los geles bicontinuos fluidos tienen diferentes propiedades físicas de los geles que comprenden gotas discretas. Por ejemplo, las gotas discretas forman una fase fluida a baja densidad pero se transforman en geles bajo compresión por fuerzas externas o internas (enlace); esto permite crear geles a partir de emulsiones tradicionales estabilizadas por moléculas tensioactivas. Las diferencias en las propiedades físicas pueden incluir también estabilización potenciada bajo gravedad y/o por exposición a disolventes. En particular, los geles de emulsión de gotas pueden disolverse si se exponen a un exceso de su fase continua. Además, la propiedad de la bicontinuidad del fluido es deseable por sí misma en ciertas aplicaciones, tal como un gel a través del cual tanto las moléculas hidrófobas como las hidrófilas pueden permear libremente. Sin embargo, como resultará evidente a partir del análisis de la técnica anterior a continuación, los geles bicontinuos fluidos conocidos generalmente son estructuras en equilibrio que dejan de ser estables tras un cambio de temperatura y/o por exposición a disolventes externos.

40 Los estados bicontinuos fluidos de dos disolventes pueden crearse temporalmente. Estos estados temporales pueden establecerse de diversas maneras. Uno de dichos métodos es aplicar un alto de nivel de agitación a un sistema donde dos disolventes tienen una fracción en volumen y viscosidad aproximadamente iguales. Otro es elevar la temperatura de una mezcla de dos disolventes inmiscibles hasta que los fluidos se hacen miscibles, permitirles que se mezclen microscópicamente y después inactivar la mezcla por debajo de la temperatura crítica, punto en el cual los fluidos se hacen inmiscibles, de manera que ocurre la descomposición espinodal (transición de una sola fase a dos fases diferentes). Se sabe bien que esto da estructuras bicontinuas (para disolventes de viscosidad similar), cuando la proporción de composición fluido:fluido está en el intervalo 30:70 a 70:30, siendo los ejemplos más robustos de aproximadamente 50:50. Sin embargo, sin estabilización de ninguna clase, dichos estados bicontinuos son transitorios.

50 La bicontinuidad de fluidos puede mantenerse temporalmente en un sistema donde uno o más disolventes es un polímero del alto peso molecular de alta viscosidad. Sin embargo, para atrapar la estructura es necesario pasar por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero pertinente, de manera que se convierta en una fase sólida. Como tal, la estructura resultante ya no es bicontinua fluida. Los sistemas bicontinuos fluidos que no son permanentes de este tipo se mantienen temporalmente y sólo a temperaturas restringidas. También, pueden desnaturalizarse por la presencia de disolventes externos.

55 Un estado bicontinuo fluido puede obtenerse también mediante la adición de un tensioactivo que absorba sobre la interfaz entre los dos fluidos. El estado bicontinuo es por sí mismo generalmente altamente fluido, termodinámicamente estable y el material resultante habitualmente se denomina microemulsión bicontinua. Esto no es un gel. Los geles bicontinuos fluidos, sin embargo, pueden obtenerse a una concentración de tensioactivos suficientemente alta, en forma de cristales líquidos (cúbicos) bicontinuos. Éstas son fases termodinámicas, estables sólo dentro de un intervalo de temperatura pequeño. Su tamaño de poro y propiedades elásticas sólo pueden variarse dentro de un intervalo muy limitado.

65 Los tensioactivos y sus mezclas también se usan ampliamente para estabilizar emulsiones habituales (lo opuesto a microemulsiones), que son termodinámicamente metaestables. Dichas emulsiones metaestables generalmente no son bicontinuas sino una dispersión de esferas de un fluido en el otro. Estas emulsiones permanecen líquidas a menos que la fase dispersada tenga una alta fracción en volumen, en cuyo caso se produce una espuma bilíquida, que es un tipo

de gel. Sin embargo, dichos geles comprenden gotas de emulsión discretas y, por lo tanto, no son bicontinuos fluidos. Además, los geles de espuma bilíquida se estabilizan mediante monocapas de tensioactivo no rígidas y, por lo tanto, no se estabilizan por partículas. Adicionalmente, pueden desnaturalizarse al entrar en contacto con disolventes externos.

5 Ciertas estructuras, a menudo denominadas emulsiones de Pickering, utilizan partículas humectantes casi neutras (NNW) para estabilizar gotas de emulsión discretas, normalmente esféricas. En este contexto, las partículas humectantes casi neutras son partículas que abarcan la interfaz entre dos fluidos inmiscibles, de manera que el ángulo en la línea de contacto fluido-fluido-sólido no está muy alejado de 90°. Las partículas NNW son un subconjunto de las partículas parcialmente humectantes (PW) - partículas que tienen un ángulo de contacto que es estrictamente mayor de 0 grados y menor de 180 grados. El ángulo de 90 grados se conoce como el ángulo de humectación neutro (NW) El ángulo NW de 90 grados se incluye cuando se hace referencia a partículas NNW, el ángulo NNW y partículas PW. Se sabe que las partículas NNW tienen una fuerte afinidad por la interfaz entre los fluidos. Una vez en contacto con dicha interfaz se fijan casi irreversiblemente. En particular, la escala de tiempo para que dichas partículas se separen de la interfaz mediante movimiento browniano es extremadamente larga. Como las emulsiones de Pickering están compuestas por gotas de emulsión discretas, estabilizadas por partículas NNW, no son bicontinuas fluidas, ni normalmente son geles.

15 Sin embargo, si la cobertura de partículas sobre las interfaces fluido-fluido dentro de una emulsión de Pickering es suficiente, se sabe que estas interfaces se hacen localmente rígidas, incluso si la interacción entre las partículas coloidales es de repulsión. Esto se debe a que estas partículas se agrupan juntas por la tendencia de una interfaz fluido-fluido a reducir su área. Dicha rigidez, en general, no confiere una rigidez macroscópica a la muestra, porque una suspensión de gotas con superficies rígidas, en general, no es rígida. Obsérvese que una interfaz rígida puede considerarse como una interfaz sustancialmente cubierta con partículas, estando las partículas forzadas a un contacto íntimo de manera que tienen un movimiento restringido, confiriendo de esta manera una cantidad sustancial de inflexibilidad a la interfaz.

25 Los geles formados por compresión de las gotas de emulsión de Pickering se conocen, que de nuevo se estabilizan por partículas pero no son bicontinuos fluidos (véanse los documentos EP 0309054, US 2968066 y Materials based on solid-stabilized emulsions, F., Leal-Calderon *et al.*, Journal of Colloid and Interfacial Science, 275, 2004, 659). Estas composiciones estabilizadas se hacen macroscópicamente rígidas sólo cuando las gotas se presionan para que entren en contacto. Es decir, generalmente requieren que actúe una fuerza externa sobre ellas para establecer una rigidez macroscópica (aunque en algunos casos la fuerza de drenaje por gravedad o las atracciones internas entre las gotas serán suficientes). Los geles estabilizados por partículas creados por compresión de emulsiones de Pickering generalmente comprenden gotas, y no son bicontinuos fluidos. Adicionalmente, pueden desnaturalizarse al entrar en contacto con disolventes externos. En particular, pueden disolverse en un disolvente que comprende el mismo fluido que la fase fluida continua de la emulsión u otro fluido miscible con ese fluido.

30 En resumen, por lo tanto, los materiales de la técnica anterior mencionadas anteriormente tienen limitaciones significativas en términos de sus propiedades, su función y su capacidad de ajuste. Algunos materiales de la técnica anterior proporcionan estructuras macroscópicamente rígidas temporales, aunque éstas están influidas por fuerzas externas (o la ausencia de las mismas) tales como drenaje por gravedad. La mayor parte de los materiales de la técnica anterior están afectados por la presencia de disolventes externos. Muchos de los materiales existen como estados de equilibrio termodinámico y, por lo tanto, no pueden ajustarse durante el procesado y no pueden mantenerse como geles fuera del estrecho intervalo de condiciones termodinámicas para las que están en un estado de equilibrio. Otros sólo tienen cortas existencias de vida.

45 Entre los objetos de las realizaciones de la invención está obviar o al menos mitigar algunos de los inconvenientes asociados con la técnica anterior.

Otros objetivos y objetos de la invención resultarán evidentes a partir de la lectura de la siguiente descripción.

50 De acuerdo con un primer aspecto de la invención se proporciona un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido que comprende:

- 55 - un primer fluido y un segundo fluido que son inmiscibles dentro de un intervalo de temperatura específico; y
- una capa de partículas de estabilización que comprende una capa continua de partículas estables en contacto íntimo, estando situadas las partículas en una interfaz continua entre el primer fluido y el segundo fluido y en el que el primer y segundo fluidos son dominios interpenetrantes.

60 La capa de partículas de estabilización, en efecto, es una capa sustancialmente rígida de partículas coloidales que se mantienen o se fuerzan a permanecer juntas. Las partículas no se dispersan por la aplicación de fuerzas externas (es decir, fuerzas externas del gel), a menos que se diseñen específicamente para hacerlo en condiciones específicas, puesto que se mantienen juntas por fuerzas de atracción y/o se fuerzan a permanecer juntas mediante la tensión interfacial entre los dos fluidos. Esto fuerza a las partículas interfaciales a un contacto íntimo de manera que se agrupan juntas en un estado bloqueado, creando de esta manera una película sólida de partículas. La situación de estas partículas en la interfaz, por lo tanto, tiene un efecto de estabilización que confiere propiedades útiles tales como rigidez macroscópica y bicontinuidad de fluido. La rigidez macroscópica permite que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos mantengan su estructura bajo la fuerza de la gravedad y soporten objetos relativamente

ES 2 341 116 T3

pesados indefinidamente contra la fuerza de la gravedad. Además, la bicontinuidad de fluido permite que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos permanezcan robustos contra el ataque por disolventes externos.

Preferiblemente, el primer fluido es hidrófobo y el segundo fluido es hidrófilo o viceversa.

Opcionalmente, uno de los fluidos es un aceite.

Preferiblemente, uno de los fluidos es agua.

Opcionalmente, uno de los fluidos es un alcohol.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un estado bicontinuo fluido asimétrico fuertemente fluido.

Esto permite una situación en la que un fluido está en exceso respecto al otro, lo que típicamente hace que la bicontinuidad sea muy difícil. En este caso, es posible debido al uso de partículas que se desvían de las condiciones de humectación neutra.

Preferiblemente, la capa continua de partículas comprende partículas parcialmente humectantes (PW).

Preferiblemente, las partículas PW comprenden partículas humectantes casi neutras (NNW).

Las partículas NNW son más eficaces porque están más cerca de la condición de humectación neutra (NW) (donde el ángulo de contacto fluido-fluido-sólido está cerca de 90 grados). Las partículas NNW se asientan centralmente sobre la interfaz entre los dos fluidos.

Preferiblemente, las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 70 y 110 grados.

Más preferiblemente, las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 75 y 105 grados.

Se ha encontrado que un ángulo de humedecimiento dentro de este intervalo confiere una estabilidad adecuada a los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos.

Aún más preferiblemente, las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 85 y 95 grados.

El mejor efecto de estabilización se encuentra en este intervalo, puesto que está más cerca del ángulo de humectación neutro de 90 grados.

Preferiblemente, las partículas PW están en un estado bloqueado.

En el estado bloqueado las partículas están en contacto íntimo en la interfaz entre los dos fluidos, de manera que forman una película sólida sustancialmente rígida. En el estado bloqueado, las partículas tienen una movilidad restringida y son sustancialmente estacionarias.

Opcionalmente, las partículas PW son magnéticamente activas.

Ésta es la propiedad que permite una fluidización inversa relativamente sencilla del gel, puesto que puede usarse un campo magnético para forzar eficazmente las partículas fuera de la interfaz entre los dos fluidos, de manera que los dominios interpenetrantes ya no estén más en un estado bloqueado.

Una opción preferible es que las partículas PW magnéticamente activas sean superparamagnéticas.

Los materiales superparamagnéticos sólo son magnéticos en presencia de un campo magnético y pierden todo su magnetismo residual cuando se retira el campo magnético.

Como alternativa, las partículas PW son eléctricamente conductoras.

Preferiblemente, las partículas PW son perlas de sílice.

Opcionalmente, las partículas PW son perlas de Janus.

Una perla de Janus es una partícula coloidal sustancialmente esférica con hemisferios hidrófilos e hidrófobos separados por un ecuador definido claramente.

Opcionalmente, las partículas PW son biomoléculas globulares.

ES 2 341 116 T3

Opcionalmente, las partículas PW son partículas coloidales con superficies de polímero mixto que comprenden cadenas flexibles de dos tipos Ay B, dispersadas a través de la superficie de partícula PW; en las que A y B se eligen de manera que A tenga una afinidad por el primer fluido y B tenga una afinidad por el segundo fluido o viceversa.

- 5 Opcionalmente, las partículas PW son micelas esféricas, que comprenden una mezcla equitativa de copolímeros de bloque XZ e YZ donde X tiene una afinidad por el primer fluido e Y tiene una afinidad por el segundo fluido o viceversa y siendo Z insoluble en ambos primer y segundo fluidos.

10 Opcionalmente, las partículas PW son partículas coloidales con propiedades de humectación micro-heterogéneas en diferentes zonas en sus superficies.

Preferiblemente, se impone una curvatura espontánea manipulando las partículas PW secuestradas en la interfaz de manera que el ángulo de contacto fluido-fluido-sólido se desvíe deliberadamente de los 90 grados.

- 15 La curvatura espontánea puede usarse para compensar la tendencia de los estados bicontinuos a curvarse hacia la fase minoritaria, que podría dar como resultado la pérdida de la bicontinuidad.

Opcionalmente, la estructura de gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un dominio periódico tridimensional totalmente ordenado.

20 Un dominio periódico tridimensional totalmente ordenado es una estructura tridimensional de repetición con dimensiones regulares, una estructura fija y una forma definida.

- 25 Opcionalmente, la estructura de gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende una disposición amorfa de los dos dominios interpenetrantes.

Una disposición amorfa de dos dominios interpenetrantes es una estructura tridimensional irregular donde los dos dominios no tienen una estructura fija o forma definida.

- 30 Opcionalmente, otras partículas, estructurantes o aditivos están presentes en uno o ambos del primer y segundo fluidos.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende adicionalmente partículas con interacciones de atracción.

35 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende partículas en un estado fluido o agregado, dentro de uno o ambos del primer y segundo fluidos.

- 40 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende adicionalmente gotas de emulsión, en un estado fluido o agregado, dentro de uno o ambos del primer y segundo fluidos.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende una pluralidad de dominios interpenetrantes que comprenden una estructura de fluido multicontinuo o de gel; el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido es simultáneamente permeable a una pluralidad de fluidos mutuamente inmiscibles.

45 El gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido contiene dos fluidos inmiscibles que forman dos dominios separados. Estos dominios separados son permeables a fluidos con diferentes propiedades. Por lo tanto, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos pueden transportar diferentes tipos de fluido simultáneamente.

- 50 Preferiblemente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido es insoluble en disolventes basados en agua y aceite, aunque sigue siendo permeable tanto a disolventes basadas tanto en aceite como en agua.

55 Esto significa que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido soporta una variedad de condiciones sin degradarse. También, permite que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido actúe como un medio para disolventes basados en aceite y aguas sin degradarse.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un primer fluido y un segundo fluido de diferente índice de refracción, en el que primer fluido tiene un índice de refracción menor que el segundo fluido o viceversa.

60 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido presenta conductividad térmica, ajustable mediante formulación.

- 65 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido está adaptado para transformarse a un estado sustancialmente fluidizado.

Preferiblemente, la fluidización es reversible.

ES 2 341 116 T3

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable comprende un estado bloqueado inicial y un estado re-bloqueado final al que vuelve el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido.

5 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable es macroscópicamente maleable.

Un material macroscópicamente maleable puede doblarse o moldearse fácilmente y es sustancialmente flexible. Esto está en contraste con un material macroscópicamente rígido.

10 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable comprende un estado bloqueado inicial y un estado re-bloqueado final que tienen diferencias morfológicas.

15 Opcionalmente, el estado re-bloqueado comprende gotas, capas planas o cilindros paralelos cuyas propiedades sobre el re-bloqueado son diferentes del estado inicial.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un método para alterar las propiedades de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido del primer aspecto usando magnetismo.

20 El método para alterar las propiedades de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido usando magnetismo comprende los pasos de:

- someter el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido a un campo magnético y
- 25 - retirar las partículas de la interfaz usando el campo magnético,

en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido inicial se hace posteriormente totalmente fluido mediante la retirada de las partículas de la interfaz.

30 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un método de fabricación de un gel, comprendiendo el método los pasos de:

- proporcionar partículas PW en volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos fluidos, a una temperatura en la que los fluidos son miscibles,
- 35 - cambiar la temperatura a una en la que los fluidos sean inmiscibles para provocar la separación de fases de los fluidos, formando de esta manera un gel que tiene dominios de fluido interpenetrantes con las partículas PW situadas en una interfaz continua entre los fluidos.

40 Preferiblemente, la separación de fase es por descomposición espinodal.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un método de fabricación de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido, que comprende los pasos de:

- 45 - dispersar las partículas PW en una mezcla de dos disolventes mediante mezcla, creando de esta manera un estado bicontinuo con mayor área interfacial que se requiere para acomodar todas las partículas PW,
- detener la mezcla de manera que las partículas PW entren en contacto íntimo con una interfaz fluido-fluido continua precipitando la formación del gel.

50 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención se proporciona un método de fabricación de una perla de Janus, que comprende los pasos de:

- 55 - mezclar juntas cantidades aproximadamente iguales de micelas esféricas que comprenden copolímeros de bloque XZ e YZ, donde X, Y y Z son cadenas de polímeros, en una solución que comprende volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos fluidos, a un intervalo de temperatura donde los fluidos se hacen miscibles y en condiciones tales que las micelas mixtas se forman espontáneamente.
- posteriormente, alterar la temperatura a una temperatura en el intervalo de temperatura donde los fluidos sean inmiscibles, provocando que la descomposición espinodal forme una región bifásica y, de esta manera, secuestre los copolímeros de bloque en una interfaz entre los fluidos;
- 60 - mantener una temperatura tal que las cadenas de polímero Z permanezcan por encima de su temperatura de transición vítrea y los copolímeros de bloque XZ e YZ migren a lados opuestos de la micela;
- 65 - alterar la temperatura de manera que las cadenas de polímero Z pasen por su temperatura de transición vítrea y los copolímeros de bloque de micela segregada se hagan estables, creando de esta manera partículas con hemisferios de propiedades humectantes opuestas.

ES 2 341 116 T3

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención se proporciona un método de fabricación de una perla de Janus, que comprende los pasos de:

- preparar un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido;
- recubrir sustancialmente una mitad de las partículas en el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido con sustancias que se disuelven en uno o ambos del primer fluido y el segundo fluido.

De acuerdo con el séptimo aspecto de la presente invención se proporciona un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido que comprende:

- un primer fluido
- un segundo fluido y
- una capa continua de partículas

en el que el primer fluido y el segundo fluido son inmiscibles dentro de un intervalo de temperatura específico y en el que la capa continua de partículas comprende una película rígida, situada en una interfaz continua entre el primer fluido y el segundo fluido.

Opcionalmente, se suspenden adicionalmente otras partículas en uno o ambos del primer y segundo fluidos.

Opcionalmente, otros estructurantes o aditivos están presentes en uno o ambos del primer y segundo fluidos.

Preferiblemente, el primer fluido es hidrófobo y el segundo fluido es hidrófilo o viceversa.

Opcionalmente, uno de los fluidos es un aceite.

Preferiblemente, el aceite es un hidrocarburo alifático.

Aún más preferiblemente, el aceite es dodecano.

Preferiblemente, uno de los fluidos es agua.

Opcionalmente, uno de los fluidos es un alcohol.

Preferiblemente, el alcohol es etanol.

Preferiblemente, la capa continua de partículas comprende partículas parcialmente humectantes (PW) que tienen un ángulo de contacto fluido-fluido-sólido de 0 a 180 grados.

Preferiblemente, las partículas PW comprenden partículas humectantes casi neutras (NNW).

Opcionalmente, las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 60 y 120 grados.

Preferiblemente, las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 70 y 110 grados.

Más preferiblemente, las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 85 y 95 grados.

Preferiblemente, las partículas NNW están en un estado bloqueado.

Preferiblemente, las partículas NNW son perlas de sílice.

Opcionalmente, las partículas NNW son perlas de Janus.

Opcionalmente, las partículas NNW son partículas coloidales con superficies de polímero mixto que comprenden cadenas flexibles de dos tipos, A y B, dispersadas a través de la superficie de la partícula NNW; donde A y B se eligen de manera que A tenga una afinidad por el primer fluido, y B tenga una afinidad por el segundo fluido o viceversa.

Preferiblemente, las cadenas flexibles se dispersan sustancialmente uniformemente sobre la superficie de las partículas NNW.

Preferiblemente, las cadenas flexibles se injertan a la superficie de la partícula NNW en un extremo.

Opcionalmente, las partículas NNW son micelas esféricas que comprenden una mezcla equitativa de copolímeros de bloque XZ e YZ donde X tiene una afinidad por el primer fluido e Y tiene una afinidad por el segundo fluido o viceversa, y siendo Z insoluble tanto en el primer como en el segundo fluidos.

ES 2 341 116 T3

Opcionalmente, las partículas NNW son partículas coloidales con propiedades de humectación micro-heterogéneas en diferentes zonas en sus superficies.

Opcionalmente, las partículas NNW son biomoléculas globulares.

Preferiblemente, las partículas NNW son proteínas globulares.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un estado bicontinuo fluido asimétrico fuertemente fluido.

Opcionalmente, se impone una curvatura espontánea sobre la interfaz entre el primer y segundo fluidos.

Preferiblemente, la curvatura espontánea se impone manipulando las partículas NNW secuestradas en la interfaz, de manera que el ángulo de contacto fluido-fluido-sólido se desvía deliberadamente de los 90 grados.

Opcionalmente, la estructura del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un dominio periódico tridimensional totalmente ordenado.

Opcionalmente, la estructura del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende una disposición amorfa de los dos dominios interpenetrantes.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende partículas coloidales con interacciones de atracción.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende partículas coloidales, en un estado fluido o agregado, dentro de uno o ambos del primer y segundo fluidos.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende gotas de emulsión en un estado fluido o agregado dentro de uno o ambos del primer y segundo fluidos.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende una pluralidad de dominios interpenetrantes, que comprenden una estructura de fluido multicontinuo o gel; en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido es simultáneamente permeable a una pluralidad de fluidos mutuamente inmiscibles.

Opcionalmente, la estructura de fluido multicontinuo o gel comprende geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos.

Preferiblemente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido es insoluble en disolventes basados en agua y aceite aunque sigue siendo permeable a disolventes basados tanto en agua como en aceite.

Preferiblemente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido tiene una tensión de deformación que puede ajustarse por formulación.

Preferiblemente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido tiene un módulo de cizalla que puede ajustarse por formulación.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende dominios de fluido con una escala de longitud característica, que definen el tamaño de poro, que pueden ajustarse por formulación.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un primer fluido y un segundo fluido de diferente índice de refracción, en el que el primer fluido tiene un índice de refracción menor que el segundo fluido o viceversa.

Preferiblemente, el primer fluido y el segundo fluido de diferente índice de refracción tienen una proporción de índices de refracción mayor de 2.

Más preferiblemente, el primer fluido el segundo fluido de diferente índice de refracción tiene una proporción de índices de refracción mayor de 2,5.

Preferiblemente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido tiene propiedades ópticas que pueden ajustarse por formulación.

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido presenta conductividad térmica, ajustable por formulación.

Opcionalmente, las partículas NNW tienen propiedades magnéticas.

Opcionalmente, las partículas NNW tienen conductividad eléctrica.

ES 2 341 116 T3

Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido es capaz de hacer una transición a un estado sustancialmente fluidizado, en el que la fluidización es reversible.

5 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable comprende un estado bloqueado inicial y un estado re-bloqueado final al que vuelve el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido.

10 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable es macroscópicamente maleable.

Preferiblemente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizado comprende una capa de partículas movilizadas en la interfaz continua entre el primer fluido y el segundo fluido.

15 Opcionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable comprende un estado bloqueado inicial y un estado re-bloqueado final que son anisotrópicos.

Opcionalmente, el estado re-bloqueado deja de ser un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido.

20 Opcionalmente, el estado re-bloqueado comprende gotas, capas planas o cilindros paralelos, cuyas propiedades sobre el re-bloqueado son diferentes del estado inicial.

De acuerdo con un octavo aspecto de la presente invención se proporciona un método genérico de fabricación de un gel que comprende los pasos de:

25 - disolver las partículas NNW en una solución que comprende volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos disolventes, inmiscibles en un intervalo de temperatura definido, en un segundo intervalo de temperatura donde los dos disolventes se hacen miscibles,

30 - cambiar la temperatura a una región bifásica donde los disolventes son inmiscibles, provocando la separación de fases, secuestrando de esta manera las partículas NNW en una interfaz entre los disolventes.

Preferiblemente, la separación de fases es una descomposición espinodal.

35 De acuerdo con un noveno aspecto de la presente invención se proporciona un método genérico de fabricación de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido, que comprende los pasos de:

- dispersar las partículas NNW en una mezcla de dos disolventes mediante mezcla, creando de esta manera un estado bicontinuo con una mayor área interfacial que se requiere para acomodar todas las partículas NNW.

40 - detener la mezcla de manera que las partículas NNW entren en contacto íntimo en una interfaz fluido-fluido continua precipitando la formación del gel.

De acuerdo con un décimo aspecto interrelacionado de la presente invención se proporciona un método de fabricación de una perla de Janus que comprende los pasos de:

45 - mezclar juntas cantidades aproximadamente iguales de micelas esféricas que comprenden copolímeros de bloque XZ e YZ,

50 donde X, Y y Z son cadenas de polímero, en una solución que comprende volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos disolventes, inmiscibles en un intervalo de temperatura definido, en un intervalo de temperatura en el que los dos disolventes se hacen miscibles y en condiciones tales que las micelas mixtas se forman espontáneamente;

55 - posteriormente, alterar la temperatura a una región bifásica donde los disolventes son inmiscibles, provocando la descomposición espinodal, secuestrando de esta manera los copolímeros de bloque en una interfaz entre los disolventes;

- mantener una temperatura tal que las cadenas de polímero Z permanezcan por encima de su temperatura de transición vítrea y los copolímeros de bloque XZ e YZ migren a lados opuestos de la micela;

60 - reducir la temperatura de manera que las cadenas de polímero Z pasen por su temperatura de transición vítrea y los copolímeros de bloque de micelas segregadas se hagan estables, creando de esta manera partículas con hemisferios de propiedades humectantes opuestas.

De acuerdo con un undécimo aspecto interrelacionado de la presente invención se proporciona un método de fabricación de una perla de Janus que comprende los pasos de:

65 - preparar un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido; recubrir sustancialmente una mitad de las partículas en el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido con sustancias que se disuelven en uno o ambos del primer fluido y el segundo fluido.

ES 2 341 116 T3

Se describirán ahora diversas realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo únicamente, con referencia los siguientes dibujos, de los que:

5 La Figura 1 es un diagrama esquemático bidimensional del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido que ilustra la disposición local del primer y segundo fluidos y la película sólida de acuerdo con una realización de la presente invención;

10 La Figura 2 es un diagrama esquemático bidimensional de las partículas humectantes casi neutras de la monocapa continua de la interfaz entre los dos fluidos constituyentes del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con una realización de la presente invención;

La Figura 3 es una imagen generada por ordenador tridimensional de la interfaz entre los dos fluidos bicontinuos de acuerdo con una realización de la presente invención;

15 La Figura 4 es una imagen generada por ordenador tridimensional que ilustra la topología global de la capa continua de partículas de estabilización en el estado bloqueado de acuerdo con una realización de la presente invención;

20 Las figuras 5A y 5B muestran un primer y segundo fluidos y partículas que se acumulan sobre la interfaz entre el primero y segundo fluidos a medida que se forma el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido;

La Figura 6 es un diagrama de fases para metanol y hexano que ilustra la mezcla de los dos compuestos con la temperatura.

25 La Figura 7 es un gráfico que ilustra la evolución con el tiempo de la longitud estructural durante la formación de un gel.

30 Con referencia a la Figura 1, se representa un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 que comprende un primer fluido continuo 2, un segundo fluido continuo 3 y una capa de partículas de estabilización 4. El primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3 son inmiscibles dentro de un intervalo de temperatura específico. La capa de partículas de estabilización 4 se localiza en la interfaz entre el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3. En esta realización, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 está en un estado bloqueado de no equilibrio de manera que mantiene una rigidez macroscópica y de manera que la capa de partículas de estabilización 4 es una película bloqueada de partículas, rígida (denominada en lo sucesivo en este documento “película sólida”). También, en esta realización particular el primer fluido continuo 2 es dodecano, el segundo fluido continuo 3 es etanol y la capa de partículas de estabilización 4 comprende perlas de sílice (no mostrada). La película sólida se hace rígida mediante interacciones de enlace entre partículas (o coloides) (no mostrados) o, como alternativa, agrupando partículas que se repelen (no mostradas), estando esto último provocado por la tendencia de la interfaz fluido-fluido 6 a minimizar su área.

40 El estado bloqueado de no equilibrio en el que la capa de partículas de estabilización 4 es una película sólida, permite ciertas propiedades características para los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1. En particular, debido a la presencia de la capa de partículas de estabilización 4 como una película sólida, no se ven afectadas por la presencia de disolventes externos. Es decir, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 no se desnaturalizarán o degradarán por disolventes basados en aceite o agua, puesto que primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3 están “atrapados” en un dominio interpenetrante mediante la capa de partículas de estabilización 4.

50 En contraste con las formulaciones basadas en gotas comprimidas (por ejemplo, gotas de emulsión de Pickering), cualquier aumento del volumen del primer fluido continuo 2 o el segundo fluido continuo 3 da como resultado un aumento del área interfacial entre el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3. Esto confiere un coste energético suficientemente alto para evitar el hinchado o disolución del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 por un disolvente externo (no mostrado) incluso cuando el disolvente externo comprende fluidos idénticos a aquellos presentes en el primer fluido continuo 2 y/o el segundo fluido continuo 3. Sin embargo, no evitará los flujos de permeación en los que el primer fluido continuo 2 y/o el segundo fluido continuo 3, en forma pura o conteniendo solutos (no mostrados), se hacen pasar a través del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1, secuencial o simultáneamente, en la misma o en direcciones diferentes, sin destruir el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1. Dicho flujo permitirá el contacto íntimo de dos solutos (no mostrado), cada uno soluble en el primer fluido continuo 2 o el segundo fluido continuo 3 en la interfaz fluido-fluido (no mostrada) dentro del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1.

60 Como referencia ahora a las Figuras 1 y 2, la capa de partículas de estabilización 4 en el estado bloqueado comprende partículas NNW 5 en contacto íntimo. En este contexto, contacto íntimo significa que las partículas NNW 5 están tocándose físicamente; mantenidas aparte por fuerzas de repulsión o atraídas entre sí y mantenidas juntas por fuerzas inter-moleculares.

65 Aunque los constituyentes mencionados anteriormente pueden combinarse para producir un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1, se observa que el primer fluido continuo 2 puede ser cualquier especie hidrófoba y el segundo fluido continuo 3 puede ser cualquier especie hidrófila o viceversa. Adicionalmente, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 puede comprender una combinación de cualquier primer fluido continuo 2 y cualquier

ES 2 341 116 T3

segundo fluido continuo 3 donde el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3 sean inmiscibles. Análogamente, la capa de partículas de estabilización 4 puede comprender cualquier partícula adecuada que formará una capa estable y continua en la interfaz entre los dos fluidos.

5 Como se muestra en la Figura 2, el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 comprende un primer fluido continuo 2, un segundo fluido continuo 3 y partículas humectantes casi neutras 5. Las partículas humectantes casi neutras 5 se localizan en una interfaz 6 entre el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3. En esta realización, las partículas humectantes casi neutras 5 son unidades esféricas que comprenden un tratamiento superficial sustancialmente informe que crea un ángulo de contacto en la interfaz fluido-fluido-sólido 6 de entre 80 y 95 grados.

10 Además de las partículas NNW 5, pueden usarse también partículas parcialmente humectantes (PW) (no mostradas) con un ángulo de contacto fluido-fluido-sólido entre 0 y 180 grados. Típicamente se obtienen alterando el tratamiento de las partículas PW durante la preparación. Sin embargo, las partículas NNW 5 son más eficaces porque están más cerca del estado humectante neutro (NW) (donde el ángulo de contacto fluido-fluido-sólido está cerca de 90 grados). Las partículas NNW 5 se sitúan centralmente sobre la interfaz 6, pudiendo conseguirse, sin embargo, un efecto similar usando perlas de Janus (no mostradas). Una perla de Janus es una partícula coloidal sustancialmente esférica con hemisferios hidrófilos e hidrófobos, separados por un ecuador claramente definido. Cuando se usan las perlas de Janus las propiedades humectantes no son neutras en cualquiera de sus hemisferios, aunque el menisco queda atrapado en su unión. Adicionalmente, pueden usarse perlas de Janus con áreas no iguales de propiedades humectantes 20 puestas. Este es un asentamiento descentrado, con la línea divisoria entre las dos áreas situada sobre la interfaz 6.

El mejor efecto estabilizador se encuentra a un ángulo de contacto entre 85 y 95 grados, puesto que es el más cercano al ángulo de humectación neutro de 90 grados, aunque se ha encontrado que un ángulo de contacto entre 75 y 105 grados confiere estabilidad adecuada a los geles estabilizados por partículas bicontinuo fluidos.

25 Se apreciará, sin embargo, que las partículas NNW pueden tener un ángulo de contacto entre 70 y 110 grados o entre 60 y 120 grados.

La Figura 2 ilustra la presión partículas NNW 5 de un solo ángulo de humectación. Sin embargo, se entenderá 30 que pueden incorporarse partículas con diferentes ángulos de humectación en el mismo gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1.

Pueden usarse diversas partículas NNW 5. Por ejemplo, la partícula NNW 5 podría ser una partícula coloidal con una superficie de polímero mixto que comprende cadenas flexibles de dos tipos, A y B, (no mostradas), dispersadas sustancialmente uniformemente a través de la superficie de la partícula de NNW 5 e injertadas a la superficie por un extremo. A y B se eligen de manera que el primer fluido continuo 2 tenga una afinidad por A y el segundo fluido continuo 3 tenga una afinidad por B o viceversa. Para disolventes dados, las fracciones de A y B pueden ajustarse para ayudar a la humectación casi neutra. Adicionalmente, haciendo que las cadenas flexibles A y B sean relativamente largas, la cadena menos favorecida se dispersará en cada disolvente, de manera que cada partícula NNW 5 presenta una superficie diferente en cada lado de la interfaz 6. Esto reducirá ambas tensiones interfaciales sólido-fluido, provocando que las partículas NNW 5 adopten una posición de humectación casi neutra dentro del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1.

Otra elección de partícula NNW 5 es una micela esférica, que comprende una mezcla equitativa de copolímeros de bloque XZ e YZ (no mostrados), donde X, Y y Z son cadenas de polímero, siendo Z insoluble en ambos disolventes (por ejemplo, un fluorocarbono). En algunas condiciones dichas micelas mixtas, dirigidas por la entropía de mezcla, se formarán espontáneamente. Cuando dichas micelas se preparan en una mezcla de disolventes a una temperatura donde los disolventes son miscibles, y se inactivan posteriormente en una región bifásica donde los disolventes son inmiscibles, entonces quedarán secuestradas en la interfaz 6 como las partículas NNW 5. Adicionalmente, siempre y cuando las cadenas Z permanezcan por encima de su temperatura de transición vítrea, los bloques XZ e YZ migrarán a lados opuestos de la micela. Esto da como resultado una partícula NNW 5 en la que el ángulo de contacto se controla directamente mediante las cantidades relativas de X e Y. Por lo tanto, una condición NNW se consigue eficazmente siempre que estén presentes áreas casi iguales de las cadenas X e Y después de la segregación dentro de la micela. Si las cadenas Z pasan por su temperatura de transición vítrea, las partículas NNW segregadas 5 se hacen estables. Dichas partículas NNW 5 presentan permanentemente dos hemisferios diferentes de propiedades de humectación opuestas y, por lo tanto, se convierten en perlas de Janus.

Una manera alternativa de producir perlas de Janus es preparar un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido y después recubrir sustancialmente una mitad de las partículas NNW 5 con sustancias que se disuelven en uno o ambos de primer fluido 2 y el segundo fluido 3. Esto puede hacerse precipitando una sustancia tal como (aunque sin limitación) un metal, sobre la superficie de las partículas NNW 5. Sin embargo, se aprecia que otras varias sustancias son adecuadas para precipitar sobre las partículas NNW 5 y para preparar perlas de Janus usando este método.

Las partículas NNW 5 pueden ser partículas coloidales con propiedades humectantes micro-heterogéneas en diferentes zonas de sus superficies. Las partículas NNW 5 pueden ser también biomoléculas globulares o, más específicamente, proteínas globulares. Las partículas coloidales pueden poseer interacciones de atracción (enlace), proporcionando estabilidad añadida a la capa de partículas de estabilización 4 en la interfaz fluido-fluido 6.

ES 2 341 116 T3

Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden comprender también gotas de emulsión, en un estado fluido o agregado, dentro de uno o ambos el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3.

5 Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden comprender también una pluralidad de dominios interpenetrantes (no mostrados), que comprenden una estructura de fluido multicontinuo o gel; en el que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 son simultáneamente permeables a una pluralidad de fluidos mutuamente inmiscibles. La estructura de fluido multicontinuo o gel puede comprender geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1.

10 Como se muestra en las Figuras 1 y 2, un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 tiene un primer fluido continuo 2 y un segundo fluido continuo 3 en contacto íntimo en una interfaz 6 mediante una monocapa continua estabilizada por partículas 4 en el estado bloqueado, que comprende partículas humectantes casi neutras 5 que se expanden en la interfaz 6. Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 de este tipo son altamente ajustables y pueden prepararse para aplicaciones específicas. En particular, el módulo de cizalla, el tamaño del poro y la tensión de deformación (y, de esta manera, la rigidez macroscópica) pueden variarse alterando las proporciones en volumen del primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3 y variando la cantidad relativa de y el tamaño de las partículas humectantes casi neutras 5 que se incorporan. Además, las propiedades de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden variarse también alterando el método de preparación (o el historial del proceso) y la presencia o ausencia de interacciones de enlace entre las partículas coloidales.

20 Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 son robustos contra el ataque por disolventes externos mientras que permanecen simultáneamente permeables a dichos disolventes externos (incluyendo, aunque sin limitación, disolventes idénticos al primero fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3). También son permeables a fluidos que son solubles en el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3. El gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1, por lo tanto, puede proporcionar un medio para el contacto íntimo entre dos líquidos inmiscibles (no mostrados) que permite que los solutos en los dos líquidos entre en contacto para los propósitos de, por ejemplo, una reacción química.

30 Adicionalmente, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden comprender dominios de fluidos con una escala de longitud característica (o tamaño de poro) que puede ajustarse fácilmente por formulación, como se describe con más detalla a continuación.

35 La alta capacidad de ajuste de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 les permite poder usarlos en diversas aplicaciones. En particular, la alta área interfacial y un tamaño de poro ajustable hace que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 sean un medio excelente para la catálisis heterogénea y/o para reacciones químicas, donde dos especies, una soluble en cada fluido, puede entrar en el gel y encontrar a la otra en aquellas partes de la interfaz fluido-fluido 6 que no están cubiertas por partículas (específicamente, en los intersticios entre las partículas que constituyen la película sólida). También, los fluidos pueden bombearse en direcciones opuestas a través de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos para crear un medio de reacción o soporte catalítico.

45 Adicionalmente, un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1, en el que el primer fluido continuo 2 o el segundo fluido continuo 3 es un fluido de alta conductividad térmica (tal como agua), muestra por sí mismo una alta conductividad térmica, particularmente en comparación con cualquier gel en el que el fluido no sea continuo. La conductividad térmica es aproximadamente del 30 al 40 por ciento de la conductividad térmica del agua o cualquier que sea el disolvente más térmicamente conductor.

50 La capacidad de ajuste también permite que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 puedan prepararse específicamente para aplicaciones tales como, aunque sin limitación, formulaciones para higiene personal, productos alimentarios, lodos de perforación y usos farmacológicos.

55 Otras propiedades pueden incorporarse en los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 mediante la alteración del primer fluido continuo 2, el segundo fluido continuo 3 o la partícula humectante casi neutra 5. Alterando las partes constitutivas y el historial del proceso de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1, la estructura macroscópica se ve afectada también. En algunos casos, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden quedar totalmente ordenados (periódico tridimensional) y en otros existe una disposición amorfa de los dos dominios interpenetrantes. Las estructuras ordenadas y/o amorfas creadas de esta manera, que comprenden dos disolventes de índice de refracción muy diferente, tienen propiedades ópticas muy útiles que no se limitan a, pero que incluyen, huecos de banda fotónicos. Estas propiedades funcionales y ópticas también pueden ajustarse variando el índice de refracción de las partículas NNW 5 y/o usando partículas NNW 5 que sean magnéticas o que tengan conductividad eléctrica. En particular, las partículas pueden ser superparamagnéticas como se describe en la realización a continuación. Las propiedades ópticas también pueden cambiarse ajustando la formulación de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1.

65 En una realización particular las propiedades del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido pueden alterarse usando magnetismo. En esta realización las partículas humectantes casi neutras se hacen superparamagnéticas. Dichas partículas se comportan normalmente en ausencia de un campo magnético, aunque en presencia de un campo magnético desarrollan fuertes momentos magnéticos. En las condiciones adecuadas, estas partículas pueden retirarse de la

ES 2 341 116 T3

interfaz mediante el campo magnético. Esto permite que la fase sólida del gel se haga totalmente fluida conectando un campo magnético.

5 Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden comprender un primer fluido 2 y un segundo fluido 3 de diferente índice de refracción, en el que el primer fluido y el segundo fluido tienen una proporción de índices de refracción mayor de 2; y el primer fluido 2 tiene un índice de refracción menor que el segundo fluido 3 o viceversa. Las propiedades ópticas se consiguen mejor cuando el primer fluido 2 y el segundo fluido 3 de diferente índice de refracción tienen una proporción de índices de refracción que es tan alta como sea posible. Por lo tanto, se reconoce que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 con un primer fluido 2 y un segundo fluido 3 con proporciones de índices de refracción mayores de 3 también tendrán propiedades ópticas útiles. Aunque la realización preferida tiene una proporción mayor de 2, pueden formarse geles aceptables que tienen una proporción de menos de 2.

15 Las propiedades ópticas pueden modificarse o mejorarse adicionalmente evaporando uno o el otro del primer fluido continuo 2 o el segundo fluido continuo 3, sustituyéndolos de esta manera por aire o vapor de menor índice de refracción que el fluido original. Las propiedades ópticas pueden modificarse o mejorarse también adicionalmente por deposición de silicio u otro material de índice de refracción alto en lugar del aire y/o retirando las partículas coloidales, además de uno de los fluidos, por ataque químico. Estas operaciones de templado pueden posibilitarse también congelando el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido para crear una estructura bicontinua sólida antes del ataque y/o evaporación.

20 Las propiedades del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 pueden alterarse también sustituyendo o convirtiendo uno o ambos del primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3 en un sólido, vapor o gas mientras que mantiene en la integridad mecánica y la topología de la estructura original.

25 Como se muestra en la Figura 2, las partículas NNW 5 secuestradas en la interfaz 6 pueden manipularse de manera que el ángulo de contacto fluido-fluido-sólido se desvíe deliberadamente del ángulo NNW. Esto se realiza, por ejemplo, variando las cantidades relativas y el tamaño de X e Y cuando las partículas NNW 5 son micelas esféricas que comprenden los copolímeros de bloque XZ e YZ (no mostrados), siendo Z insoluble en ambos disolventes (por ejemplo, un fluorocarbono). Se consigue el mismo efecto mediante un tratamiento homogéneo de la superficie con coloides tales como esferas de silicio para conseguir el ángulo de contacto requerido.

30 El desviar deliberadamente de la condición de humectación neutra confiere una curvatura espontánea a la interfaz 6. Esta curvatura espontánea puede usarse para compensar la tendencia de los estados bicontinuos a curvarse hacia la fase minoritaria, que puede dar como resultado la pérdida de bicontinuidad a volúmenes de fase fuertemente asimétricos de los dos disolventes. Por lo tanto, pueden crearse estados asimétricos fuertemente fluidos aunque, independientemente de ello, bicontinuos fluidos. En este contexto, "asimétrico fluido" se entiende que significa que hay un exceso de un fluido respecto al otro. Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 de este tipo tienen un área superficial mayor por volumen unitario en la interfaz fluido-fluido 6, debido a la colocación excéntrica de las partículas humectantes casi neutras 5 con respecto a la interfaz 6. Esta característica mejora el rendimiento de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 como un soporte catalítico heterogéneo o como un precursor de un soporte catalítico heterogéneo. Además, el uso deliberado de partículas que tienen una mezcla de dos ángulos de humectación diferentes puede inducir la curvatura en las superficies cargadas con partículas mediante las concentraciones locales de cada tipo de partícula.

45 En las Figuras 1 y 2 se ilustra un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 que comprende una capa de partículas de estabilización por percolación 4 que confieren tanto un módulo estático como una tensión de deformación al gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1. En una realización de la invención, todas las partículas NNW 5 residen en la interfaz 6. El módulo estático y la tensión de deformación son aproximadamente 1000 Pa y 100 Pa, respectivamente. Este gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 permanecerá auto-soportado bajo las fuerzas de gravedad para un primer fluido continuo 2 y un segundo fluido continuo 3, desigualado en densidad por aproximadamente un 10 por ciento, a una altura por encima de 10 cm.

50 Otra realización de gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 con una tensión de deformación de aproximadamente 10.000 Pa tiene la capacidad de soportar objetos relativamente pesados indefinidamente contra la fuerza de la gravedad. Por ejemplo, puede suspender cortes de roca, de perforaciones, que están varios centímetros por encima de su tamaño.

60 Esto puede combinarse de manera útil con la propiedad de fluidización reversible. En la fluidización reversible, la rigidez macroscópica de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 se pierde cuando se provoca que el área interfacial fluido-fluido de la interfaz 6 se expanda más de un 30 por ciento. Cuando surge esta situación, la rigidez de la capa de partículas de estabilización 4 se pierde y la capa de partículas de estabilización 4 puede fluir. Esto surgirá para coloides de repulsión. Surgirá también para coloides de atracción dentro de la capa de partículas de estabilización 4 si éstas no están unidas juntas de una manera suficientemente fuerte. La expansión interfacial ocurrirá bajo una tensión en volumen de manera que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 se ablandarán por deformación. Una vez que la tensión de deformación se supera, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 se fluidizarán sustancialmente, siendo la fluidización reversible (al estado re-bloqueado). Esto tendrá diversas aplicaciones incluyendo lodos de perforación y productos para higiene personal, donde se requiere fluidización reversible.

ES 2 341 116 T3

En otra realización de la invención, el estado re-bloqueado resultante permanece anisotrópico. En este caso, la cizalla puede producir un estado que consiste en gotas, capas planas o cilindros paralelos, en todos los casos estabilizados por partículas, partículas que en el estado re-bloqueado son significativamente diferentes del estado original. Esto permite que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 se usen como geles “que fluyen para formar una estructura” con propiedades particulares. El estado re-bloqueado puede tener una morfología diferente del estado inicial.

Las trayectorias del fluido, la interfaz extensiva y las nuevas propiedades elásticas de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos 1 pueden emplearse todas por separado o en combinación. Por ejemplo, en otra realización alternativa, la estructura del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 se hace permanente a todas las temperaturas por reticulación de los coloides. Esto puede realizarse fácilmente para coloides basados en polímeros.

En otra alternativa más las partículas se funcionalizan adicionalmente para aplicaciones en catálisis. Las posibles aplicaciones podrían implicar objetos o compuestos químicos transferidos a través de la interfaz entre los fluidos. Dichos procesos pueden trazarse usando marcadores fluorescentes y microscopía confocal.

Con referencia a la Figura 3 se muestra una imagen de una interfaz 6 entre un primer fluido continuo 2 y un segundo fluido continuo 3.

Con referencia a la Figura 4 se ilustra una imagen de una capa de partículas de estabilización continua 4 en el estado bloqueado, según existe sobre una interfaz 6 entre el primer fluido continuo 2 y el segundo fluido continuo 3. También se ilustran partículas NNW 5 secuestradas en la interfaz 6.

Ahora se describirán el método de preparación de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos de las Figuras 1 a 4. El método implica disolver partículas NNW 5 en una solución binaria (que comprende volúmenes casi iguales de dos disolventes inmiscibles) en un intervalo de temperatura en el que los dos disolventes se hacen miscibles. La temperatura se lleva después a la región bifásica, provocando la descomposición espinodal (transición desde una sola fase a dos fases). Pronto en este proceso, las interfaces móviles 6 “barren” las partículas NNW 5 y crean la estructura bicontinua con algunas o todas las partículas NNW 5 sobre la interfaz 6. Es decir, cuando los fluidos empiezan a separarse las partículas NNW 5 se mueven hacia la interfaz 6 entre los dos fluidos. Los fluidos continúan separándose hasta que la interfaz 6 se recubre completamente con partículas NNW 5. Después de la inactivación, las partículas NNW 5 sobre la interfaz 6 progresan hacia y, después de un periodo, entran en contacto íntimo (creando el estado bloqueado), formando de esta manera un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1.

Con referencia ahora las Figuras 5A y 5B, se ilustra otra realización en la que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 100 se prepara de acuerdo con el procedimiento que se muestra a continuación. Dos fluidos inmiscibles, en este caso metanol 200 y hexano 300, se calientan de manera que se mezclan suficientemente. Partículas de sílice coloidal 500 con una química superficial especialmente modificada y con un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ se dispersan después a una temperatura elevada, a la que los fluidos forman una sola fase (no mostrada). La química superficial se modifica para producir un ángulo de humectación casi neutro de aproximadamente 90 grados con metanol 200 y hexano 300. La mezcla se enfría después muy rápido usando un baño de hielo seco (no mostrado); aunque se apreciará que la refrigeración puede realizarse de diversas maneras. Al refrigerar rápidamente, los fluidos se separan mediante una inestabilidad a gran escala conocida como descomposición espinodal. La interfaz 600 se cubre con partículas mientras está teniendo lugar esta separación. La Figura 5A muestra los fluidos comenzando a separarse; las partículas coloidales 500 reducen la energía del sistema depositándose sobre la interfaz 600 entre los dos fluidos. Los fluidos continúan separándose (y de esta manera reducen su interfaz compartida) hasta que la interfaz 600 queda completamente recubierta con las partículas coloidales 500, como en la Figura 5B. En la Figura 5B, el metanol 200 y el hexano 300 son fluidos continuos, separados por una capa de partículas de estabilización 400 que contiene partículas de sílice coloidal 500 que se extienden por la interfaz (no mostradas) entre los dos fluidos.

En el ejemplo dado los fluidos son metanol y hexano, sin embargo, se apreciará que puede usarse cualquier combinación adecuada de disolventes. Por ejemplo, se ha mostrado que etanol y dodecano pueden usarse también para conseguir un resultado similar. También, aunque en el ejemplo dado las partículas usadas son partículas de sílice coloidal con un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$, se entenderá que puede usarse cualquier partícula adecuada.

Pueden usarse también otras combinaciones de disolventes y partículas. Por ejemplo, los dos fluidos pueden ser un hidrocarburo y un fluorocarbono, estabilizándose la interfaz mediante partículas coloidales de polímero parcialmente fluorado.

Con referencia ahora a la Figura 6, se muestra un diagrama de fases para metanol y hexano que ilustra que estos dos fluidos tienen una característica de mezcla dependiente del calor como se requiere en el método que se ha descrito anteriormente. Específicamente, el diagrama ilustra que realizando una inactivación de temperatura a una fracción en volumen y temperatura adecuadas producirá una descomposición espinodal.

Un método alternativo de preparación es dispersar vigorosamente las partículas NNW en una mezcla de dos disolventes a una alta velocidad de cizalla. En flujos suficientemente fuertes los dos disolventes se mezclarán íntimamente creando un estado bicontinuo con más interfaz de la requerida para acomodar todas las partículas NNW presentes. El

flujo se detiene entonces y se forma el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido 1 cuando las partículas NNW entran en contacto íntimo sobre la interfaz.

Prueba computacional del principio

5

Los ejemplos específicos, tales como metanol, hexano, gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de coloides de sílice, como se han descrito anteriormente son materiales reales y se han preparado en el laboratorio. Sin embargo, para aumentar estos hallazgos de laboratorio, se presenta a continuación una prueba computacional que ilustra cómo los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos pueden formarse y existir.

10

Se establece aquí, mediante una simulación por ordenador, una ruta cinética inexplorada previamente que permite la creación de una nueva clase de materiales sólidos blandos amorfos - geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos. Como se ha mencionado anteriormente, en estos materiales un par de dominios fluidos bicontinuos interpenetrantes se congelan en una disposición permanente mediante una monocapa agrupada densamente de partículas coloidales en la interfaz fluido-fluido. Una aplicación posible, explorada más adelante, es un medio de microrreacción de flujo cruzado en el que dos fluidos inmiscibles se ponen en contacto íntimo continuamente bombeándolos en direcciones opuestas a través de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido estático.

15

Para conseguir la estabilidad máxima de una interfaz estabilizada por partículas, deben elegirse partículas coloidales con una afinidad casi igual para los dos líquidos implicados. Esto crea valores similares para las dos tensiones interfaciales fluido-sólido, y de esta manera, un ángulo de contacto fluido-fluido-sólido cerca de 90 grados (partícula esférica A humectante neutra) está entonces en un equilibrio estable con su ecuador en la interfaz fluido-fluido. En la práctica, este equilibrio es tan estable que la separación de dicha partícula no puede conseguirse únicamente por movimiento térmico. De hecho, para la humectación neutra, las interfaces fluido-sólido tienen la misma energía total independientemente de la posición de la partícula, aunque el área interfacial fluido-fluido esté reducida, por un disco de radio a , cuando la partícula está situada a medio camino a través de la interfaz. La energía de separación ε es la energía interfacial del disco $\varepsilon = \sigma\pi a^2$, siendo σ la tensión interfacial fluido-fluido. Por lo tanto, $\varepsilon/k_B T = (a/a_0)^2$ donde $a_0^2 = k_B T/\pi\sigma$. Para $T = 300$ K y una σ típica del orden de $0,01$ Nm⁻¹ o mayor, a_0 es $0,4$ nm o menor. De esta manera $\varepsilon/k_B T \geq 10$ incluso para una partícula de 1 nm de radio y la separación activada térmicamente puede obviarse de forma segura para, digamos, $a \geq 3$ nm.

30

Suponiendo ahora que las partículas humectantes casi neutras se suspenden en un disolvente binario en condiciones donde los fluidos son totalmente miscibles (generalmente a alta temperatura) y de una fracción de volumen casi igual. En ausencia de atracciones fuertes entre ellos, las partículas se difundirán libremente. Sin embargo, si la temperatura ahora se inactiva en profundidad en una región bifásica, los disolventes se separarán por descomposición espinodal, como se ha descrito previamente. Pronto se desarrolla y engrosa una interfaz nítida entre los dos fluidos. Durante el engrosamiento, que está dirigido por la tendencia de la interfaz a reducir su área, la escala de longitud característica $L(t)$ inicialmente aumenta con el tiempo de una manera que se entiende bien, provocando que los bultos en la interfaz se aplanen y provocando que los apéndices entre dominios vecinos del mismo fluido se contraigan.

40

Lo que sucede a continuación se ha estudiado usando simulaciones de red de Boltzmann (LB). Se ha encontrado que, a medida que transcurre el engrosamiento, la interfaz recorre las fases fluidas, recogiendo eficazmente las partículas coloidales que después quedan secuestradas en su interior. Inicialmente, las partículas unidas tienen poco efecto sobre el movimiento interfacial, aunque cuantas más se recogen y el área interfacial se contrae, pronto se aproxima a una monocapa densamente empaquetada. En este punto, el fluido debe (i) detener el engrosamiento en alguna escala de longitud $L(t) = L^*$ o (ii) posteriormente, expulsar partículas a ritmo constante desde la interfaz en contracción. En estas simulaciones, se evidencia una restricción drástica del engrosamiento y una expulsión de partículas bastante pequeña. Esto sugiere que el panorama de energía libre de la película coloidal densa es tal que atrapa partículas, en lugar de ayudar a su expulsión.

50

Los valores de los parámetros elegidos para estos ensayos se mapean sobre partículas de radio $a = 5$ nm en un par simétrico de fluidos cada uno de los cuales tiene una viscosidad $\eta = 10^{-3}$ Pa.s y una densidad másica $\rho = 10^3$ kg m⁻³ con $\sigma = 6 \times 10^{-2}$ Nm⁻¹ a $T = 300$ K; dichos valores son típicos de una mezcla hidrocarburo de cadena corta/agua o alcohol/agua. Las partículas tienen interacciones puramente de repulsión, con un intervalo que se extiende algo más allá de sus radios de esfera dura (hidrodinámica), de manera que las partículas permanecen visiblemente separadas incluso en una monocapa densa. El mapeo de parámetros se hace ajustando grupos de control adimensionales $\varepsilon/k_B T$ y $a\rho\sigma/\eta^2$. Se incluye el movimiento browniano de las partículas coloidales, aunque tiene un efecto bastante pequeño y tendría un efecto aún menor con partículas más grandes. También se ha comprobado el papel del enlace térmicamente reversible, de corto alcance, entre los coloides, aunque esto también tiene un efecto pequeño. Ambas observaciones confirman la fuerte separación entre escalas de energía browniana e interfacial.

60

Estas simulaciones son la primera de su clase y son las más extensas y precisas que puede conseguirse con los recursos actuales; algunos compromisos numéricos son inevitables. (Podrían conseguirse ensayos más extensos en dos dimensiones, pero la física de biocontinuidad de fluidos entonces se vería comprometida radicalmente). En primer lugar, el número de Reynolds $Re = (dL/dt)\rho a/\eta$ es mucho mayor que en el sistema real, aunque aún es $Re \ll 1$. Más importante aún, la separación de escalas entre el radio de partícula a y el espesor interfacial fluido-fluido ξ es sólo moderado (un factor de dos o tres), con el espaciado de la red, a su vez, no mucho mayor de ξ . En estas simulaciones, las partículas en un apéndice estrecho, por lo tanto, pueden quedar empaquetadas tan de cerca que las

65

ES 2 341 116 T3

áreas intersticiales de la interfaz fluido-fluido se discretizan inapropiadamente, sub-representando la barrera energética para redistribuciones a pequeña escala. Finalmente, para los parámetros físicos dados anteriormente, el tiempo de ejecución eficaz de las simulaciones más extensas es sólo de aproximadamente 300 ns, bastante más corto que las escalas temporales requeridas para identificar positivamente un material como un gel bloqueado macroscópicamente. (Para partículas más grandes, es decir $a = 3 \mu\text{m}$, el tiempo de ejecución equivalente sería de aproximadamente 5 ms).

Por tanto, aunque estas simulaciones directas confirman la ruta cinética propuesta para crear un estado bicontinuo fluido con una interfaz cargada con partículas, no pueden decirnos si este estado es un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido totalmente bloqueado en las escalas de tiempo de laboratorio. Sin embargo, estas observaciones, particularmente para partículas bidispersas, son consistentes con la idea de que el bloqueo finalmente ocurre a pesar de la dinámica de tiempo retrasado residual visible en las curvas $L(t)$ de la Figura 7. La Figura 7 es un gráfico que ilustra la evolución con el tiempo de la escala de longitud estructural $L(t)$ para ensayos de partículas monodispersas (línea 11) y bidispersas (línea 10) (medida en unidades de red). Si no hubiera partículas engrosando, transcurriría con la pendiente inclinada por la línea 9. El casi-bloqueo es visible, lo que sugiere un dominio asintótico finito de tamaño L^* , particularmente en el caso bidisperso, que es la línea 10. Esta L^* es menor de 1/4 del tamaño de la caja de simulación y no está limitada por los efectos de tamaño finito. Para los valores de parámetros elegidos (correspondientes a partículas de 5 nm) los datos mostrados iban aproximadamente de 6 ns a 300 ns en tiempo real, con $L^* = 70 \text{ nm}$. (A tiempos menores de 6 ns, los fluidos se separan de forma difusiva de manera que aún no se forman interfaces nítidas). La línea restante 11 corresponde al caso monodisperso.

En común con otros estados bloqueados tales como vidrios, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos pueden mostrar un comportamiento de envejecimiento lento en la aproximación a una $L(\infty) = L^*$ saturada.

A lo largo del envejecimiento, el lento engrosamiento residual puede deberse a la separación incompleta de las escalas de longitud en LB observadas anteriormente o, en el caso monodisperso, debido a una tendencia de la capa interfacial a adquirir lentamente un orden cristalino local. (Dicho ordenamiento no sería excluyente y podría incluso potenciar un bloqueo estructural final). Se ha evaluado también la movilidad de las partículas en la película interfacial midiendo la distribución de los desplazamientos de las partículas individuales en los tiempos finales. Se encontró que esto estaba dominado por el envejecimiento residual de la estructura en lugar de por la difusión dentro de la película. Esto soporta la opinión de que la película es parecida a un vidrio bidimensional en el que la difusión de partículas está suprimida.

Otro apoyo para esta opinión se obtuvo mediante ensayos LB de mayor resolución adicionales que examinan la dinámica de dos motivos estructurales específicos característicos de la estructura bicontinua. Uno de estos es un cilindro largo (que representa un apéndice de fluido); sin las partículas la inestabilidad de Rayleigh-Plateau provocaría que el cilindro se rompiera en gotas. Se ha encontrado previamente que un revestimiento superficial desordenado de partículas monodispersas puede suprimir la inestabilidad; una perturbación de amplitud finita de la interfaz no hace crecer, sino que en lugar de ello reestructura la capa superficial en una película sólida altamente ordenada. Se ensayó una LB de mayor resolución para un empaquetado coloidal bidisperso denso en una interfaz cilíndrica. Cuando se perturbó no mostró signos de ordenación o rotura y la perturbación inicial se desintegra visiblemente, en lugar de crecer. La estructura se bloquea antes de que la desintegración se haya completado; persiste al menos cuatro veces más que el tiempo de rotura, τ_r , de un cilindro sin proteger. Para $t \geq \tau_r$ no se observa un movimiento a mayor escala.

El segundo motivo estructural es una superficie periódicamente ondulatoria, aproximadamente característica de una sección que no es de tipo apéndice de la estructura de superficie bicontinua. Sin las partículas, esto se aplanaría rápidamente por la tensión interfacial. Este proceso se interrumpe por la agrupación interfacial: los bultos persisten al menos 100 veces más que sin las partículas, con un movimiento macroscópico poco importante visible después de un estado transitoria inicial que conduce al estado agrupado.

Estos resultados a mayor resolución muestran que, a una cobertura interfacial suficiente, tanto los apéndices como los bultos pueden quedar bloqueados por agrupación de la capa coloidal absorbida en un estado de tipo vítreo. Como estos dos elementos estructurales (el cilindro, con un modo de crecimiento inestable y la ondulación, con un modo de desintegración estable) son, en combinación, los elementos conductores del engrosamiento bicontinuo, el bloqueo de cualquiera de ellos sería suficiente para evitar el engrosamiento. De esta manera, estos estudios proporcionan una evidencia de soporte muy sólida para un bloqueo estructural final de la estructura bicontinua, provocado por una transición del agrupamiento de la monocapa coloidal, en el que la tensión de confinamiento proporcionada por la tensión fluido-fluido, provoca que solidifique.

Una vez que la película interfacial ya está bloqueada, como percola en tres dimensiones, todo el material adquirirá elasticidad sólida a escalas más allá de L^* . El módulo estático G del gel resultante debería estar a la misma escala que la densidad de energía interfacial σ/L ; siempre y cuando casi todas las partículas terminen en la interfaz, $L^* \sim a/\Phi$, siendo Φ la fracción en volumen de la partícula. Para $\sigma = 0,01 \text{ Nm}^{-1}$, $0,01 \leq \Phi \leq 0,1$ y $5 \text{ nm} < 1 < 5 \mu\text{m}$ se estima que $20 \leq G \leq 2 \times 10^5 \text{ Pa}$. Este es un intervalo de "ajuste" muy amplio para el diseño del material. Bajo una tensión no lineal el área interfacial se dilatará significativamente: sólo una dilatación moderada (por ejemplo del 10%) puede ser suficiente para provocar la fusión de la capa de partículas y la fluidización drástica. Esto puede fomentar tanto el flujo como el engrosamiento por encima de algunas tensiones de deformación $Y \approx 0,1 G$. Si la tensión falla de vuelta a por debajo de Y , se espera que ocurra la resolidificación, posiblemente con una anisotropía remanente (histéresis). El comportamiento de flujo no lineal de estos geles podría mostrar, por tanto, una tensión

de fusión notable, posiblemente parecida a la de un vidrio coloidal aunque con una escala de tensión mucho mayor ajustada mediante fuerzas no brownianas interfaciales. Las estimaciones anteriores para las propiedades materiales del gel provienen de la agrupación de coloides mediante las fuerzas interfaciales y se aplican, incluso, para partículas puramente repulsivas. Cualquier atracción de enlace adicional, si tiene una fuerza suficiente, puede potenciar la rigidez de la capa interfacial, aunque también pone en riesgo la agregación coloidal dentro de la fase o fases voluminosas antes de la formación de la monocapa. Fundir los coloides después de la formación del gel (por ejemplo, por irradiación) estabilizaría completamente la estructura y alteraría drásticamente el comportamiento de flujo.

Junto con la elasticidad volumétrica, se espera que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos tengan otras varias propiedades físicas interesantes. En primer lugar, el estado bicontinuo fluido debería permanecer igualmente insoluble al exponerse a cualquiera de sus disolventes. Esto contrasta con los geles en emulsión estabilizados por partículas formados por comprensión, en los que un exceso de la fase continua podría provocar que las gotas se separaran, perdiendo la rigidez macroscópica. (En los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos esto no sucedería, ya que ninguno de los dos fluidos interpenetrantes podría alterar su volumen *sin aumentar* también el área interfacial total). Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos pueden soportar, por tanto, de forma metaestable una coexistencia simultánea con las fases voluminosas de ambos fluidos. Esto se parece a una propiedad en equilibrio de las microemulsiones de fase media, que en contraste con los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos, no son fases de gel sino fluidos inmiscibles como resultado de su alta movilidad interfacial.

En segundo lugar, la bicontinuidad de fluidos confiere una alta permeabilidad del gel a cualquiera de los disolventes que lo componen, y cualquiera de los reactivos disueltos en los mismos. Por consiguiente, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos tienen potencial como medio para microrreacciones de proceso continuo. Específicamente, un gel estático podría soportar un flujo de permeación estacionario de ambos fluidos simultáneamente en direcciones opuestas. Esto daría dos reactivos moleculares solubles únicamente en fluidos mutuamente inmiscibles, en contacto íntimo en la interfaz fluido-fluido en las regiones intersticiales entre los coloides. Los productos solubles en cualquiera de las fases se arrastrarían hacia fuera continuamente. Para ensayar este concepto, se realizó una simulación LB en la que los dos fluidos se mueven a través de la estructura en direcciones opuestas. En la escala de tiempo de la simulación, el gel tiene una integridad mecánica fácilmente suficiente para mantener este flujo cruzado sin romperse. Dentro del mapeado de los parámetros físicos realizado previamente, la velocidad de flujo cruzado del fluido elegida $v = 0,01 \sigma/\eta$ es del orden de 10 cm s^{-1} . Esto es un valor extremadamente grande, dado que la escala de poros L^* es del orden de sólo 70 nm. Las velocidades de cizalla local son del orden de 10^6 s^{-1} .

En resumen, se presentan datos de simulación que muestran la formación de una estructura bicontinua auto-ensamblada con partículas secuestradas interfacialmente. Esto seguía una nueva ruta cinética que implicaba una suspensión coloidal en un disolvente binario, inicialmente miscible, que experimenta una inactivación de temperatura. Las simulaciones muestran una restricción drástica del engrosamiento consistente con un bloqueo completo final de la estructura: un escenario soportado adicionalmente por estudios a mayor resolución de los motivos estructurales apropiados (bultos y apéndices). Esto sugiere una ruta para la creación de nuevas clases de geles, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos, con propiedades físicas potencialmente notables.

Las desviaciones del ángulo de humectación neutro introducen una tendencia a formar gotas discretas en lugar del estado bicontinuo, aunque esto puede superarse parcialmente variando la velocidad de inactivación y los estudios preliminares sugieren que los ángulos de contacto entre 80 y 100 grados se comporten todos de forma similar. Más adelante se incluye otra información relacionada con las simulaciones.

En las simulaciones presentadas aquí, se eligió por simplicidad un par perfectamente simétrico de fluidos con igual densidad ρ y viscosidad η . El diagrama de fases que controla su separación también es simétrico, describiéndose mediante la función de energía libre

$$F[\Psi] = A\Psi^2 / 2 + B\Psi^4 / 4 + \kappa (V\Psi)^2 / 4 \quad (1)$$

(1) donde el parámetro Ψ describe la composición de fluido y la elección de los parámetros A , B y κ controla la tensión interfacial fluido-fluido σ y el espesor ξ .

Las dos tensiones interfaciales sólido-fluido son exactamente iguales y la termodinámica interfacial se implementó como se presenta en K. Stratford, R. Adhikari, I. Pagonabarraga y J.-C. Desplat en J. Stat. Phys. (bajo revisión). Se eligió una inactivación profunda en la que la interfaz fluido-fluido debería ser notable en la escala de un coloide (véase a continuación) y las excitaciones térmicas de la interfaz (ondas capilares térmicas) son insignificantes. Sin embargo, el ruido térmico está totalmente incluido en la descripción del momento del fluido, lo que confiere un movimiento browniano a los coloides. Los parámetros de control físicamente pertinentes son entonces la viscosidad η , el radio de la partícula a , la tensión interfacial fluido-fluido σ , y la energía térmica $\kappa_B T$. (La densidad de fluido ρ puede cambiarse de escala).

Para el sistema de fluidos binario se usó el método de red de Boltzmann, que incorporaba partículas sólidas esféricas. El código se ejecuta actualmente a MP abierto en máquinas paralelas con memoria compartida, mientras que una

versión MPI (Interfaz de Paso de Mensajes) está actualmente en desarrollo para su uso en máquinas con memoria distribuida más grandes. Para el fluido binario únicamente, la descomposición espinodal se ha estudiado extensivamente con este código y la metodología está bien validada en este contexto. Para coloides, se usó un método convencional “de rebote sobre los enlaces”, modificado para permitir el disolvente binario. El movimiento browniano se consigue mediante un método de fluido fluctuante distinto de, pero muy relacionado con el de Ladd en J. Fluid Mech., 271, 285 (1994); J. Fluid Mech. 271, 311 (1994).

Las escalas de longitud y tiempo características asociadas con la física del engrosamiento son $L_0 = \eta^2/(\rho\sigma)$ y $t_0 = \eta^3/(\rho\sigma^2)$ que, para los parámetros físicos elegidos en el texto principal, son $L_0 \approx 14$ nm y $t_0 = 0,22$ ns. El cálculo de las mismas cantidades en las “unidades de red” de LB permite ajustar las escalas de longitud y tiempo al experimento, en principio. Sin embargo, no todos los parámetros de control adimensionales pueden ajustarse totalmente en la práctica. Por ejemplo, el número de Reynolds, $Re = (dL/dt)\rho a/\eta$ que caracteriza la importancia relativa de la inercia del fluido respecto a la viscosidad, puede hacerse pequeño comparado con la unidad, pero no tan pequeño como el valor físico. $\varepsilon/k_B T$ y a/L_0 se ajustan totalmente como se ha descrito anteriormente. La identificación de ensayos más largos como 300 ns de duración se deduce entonces de la definición de t_0 . Para representar fidedignamente el comportamiento humectante fluido-fluido-sólido también se requiere que $1 \ll \xi \ll a$ en las unidades de red; pero esto sólo puede conseguirse marginalmente (véanse los valores más adelante).

Se realizaron dos simulaciones usando una red de 128 x 128 x 128 sitios con condiciones de límite periódico. Los ensayos de producción principales tardaron aproximadamente 1 semana en un sistema IBM p690+ con procesador de 32 y aproximadamente 2-3 semanas en un sistema Sun E15K con procesador de 48. Fueros acompañados de otros ensayos a la misma escala y de ensayos mucho más pequeños de 64^3 y 32^3 , para comprobar que las tendencias físicas eran las esperadas. Si el sistema es demasiado pequeño, el movimiento del fluido se detendría artificialmente una vez que L se aproximara al tamaño de la caja (alcanzando entonces la interfaz un estado de curvatura media cero en las tres dimensiones) incluso en ausencia de una monocapa de partículas. Este estado a menudo se alcanzaba con tamaños de sistema más pequeños. Sin embargo, la Figura 7, que muestra la escala de longitud de dominio como una función del tiempo, confirma que en los 128^3 ensayos, L permanece significativamente menor que el tamaño del sistema: la ralentización drástica del engrosamiento no es un efecto de tamaño finito. Los parámetros de energía libre fueron $A = -0,002$, $B = 0,002$ y $\kappa = 0,0014$, dando un espesor interfacial de $\xi = 1,14$, una tensión $\sigma = 0,0016$, una densidad de fluido $\rho = 1$, y una viscosidad $\eta = 0,1$ (todo en unidades de red). El fluido se inicializó para que estuviera bien mezclado y en reposo. Se añadió un ruido aleatorio de pequeña amplitud al campo Ψ para inducir la descomposición espinodal. Al mismo tiempo, los coloides se situaron en reposo aleatoriamente a lo largo del sistema. Se incluyeron las fluctuaciones térmicas apropiadas para una temperatura de 300 K. La primera simulación es una suspensión monodispersa con 8229 partículas de radio $a = 2,3$ unidades de red (correspondiente a 5,4 nm en unidades físicas) que proporcionaba una fracción de volumen de sólidos del 20%. La simulación biodispersa tenía 4114 coloides de radio $a = 2,3$ y 2407 partículas más grandes de radio $a = 2,7$ unidades de red. Ambas simulaciones se ejecutaron inicialmente para 520.000 pasos de tiempo, que son 275 ns en tiempo físico; el ensayo bidisperso se ejecutó entonces adicionalmente para examinar el flujo cruzado (véase a continuación).

Obsérvese que se conseguirían escalas de tiempo físico más largas (del orden de milisegundos) si se eligieran parámetros para modelar coloides a escala micrométrica en lugar de nanocoloides. Sin embargo, actualmente no es practicable ejecutar escalas de tiempo muy largas comparadas con el tiempo de relajación browniano de un coloide libre (de cualquier tamaño) mientras que aún se mantienen valores reales para L_0 y t_0 como se requiere para el problema del engrosamiento.

En la red los coloides son objetos de tipo bloque discretos. Para tener en cuenta esto, se realizó un calibrado para calcular un radio hidrodinámico apropiado a_h . Este es el radio de la esfera que presenta el mismo factor de resistencia de Stokes medio $6\pi\eta a_h$ que el coloide discreto en la red. Para la viscosidad usada aquí ($\eta = 0,1$), se encontró que el radio real e hidrodinámico para coloides más pequeños eran iguales $a = a_h = 2,3$, mientras que para partículas más grandes el radio hidrodinámico era ligeramente mayor ($a = 2,74$ y $a_h = 2,75$). Las interacciones mediadas por fluidos entre las partículas están bien representadas dentro de LB cuando los coloides se separan en la red, aunque esto falla cuando la separación coloide-coloide h cae por debajo de la escala de la red. Esto puede rectificarse mediante un procedimiento convencional en el que las fuerzas de lubricación se añaden a mano. En estos ensayos, el componente normal (h^{-1}) de la interacción de lubricación emparejada se corrige a separaciones interpartícula $h < h^* = 0,7$ unidades de red. Un componente transversal mucho más débil de la fuerza de lubricación se obvia.

El cálculo de las fuerzas de lubricación por sí mismo se convierte en un ejercicio numérico principal, con una mala escala (N^3) en el número N de partículas coloidales en contacto de lubricación mutuo simultáneo. Como el sustrato en la interfaz fluido-fluido da como resultado una N muy grande, es esencial un trabajo continuo para esto. Se consigue añadiendo un potencial termodinámico emparejado adicional ($\propto h^{-2}$) que evita eficazmente que las partículas se aproximen más cerca de aproximadamente 0,3 unidades de red. Esto da como resultado un espaciado residual visible entre las partículas en la monocapa interfacial. Dichas repulsiones de corto alcance son bastantes comunes físicamente y no comprometen seriamente el realismo de nuestras simulaciones.

En contraste con este tratamiento de las fuerzas de lubricación, no hay correcciones equivalentes para las fuerzas interpartícula que tengan lugar en el sector termodinámico. De esta manera, para una capa de partículas densa pueden quedar relativamente pocos nodos fluido-fluido en los intersticios. Esto sub-estima las energías interfaciales y podría tener en cuenta un engrosamiento lento continuado y una separación después de que las partículas se empaqueten de

forma densa en la interfaz. En particular, un apéndice estrecho, sólo del ancho de una o dos partículas, se “secaría” internamente puesto que no hay nodos de fluido que contengan encerrado el disolvente. Este problema se alivia para los ensayos de mayor resolución para motivos estructurales; estos tienen un tamaño de partícula algo mayor pero escalas de longitud considerablemente mayores para las propias estructuras interfaciales (apéndices, bultos).

5 Para la simulación de flujo cruzado, se aplicó una fuerza corporal dependiente de Ψ al fluido que dirige las diferentes fases en direcciones opuestas. No se espera que un flujo bombeado (dirigido por gradientes de presión) difiera significativamente. La fuerza corporal se conectó después de completarse un casi-bloqueo con pasos temporales de 520 K y la simulación se ejecutó en pasos de 600 K para permitir establecer un flujo casi estacionario. La media de la velocidad se registró sobre los pasos finales de 20 K y se usó para generar tiras de línea de corriente. Un pequeño número de partículas libres (no fijadas a la interfaz) se mueven de forma discernible durante este tiempo; el propio motivo interfacial es insignificante. En un ensayo diferente, la fuerza se aumentó para ensayar la elasticidad de la estructura. Una fuerza transitoria ($\sim 0,5$ ns) veinte veces más fuerte que el ejemplo descrito previamente condujo a una distorsión significativa de la estructura interfacial seguido de una recuperación elástica parcial al retirar la fuerza. Sin embargo, era evidente que esta fuerza, si se mantenía, conduciría a una fusión estructural.

Para comprobar el papel del movimiento browniano, ésta se desconectó a mitad del ensayo cuyos parámetros iniciales eran los descritos anteriormente. Hubo una reducción en el balanceo visible de las partículas en la interfaz, pero un efecto pequeño sobre el movimiento macroscópico. Reducir el nivel de ruido térmico es equivalente a aumentar el radio de la partícula; incluso sin ruido del comienzo del ensayo, se encontraron resultados muy similares a los presentados anteriormente. Puede concluirse que la física del bloqueo es en gran medida independiente del movimiento browniano y, por tanto, del tamaño de partícula. Se realizaron comprobaciones similares para el papel de las interacciones de enlace de atracción entre coloides. Es posible que las atracciones muy fuertes (como las que puede requerirse para competir eficazmente con las fuerzas interfaciales) pueden tener un efecto fuerte, pero para energías de enlace de hasta varias veces $k_B T$ no se encontraron diferencias discernible respecto a los ensayos puramente de repulsión descritos anteriormente.

Los estudios a mayor resolución se realizaron usando los mismos parámetros de fluido que en el caso anterior, pero con tamaños medios de partícula algo mayores (2,7 y 4,1 unidades de red para el cilindro, 2,1 y 3,2 para la superficie ondulada). Estos tamaños de partícula corresponden a radios físicos de 5 nm a 9 nm para el modelo de mezcla acuosa/hidrocarburo ($\eta = 10^{-3}$ Pa s, $\rho = 10^3$ kg m $^{-3}$ y $\sigma = 6 \times 10^{-2}$ N m $^{-2}$ a 300 K). Para estos estudios, el potencial de interacción termodinámico usado para mantener una distancia de contacto de superficie a superficie distinta de cero h en la película empaquetada comprendía una interacción de Coulomb seleccionada con una longitud de Debye $\lambda = 0,2$ unidades de red, truncada con una desviación para desaparecer en y más allá de $h = 0,4$ unidades de red. La amplitud de la fuerza de interacción (realmente, la carga superficial) se elige para modificar un valor en equilibrio de $h = 1,0$ unidades de red para una red triangular regular de partículas del tamaño medio armónico estimado minimizando la energía total de una celda unitaria de esta red. Esto mantiene el espaciado de superficie a superficie de las partículas en una capa más densa del orden de un espaciado de red que, para los tamaños de partícula elegidos, asegura que la termodinámica de la interfaz fluido-fluido en los intersticios entre las partículas se resuelve adecuadamente mediante la discretización.

Ventajas y visión de conjunto

45 Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos representan un nuevo género de materiales que pueden ajustarse para demostrar rigidez macroscópica o fluidez macroscópica en un intervalo de temperaturas y en diversas condiciones. Son robustos contra el ataque por disolventes externos y, cuando son macroscópicamente rígidos, mantienen su rigidez macroscópica indefinidamente, incluso bajo fuerzas externas. Adicionalmente, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos son extremadamente versátiles, altamente ajustables y pueden presentar otras propiedades macroscópicas tales como propiedades fotónicas, alta conductividad térmica, gran área interfacial y tamaño de poro ajustable.

Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos tienen algunas propiedades notables, muchas de las cuales provienen directamente de la naturaleza bloqueada, no en equilibrio, de los materiales y que difiere claramente de otra fase en equilibrio por lo demás análoga: la microemulsión bicontinua. (Ésta es una estructura ampliamente similar, pero establecida por una monocapa fluida en equilibrio de tensioactivo en lugar de una capa monocapa de coloides bloqueada). Como ya se ha analizado, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos son altamente ajustables respecto a elasticidad y tamaño de poro a través de la fracción en volumen y radio de las partículas sólidas; el radio puede variarse de micrómetros a nanómetros sin impedir la física de la formación de estructura por la ruta presentada en este documento.

La presente invención difiere del trabajo previo en que se han usado partículas coloidales para estabilizar gotas de emulsión esféricas de un líquido en otro. Bajo comprensión, dichas emulsiones pueden formar fases de gel robustas con propiedades mecánicas interesantes, pero la bicontinuidad de fluidos no está entre ellas. La ruta actualmente preferida para obtener emulsiones estabilizadas por partículas implica la agitación de fluidos inmiscibles y no parece favorecer la bicontinuidad. Otra técnica anterior relacionada implica partículas con una gran preferencia por uno de los dos líquidos, creando una red de partículas dentro de un líquido elegido en lugar de en la interfaz.

ES 2 341 116 T3

Los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos pueden formularse de manera que sean macroscópicamente rígidos permanentemente o de manera que sean reversiblemente fluidizables. El primer caso surge cuando están presentes las interacciones de enlace entre las partículas en la interfaz fluido-fluido. El segundo surge cuando las partículas se repelen entre sí; la interfaz es rígida entonces porque las partículas se agrupan juntas pero puede movilizarse expandiendo el área interfacial.

En los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos, los fluidos se disponen de manera que se expanden por toda la muestra y tienen una gran interfaz mutua; esta interfaz se estabiliza mediante partículas coloidales solas. Los dos dominios líquidos de percolación, la gran interfaz y las propiedades visco-elásticas prometedoras hacen a estas estructuras atractivas para diversas aplicaciones.

Debe observarse que los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos pueden tener diversas aplicaciones en diversas tecnologías, algunas de las cuales no se han mencionado explícitamente en este documento. En particular, los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos serán útiles en los campos de formulaciones para higiene personal, productos alimentarios, lodos de perforación y en farmacología.

Las disposiciones mostradas en las Figuras sólo son ejemplares y será evidente que pueden existir otras disposiciones de los geles estabilizados por partículas bicontinuos fluidos. Por ejemplo, los geles estabilizados por partículas bicontinuos o multicontinuos fluidos pueden formarse usando una pluralidad de fluidos inmiscibles que forman estados bicontinuos cuando se unen en una interfaz mediante cualquier partícula.

Pueden incorporarse otras modificaciones y mejoras sin alejarse del alcance de la invención pretendida en este documento.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 341 116 T3

REIVINDICACIONES

1. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido que comprende:
 - 5 - un primer fluido y un segundo fluido que son inmiscibles dentro de un intervalo de temperatura específico; y una capa de partículas de estabilización que comprende una capa continua de partículas estables en contacto íntimo, estando situadas las partículas en una interfaz continua entre el primer fluido y el segundo fluido y en el que el primer y segundo fluidos son dominios interpenetrantes.
- 10 2. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer fluido es hidrófobo y el segundo fluido es hidrófilo o viceversa.
- 15 3. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que uno de los fluidos es un aceite.
- 20 4. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que uno de los fluidos es agua.
- 25 5. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que uno de los fluidos es un alcohol.
- 30 6. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un estado bicontinuo fluido asimétrico fuertemente fluido.
- 35 7. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la capa continua de partículas comprende partículas parcialmente humectantes (PW).
- 40 8. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 7, en el que las partículas PW son partículas humectantes casi neutras (NNW).
- 45 9. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 70 y 110 grados.
- 50 10. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 75 y 105 grados.
- 55 11. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las partículas NNW tienen un ángulo de contacto entre 85 y 95 grados.
- 60 12. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 11, en el que las partículas PW están en un estado bloqueado.
- 65 13. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 12, en el que las partículas PW son magnéticamente activas.
14. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 13, en el que las partículas PW magnéticamente activas son superparamagnéticas.
15. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 14, en el que las partículas PW son eléctricamente conductoras.
16. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 12, en el que las partículas PW son perlas de sílice.
17. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 15, en el que las partículas PW son perlas de Janus.
18. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 15, en el que las partículas PW son biomoléculas globulares.
19. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 15, en la que las partículas PW son partículas coloidales con superficies de polímero mixto que comprenden cadenas flexibles de dos tipos, A y B, dispersadas a través de la superficie de la partícula PW;
en el que A y B se eligen de manera que A tiene una afinidad por el primer fluido y B tiene una afinidad por el segundo fluido o viceversa.

ES 2 341 116 T3

20. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 15, en el que las partículas PW son micelas esféricas, que comprenden una mezcla equitativa de copolímeros de bloque XZ e YZ donde X tiene una afinidad por el primer fluido e Y tiene una afinidad por el segundo fluido o viceversa y siendo Z insoluble tanto en el primer como en el segundo fluidos.
- 5 21. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 15, en el que las partículas PW son partículas coloidales con propiedades de humectación micro-heterogéneas en diferentes zonas en sus superficies.
- 10 22. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un dominio periódico tridimensional totalmente ordenado.
- 15 23. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 21, en el que la estructura del gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende una disposición amorfa de dos dominios interpenetrantes.
- 20 24. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que otras partículas, estructurantes o aditivos están presentes en uno o ambos del primer y segundo fluidos.
- 25 25. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende partículas con interacciones de atracción.
26. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 25, en el que las partículas están en un estado fluido o agregado, dentro de uno o ambos del primer y segundo fluidos.
- 30 27. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente gotas de emulsión, en un estado fluido o agregado, dentro de uno o ambos del primer y segundo fluidos.
- 35 28. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende una pluralidad de dominios interpenetrantes, que comprenden una estructura de fluido multicontinuo o gel; siendo el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido simultáneamente permeable a una pluralidad de fluidos mutuamente inmiscibles.
- 40 29. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido es insoluble en disolventes basados en agua y aceite aunque permanece permeable a disolventes tanto basados en aceite como en agua.
- 45 30. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido comprende un primer fluido y un segundo fluido de diferente índice de refracción, en el que el primer fluido tiene un índice de refracción menor que el segundo fluido o viceversa.
- 50 31. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido presenta conductividad térmica ajustable por formulación.
- 55 32. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido está adaptado para transformarse a un estado sustancialmente fluidizado.
33. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 32, en el que la fluidización es reversible.
- 60 34. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 33, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable comprende un estado inicial bloqueado y un estado re-bloqueado final al que vuelve el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido.
- 65 35. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 33 a 34, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable es macroscópicamente maleable.
36. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 33 a 35, en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido en el estado reversiblemente fluidizable comprende un estado bloqueado inicial y un estado re-bloqueado final que tienen diferentes morfologías.

ES 2 341 116 T3

37. Un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el estado re-bloqueado comprende gotas, capas planas o cilindros paralelos, cuyas propiedades en el estado re-bloqueado son diferentes de las del estado inicial.

5 38. Un método para alterar las propiedades de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 37 usando magnetismo.

39. Un método para alterar las propiedades de un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido de acuerdo con la reivindicación 38 que comprende los pasos de:

10

- someter el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido a un campo magnético, y
- retirar las partículas de la interfaz usando el campo magnético,

15

en el que el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido inicial se hace posteriormente totalmente fluido por retirada de las partículas de la interfaz.

40. Un método para fabricar un gel, comprendiendo el método los pasos de:

20

- proporcionar partículas PW en volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos fluidos, a una temperatura donde los fluidos son miscibles,
- cambiar la temperatura a una a la que los fluidos son inmiscibles, para provocar la separación de fases de los fluidos, formando de esta manera un gel que tiene dominios de fluido interpenetrantes con las partículas PW situadas en una interfaz continua entre los fluidos.

25

41. Un método para fabricar un gel de acuerdo con la reivindicación 40 en el que la separación de fases es una descomposición espinodal.

30

42. Un método para fabricar un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido que comprende los pasos de:

- dispersar las partículas PW en una mezcla de dos disolventes mediante mezcla, creando de esta manera un estado bicontinuo con más área interfacial de la requerida para acomodar todas las partículas PW,
- detener la mezcla de manera que las partículas PW entran en contacto íntimo en una interfaz fluido-fluido continua precipitando la formación del gel.

35

43. Un método para fabricar una perla de Janus que comprende los pasos de:

40

- mezclar juntas cantidades aproximadamente iguales de micelas esféricas que comprenden copolímeros de bloque XZ e YZ, donde X, Y y Z son cadenas de polímero, en una solución que comprende volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos fluidos, a un intervalo de temperatura donde los dos fluidos son miscibles, y en condiciones tales que las micelas mixtas se forman espontáneamente;

45

- alterar posteriormente la temperatura a una temperatura en el intervalo de temperaturas donde los fluidos son inmiscibles, provocando la descomposición espinodal provocando una región bifásica y, de esta manera, secuestrar los copolímeros de bloque en una interfaz entre los fluidos;

50

- mantener una temperatura tal que las cadenas de polímero Z permanezcan por encima de su temperatura de transición vítrea y los copolímeros de bloque XZ e YZ migren a los lados opuestos de la micela;
- alterar la temperatura de manera que las cadenas de polímero Z pasen por su temperatura de transición vítrea y los copolímeros de bloque de micela segregada se hagan estables, creando de esta manera partículas con hemisferios de propiedades humectantes opuestas.

55

44. Un método para fabricar una perla de Janus que comprende los pasos de:

- preparar un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido;

60

recubrir sustancialmente una mitad de las partículas en el gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido con sustancias que se disuelven en uno o ambos del primer fluido y el segundo fluido.

45. Un método genérico para fabricar un gel, que comprende los pasos de:

65

- disolver las partículas NNW en una solución que comprende volúmenes aproximadamente iguales de al menos dos disolventes, inmiscibles en un intervalo de temperatura definido, a un segundo intervalo de temperatura donde los dos disolventes se hacen miscibles,

ES 2 341 116 T3

- cambiar la temperatura a una región bifásica donde los disolventes son inmiscibles, provocando la separación de las fases, secuestrando de esta manera las partículas NNW en una interfaz entre los disolventes.

5 46. Un método genérico para fabricar un gel estabilizado por partículas bicontinuo fluido que comprende los pasos de:

- dispersar las partículas NNW en una mezcla de dos disolventes mediante mezcla, creando de esta manera un estado bicontinuo con una mayor área interfacial de la requerida para acomodar todas las partículas NNW,
- 10 - detener la mezcla de manera que las partículas NNW entren en contacto íntimo en una interfaz fluido-fluido continua, precipitando la formación del gel.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

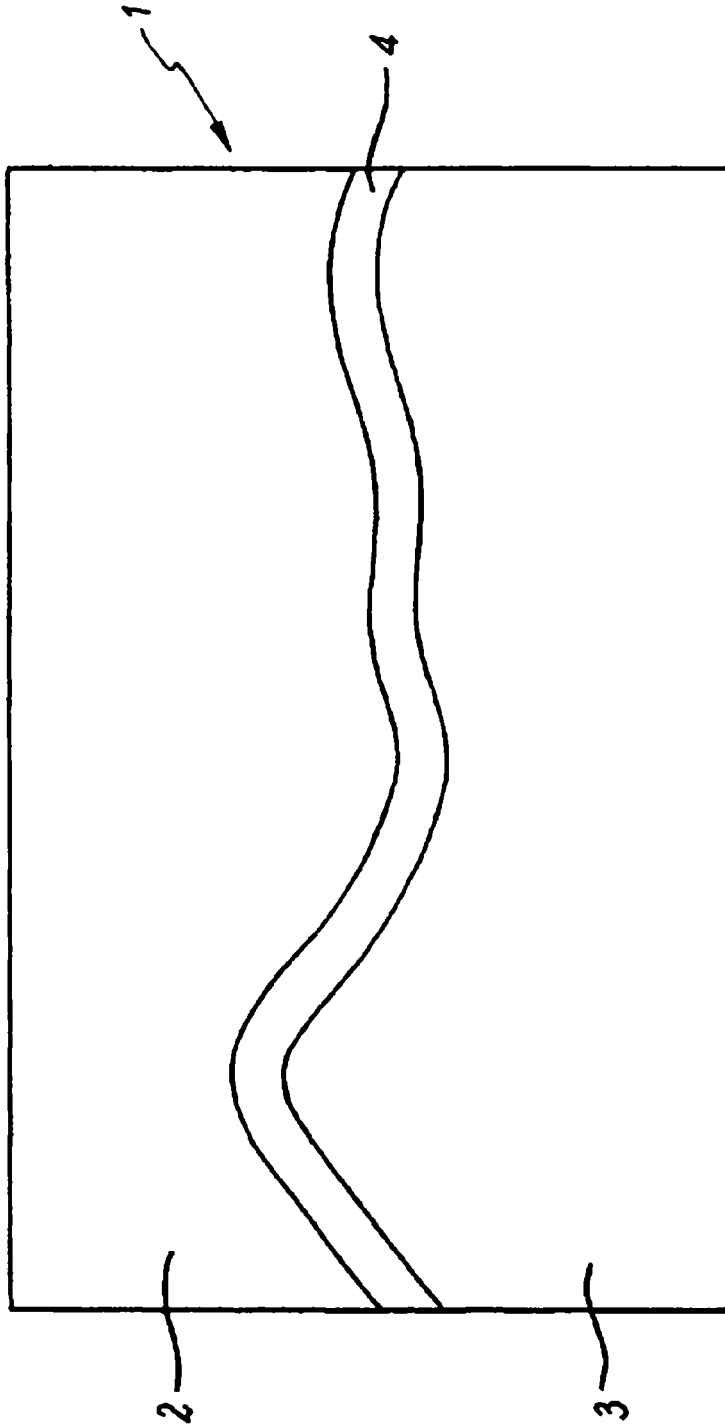


FIG. 1

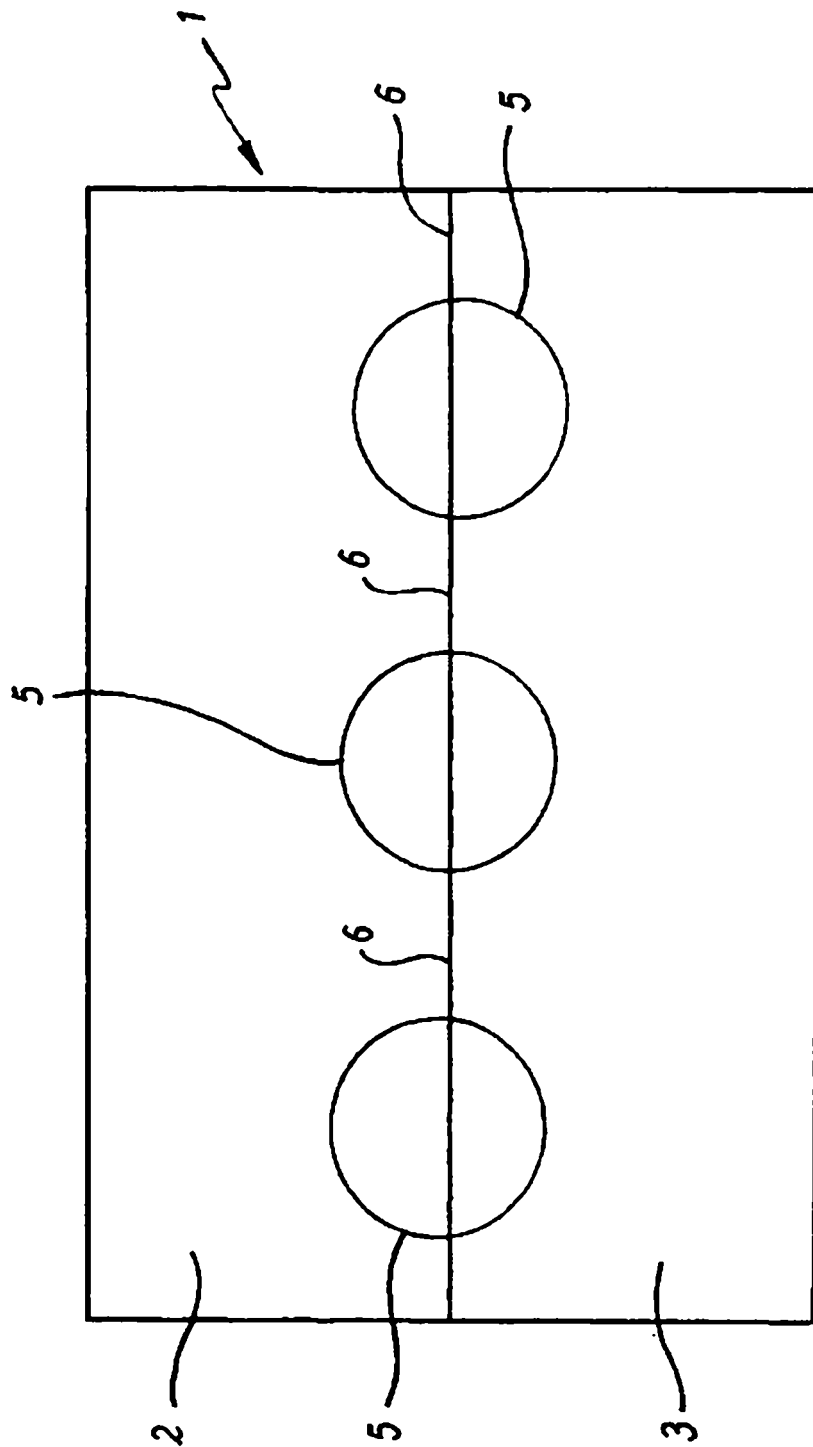


FIG. 2

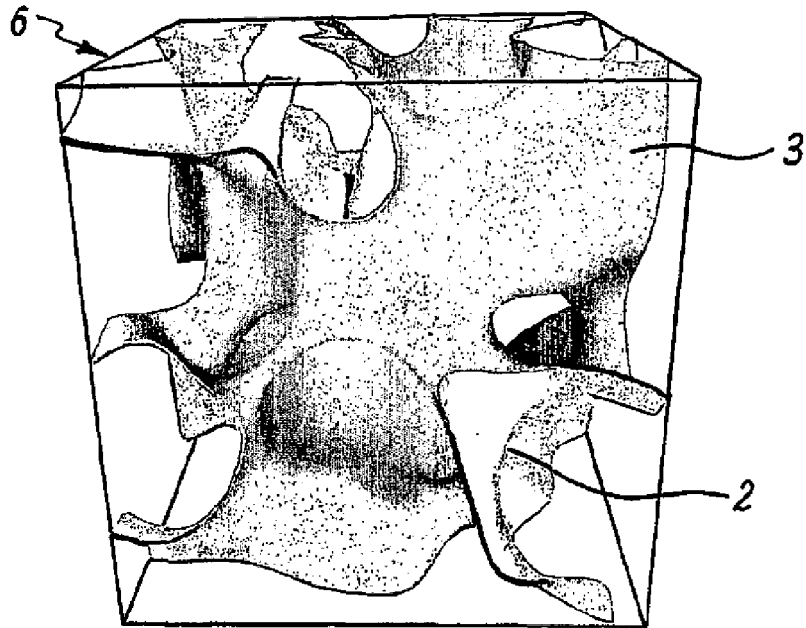


FIG. 3

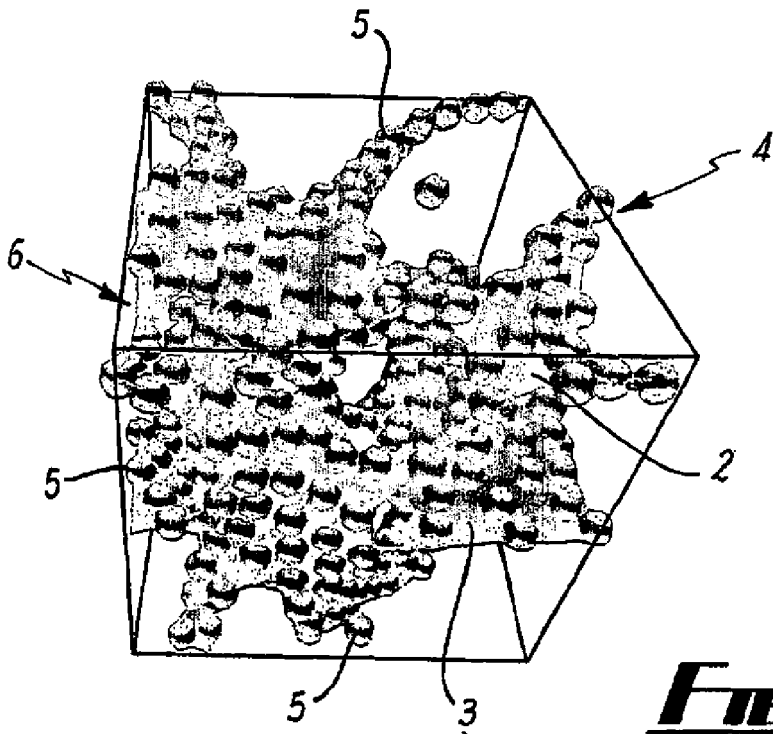
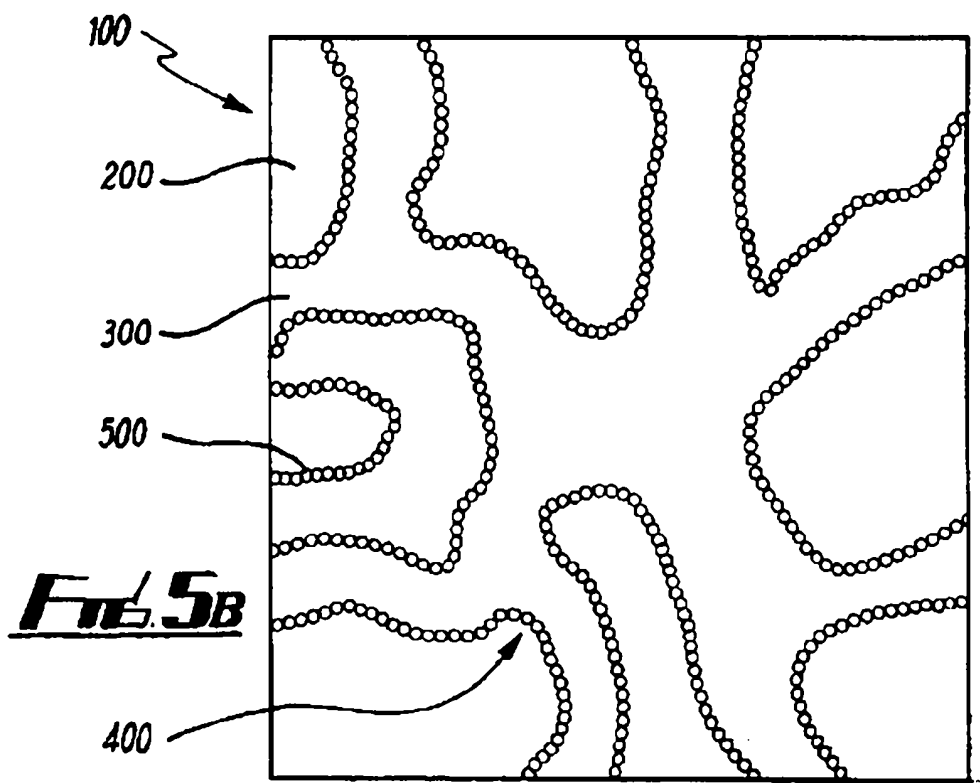
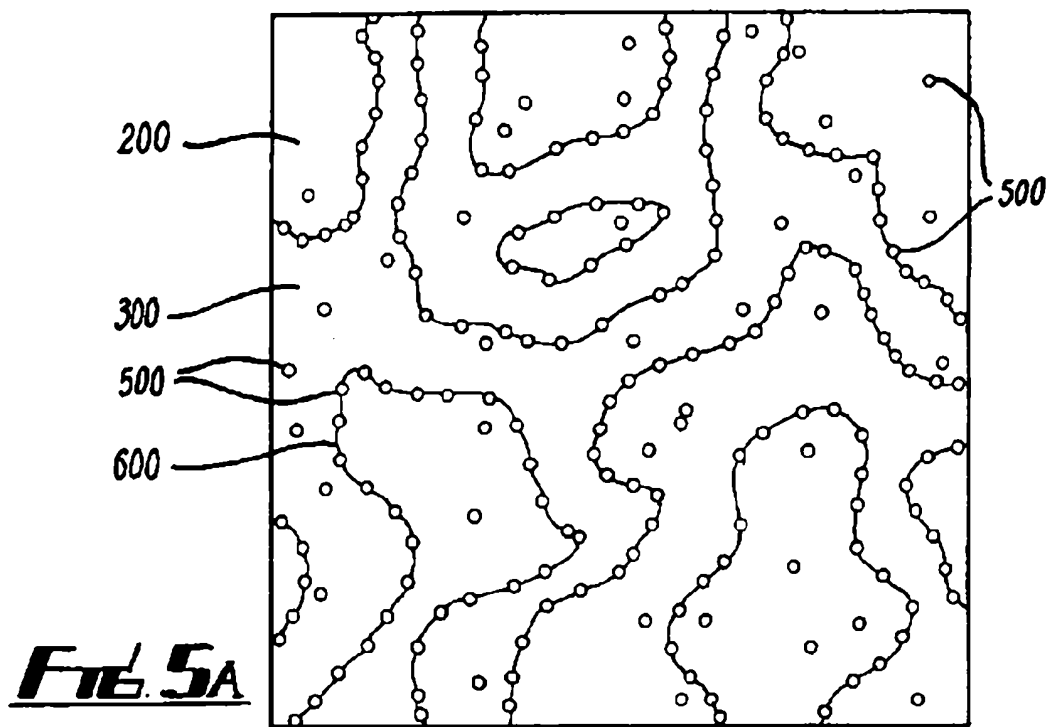


FIG. 4



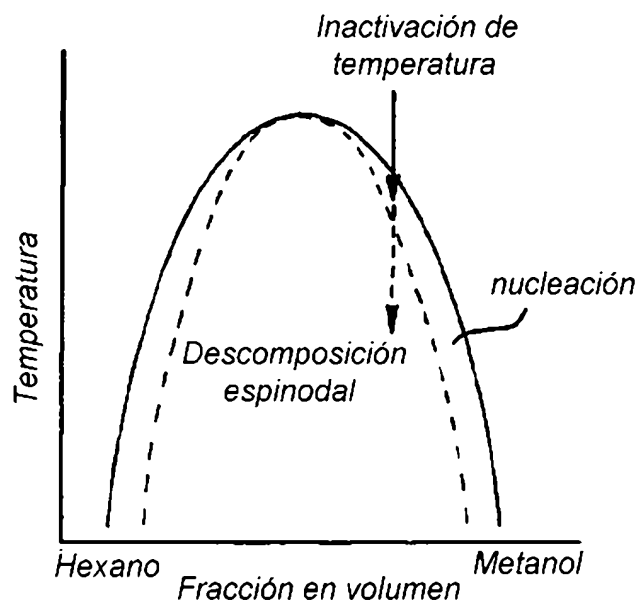


FIG. 6

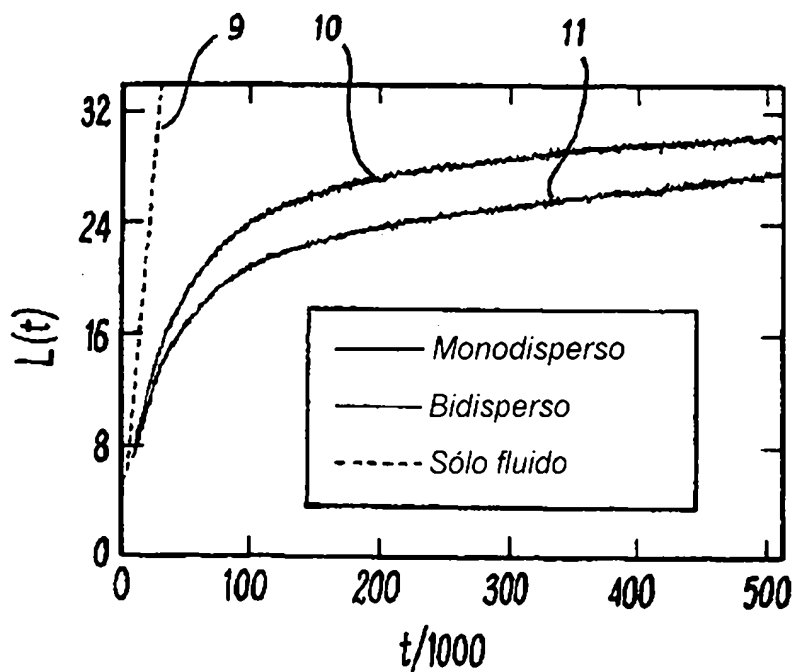


FIG. 7