

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 283**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 33/13 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01)
C04B 28/24 (2006.01)
C04B 28/26 (2006.01)
C04B 35/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2019 PCT/EP2019/067571**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2020 WO20007784**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2019 E 19733526 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024 EP 3818027**

54 Título: **Espumas estabilizadas por partículas usando materiales sostenibles**

30 Prioridad:

03.07.2018 EP 18181539

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2025

73 Titular/es:

**ETH ZURICH (100.00%)
 Raemistrasse 101/ETH Transfer
 8092 Zurich, CH**

72 Inventor/es:

**STUDART, ANDRÉ R.;
 TERVOORT, ELENA;
 RÜHS, PATRICK;
 FREITAG, JONAS;
 TRAN, KA LIE BETTINA;
 CARPENTER, JULIA;
 MINAS, CLARA y
 JEOFFROY, ETIENNE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 010 283 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espumas estabilizadas por partículas usando materiales sostenibles

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la formación de espuma.

Técnica anterior

10 Para el año 2030, se espera que los materiales de aislamiento térmico modernos reduzcan los costes de energía
 15 totales en un 20 %. Sin embargo, las soluciones modernas de hoy en día también deben adaptarse a normativas en
 continuo cambio, tales como el uso de materiales no inflamables, no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente. En
 la actualidad, muchos de los principales agentes industriales no cumplen con estas exigencias. Las soluciones
 20 poliméricas tales como el poliestireno expandido (EPS) o el poliuretano (PU) son las más utilizadas por su baja
 conductividad térmica a pesar de su fabricación a través de procesos tóxicos y de ser altamente inflamables. Otras
 soluciones, tales como la lana de vidrio o la lana mineral, no son inflamables, pero consumen mucha energía durante
 su fabricación y pueden conducir a problemas de salud humana. Soluciones recientes tales como el cemento poroso
 o los aerogeles tienden a alcanzar una baja conductividad térmica a la vez que son resistentes al fuego y no tóxicas
 durante su fabricación. Sin embargo, la primera opción es un gran emisor de dióxido de carbono, mientras que los
 aerogeles siguen siendo muy caros. Como resultado, existe un vacío en el mercado del aislamiento de edificios no
 cubierto por las soluciones disponibles actualmente.

25 Por otra parte, mediante hormigones expandidos se consigue un método de producción bastante sencillo y
 relativamente barato para productos de menor densidad, que normalmente consiste en una lechada de cemento, arena
 y agua, y que después se mezcla con una espuma aireada. La espuma se crea usando un agente espumante.

30 En este contexto el documento US2017158568 A1 y el documento WO 2017/093796 A1 divulgan en cada caso un
 método para producir una espuma mineral ultraligera, en donde se mezclan una lechada de cemento Pórtland y una
 espuma acuosa que comprende agua y un agente espumante. De este modo, se obtiene una lechada de cemento
 expandido, que después se somete a moldeado.

35 Por otra parte, el documento EP 1 960 097 B1 divulga la fabricación de artículos porosos tales como espumas húmedas
 a base de cemento, en donde dichas espumas húmedas se preparan a partir de una suspensión expandida que
 comprende partículas coloidales. La superficie de dichas partículas se ha modificado con tensioactivos de cadena
 corta. Estas espumas presentan una gran estabilidad, pero también requieren una gran cantidad de tensioactivos.
 Adicionalmente, tras el procesamiento adicional de estas espumas, tal como la sinterización, se crean emisiones de
 dióxido de carbono bastante elevadas.

40 El documento US 2014/272376 A1 divulga un método para preparar una composición de espuma a partir de una
 lechada que comprende agua, partículas cementosas, burbujas de aire con paredes formadas por el agua y un agente
 modificador de la superficie eficaz para modificar una superficie de al menos algunas de las partículas cementosas,
 de manera que las partículas modificadas estabilizan las burbujas de aire suficientemente para formar vacíos de aire
 45 en el producto. Las partículas cementosas comprenden estuco, dihidrato de sulfato de calcio, cemento Pórtland, ceniza
 volante o combinaciones de los mismos. Estas partículas cementosas se añaden en una cantidad de hasta el 50 %
 en volumen (Ejemplos) y son hidrófilas, y el agente modificador de la superficie es un agente que transfiere hidrofobia
 para hacer que las partículas cementosas sean al menos parcialmente hidrófobas. El agente modificador de la
 superficie comprende uno o más compuestos de galato con una cadena principal que comprende al menos nueve
 50 átomos de carbono.

Sumario de la invención

55 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es superar las desventajas de la técnica anterior. En particular, un
 objetivo es proporcionar un método de preparación de espumas que mejoran especialmente en lo que respecta a los
 aspectos medioambientales.

Este objetivo se consigue con el método de acuerdo con la reivindicación 1. En particular, se proporciona un método
 de preparación de espumas que comprende las etapas de:

- 60 - proporcionar una suspensión que comprende un líquido acuoso, preferentemente agua, partículas y un único
 tensioactivo, en donde el tensioactivo único hidrofobiza al menos parcialmente una superficie de las partículas; y
- expandir la suspensión que comprende las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada.

65 El tensioactivo único se selecciona de tensioactivos que tienen una cadena principal que comprende al menos nueve
 átomos de carbono. El tensioactivo único es preferentemente una molécula anfífila que consiste en una cola acoplada
 a un grupo de cabeza, en donde la cola comprende la cadena principal que comprende al menos nueve átomos de

carbono.

El tensioactivo único se selecciona del grupo que consiste en compuestos de amonio y los compuestos de amonio tienen al menos un grupo seleccionado de bromuros,

5 El tensioactivo único está presente en cantidades de aproximadamente el 0,001 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso por peso total de las partículas.

10 Una cuestión crítica es la estabilización de las burbujas de aire incorporadas en la suspensión expandida hasta que la espuma fragua. Tradicionalmente, se usan tensioactivos tales como lípidos y proteínas para ralentizar la coalescencia de las burbujas mediante la adsorción en la interfaz gas-líquido. Sin embargo, estos métodos estabilizados con tensioactivos impiden la desestabilización de la espuma sólo durante unas horas debido a la baja energía de adsorción de los tensioactivos en la interfaz. En este caso, la estabilidad de las espumas es resultado de la estabilización de las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada, es decir, la estabilización debida a la adsorción de las partículas de superficie modificada sobre la superficie de las burbujas y la estabilización debida a la formación de una red de percolación de partículas en todo el líquido acuoso. Al contrario que los tensioactivos tradicionales, estas partículas quedan atrapadas cinéticamente en la superficie de las burbujas de aire, aumentando de este modo la estabilidad de unos días a meses. Además, el uso de tensioactivos que tienen una cadena principal que comprende al menos nueve átomos de carbono, denominados en el presente documento tensioactivos de cadena larga, no sólo produce la estabilización de la espuma a través de las partículas presentes en la interfaz gas-líquido, pero la estabilidad de la espuma húmeda generada también está garantizada por la formación de la fuerte red de percolación formada alrededor de las burbujas de aire generadas tras expandir la suspensión. La red de percolación puede considerarse una gelificación o endurecimiento de la interfaz gas-líquido y del medio acuoso circundante, que en el presente caso aumenta la estabilidad de la espuma. La expresión "red de percolación" es bien conocida en el estado de la técnica y puede denominarse "red de percolación de partículas modificadas que forman un gel con un módulo elástico superior al módulo viscoso". Por ende, la interfaz gas-líquido se estabiliza mediante un material de tipo compuesto creado de este modo que comprende las partículas de superficie modificada que están interconectadas con la red de partículas modificadas. Generalmente, la red de percolación se basa en cualquier tipo de partículas de superficie activa y moléculas activas. Las partículas activas corresponden a partículas cuya superficie puede modificarse mediante la adsorción de moléculas tales como tensioactivos o que pueden adsorberse en la interfaz gas-líquido sin ninguna modificación de la superficie. Las moléculas activas son moléculas tales como tensioactivos que pueden adsorberse en la superficie de las partículas o en la interfaz gas-líquido.

35 Por otra parte, la cantidad de tensioactivo necesaria con el fin de estabilizar las partículas y las espumas, respectivamente, es significativamente menor si se usan tensioactivos de cadena larga en lugar de tensioactivos de cadena corta, es decir, tensioactivos que tienen una cadena principal que comprende menos de nueve átomos de carbono. De hecho, se comprobó que se necesitaban concentraciones de tensioactivos de cadena larga aproximadamente cuatro veces inferiores o incluso menores con el fin de obtener un nivel de porosidad comparable a la obtenida usando tensioactivos de cadena corta. La cantidad reducida de tensioactivos de cadena larga necesaria para obtener una espuma estable se debe al hecho de que los tensioactivos de cadena larga son más eficaces para modificar la superficie de las partículas. En otras palabras, se necesita menos tensioactivo para obtener el mismo grado de modificación de las partículas, es decir, la hidrofobización de las partículas, en comparación con un tensioactivo de cadena corta. Por otra parte, a partir de un determinado peso molecular del tensioactivo, normalmente aproximadamente 300 g/mol, el tensioactivo de cadena larga también puede participar en la construcción de la red uniendo unas pocas partículas entre sí, lo que aumenta adicionalmente la estabilidad de la espuma. Es decir, se consigue estabilidad adicional mediante partículas que interactúan entre sí a través de los tensioactivos de cadena larga adsorbidos en su superficie.

50 En el presente contexto, la serie más larga de átomos unidos covalentemente que juntos crean una cadena continua de la estructura molecular del tensioactivo se denomina cadena principal. Por ende, la cadena principal de un tensioactivo que tiene una cadena principal que comprende al menos nueve átomos de carbono puede comprender al menos nueve átomos de carbono conectados covalentemente entre sí o al menos nueve átomos de carbono, algunos de los cuales están conectados covalentemente a otros átomos. Los tensioactivos corresponden a compuestos anfífilos como los conoce el experto en la materia, lo que significa que comprenden grupos hidrófobos y grupos hidrófilos. Mediante la adición de un tensioactivo anfílico a la suspensión que comprende las partículas, dependiendo del tipo de tensioactivo, una superficie de partícula inicialmente hidrófoba o liófoba puede volverse más hidrófila o liófila, y una superficie de partícula inicialmente hidrófila o liófila puede volverse más hidrófoba o liófoba, respectivamente. El significado de los términos "hidrófoba", "liófoba", "hidrófila" y "liófila", como se usan en el presente documento, corresponde al significado generalmente conocido de estos términos. Por ejemplo, hidrófila/liófila significa fácilmente dispersable por agua/un disolvente o que absorbe fácilmente agua/un disolvente, mientras que hidrófoba/liófoba significa lo contrario. Debido al hecho de que los tensioactivos tienen una cadena principal de al menos nueve átomos de carbono, las partículas se hidrofobizarán tras la interacción con el tensioactivo.

65 También puede considerarse que el tensioactivo anfílico comprende una cola y un grupo de cabeza, en donde se prefiere que la cola tenga una cadena principal que comprenda al menos nueve átomos de carbono. Es decir, el tensioactivo único como se usa en el presente documento corresponde a una molécula con un grupo de cabeza

preferentemente polar y al menos una cadena hidrófoba, dicha cadena principal, en donde el grupo de cabeza polar interactúa con las partículas.

5 La fuerza de la red de percolación en la interfaz gas-líquido y/o formada a lo largo de la fase continua puede ajustarse por medio del tipo de partículas que estarán al menos parcialmente hidrofobizadas en superficie, así como por medio del tipo de tensioactivos de cadena larga que interconectan diferentes partículas y se adsorben en la interfaz gas-líquido. Se ha observado como tendencia general que cuanto más larga es la cadena del tensioactivo, más probable es la formación de una estructura de tipo gel.

10 Pueden añadirse a la suspensión aditivos tales como polisacáridos o proteínas u otras moléculas preferentemente orgánicas, los aditivos participan después en la estabilización de la red. En concreto, se ha observado que la adición de dichos compuestos a una suspensión que comprende partículas de superficie ya modificada, es decir, partículas hidrofobizadas, da como resultado una estabilidad y una capacidad de impresión mejoradas de la espuma. Esto se atribuye a la formación de una estructura de tipo gel. En este contexto, los aditivos concebibles son celulosa, xantano
15 o sílice pirógena.

En este punto cabe señalar que es posible preparar una primera suspensión que comprenda un líquido acuoso, preferentemente agua, y un único tensioactivo, y después añadir las partículas a dicha primera suspensión, en donde el tensioactivo único hidrofobiza al menos parcialmente la superficie de las partículas, de modo que se prepara una
20 segunda suspensión, y después esta segunda suspensión se expande. Análogamente, es posible preparar una primera suspensión que comprenda un líquido acuoso y partículas, y después añadir un único tensioactivo a la primera suspensión, de modo que se forma una segunda suspensión, y después esta segunda suspensión se expande. Por otra parte, cabe señalar que también es concebible preparar una suspensión que comprenda un líquido acuoso y partículas y preparar otra suspensión que comprenda un líquido acuoso y el tensioactivo único, y después mezclar
25 estas dos suspensiones, en donde dicha mezcla corresponde a la suspensión sometida a formación de espuma en el contexto de la presente solicitud. Todas las afirmaciones que se hacen en el presente documento con respecto a una de estas maneras de preparación se aplican haciendo los cambios necesarios a las demás de estas maneras de preparación.

30 El líquido acuoso utilizado para preparar la suspensión o una primera y una segunda suspensión, respectivamente, es de base acuosa y puede ser agua solamente o una mezcla, tal como, por ejemplo, una mezcla de agua y alcohol. El agua puede ser agua sin tratar, agua potable, agua purificada y agua destilada. Los alcoholes concebibles son alcoholes alifáticos, preferentemente etanol. Por ejemplo, es concebible usar una mezcla que comprenda aproximadamente del 30 % en volumen al 40 % en volumen de etanol y aproximadamente del 60 % en volumen al
35 70 % en volumen de agua por volumen total de la mezcla.

El tensioactivo único se selecciona del grupo que consiste en compuestos de amonio. Es decir, el tensioactivo utilizado para hidrofobizar al menos parcialmente la superficie de las partículas en suspensión puede ser un compuesto de amonio, que en cada caso comprende una cadena principal que comprende al menos nueve átomos de carbono.

40 Los compuestos de amonio tienen al menos un grupo seleccionado de bromuros. El grupo seleccionado desde bromuros corresponde a la cabeza mencionada anteriormente del tensioactivo anfífilo.

El tensioactivo único es preferentemente bromuro de cetrimonio (CTAB) o bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB).

45 En el caso de CTAB y TTAB, el bromuro de amonio corresponde a la cabeza del tensioactivo y la cadena hidrocarbonada corresponde a la cola del tensioactivo.

50 Cabe señalar que estos compuestos, es decir, los tensioactivos de cadena larga en general, se proporcionan individualmente o en forma de una mezcla con otros compuestos. Análogamente, sólo se usa un tipo de tensioactivo con el fin de hidrofobizar al menos parcialmente las superficies de partícula de la suspensión.

El tensioactivo único está presente en cantidades de aproximadamente el 0,001 % en peso a aproximadamente el 2 % en peso por peso total de las partículas, preferentemente de aproximadamente el 0,01 % en peso hasta
55 aproximadamente el 2 % en peso por peso total de las partículas. Por ende, con respecto a los tensioactivos particularmente preferidos anteriores, cabe señalar que las cantidades preferidas son de aproximadamente el 0,001 % en peso hasta aproximadamente el 5 % en peso de CTAB por peso total de las partículas, de aproximadamente el 0,001 % en peso hasta aproximadamente el 5 % en peso de TTAB por peso total de las partículas, respectivamente. Las cantidades particularmente preferidas dependen de la naturaleza y la composición de las partículas. Por ejemplo,
60 se prefiere particularmente usar aproximadamente el 0,09 % en peso de TTAB por peso total de las partículas.

Pueden añadirse uno o más aditivos a la suspensión, seleccionándose los aditivos de:

- 65
- agente estabilizante,
 - plastificante,
 - superplastificante,

- retardante,
- acelerador,
- agente aglutinante,
- agente humectante,
- 5 - agente generador de gas,
- agente endurecedor y
- modificador de la reología.

10 Por otra parte, si se preparan dos suspensiones como se ha indicado anteriormente, después, uno o más de dichos aditivos pueden añadirse a la primera suspensión y/o a la segunda suspensión antes de expandir dicha segunda suspensión y/o a la segunda suspensión después de que dicha segunda suspensión se haya expandido. Estos aditivos son aditivos que se usan habitualmente en la fabricación de materiales de construcción y que, por lo tanto, son conocidos por el experto en la materia.

15 Por ejemplo, los agentes estabilizantes concebibles para limitar las grietas en el artículo poroso final producido mediante las espumas tales como cemento son compuestos de celulosa tales como microfibras de celulosa, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o celulosa microcristalina tal como, por ejemplo, Vivapur™, una mezcla de celulosa microcristalina y carboximetilcelulosa de sodio. Por otra parte, estos agentes también sirven para aumentar la estabilidad de la espuma. Se prefiere usar uno o más de los agentes estabilizantes en cantidades de aproximadamente hasta el 10 % en peso por peso total de las partículas, preferentemente aproximadamente hasta el 4 % en peso por peso total de las partículas, más preferentemente aproximadamente hasta el 2 % en peso por peso total de las partículas, en particular preferentemente aproximadamente el 0,1 % en peso por peso total de las partículas.

20 Con el fin de reducir la viscosidad de la suspensión, pueden usarse plastificantes y/o superplastificantes tales como lignosulfonatos, naftaleno, melamina o compuestos de policarboxilato, por ejemplo, naftalina a base de sulfonato o melamina a base de sulfonato o éter de policarboxilato.

25 El tiempo de fraguado puede ajustarse mediante el uso de retardantes tales como lignosulfonatos, ácido hidroxicarboxílico y sus sales, fosfonatos, sacáridos, fosfatos, boratos y sales de plomo, cinc, arsénico o antimonio, por ejemplo y/o mediante el uso de aceleradores tales como cloruro de calcio, cloruro de potasio, silicato de sodio, hidróxidos alcalinos o aluminato de calcio, por ejemplo.

30 La prevención de la contracción o el agrietamiento se consigue mediante el uso de agentes aglutinantes tales como polímeros, en particular, acetato de polivinilo (PVAc), alcohol polivinílico (PVA), polietilenglicol (PEG) o almidón.

35 Pueden usarse agentes humectantes tales como alcoholes, aceites o glicoles para modificar el ángulo de contacto y facilitar la adsorción de partículas en la interfaz gas-líquido.

40 En caso de que se desee una formación de espuma *in situ*, pueden añadirse agentes generadores de gas, tales como polvo de aluminio o peróxido de hidrógeno.

45 Son agentes endurecedores concebibles son los aglutinantes hidráulicos, por ejemplo, cemento, en particular, cemento Pórtland, o soluciones alcalinas tales como, por ejemplo, una mezcla de hidróxidos alcalinos (por ejemplo NaOH, KOH) con silicato de sodio o silicato de potasio (por ejemplo, Na₂SiO₃, K₂SiO₃, Na₂O•SiO₂, K₂O•SiO₂). Para este extremo, se prefiere usar agentes endurecedores en cantidades de hasta el 50 % en volumen, preferentemente de hasta el 40 % en volumen, en particular preferentemente de hasta el 30 % en volumen. Con respecto a las soluciones alcalinas, en particular silicato de sodio, cabe destacar que dicho compuesto produce una geopolimerización con las partículas de superficie modificada por medio de una reacción de policondensación, en donde este proceso de reacción en particular produce emisiones de CO₂ muy bajas. El uso de cemento tiene la ventaja de que el endurecimiento puede realizarse a temperatura ambiente, pero de este modo se genera CO₂ en este proceso.

50 Por otra parte, puede usarse un modificador de la reología tal como sílice pirógena, celulosa, arcilla, superabsorbentes insensibles a la sal tales como poli(acrilamida-ácido coacrílico) o combinaciones de los mismos. Esto es particularmente útil si la espuma se somete posteriormente a extrusión o impresión en 3D, véase a continuación. En este contexto, el modificador de la reología sirve para mejorar la capacidad de impresión de la espuma, en donde dicho agente de mejora de la capacidad de impresión puede añadirse a la suspensión opcionalmente expandida. Se observó que la adición de una pequeña cantidad de arcilla a una mezcla de ceniza volante mejoraba significativamente la capacidad de impresión de la espuma. Las cantidades concebibles de agentes de mejora de la capacidad de impresión son de hasta aproximadamente el 30 % en peso por peso total de las partículas, preferentemente hasta aproximadamente el 10 % en peso por peso total de las partículas. Por ejemplo, una cantidad preferida de sílice pirógena está en el intervalo de aproximadamente el 1 al 5 % en peso por peso total de las partículas, una cantidad preferida de celulosa está en el intervalo de aproximadamente el 0,1 al 3 % en peso por peso total de las partículas, y cantidades preferidas de arcilla pueden ser hasta el 30 % en peso por peso total de las partículas si es de una espuma a base de ceniza, por ejemplo. Como ya se mencionó anteriormente, la modificación de la superficie de las partículas, es decir, la hidrofobización de las partículas, se consigue mediante la adsorción física y/o química de los tensioactivos

anfífilos sobre la superficie de las partículas. El valor de pH de la suspensión depende del tipo y la cantidad de partículas utilizadas. Por otra parte, dependiendo de la carga de la superficie que se ha de recubrir mediante los tensioactivos, así como dependiendo de la carga de los tensioactivos, se prefieren condiciones de pH más bajo o más alto. Por lo tanto, podría ser conveniente ajustar el valor de pH de la suspensión para crear un entorno químico óptimo para la modificación de la superficie, la formación de espuma o el tratamiento adicional de las espumas, respectivamente.

El valor de pH de la suspensión puede ajustarse a aproximadamente 3 a 14, preferentemente a aproximadamente 8 a 14, antes de expandir la suspensión o después de expandir la suspensión. Dependiendo de la composición de las partículas, un valor de pH particular producirá una mejor adsorción del tensioactivo en la interfaz de las partículas. Por ejemplo, las partículas de alúmina (Al_2O_3) tienen una carga positiva a un valor de pH de 3-7. En estas condiciones, por lo tanto, se prefiere usar tensioactivos con carga negativa, puesto que se potencia la adsorción de un tensioactivo con carga negativa sobre partículas con carga positiva. Análogamente, se obtiene una interacción mejorada entre, por ejemplo, partículas de sílice y un tensioactivo con carga positiva. O, en otras palabras, se consigue una buena adsorción electrostática de los tensioactivos a la superficie de partícula si los tensioactivos y las partículas tienen cargas opuestas. Un valor de pH preferido es, después, un valor de pH al valor de pKa, es decir, la constante logarítmica de disociación de ácido del tensioactivo. El valor de pH puede ajustarse por medio de la adición de un compuesto o una solución básicos o ácidos a la suspensión. Para ello, normalmente se usan ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el valor de pH.

Se prefiere que las partículas sean partículas con carga. Cabe señalar que las partículas pueden comprender una carga neta negativa o una carga neta positiva en su superficie como resultado de la reacción entre los grupos hidroxilo de la superficie y los protones o aniones hidroxilo (OH^-) que están presentes en la fase acuosa, incluso si la carga global de la red de percolación es neutra. Las partículas pueden ser inorgánicas, preferentemente seleccionadas de aluminosilicatos o silicatos de calcio, en particular, partículas inorgánicas obtenidas a partir de restos del tratamiento de minerales, residuos de catalizador, ceniza de fondo de carbón, ceniza de cáscara de arroz, ceniza de aceite de palma, desechos de vidrio, ceniza de lodos de papel, lodos de tratamientos de agua, mica, vermiculita, microsilíce, escorias granuladas molidas de alto horno (GGBS, por sus siglas en inglés), pigmentos tales como dióxido de titanio (TiO_2), perlita o material de desecho cerámico.

En particular, se prefiere que las partículas comprendan partículas de ceniza volante y/o partículas de tierra.

Otros ejemplos concebibles de aluminosilicatos son el caolín y el feldespato.

La ceniza volante es un material heterogéneo cuyos principales componentes químicos son dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hierro (Fe_2O_3) y, ocasionalmente, óxido de calcio (CaO). Las partículas de tierra, también denominadas partículas de arcilla, corresponden análogamente a un material heterogéneo y combina uno o más minerales de arcilla con posibles trazas de cuarzo (SiO_2) y óxidos de metal tales como óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de magnesio (MgO). Los minerales de arcilla son compuestos que principalmente comprenden dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hierro (Fe_2O_3) y óxidos alcalinos tales como óxido de potasio (K_2O) y óxido de sodio (Na_2O).

Es decir, se prefiere particularmente que las partículas que representan la base de las espumas sean aluminosilicatos, preferentemente ceniza volante o tierra, es decir, partículas de arcilla. Por otra parte, se prefiere usar cualquiera de estas partículas o una combinación de las mismas. Sin embargo, también es concebible usar otros materiales de desecho inorgánicos tales como los compuestos mencionados anteriormente. Estos materiales de desecho también pueden denominarse materias primas secundarias. Las partículas son preferentemente partículas sin tratar, por ejemplo, partículas de ceniza volante extraídas del desecho de la combustión de carbón. Las partículas pueden usarse directamente para fabricar las espumas, en donde no se requiere ningún proceso de purificación.

Por otra parte, dichas partículas también pueden obtenerse reciclando artículos porosos consolidados finales que ya se han preparado anteriormente, por ejemplo, mediante el método de acuerdo con la invención, en donde dichos artículos porosos finales se Trituran para generar partículas, partículas que después se reutilizan para una nueva preparación de espumas de acuerdo con la invención. Al hacerlo, las fases aglutinantes, es decir, cemento, geopolímeros y similares, se hidratarán durante la consolidación y se usarán como partículas inertes. Puesto que una fracción de los tensioactivos se volatiliza durante el proceso de secado, podría ser necesario más tensioactivo para preparar espumas estables a partir de este material reciclado.

Además, con respecto a la toxicidad de estas partículas, cabe señalar que se usa ceniza volante ampliamente como aditivo para hormigón en la industria de la construcción, en donde puede haber presentes trazas de metales pesados dependiendo del origen de la ceniza. Sin embargo, mediante el uso de agentes endurecedores tales como cemento o silicato de sodio mencionados anteriormente se produce una reacción entre estos agentes endurecedores y las partículas de ceniza volante, en donde se producen hidratos de silicato de calcio o geopolímeros. Como resultado, cualquier traza de los metales pesados queda atrapada en estas matrices recién formadas, de modo que se puede minimizar o incluso impedir la liberación de metales pesados en el medio ambiente.

El tamaño de partícula corresponde al tamaño de partícula medio medido para la dimensión más grande y depende del origen de las partículas. En el caso de la ceniza volante, por ejemplo, las partículas de ceniza volante generalmente tienen forma esférica y un tamaño en el intervalo de aproximadamente 0,5 µm a aproximadamente 300 µm. En general, sin embargo, se prefiere que las partículas tengan un tamaño de entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 µm, preferentemente entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 50 µm. Si se desea, el tamaño de las partículas puede ajustarse mediante técnicas de tamización o molienda por bolas, como se sabe habitualmente en el presente campo de tecnología.

De acuerdo con la invención, una suspensión expandible comprende:

- un líquido acuoso, preferentemente agua,
- partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada como se obtiene en el método descrito anteriormente, y
- opcionalmente uno o más aditivos seleccionados de agentes estabilizantes, plastificantes, superplastificantes, retardantes, aceleradores, agentes aglutinantes, agentes humectantes, agentes generadores de gas, agentes endurecedores y modificadores de la reología.

El líquido acuoso corresponde preferentemente al líquido acuoso utilizado para preparar la suspensión que comprende las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada como se ha descrito anteriormente. Por otra parte, es concebible que uno o más de los aditivos como se han descrito anteriormente se añadan a dicha suspensión o suspensión expandible, respectivamente, antes de la formación de espuma. Sin embargo, también es posible añadir uno o más de dichos aditivos al líquido acuoso antes de añadir las partículas y los tensioactivos al líquido acuoso.

De acuerdo con la invención, una suspensión expandible de este tipo puede usarse para preparar una espuma, en donde la suspensión expandible se expande mecánicamente, preferentemente mediante un mezclador, y/o en donde la suspensión expandible se expande *in situ* añadiendo un agente generador de gas a la suspensión expandible.

Es decir, una incorporación de gas en la suspensión expandible que contiene las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada como se obtiene en el método descrito anteriormente puede conseguirse de cualquier manera conveniente tal como mediante formación de espuma directa, por ejemplo, mezclando mecánicamente o mediante el uso de agentes generadores de gas, es decir, *in situ*, en donde se genera un gas tal como el oxígeno (O₂) en una reacción química. Por comodidad de uso y economía, se prefiere que el gas sea aire. Sin embargo, también son concebibles otros gases tales como nitrógeno, oxígeno, argón o dióxido de carbono. Para este extremo, es posible someter la suspensión expandible a una agitación a alta velocidad mientras la suspensión expandible se expone a la atmósfera. La agitación puede realizarse mediante un mezclador y durante un período de tiempo suficientemente largo, durante el cual se introducen burbujas de aire en la suspensión expandible hasta alcanzar la expansión deseada. Otros medios para introducir el gas en la suspensión expandible son, por ejemplo, por medio de burbujear el gas a través de un filtro en la suspensión expandible o por medio de inyectar gas a presión a través de una boquilla en la suspensión expandible. Mediante la elección del tamaño de poro del filtro o del diámetro de la boquilla de expulsión es posible ajustar el tamaño de poro de las espumas y, por ende, del artículo poroso final preparado a partir de las espumas. En otra técnica, a la suspensión expandible puede añadirse una sustancia reactiva generadora de gas, tal como peróxido de hidrógeno (H₂O₂) u óxido de manganeso (MnO), en donde el gas generado expande la suspensión expandible. Debe entenderse que cuanto más gas se incorpora a la suspensión expandible o se genere en la suspensión expandible, más porosa es la espuma generada de este modo, en donde los niveles de porosidad alcanzados dependen también del tamaño de partícula, el tipo de partícula y la concentración de partículas, respectivamente. Además, cabe señalar que las espumas pueden generarse en unos pocos minutos, en donde no es necesario ningún tratamiento especial más allá de la modificación de la superficie, es decir, la hidrofobización, de las partículas con los tensioactivos de cadena larga.

De acuerdo con la invención, una espuma comprende una suspensión expandida, comprendiendo la suspensión expandida:

- un líquido acuoso, preferentemente agua,
- partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada como se obtiene en el método descrito anteriormente, y
- opcionalmente uno o más aditivos seleccionados de agentes estabilizantes, plastificantes, superplastificantes, retardantes, aceleradores, agentes aglutinantes, agentes humectantes, agentes generadores de gas, agentes endurecedores y modificadores de la reología.

El líquido acuoso que comprende las partículas al menos parcialmente hidrofobizadas corresponde preferentemente a la suspensión o suspensión expandible que comprende las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada como se ha descrito anteriormente. Por otra parte, es concebible que uno o más de los aditivos como se han descrito anteriormente se añadan a dicha suspensión o suspensión expandible, respectivamente, antes de la formación de espuma y/o después de la formación de espuma. Sin embargo, también es posible añadir uno o más de dichos aditivos al líquido acuoso antes de añadir las partículas y los tensioactivos al líquido acuoso. La formación de

espuma de la suspensión o la suspensión expandible puede realizarse por medio de formación de espuma mecánica y/o por medio de formación de espuma *in situ* como se ha descrito anteriormente.

5 Las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada preferentemente representan al menos aproximadamente el 50 % de la parte de sólidos totales de la espuma, en particular preferentemente aproximadamente el 80 % de la parte de sólidos totales de la espuma y/o la densidad de la espuma está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 kg/m³ a aproximadamente 1000 kg/m³, en particular preferentemente en el intervalo de aproximadamente 30 kg/m³ a aproximadamente 800 kg/m³, y/o la espuma tiene preferentemente una porosidad de aproximadamente el 20 % en volumen a aproximadamente el 99 % en volumen, en particular preferentemente de 10 aproximadamente el 50 % en volumen a aproximadamente el 98 % en volumen, y/o la espuma tiene preferentemente una conductividad en el intervalo de aproximadamente 0,01 W/(mK) a aproximadamente 0,3 W/(mK), en particular preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,02 W/(mK) a aproximadamente 0,2 W/(mK), y/o la espuma comprende preferentemente burbujas de gas que tienen un tamaño en el intervalo de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 1 mm, en particular preferentemente de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 100 µm.

15 Se descubrió que las espumas de la invención permanecen estables durante semanas con un nivel de porosidad de, por ejemplo, el 95 % en volumen, dando como resultado densidades de espuma entre 70 kg/m³ y 600 kg/m³. Este nivel de porosidad puede aumentarse hasta el 90 % en volumen o incluso más si las partículas se muelen con bolas antes de modificar su superficie por medio de tensioactivos. Por su gran estabilidad, las espumas pueden combinarse con modificadores de la reología tales como sílice pirógena para obtener pastas que puedan procesarse adicionalmente en condiciones de alta cizalla. Como resultado, pueden extruirse o imprimirse en 3D con cualquier forma y almacenarse durante varios días. Las propiedades mecánicas de las espumas secas pueden ajustarse añadiendo endurecedores en la composición inicial o a una suspensión preexpandida. En la ingeniería de la construcción, la resistencia a la compresión del artículo que se ha de usar es una propiedad clave. Generalmente, se necesita una resistencia a la compresión de al menos aproximadamente 50 kPa, en donde las espumas de acuerdo con la presente invención alcanzan un orden de magnitud superior con al menos aproximadamente 500 kPa o incluso hasta 1 MPa. Los endurecedores tales como el silicato de sodio o el cemento Pórtland en concentraciones inferiores al 20 % permiten la producción de espumas con una resistencia a la compresión del orden de 1 MPa, que, por lo tanto, supera las exigencias de la industria.

30 De acuerdo con la invención, un método de preparación de un artículo poroso comprende las etapas de:

- proporcionar una espuma como se ha descrito anteriormente,
- moldear o extruir o fabricar de forma aditiva, en particular, imprimir en 3D, dicha espuma, y
- 35 - opcionalmente fraguar, y/u
- opcionalmente secar,

en donde la espuma se endurece opcionalmente en presencia del agente endurecedor y no se sinteriza.

40 El tratamiento posterior de las espumas dependerá principalmente de la naturaleza del artículo poroso previsto.

En principio, es concebible someter las espumas a endurecimiento o a procesamiento tal como impresión en 3D, extrusión o moldeo por inyección. Por ende, de acuerdo con la invención, las espumas como se han descrito anteriormente pueden usarse para producir artículos porosos, en donde la espuma se somete a moldeo o extrusión o fabricación de forma aditiva y opcionalmente fraguado y/u opcionalmente secado.

50 Existen diferentes opciones de endurecimiento concebibles, por ejemplo, endureciendo por medio de secado al aire de las espumas únicamente. Sin embargo, es análogamente concebible añadir uno o más de los agentes endurecedores mencionados anteriormente, tales como cemento o soluciones alcalinas, por ejemplo, silicato de sodio.

Si las espumas se someten a impresión, es concebible, pero sin embargo, no es necesario, añadir un modificador de la reología o un agente que mejore la capacidad de impresión, respectivamente, tal como sílice pirógena, a la suspensión antes de la formación de espuma. Posteriormente, la suspensión puede expandirse, cargarse en un cartucho y/o similar y después puede descargarse por un orificio o boquilla proporcionado en el cartucho. La velocidad de impresión depende del tamaño del orificio o boquilla. Preferentemente, un tamaño de orificio o tamaño de boquilla está en el intervalo de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 400 mm, en particular preferentemente está en el intervalo de aproximadamente 0,4 mm a aproximadamente 200 mm. Dependiendo del diámetro de boquilla pueden obtenerse diferentes velocidades de impresión. En el caso de un diámetro de boquilla más pequeño de aproximadamente 0,4 mm, por ejemplo, pueden alcanzarse velocidades de impresión de aproximadamente 1 mm/s a 15 mm/s, preferentemente de aproximadamente 4 mm/s. En el caso de un diámetro de boquilla más grande de aproximadamente 200 mm, por ejemplo, pueden alcanzarse velocidades de impresión de aproximadamente 1 cm/s a 20 cm/s, preferentemente de aproximadamente 5 cm/s.

65 Por ende, los artículos porosos que comprenden las partículas de superficie modificada, es decir, hidrofobizadas, de acuerdo con la invención, se caracterizan por varias ventajas ecológicas y económicas en el campo de los materiales de construcción, tal como una gran capacidad de aislamiento gracias a su conductividad térmica notablemente baja,

una resistencia a la compresión muy elevada y una resistencia a las llamas debida a la naturaleza inorgánica de las partículas. De hecho, soportan fácilmente temperaturas de hasta 1000 °C. Además, los artículos porosos son resistentes al agua y no sensibles a la humedad. Todas estas funcionalidades se consiguen usando materias primas de coste extremadamente bajo, puesto que la mayor parte de la espuma puede fabricarse con desechos o materiales naturales ampliamente disponibles como materia prima. Por lo tanto, las nuevas espumas tienen un gran potencial como materiales de aislamiento térmico o acústico debido a su bajo coste, buenas propiedades mecánicas y excelente rendimiento de aislamiento. Por otra parte, su huella medioambiental cumple las iniciativas gubernamentales recientes y futuras, ya que son no tóxicas, resistentes a las llamas, libres de combustibles fósiles y que producen emisiones de CO₂ muy bajas tanto durante su producción como durante su funcionamiento. Además de estos atractivos aspectos económicos y técnicos, las propiedades de estas espumas son personalizables. Dependiendo de los recursos disponibles localmente, pueden usarse ceniza volante o partículas de tierra de diferentes composiciones, por ejemplo. La densidad, el tamaño de poro, la porosidad y los modificadores de las espumas y, por lo tanto, las propiedades mecánicas así como la conductividad térmica, se pueden ajustarse, conduciendo a una amplia gama de productos con una única tecnología.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones preferidas de la invención se describen a continuación con referencia a los dibujos, que tienen el fin de ilustrar las presentes realizaciones preferidas de la invención y no tienen el fin de limitar las mismas. En los dibujos,

- la Fig. 1 muestra una representación esquemática de un método de preparación de espumas y artículos porosos de acuerdo con una primera realización;
- la Fig. 2 muestra una representación esquemática de un método de preparación de espumas y artículos porosos de acuerdo con una segunda realización;
- la Fig. 3 muestra una imagen de MEB de una espuma que comprende partículas de ceniza volante (no de acuerdo con la invención);
- la Fig. 4 muestra una imagen de MEB de una espuma que comprende partículas de tierra;
- la Fig. 5 muestra una imagen de MEB adicional de una espuma que comprende partículas de ceniza volante;
- la Fig. 6 muestra una imagen de MEB adicional de una espuma que comprende partículas de tierra (no de acuerdo con la invención);
- la Fig. 7 muestra una imagen de una espuma que comprende partículas de tierra (no de acuerdo con la invención);
- la Fig. 8 muestra una imagen de una espuma que comprende partículas de ceniza volante (no de acuerdo con la invención);
- la Fig. 9a muestra una representación esquemática de una interfaz gas-líquido en una espuma de acuerdo con la invención;
- la Fig. 9b muestra una vista ampliada de la interfaz gas-líquido de acuerdo con la Figura 9a, en donde la red de percolación establecida es evidente.

Descripción de realizaciones preferidas

En las figuras 1 y 2 se representan diferentes métodos para preparar espumas y artículos porosos. De hecho, en la figura 1 se prepara una espuma estabilizada con partículas mediante la producción de, en una primera etapa, una primera suspensión que comprende un líquido acuoso y partículas. Por ejemplo, pueden añadirse al agua partículas de tierra en una cantidad de aproximadamente el 40 % en peso por peso total de la suspensión o partículas de ceniza volante en una cantidad de aproximadamente el 50 % en peso por peso total de la suspensión. En una segunda etapa, se añade a la suspensión un tensioactivo cuya cadena principal comprende al menos nueve átomos de carbono, con el fin de hidrofobizar al menos parcialmente la superficie de las partículas. Por ejemplo, puede añadirse Cremodan™ en una cantidad de aproximadamente el 0,72 % en peso por peso total de la suspensión. Además de esto, a esta suspensión también se le pueden añadir aditivos para ajustar o mejorar las propiedades mecánicas. Por ejemplo, puede añadirse un agente estabilizante tal como un compuesto de celulosa contra el agrietamiento, un agente estabilizante de la red tal como una proteína o un polisacárido, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, y un modificador de la reología, tal como sílice pirógena. En una realización, se añade hidroxipropilcelulosa en una cantidad de aproximadamente el 0,5 % en peso por peso total de las partículas, xantano en una cantidad de aproximadamente el 0,2 % en peso por peso total de las partículas y sílice pirógena en una cantidad de aproximadamente el 2 % en peso por peso total de las partículas. En una tercera etapa, esta suspensión se agita con un mezclador con el fin de que entre aire en ella. De este modo, se forma una espuma estabilizada con partículas. En el caso de esta composición particular de la suspensión, se genera una espuma estabilizada con partículas con una porosidad de hasta el 98 %. En una cuarta etapa, la espuma estabilizada con partículas puede procesarse para crear el artículo poroso deseado. Por ejemplo, la espuma estabilizada con partículas puede endurecerse únicamente por medio de secado al aire. Para conseguir un endurecimiento rápido, es concebible añadir un agente endurecedor a la espuma estabilizada con partículas. Por ejemplo, puede usarse un dosificador que comprende la espuma estabilizada con partículas almacenada en un primer cartucho y un agente endurecedor tal como cemento, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente el 2 % al 20 % en peso por peso total de la suspensión, almacenado en un segundo cartucho, en donde los dos componentes después se extraen a través de un mezclador estático doble. En este caso, el cemento empieza a reaccionar con el agua, lo que inicia un fraguado rápido. Sin embargo, es igualmente concebible sinterizar las espumas estabilizadas por partículas o moldear las espumas estabilizadas por partículas. En el primer caso, las

espumas estabilizadas por partículas pueden sinterizarse a temperaturas que están en el intervalo de aproximadamente 800 °C a 1400 °C durante un período de tiempo de aproximadamente una hora a tres horas, en donde la velocidad de calentamiento está entre aproximadamente 0,5 °C/min y aproximadamente 5 °C/min, y en donde la velocidad de enfriamiento está entre aproximadamente 10 °C/min y 2 °C/min. En el último caso, antes de moldear la espuma a la espuma estabilizada con partículas se le puede añadir un aditivo tal como silicato de sodio, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente el 10 % o el 20 % en peso por peso total de la suspensión.

En la figura 2 se prepara una espuma estabilizada con partículas mediante formación de espuma *in situ*, en donde se usa un agente generador de gas. De acuerdo con este método, una primera solución que comprende un líquido acuoso tal como agua y partículas de superficie modificada se mezcla con una segunda solución que comprende un agente generador de gas tal como peróxido de hidrógeno. En el presente ejemplo, la primera solución comprende adicionalmente un catalizador tal como óxido de manganeso (MnO) e hidróxido de sodio (NaOH) y la segunda solución comprende adicionalmente un agente endurecedor tal como silicato de sodio o cemento. En este caso, estas dos soluciones se almacenan inicialmente por separado en dos cartuchos de un dosificador y, después, se descargan a través de un mezclador estático doble, de modo que se genera una expansión de espuma.

En las figuras 3 y 4, se representan espumas estabilizadas por partículas preparadas con partículas de ceniza volante y partículas de tierra, respectivamente. En particular, la figura 3 representa una espuma que comprende partículas de ceniza volante, en donde para preparar la suspensión expandible se usaron inicialmente el 58 % en peso de ceniza volante por peso total de la suspensión, el 0,72 % en peso de Cremodan™ por peso total de la suspensión y el 41,28 % en peso de agua por peso total de la suspensión. Después de expandir dicha suspensión, la suspensión expandida se sometió a sinterización a 900 °C, de modo que se obtuvo la espuma de acuerdo con la figura 3.

La figura 4 muestra una espuma que comprende partículas de tierra, en donde para preparar la suspensión expandible se usaron inicialmente el 45 % en peso de partículas de tierra por peso total de la suspensión, el 0,04 % en peso de TTAB por peso total de la suspensión y el 54,96 % en peso de agua por peso total de la suspensión. Después, la suspensión se expandió mecánicamente durante 5 minutos. La imagen representada en la figura 4 se tomó después de 3 días y después de secar la suspensión expandida a temperatura ambiente.

La figura 5 muestra una espuma que comprende partículas de ceniza volante, en donde para preparar la suspensión expandible se usaron inicialmente el 58 % en peso de partículas de ceniza volante por peso total de la suspensión, el 0,05 % en peso de TTAB por peso total de la suspensión, el 34,75 % en peso de agua por peso total de la suspensión y el 7,2 % en peso de silicato de sodio (Na₂O-SiO₂) por peso total de la suspensión. Después, la suspensión se expandió mecánicamente y se secó posteriormente. Dicho proceso de secado comprendió las etapas de i) secar a una temperatura de 40 °C y a una humedad del 100 % durante 24 horas, ii) secar a una temperatura de 40 °C y a una humedad del 65 % durante 6 días y iii) secar a 25 °C durante 20 días.

La figura 6 muestra una espuma que comprende partículas de tierra, en donde el 45 % en peso de partículas de tierra por peso total de la suspensión, el 0,59 % en peso de Cremodan™ por peso total de la suspensión, el 10 % en peso de cemento Pórtland por peso total de la suspensión y el 44,41 % en peso de agua por peso total de la suspensión. Después, la suspensión se expandió mecánicamente y se secó posteriormente.

La figura 7 muestra una espuma que comprende partículas de tierra, en donde se expanden mecánicamente el 45 % en peso de partículas de tierra por peso total de la suspensión, el 0,04 % en peso de nonilamina por peso total de la suspensión, el 10 % en peso de Cemento por peso total de la suspensión y el 44,96 % en peso de agua por peso total de la suspensión. Posteriormente, la espuma se secó en un horno a una temperatura de 60 °C. La espuma de este ejemplo comprende poros de tamaño pequeño, que es el resultado de una mayor velocidad de mezcla aplicada en el proceso de formación de espuma, en concreto 800 revoluciones por minuto (rpm). El tamaño de poro pequeño queda ilustrado adicionalmente por la pieza de dos francos suizos colocada sobre la espuma.

La figura 8 muestra una espuma que comprende partículas de ceniza volante, que se generó a partir de dos soluciones. En concreto, una primera solución que comprende el 68 % en peso de partículas de ceniza volante por peso total de la primera solución, el 0,4 % en peso de Cremodan™ por peso total de la primera solución, el 0,1 % en peso de óxido de manganeso por peso total de la primera solución y el 31,5 % en peso de agua por peso total de la primera solución, así como una segunda solución que comprende el 29,6 % en peso de silicato de sodio (Na₂O•SiO₂) por peso total de la segunda solución, el 14,9 % en peso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) por peso total de la segunda solución y el 55,5 % en peso de agua por peso total de la segunda solución. Después de mezclar las dos soluciones entre sí, se generó una espuma por generación de gas *in situ* que se solidificó mediante el silicato de sodio. La espuma creada de este modo se secó después en un proceso de secado que comprende las etapas de i) secar a una temperatura de 40 °C y a una humedad del 100 % durante 24 horas, ii) secar a una temperatura de 40 °C y a una humedad del 65 % durante 6 días y iii) secar a una temperatura de 25 °C durante 20 días. La espuma secada de este modo comprende poros que tienen un tamaño de hasta 1 a 2 milímetros. El tamaño de poro grande queda ilustrado adicionalmente por la pieza de un franco suizo colocada sobre la espuma.

De estos ejemplos se deduce directamente que se necesitan cantidades significativamente menores de tensioactivos de cadena larga para conseguir la misma estabilidad de una espuma generada con un tensioactivo de cadena corta.

De hecho, se necesita más de un orden de magnitud menos de tensioactivo de cadena larga, véase, por ejemplo, la espuma preparada con el 0,04 % en peso de nonilamina (9 átomos de carbono en la cadena principal) por peso total de la suspensión de acuerdo con la figura 9 en comparación con una espuma igualmente estable preparada con aproximadamente el 2 % en peso de galato de propilo (3 átomos de carbono en la cadena principal) por peso total de la suspensión.

Las Figuras 9a y 9b ilustran esquemáticamente la estabilización por partículas de las burbujas de gas establecidas en espumas de acuerdo con la invención. Como se deduce de estas cifras, las partículas de superficie modificada se adsorben sobre la superficie de las burbujas de gas generadas tras la expansión de la suspensión expandible por medio de los tensioactivos. Además, las partículas parcialmente hidrofobizadas por la larga cadena principal de los tensioactivos forman una red de percolación alrededor de las burbujas de gas y por todo el medio líquido continuo, que aumentan adicionalmente la estabilidad de la espuma.

Con respecto a las Figuras 1, 2, 9a y 9b, cabe señalar que los compuestos no están dibujados a escala. De hecho, el tamaño de las partículas es normalmente mucho más grande que el tamaño de los tensioactivos.

Ejemplo I: Formación mecánica de espuma y adición de cemento

- Etapa 1: Molienda opcional de partículas de aluminosilicato obtenidas a partir de materias primas secundarias.
- Etapa 2: Disolución de un tensioactivo de cadena larga en agua.
- Etapa 3: Adición de las partículas de aluminosilicato opcionalmente molidas al tensioactivo de cadena larga disuelto, en donde las partículas se distribuyen mediante por medio de mezcla a 200 revoluciones por minuto.
- Etapa 4: Ajuste del valor de pH de la suspensión de la Etapa 3 a un valor de pH de 9-10.
- Etapa 5: Expansión de la suspensión obtenida en la Etapa 4 usando un mezclador de alta cizalla de 800 a 1000 revoluciones por minuto.
- Etapa 6: Dispersión del cemento en agua
- Etapa 7: Mezcla de la suspensión expandida de la Etapa 4 con la dispersión de cemento en agua de la Etapa 5 con un mezclador de alta cizalla de 800 a 1000 revoluciones por minuto.
- Etapa 8: Moldeo o extrusión o impresión en 3D de la suspensión expandida mezclada de la Etapa 7.
- Etapa 9: Fraguado de la suspensión expandida moldeada o extruida o impresa en 3D de la Etapa 8 cubriéndola o colocándola en una cámara húmeda al 70-100 % de humedad a una temperatura de 25 °C durante 4-7 días.
- Etapa 10: Secado del artículo poroso de la Etapa 9.

Ejemplo II: Formación mecánica de espuma y adición de solución alcalina

- Etapa 1: Molienda opcional de partículas de aluminosilicato obtenidas a partir de materias primas secundarias.
- Etapa 2: Disolución de un tensioactivo de cadena larga en agua.
- Etapa 3: Adición de las partículas de aluminosilicato opcionalmente molidas al tensioactivo de cadena larga disuelto, en donde las partículas se distribuyen mediante por medio de mezcla a 200 revoluciones por minuto.
- Etapa 4: Ajuste del valor de pH de la suspensión de la Etapa 3 a un valor de pH de 9-10.
- Etapa 5: Expansión de la suspensión obtenida en la Etapa 4 usando un mezclador de alta cizalla de 800 a 1000 revoluciones por minuto.
- Etapa 6: Adición de una solución de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) a la suspensión expandida obtenida en la Etapa 5, ya sea mezclando usando un mezclador de alta cizalla o mezclando usando un mezclador estático doble con un extrusor único, en donde la suspensión expandida de la Etapa 5 está comprendida en un cartucho y la solución de silicato de sodio está comprendida en otro cartucho.
- Etapa 7: Moldeo o extrusión o impresión en 3D de la suspensión mezclada de la Etapa 6.
- Etapa 8: Fraguado de la suspensión mezclada moldeada o extruida o impresa en 3D de la Etapa 7 cubriéndola a 40-80 °C, preferentemente a 60 °C durante 24 h.
- Etapa 9: Secado del artículo poroso de la Etapa 8.

Ejemplo III: Formación de espuma *in situ* y solución alcalina

- Etapa 1: Molienda opcional de partículas de aluminosilicato obtenidas a partir de materias primas secundarias.
- Etapa 2: Disolución de un tensioactivo de cadena larga en agua.
- Etapa 3: Adición de las partículas de aluminosilicato opcionalmente molidas al tensioactivo de cadena larga disuelto.
- Etapa 4: Ajuste del valor de pH de la suspensión de la Etapa 3 a un valor de pH de 9-10 y adición de un catalizador, por ejemplo, óxido de manganeso (MnO).
- Etapa 5: Preparación de una solución alcalina con agua y peróxido de hidrógeno (H_2O_2).
- Etapa 6: Mezcla de la suspensión de la Etapa 4 y la solución de la Etapa 5 usando un mezclador estático doble con un extrusor de un solo tornillo.
- Etapa 7: Moldeo o extrusión o impresión en 3D de la suspensión mezclada de la Etapa 6.

ES 3 010 283 T3

Etapa 8: Fraguado de la suspensión mezclada moldeada o extruida o impresa en 3D de la Etapa 7 cubriéndola a una temperatura de 40-80 °C, preferentemente a 60 °C durante 24 h.

Etapa 9: Secado del artículo poroso de la Etapa 8.

5 Ejemplo IV: Formación mecánica de espuma y sinterización (no de acuerdo con la invención)

Etapa 1: Molienda opcional de partículas de aluminosilicato obtenidas a partir de materias primas secundarias.

Etapa 2: Disolución de un tensioactivo de cadena larga en agua.

10 Etapa 3: Adición de las partículas de aluminosilicato opcionalmente molidas al tensioactivo de cadena larga disuelto, en donde las partículas se distribuyen mediante por medio de mezcla a 200 revoluciones por minuto.

Etapa 4: Ajuste del valor de pH de la suspensión de la Etapa 3 a un valor de pH de 9 a 10.

Etapa 5: Expansión de la suspensión obtenida en la Etapa 4 usando un mezclador de alta cizalla de 800 a 1000 revoluciones por minuto.

15 Etapa 6: Moldeado o extrusión o impresión en 3D de la suspensión expandida de la Etapa 5.

Etapa 7: Secado del artículo poroso de la Etapa 6.

Etapa 8: Sinterización del artículo poroso secado de la Etapa 7 a temperaturas de entre aproximadamente 600 °C y 1200°C, dependiendo de la composición de las partículas, durante aproximadamente 2 h.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de espumas que comprende las etapas de:

- 5 - proporcionar una suspensión que comprende un líquido acuoso, preferentemente agua, partículas y un único tensioactivo, en donde el tensioactivo único hidrofobiza al menos parcialmente una superficie de las partículas; y
- 10 - expandir la suspensión que comprende las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada,
- caracterizado por que** el tensioactivo único es el único tensioactivo en la suspensión y se selecciona de tensioactivos que tienen una cadena principal que comprende al menos nueve átomos de carbono, siendo el tensioactivo único preferentemente una molécula anfífila que consiste en una cola acoplada a un grupo de cabeza, en donde la cola comprende la cadena principal que comprende al menos nueve átomos de carbono, en donde el tensioactivo único se selecciona del grupo que consiste en compuestos de amonio y los compuestos de amonio tienen al menos un grupo seleccionado de bromuros, y
- 15 en donde el tensioactivo único está presente en cantidades de aproximadamente el 0,001 % en peso hasta aproximadamente el 2 % en peso por peso total de las partículas.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tensioactivo único es bromuro de cetrimonio o bromuro de tetradeciltrimetilamonio.

20 3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tensioactivo único está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % en peso hasta aproximadamente el 2 % en peso por peso total de las partículas.

25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se añaden uno o más aditivos a la suspensión, seleccionándose los aditivos de:

- 30 - agente estabilizante,
- plastificante,
- superplastificante,
- retardante,
- acelerador,
- agente aglutinante,
- agente humectante,
- 35 - agente generador de gas,
- agente endurecedor y
- modificador de la reología.

40 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el valor de pH de la suspensión se ajusta de aproximadamente 3 a 14, preferentemente a de aproximadamente 8 a 14, antes de expandir la suspensión o después de expandir la suspensión.

45 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas son partículas inorgánicas, preferentemente seleccionadas de aluminosilicatos o silicatos de calcio, en particular, partículas inorgánicas obtenidas a partir de restos del tratamiento de minerales, residuos de catalizador, ceniza de fondo de carbón, ceniza de cáscara de arroz, ceniza de aceite de palma, desechos de vidrio, ceniza de lodos de papel, lodos de tratamientos de agua, mica, vermiculita, microsílíce, escorias granuladas de alto horno, pigmentos, perlita o material de desecho cerámico.

50 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas comprenden partículas de ceniza volante y/o partículas de arcilla.

8. Una suspensión expandible que comprende:

- 55 - un líquido acuoso, preferentemente agua,
- partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada obtenida en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y
- opcionalmente uno o más aditivos seleccionados de agentes estabilizantes, plastificantes, superplastificantes, retardantes, aceleradores, agentes aglutinantes, agentes humectantes, agentes generadores de gas, agentes endurecedores y modificadores de la reología.
- 60

9. Uso de la suspensión expandible de acuerdo con la reivindicación 8 para preparar una espuma, en donde la suspensión expandible se expande mecánicamente, preferentemente por medio de un mezclador, y/o en donde la suspensión expandible se expande *in situ* añadiendo un agente generador de gas a la suspensión expandible.

65

10. Una espuma que comprende una suspensión expandida, comprendiendo la suspensión expandida:

- un líquido acuoso, preferentemente agua,
- partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada obtenida en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, y
- opcionalmente uno o más aditivos seleccionados de agentes estabilizantes, plastificantes, superplastificantes, retardantes, aceleradores, agentes aglutinantes, agentes humectantes, agentes generadores de gas, agentes endurecedores y modificadores de la reología.

10 11. La espuma de acuerdo con la reivindicación 10, en donde las partículas que tienen la superficie al menos parcialmente hidrofobizada representan al menos aproximadamente el 50 % de la parte de sólidos totales de la espuma, preferentemente aproximadamente el 80 % de la parte de sólidos totales de la espuma, y/o

15 en donde la densidad de la espuma está en el intervalo de aproximadamente 10 kg/m³ a aproximadamente 1000 kg/m³, preferentemente está en el intervalo de aproximadamente 30 kg/m³ a aproximadamente 800 kg/m³, y/o

en donde la espuma tiene una porosidad de aproximadamente el 20 % en volumen a aproximadamente el 99 % en volumen, preferentemente de aproximadamente el 50 % en volumen a aproximadamente el 98 % en volumen, y/o

20 en donde la espuma tiene una conductividad en el intervalo de aproximadamente 0,01 W/(mK) a aproximadamente 0,3 W/(mK), preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,02 W/(mK) a aproximadamente 0,2 W/(mK), y/o

en donde la espuma comprende burbujas de gas que tienen un tamaño en el intervalo de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 1 mm, preferentemente de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 100 μm.

25

12. Un método de preparación de un artículo poroso que comprende las etapas de:

- proporcionar una espuma de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11,
- moldear o extruir o fabricar de forma aditiva, en particular, imprimir en 3D, dicha espuma, y
- opcionalmente fraguar, y/u
- opcionalmente secar,

30

en donde la espuma se endurece opcionalmente en presencia del agente endurecedor y no se sinteriza.

35 13. Uso de la espuma de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 para producir artículos porosos, en donde la espuma se somete a moldeado o extrusión o fabricación de forma aditiva y opcionalmente fraguado y/u opcionalmente secado y la espuma se endurece opcionalmente en presencia del agente endurecedor y no se sinteriza.

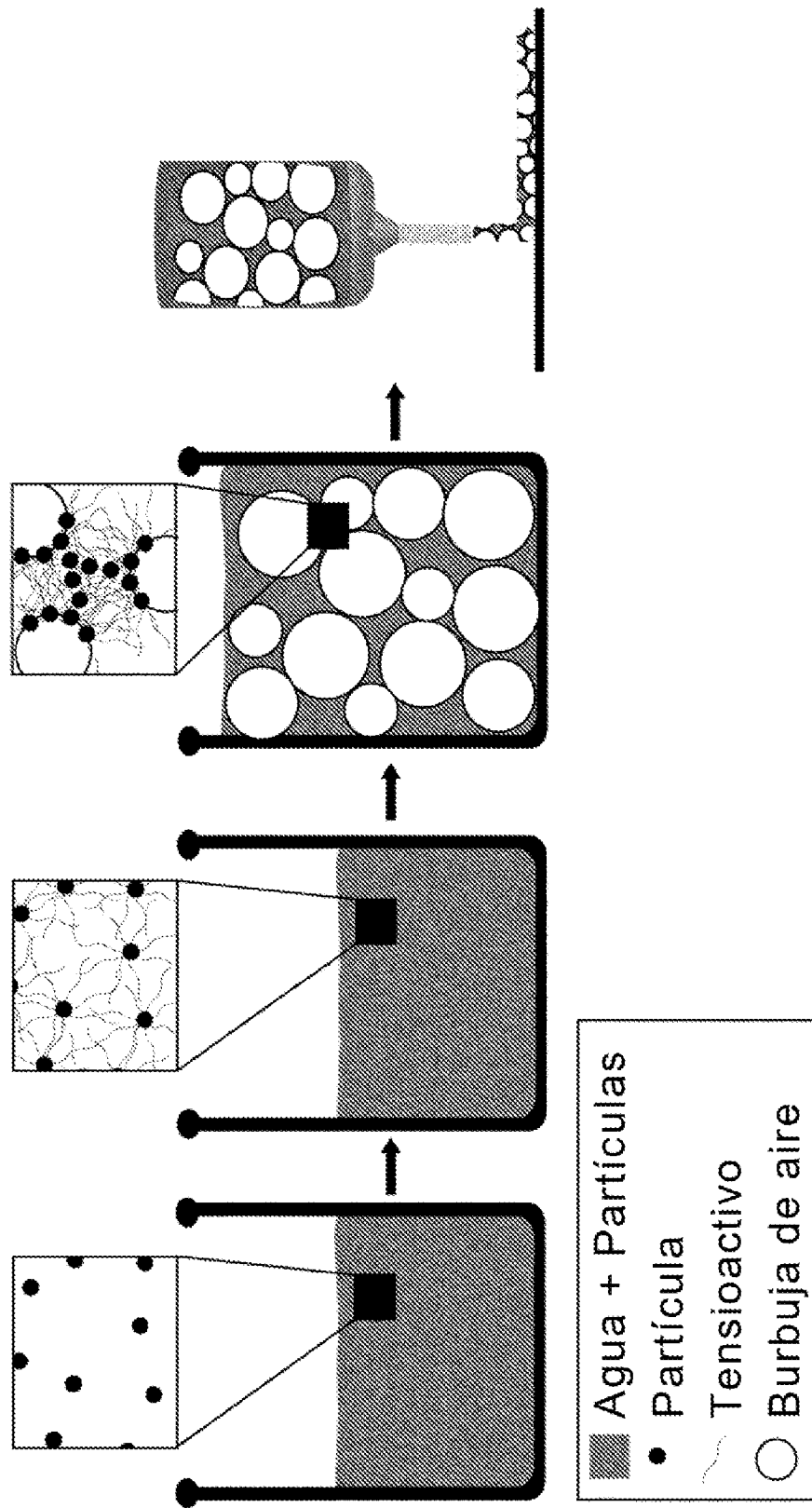


FIG. 1

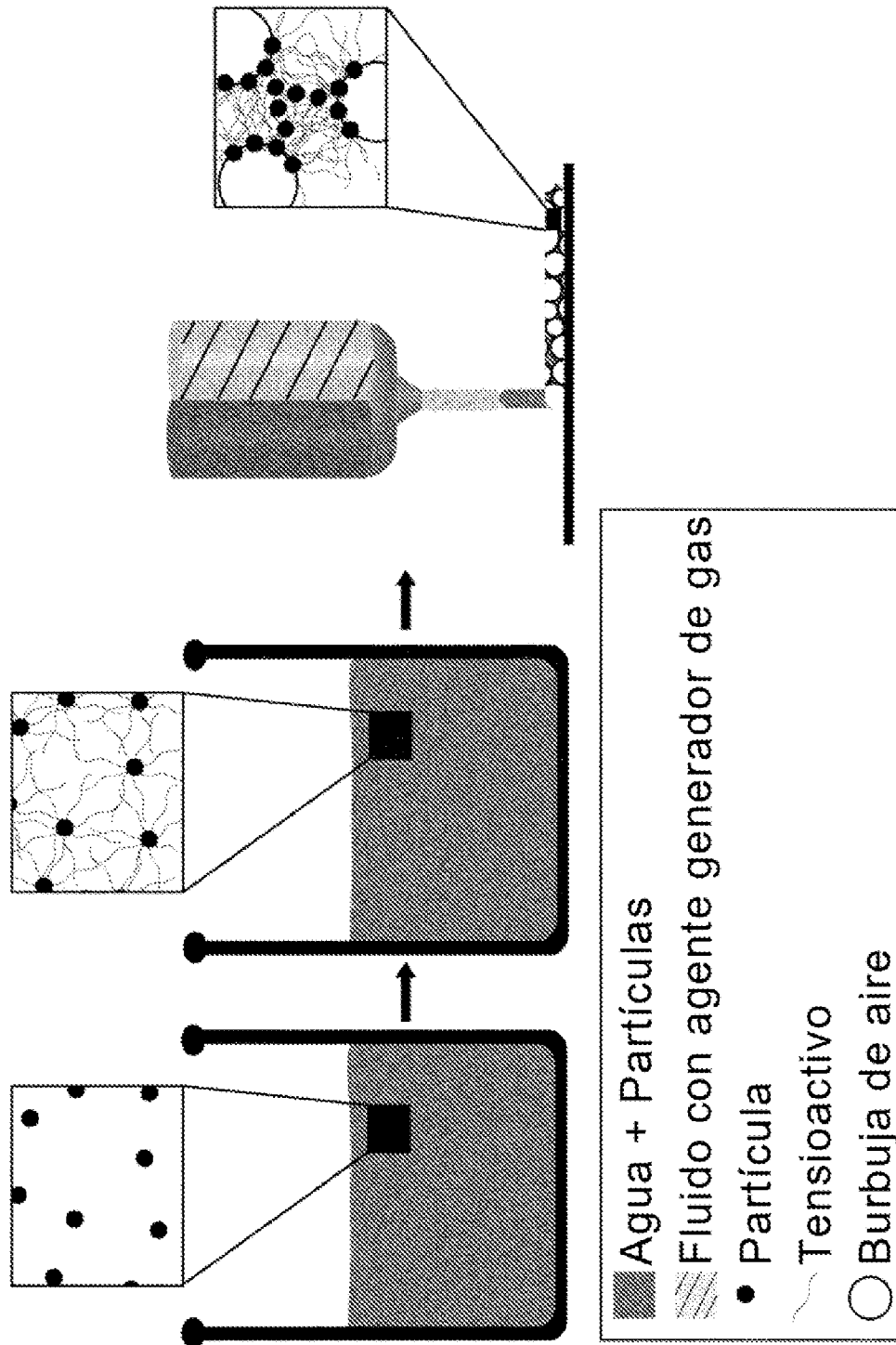


FIG. 2

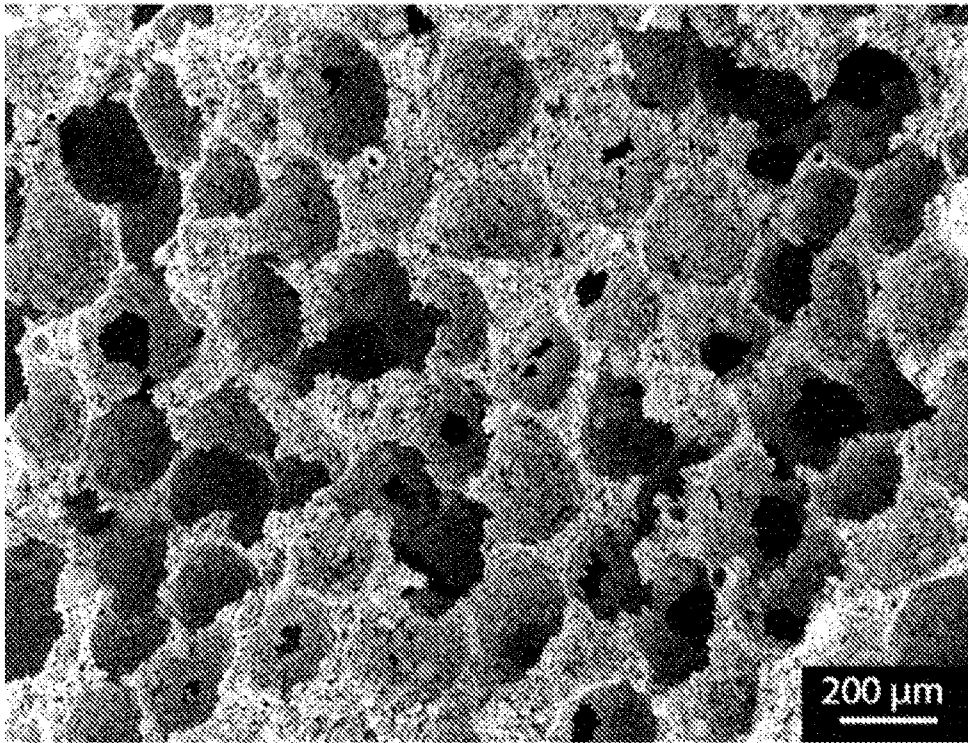


FIG. 3

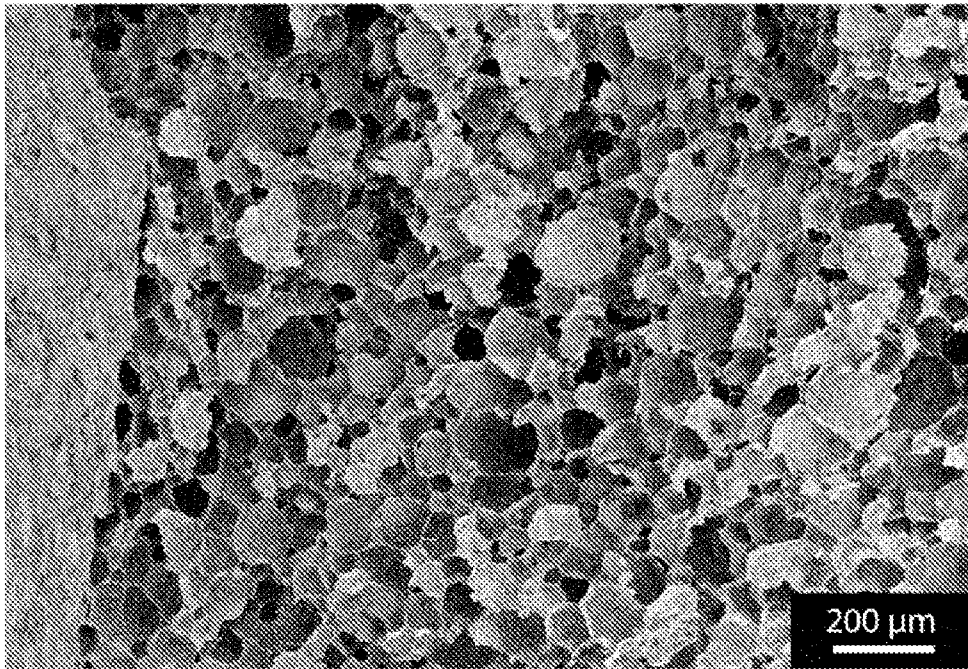


FIG. 4

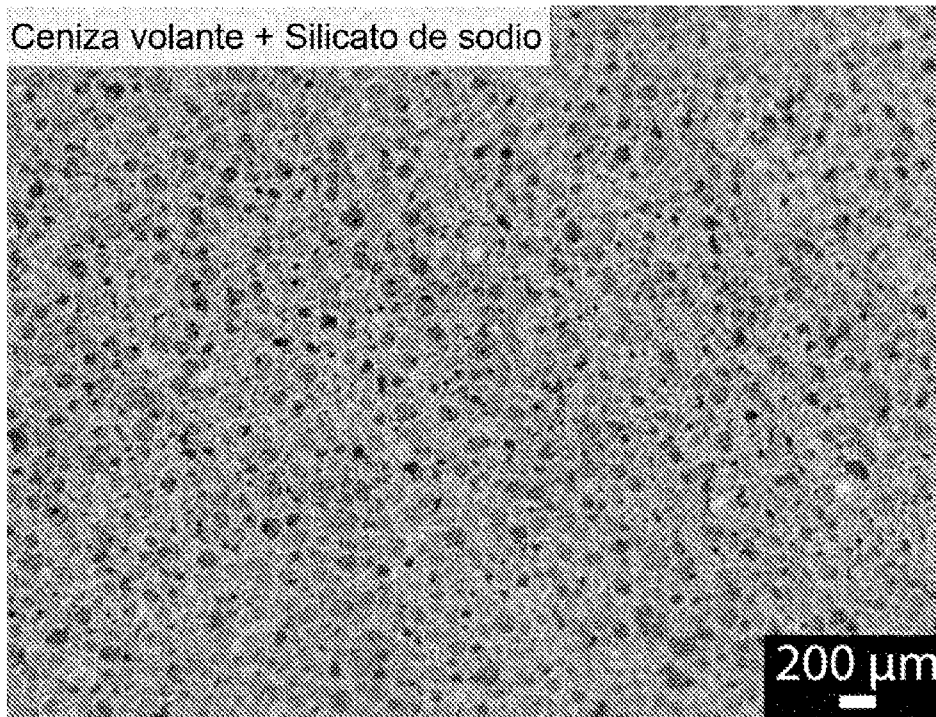


FIG. 5

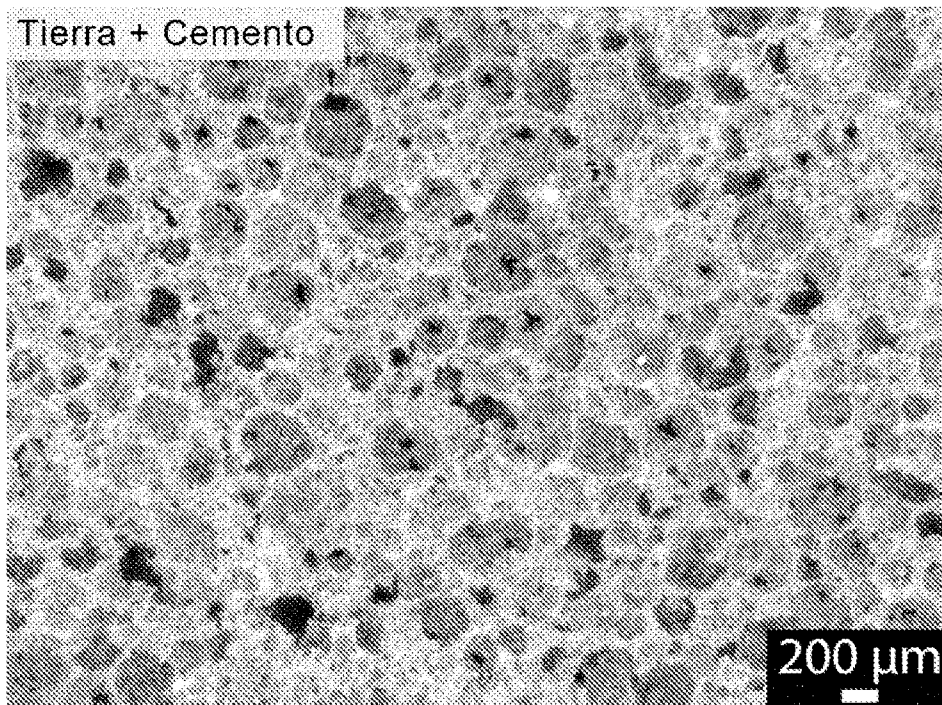


FIG. 6

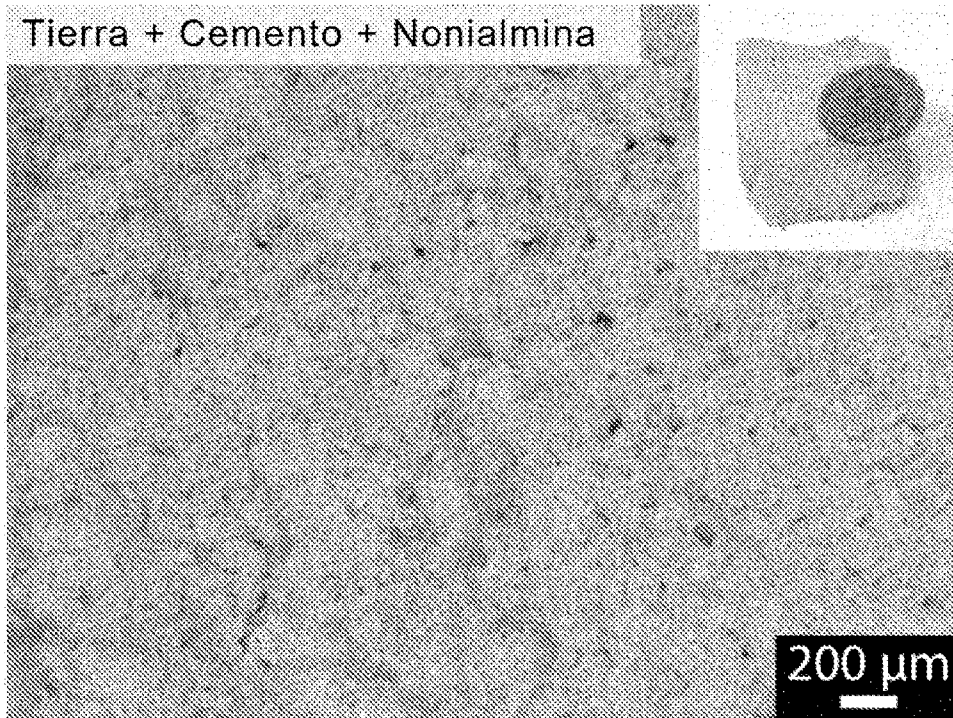


FIG. 7

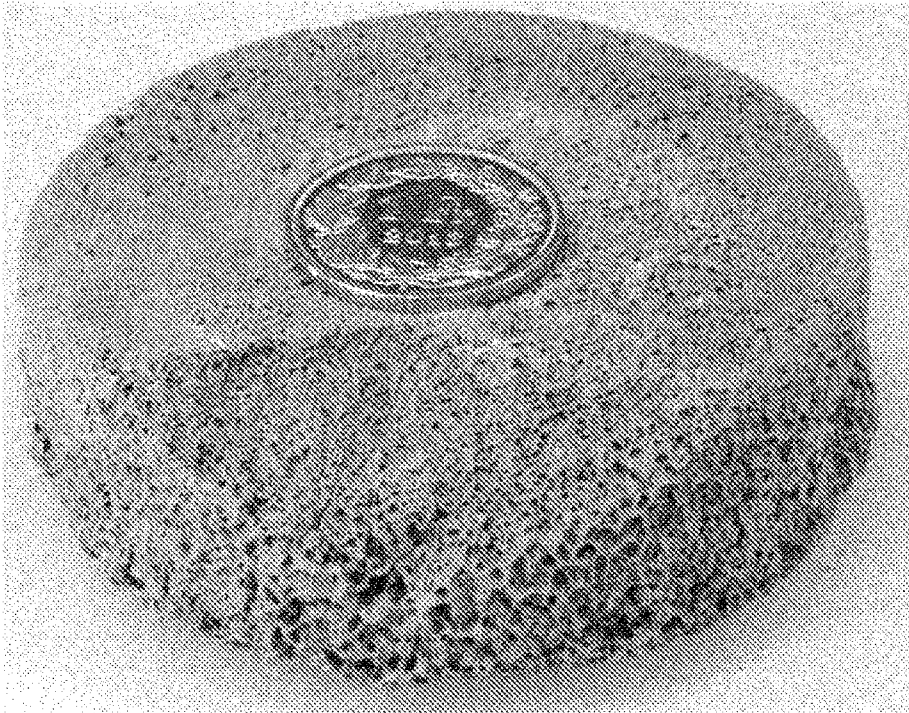


FIG. 8

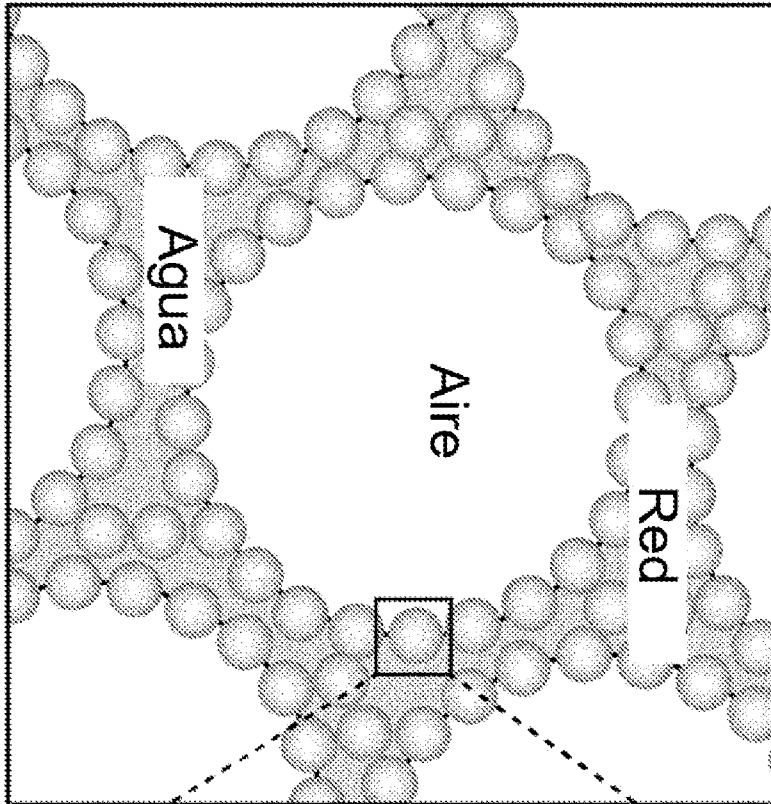


FIG. 9a

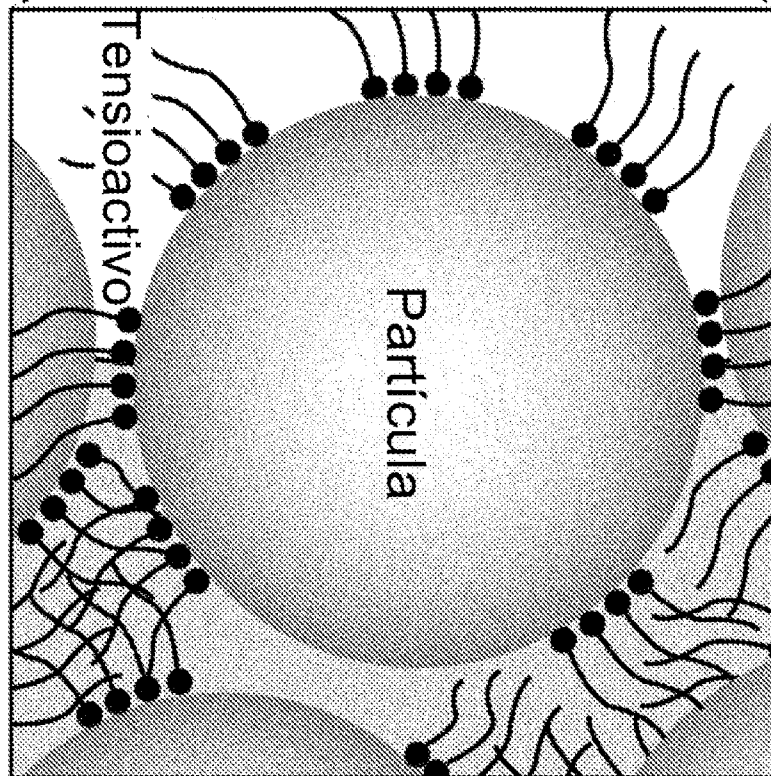


FIG. 9b