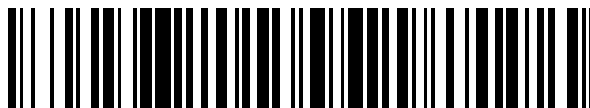


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 846**

21 Número de solicitud: 201431019

51 Int. Cl.:

G01N 27/04

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.02.2016

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070479

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

MALDONADO MILLÁN, Fernando;

MANICH BOU, Albert María;

CARILLA AUGUET, José y

MARSAL MONGE, Agustín

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SENSOR HIGROMÉTRICO BASADO EN UN MATERIAL COLAGÉNICO**

57 Resumen:

Sensor higrométrico basado en un material colagénico.

La presente invención se refiere a un sensor higrométrico que comprende:

a) entre un 35% y un 60% en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;

b) entre un 2% y un 20% en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo iónico;

c) entre un 30% y un 60% en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo no iónico;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

ES 2 558 846 A1

DESCRIPCIÓN

Sensor higrométrico basado en un material colagénico.

- 5 La presente invención se refiere a un sensor gravimétrico de humedad, por lo tanto, la presente invención se puede encuadrar en el campo técnico de los instrumentos de medida, en concreto de los higrómetros.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 10 La determinación precisa de la humedad relativa tiene gran importancia en meteorología, en el control de la humedad de laboratorios, en cámaras climatizadas, en zonas de fabricación de materiales puros, particularmente cuando su fabricación se debe efectuar en atmósfera controlada, en almacenado de productos y en bibliotecas, archivos y museos donde se
15 conservan bienes de interés cultural. También tiene interés controlar la humedad en invernaderos, saunas, residencias y otros locales.

- Los procedimientos de medida de la humedad son muy diversos, se aplican en distintas condiciones y han de ser capaces de determinar la humedad del entorno con la precisión
20 requerida en cada caso, abarcando todo el rango de variación desde el 0 al 100% de humedad relativa (HR).

- Salvo los higrómetros de punto de rocío, no existe ningún procedimiento que cubra con precisión suficiente todo el rango de medida. En condiciones próximas a saturación se
25 producen condensaciones que, según el tipo de sensor, perturban su funcionamiento y enmascaran los resultados. Si para evitar condensaciones, se aumenta la temperatura del sensor, se alteran los valores de humedad relativa obligando a recalibrar el sensor a la nueva temperatura para obtener mediciones fiables. Los higrómetros de punto de rocío con espejo refrigerado, pueden medir el punto de rocío independientemente de la temperatura del aire. Si
30 ésta se conoce, se puede calcular la HR% del aire. El coste del sistema es elevado y su tamaño no permite su utilización en espacios reducidos. Se utiliza generalmente en calibrado de otros sistemas de medición.

- Los higrómetros o sensores de humedad basan su funcionamiento en la utilización de un
35 sensor que presenta una característica sensible a la variación de humedad relativa del ambiente en el que se encuentra. Ésta puede ser desde la disminución de temperatura de un termómetro con bulbo húmedo por efecto de la evaporación (psicrómetro), hasta la determinación de la temperatura de rocío del aire o la variación de longitud, masa, características eléctricas (resistencia, capacidad, impedancia), de absorción (*lyman-alpha*), o
40 empleando productos naturales, electrolíticos o materiales sintéticos mesoporosos con gran superficie de contacto (83,2 m²/g) que varían su impedancia con el contenido de agua (*J Zhao et al. Sensors and Actuators B, 2013, 181, 802-809*).

- Cada procedimiento presenta sus limitaciones. Los higrómetros que se basan en medidas de
45 longitud pueden conducir a derivas de hasta el 20-30% de la calibración inicial. Los psicrómetros no pueden trabajar a temperaturas inferiores a 0°C, funcionan de manera aceptable para humedades entre el 15 y el 100% HR pero su sensibilidad depende del flujo de aire para la evaporación del bulbo húmedo y el estado de limpieza del mismo. Los sensores capacitivos tienen buena respuesta entre el 10 y el 95% de HR, los resistivos presentan rangos
50 más limitados y los de punto de rocío dependen de la habilidad del operador y cuentan con la limitación de su coste y de sus dimensiones.

Los higrómetros gravimétricos, descritos hasta el momento, que basan la medida de humedad en la variación de masa del sensor, pueden dar resultados reproducibles en todo el rango de humedad (0 a 100% HR) si bien presentan una limitación en relación con la precisión de los resultados, a causa del fenómeno de histéresis que se produce por coalescencia en el interior de los poros. El contenido de humedad del material en situación de equilibrio, depende de las condiciones de humedad anteriores de las que provenía. Si se encontraba en un ambiente más seco, la masa en el equilibrio resultará inferior a la que se obtendría si viniera de un ambiente más húmedo. Esta diferencia afecta a la precisión con que puede determinarse la humedad ambiental.

Así pues, sigue existiendo la necesidad de desarrollar sensores que respondan fiablemente a todo el rango de variación de humedad, en particular a humedades relativas cercanas al 0 % y al 100 % y que no presenten histéresis.

En trabajos previos de los inventores, la sorción y desorción de una monocapa de agua en polvo de piel y en piel se estudió mediante los modelos BET (Brunauer, Emmett y Teller) y GAB (Guggenheim, Andersen y de Boer) (*J.Am. Leather Chemist Assoc* 2010, 105, 229-241). Si bien en polvo de piel el fenómeno de histéresis se reduce, este material presenta un grave inconveniente de manipulación y de utilización como sensor gravimétrico para el control de humedad, por cuanto la necesidad de estar en contacto directo con el ambiente la humedad del cual se quiere medir, no puede evitar situaciones de pérdida de masa en la manipulación que eventualmente puedan ocurrir y que invalidarían su utilización.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sensor higrométrico basado en un material colagénico tratado adecuadamente con tensioactivos para su aplicación como higrómetros gravimétricos. También se refiere al procedimiento de obtención del mismo.

Los sensores de la presente invención presentan las siguientes ventajas respecto a los sensores del estado de la técnica:

- Presenta muy buena sensibilidad en todo el rango de humedad (0 a 100% HR), en particular a humedades relativas muy altas o muy bajas, sin perturbaciones.
- Mejora la precisión en los resultados que se obtienen en los procedimientos gravimétricos que utilizan materiales higroscópicos al haber eliminado el fenómeno de histéresis mediante el tratamiento con tensioactivos.
- Reproduce fielmente las variaciones de humedad de los materiales higroscópicos cuando experimentan cambios en la humedad ambiental, lo que facilita el seguimiento y control temporal de las modificaciones en las condiciones de entorno.
- Proporciona un procedimiento de medida válido cualquiera que sea la temperatura ambiental.
- Tiene larga duración, es susceptible de ser recalibrado y es resistente a la contaminación ambiental.
- Es un sensor de bajo coste y con implementación sencilla en un sistema gravimétrico de medida de humedad ambiental.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un sensor higrométrico que comprende:

- a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
- b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo iónico por cada parte en peso del material colagénico;

c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo no iónico por cada parte en peso del material colagénico,

5 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%;

10 donde el tensioactivo iónico se selecciona de sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilimidazolinio y sales alcalinas y alcalinotérreas de (C₆-C₃₀) alquilsulfato, (C₆-C₃₀) alquilétersulfato, (C₆-C₃₀) alquilsulfonato, (C₆-C₃₀) alquilbencenosulfonato, (C₆-C₃₀) alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato y (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus mezclas;

15 donde el tensioactivo no iónico se selecciona de (C₆-C₃₀) alcoholes polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alquilfenoles polialcoxilados, (C₆-C₃₀) ácidos grasos polialcoxilados, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alcanolamidas y (C₆-C₃₀) alquilpoliglucósidos y cualquiera de sus mezclas;

20 y donde el material colagénico tiene un grosor entre 20 µm y 1000 µm.

Por sensor higrométrico se entiende en el contexto de la presente invención aquel material capaz de absorber y desorber humedad del medio que lo rodea, y que puede utilizarse como sensor higroscópico, es decir, para medir la variación de la humedad relativa.

25 Por material colagénico, se entiende en el contexto de la presente invención a cualquier material elaborado a partir de piel animal, cuyo principal componente es colágeno.

30 Por lámina de colágeno se entiende a una lámina obtenida a partir de la extrusión de hidrolizados parciales de colágeno procedentes de piel animal, que se emplea principalmente como envoltorio comestible en la industria alimentaria.

35 Por piel se entiende en el contexto de la presente invención a una piel animal sometida a operaciones convencionales de ribera (remojo, depilado-encalado, desencalado y rendido), piquelado y desengrase preparada para ser sometida a un proceso de curtición.

40 Un tensioactivo iónico es un tensioactivo cuya parte hidrofílica tiene carga positiva o negativa. En el contexto de la invención, por tensioactivo iónico se entiende un tensioactivo catiónico o aniónico. Los tensioactivos iónicos se seleccionan de sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilimidazolinio y sales alcalinas y alcalinotérreas de (C₆-C₃₀) alquilsulfato, (C₆-C₃₀) alquilétersulfato, (C₆-C₃₀) alquilsulfonato, (C₆-C₃₀) alquilbencenosulfonato, (C₆-C₃₀) alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato y (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus mezclas, como por ejemplo cloruro de hexadecilpiridinio (CHP), cloruro de hexadeciltrimetilamonio, dodecilsulfato sódico (SDS), dodecilbencenosulfonato sódico, dodecilétersulfato sódico, dodecilsulfonato sódico, laurilcarboxilato sódico, dodecilétercarboxilato sódico y lauroil sarcosinato sódico.

50 Un tensioactivo no iónico es un tensioactivo que no comprende grupos funcionales disociables (ionizables) y por tanto no se disocian en el agua en iones. Los grupos polares que componen una de las partes del tensioactivo suelen ser grupos alcoholes y éter. Los tensioactivos no iónicos de la invención se seleccionan de (C₆-C₃₀) alcoholes polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alquilfenoles polialcoxilados, (C₆-C₃₀) ácidos grasos polialcoxilados, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alcanolamidas y (C₆-C₃₀) alquilpoliglucósidos y cualquiera de sus

mezclas, siendo los polialcoxilatos preferentemente de tipo polioxietilenados y polioxipropilenados, como por ejemplo nonilfenoloxietilenado, nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno, alcohol láurico con 9.5 moles de óxido de etileno, poliglucopiranósido con grado de polimerización 1.3, poliglucopiranósido con grado de polimerización 1.4 (KAG-40).

5 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el sensor tal y como se ha definido anteriormente comprende:

- 10 a) entre un 40 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor del material colagénico;
 b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo iónico;
 c) entre un 35 % y 55 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo no iónico;

15 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el grosor del material colagénico es de 50 μm a 500 μm . Cuanto menor es el grosor del material colagénico menor es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tensioactivo no iónico es un ($\text{C}_8\text{-C}_{12}$) alquilfenol polioxietilenado, preferiblemente el tensioactivo no iónico es nonilfenolpolioxietilenado y más preferiblemente es nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno (NFOE-10).

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tensioactivo no iónico es un ($\text{C}_8\text{-C}_{15}$) alquilpoliglucósido, preferiblemente el tensioactivo no iónico es una mezcla C_9 , C_{10} , C_{11} alquil poliglucopiranósido con grado de polimerización 1,3 (KAG-40).

35 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tensioactivo iónico es un tensioactivo catiónico, preferiblemente el tensioactivo catiónico se selecciona de halogenuro de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) alquilpiridinio, halogenuro de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) alquilamonio y cualquiera de sus mezclas, y más preferiblemente el tensioactivo catiónico es cloruro de hexadecilpiridinio.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- 40 a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
 b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de halogenuro de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) alquilpiridinio, halogenuro de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) alquilamonio o cualquiera de sus mezclas;
 45 c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de ($\text{C}_8\text{-C}_{12}$) alquilfenol polioxietilenado;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

50 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;

- b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de cloruro de hexadecilpiridinio;
- c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno;

5 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico, preferiblemente el tensioactivo aniónico se selecciona de sales alcalinas o alcalinotérreas de (C₁₀-C₁₆) alquilsulfato, (C₁₀-C₁₆) alquilsulfonato y (C₁₀-C₁₆) alquilbencenosulfonato y cualquiera de sus mezclas, más preferiblemente el tensioactivo aniónico se selecciona de dodecil sulfato sódico, dodecilbencenosulfonato sódico, tetradecilsulfonato sódico y lauroil sarcosinato sódico y aún más preferiblemente el tensioactivo aniónico es dodecilsulfato sódico.

15 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- 20 a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
- b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de dodecil sulfato sódico, dodecilbencenosulfonato sódico, tetradecilsulfonato sódico, lauroil sarcosinato sódico o cualquiera de sus mezclas;
- 25 c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de (C₈-C₁₂) alquilfenol polioxietilenado;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

30 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- 35 a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
- b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de dodecil sulfato sódico;
- c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno;

40 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

45 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
- b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de dodecil sulfato sódico;
- 50 c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de una mezcla C₉, C₁₀, C₁₁ alquil poliglucopiranósido con grado de polimerización 1,3;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el material colagénico es lámina de colágeno. Los sensores basados en lámina de colágeno presentan la mayor reproducibilidad y mayor capacidad de respuesta ya que se puede conseguir un grosor menor del material.

5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el material colagénico es lámina de colágeno y tiene un grosor de 20 μm a 500 μm , y más preferiblemente de 50 μm a 200 μm .

10 En una realización particular del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- a) entre un 40 % y un 55% en peso respecto al peso total del sensor de material colagénico, donde el material colagénico es lámina de colágeno;
- 15 b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de cloruro de hexadecilpiridinio;
- c) entre un 35 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno;

20 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%;

donde la lámina de colágeno tiene un grosor de 20 μm a 500 μm , preferiblemente de 50 a 200 μm .

25 En otra realización particular del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- a) entre un 40 % y un 55% en peso respecto al peso total del sensor de material colagénico, donde el material colagénico es lámina de colágeno;
- 30 b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de dodecil sulfato sódico;
- c) entre un 35 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno;

35 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%;

donde la lámina de colágeno tiene un grosor de 20 μm a 500 μm , preferiblemente de 50 a 200 μm .

40 En otra realización particular del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- a) entre un 40 % y un 55% en peso respecto al peso total del sensor de material colagénico, donde el material colagénico es lámina de colágeno;
- b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de dodecil sulfato sódico;
- 45 c) entre un 35 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor de una mezcla C_9 , C_{10} , C_{11} alquil poliglucopiranósido con grado de polimerización 1,3;

50 con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%;

donde la lámina de colágeno tiene un grosor de 20 μm a 500 μm , preferiblemente de 50 a 200 μm .

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el material colagénico es piel, preferiblemente piel liofilizada.

5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el material colagénico es piel, preferiblemente piel liofilizada y tiene un grosor de 200 a 700 μm , y más preferiblemente de 300 μm a 450 μm y aún más preferiblemente 400 μm .

En una realización particular del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- 10 a) entre un 40 % y un 55% en peso respecto al peso total del sensor de material colagénico, donde el material colagénico es piel liofilizada;
 b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de cloruro de hexadecilpiridinio;
 15 c) entre un 35 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%;

20 donde la piel liofilizada tiene un grosor de 200 μm a 700 μm , preferiblemente de 300 μm a 450 μm .

En otra realización particular del primer aspecto de la presente invención, el sensor higrométrico comprende:

- 25 a) entre un 40 % y un 55% en peso respecto al peso total del sensor de material colagénico, donde el material colagénico es piel liofilizada;
 b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de dodecil sulfato sódico;
 30 c) entre un 35 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%;

35 donde la piel liofilizada tiene un grosor de 200 μm a 700 μm , preferiblemente de 300 μm a 450 μm .

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento obtención de un sensor higrométrico que comprende las siguientes etapas:

- 40 a) poner en contacto en agua:
 i) 1 parte en peso de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
 ii) 0,05 a 0,25 partes en peso de al menos un tensioactivo iónico por cada parte en peso del material colagénico;
 45 iii) 0,5 a 1,8 partes en peso de al menos un tensioactivo no iónico por cada parte en peso del material colagénico;
 b) agitar entre 0,5 y 24 horas;
 c) secar el material colagénico;

50 donde el tensioactivo iónico se selecciona de sulfatos y halogenuros de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilimidazolinio y sales alcalinas y alcalinotérreas de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilsulfato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilétersulfato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilsulfonato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilbencenosulfonato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$)

alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato y (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus mezclas;

5 donde el tensioactivo no iónico se selecciona de (C₆-C₃₀) alcoholes polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alquilfenoles polialcoxilados, (C₆-C₃₀) ácidos grasos polialcoxilados, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alcanolamidas y (C₆-C₃₀) alquilpoliglucósidos y cualquiera de sus mezclas;

10 y donde el material colagénico tiene un grosor entre 20 µm y 1000 µm.

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, en la etapa (a) se ponen en contacto:

- i) 1 parte en peso de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
- 15 ii) 0,125 a 0,175 partes en peso de al menos un tensioactivo iónico por cada parte en peso del material colagénico;
- iii) 1 a 1,5 partes en peso de al menos un tensioactivo no iónico por cada parte en peso del material colagénico.

20 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el grosor del material colagénico es de 50 µm y 500 µm.

25 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo no iónico es (C₈-C₁₂) alquilfenol polioxietilenado, preferiblemente es nonilfenolpolioxietilenado y más preferiblemente es nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno (NFOE-10).

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo no iónico es un (C₈-C₁₅) alquilpoliglucósido, preferiblemente el tensioactivo no iónico es una mezcla C₉, C₁₀, C₁₁ alquil poliglucopiranosido con grado de polimerización 1,3 (KAG-40).

30 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo iónico es un tensioactivo catiónico seleccionado de (C₆-C₃₀) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilimidazolinio y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el tensioactivo catiónico se selecciona de halogenuro de (C₁₀-C₂₀) alquilpiridinio y halogenuro de (C₁₀-C₂₀) alquilamonio y cualquiera de sus mezclas, y
35 más preferiblemente el tensioactivo catiónico es cloruro de hexadecilpiridinio.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo iónico es un tensioactivo catiónico y el pH de la etapa (a) se ajusta entre 9 y 13, preferiblemente entre 11 y 12.

40 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico, seleccionado de sales alcalinas y alcalinotérreas de (C₆-C₃₀) alquilsulfato, (C₆-C₃₀) alquilétersulfato, (C₆-C₃₀) alquilsulfonato, (C₆-C₃₀) alquilbencenosulfonato, (C₆-C₃₀) alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus
45 mezclas, preferiblemente el tensioactivo aniónico se selecciona de sales alcalinas o alcalinotérreas de (C₁₀-C₁₆) alquilsulfato, (C₁₀-C₁₆) alquilbencenosulfonato y cualquiera de sus mezclas, más preferiblemente el tensioactivo aniónico se selecciona de dodecil sulfato sódico, dodecilbencenosulfonato sódico, tetradecilsulfonato sódico y lauroil sarcosinato sódico y aún más preferiblemente el tensioactivo aniónico es dodecilsulfato sódico.

50 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico y el pH de la etapa (a) se ajusta entre 1 y 4, preferiblemente entre 2 y 3.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el material colagénico es lámina de colágeno, preferiblemente la lámina de colágeno tiene un grosor de 20 μm a 500 μm , más preferiblemente de 50 μm a 200 μm .

5 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el material colagénico es piel, preferiblemente piel liofilizada.

10 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el material colagénico es piel, preferiblemente piel liofilizada y tiene un grosor de 200 a 700 μm , y más preferiblemente de 300 μm a 450 μm y aún más preferiblemente 400 μm .

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la agitación de la etapa (b) se lleva a cabo entre 1 y 10 horas.

15 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el secado de la etapa (c) se lleva a cabo por liofilización.

20 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al sensor higrométrico obtenido por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente.

Un cuarto aspecto de la presente invención, se refiere al uso del sensor tal y como se ha definido anteriormente en un higrómetro gravimétrico. Estos higrómetros se utilizan comúnmente para medir la humedad relativa del entorno..

25 Un quinto aspecto de la presente invención, se refiere al uso del sensor tal y como se ha definido anteriormente para calibrar higrómetros.

30 El sensor gravimétrico de humedad consiste en una lámina de colágeno o de piel tratada con tensioactivos como se ha descrito, calibrada convenientemente de manera que mediante tabla de conversión o algoritmo de cálculo, se pueda determinar la humedad ambiental en función de la masa del sensor. El sensor puede ser utilizado de diversas maneras, sin limitarse, como se refieren a continuación:

- 35 1. Utilización simple: Colocado el sensor en la ubicación donde quiera medirse la humedad ambiental, la determinación de su masa permitirá conocer la humedad relativa de dicha ubicación. Esta determinación podría efectuarse, por ejemplo, utilizando una balanza de cuadrante calibrada donde, en el cuadrante se pueda efectuar una lectura directa de la humedad relativa.
- 40 2. Utilización múltiple: Si se cuenta con varios sensores, su distribución en distintas localizaciones de un espacio, podrá conducir a diversas determinaciones de humedad en puntos distintos de dicho espacio, proporcionando la posibilidad de conocer como las corrientes de convección interiores o los sistemas de circulación forzada de aire pueden alterar o no el contenido de humedad en distintas zonas de un recinto.
- 45 3. Utilización en continuo: Si la lámina calibrada se acopla a una balanza con sistema de registro de la masa del sensor en continuo, utilizando el algoritmo de transformación, se dispondrá también de registro continuo de la masa ambiental.
- 50 4. Utilizaciones relacionadas con la conservación del patrimonio cultural: En el caso de recintos museísticos o de conservación de bienes de patrimonio cultural, la colocación de un sensor junto a un determinado bien cultural de interés, permite determinar la humedad de dicho bien "in situ" (tapiz, pintura, mural, biblioteca, mosaico) de manera sencilla sin necesidad de montajes complicados que alteren el entorno de dicho bien.
5. Utilizaciones relacionadas con la determinación de las condiciones de conservación de alimentos o materiales explosivos: Los sensores ubicados convenientemente pueden

ayudar a la determinación de la humedad ambiental en la que se pueden encontrar alimentos o materiales explosivos y tanto si se dispone de registro puntual siguiendo plan aleatorio de muestreo, como si se dispone de registro continuo, este sistema permite controlar las condiciones de almacenamiento de materiales sensibles a la humedad.

6. Calibración: Los sensores pueden utilizarse como elementos de calibrado de otros tipos de higrómetro.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Isotermas de adsorción y desorción de humedad de la lámina de colágeno tratada con SDS+KAG-40, determinada utilizando soluciones saturadas de distintas sales para alcanzar los distintos niveles de humedad relativa (*Greenspan, J.Res. Nat. Bureau Stand. A. Phys and Chem, 1977,81A, 89*). Se representa la variación de masa de las muestras secas en % (%db) en función de la humedad relativa (%).

FIG. 2. Isotermas de adsorción y desorción de humedad de la lámina de piel tratada con SDS+NFOE-10, determinada utilizando soluciones saturadas de distintas sales para alcanzar los distintos niveles de humedad relativa (*Greenspan, 1977*). Se representa la variación de masa de las muestras secas en % (%db) en función de la humedad relativa (%).

FIG. 3 Registro continuo de la variación de humedad relativa en función de la masa del sensor de lámina de colágeno tratado con SDS + KAG-40 durante un periodo determinado de tiempo (5 días).

FIGs 4 a 7. Estudio comparativo del efecto de histéresis sin tensioactivos en: 3) lámina de colágeno, 4) piel, 5) polvo de piel secado al aire, 6) polvo de piel secado por liofilización (correspondientes a las muestras A-D del ejemplo 6)

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1. Procedimiento de obtención de un sensor higrométrico basado en lámina de colágeno.

En un recipiente de 10 l se introdujeron 100 g de lámina de colágeno utilizada en la industria cárnica suministrada por la empresa Viscofan, de 0,1 mm de espesor en 5 l de agua, 160 g de una solución acuosa de dodecilsulfato sódico (SDS) al 10% (p/p) y 1200 g de una solución acuosa al 10% de nonilfenol oxietilenado con 10 moles de óxido de etileno (NFOE10). La mezcla se agitó durante 60 min a temperatura ambiente por rotación a una velocidad de 40 ciclos por minuto. A continuación, se añadieron 160 ml de una solución de HCl 1N, para obtener un pH 2.8-3, agitando durante 6 h más. Transcurrido este tiempo se retiró la lámina de la solución y se sometió a un escurrido por suspensión de 15 min a temperatura ambiente. La lámina se enfrió a -20°C durante 24 h y se sometió a un proceso de liofilización. Tras acondicionar la lámina resultante a temperatura ambiente se cortó en láminas de 1-3 g.

Ejemplo 2. Procedimiento de obtención de un sensor higrométrico basado en lámina de colágeno.

- 5 Siguiendo la misma metodología que en ejemplo 1, con distintas combinaciones de tensioactivo iónico y no iónico se han obtenido otros sensores tal y como se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

	Material colagénico	Tensioactivo iónico	Tensioactivo no iónico	Regulador pH
2	Lámina de colágeno de 0,1 mm	cloruro de hexadecilpiridinio al 10%	NFOE al 10%	NaOH (pH 11,8-12)
3	Lámina de colágeno de 0,1 mm	dodecilsulfato sódico al 10%	KAG-40 al 10%*	HCl 1N (pH 2,8-3)
4	Lámina de colágeno de 0,1 mm	tetradecilsulfonato sódico al 10%	NFOE al 10%	HCl 1N (pH 2,8-3)
5	Lámina de colágeno de 0,1 mm	dodecibencensulfonato sódico al 10%	NFOE al 10%	HCl 1N (pH 2,8-3)
6	Lámina de colágeno de 0,1 mm	lauroilsarcosinato sódico al 10%	NFOE al 10%	HCl 1N (pH 2,8-3)

- 10 *mezcla C₉, C₁₀, C₁₁ alquil poliglucopiranosido con grado de polimerización 1,3 de Kao chemicals

Ejemplo 3. Procedimiento de obtención de un sensor higrométrico basado en piel.

- 15 Se procedió de la misma manera que en el ejemplo 1 utilizando como material piel animal de 0,4 mm de espesor.

TABLA 2

Componente	masa
Piel ovina de 0,4 mm de espesor	100 g
Dodecil sulfato sódico (SDS) al 10%	160 g
Nonilfenoloxietilenado 10 moles OE (NFOE) al 10%	1200 g
Agua	5000 g
HCl 1N (tras 60 min agitación) ajuste pH 2.8 – 3.0	~160 g

Ejemplo 4. Procedimiento de obtención de un sensor higrométrico basado en piel.

- 20 Se procedió de la misma manera que en el ejemplo 1 utilizando como material piel animal de 0,4 mm de espesor y como tensioactivo iónico cloruro de hexadecilpiridinio (CHP) al 10%. El sistema se ajustó a pH 11,8 – 12,0 con una disolución de NaOH 1N.

TABLA 3

Componente	masa
Piel ovina de 0,4 mm de espesor	100 g
Cloruro de hexadecilpiridinio (CHP) al 10%	160 g
Nonilfenoloxietilenado 10 moles OE (NFOE) al 10%	1200 g
Agua	5000 g
NaOH 1N (tras 60 min agitación) ajuste pH 11.8 – 12.0	~180 g

Ejemplo 5. Uso de un sensor higrométrico de la invención en un higrómetro.

Las curvas de sorción /desorción de humedad que presentan la variación de masa de las muestras secas en % en función de la humedad relativa (0 a 100 %HR) se presentan en la Figura 1. La curva inferior se corresponde con la curva de sorción que presenta la evolución de la masa de la muestra al variar la humedad relativa del 0 al 100% HR (o actividad del agua (a_w) de 0 a 1). Para completar el ciclo se presenta también la curva de desorción en la parte superior que presenta el descenso de masa de la muestra al disminuir la humedad relativa HR de 100% a 0%.

A partir de la gráfica de adsorción/desorción para cada material se determinó la tabla de equivalencias masa/humedad relativa que permite utilizar la lámina de colágeno o la piel calibrada como sensor de humedad.

La determinación de la función que relaciona la variación de masa expresada en % sobre masa seca del sensor en función de la humedad relativa se obtiene ajustando el modelo de GAB a los valores experimentales obtenidos mediante la utilización de atmósferas con distintos niveles de humedad obtenidos en recipientes cerrados utilizando soluciones sobresaturadas de distintas sales, o bien mediante el registro de la variación de masa utilizando una balanza de sorción/desorción de vapor de agua desde el 0 al 100% de humedad relativa. La función que relaciona la masa del sensor X expresado en % sobre masa seca con la humedad relativa expresada como actividad de agua a_w de acuerdo con el modelo de GAB es la siguiente:

$$X = X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w / [(1 - K \cdot a_w) (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]$$

El procedimiento de obtención de los parámetros X_m , C y K del sensor se explican en la referencia (A M Manich et al., J Am Leather Chem Assoc, 105, 229-241, 2010).

Una vez se conocen los valores de los parámetros del modelo se dispone de la función de transformación que permite confeccionar las tablas de equivalencia entre masa y humedad relativa o bien la función para el registro continuo de humedad en función de la masa del sensor.

En la Tabla 4 se muestran las equivalencias entre masa y humedad relativa para la lámina del ejemplo de la combinación 3 de la Tabla 1.

TABLA 4

HR (%)	mg	HR (%)	mg	HR (%)	mg	HR (%)	mg
0	1273,1	26	1323,4	52	1370,6	78	1480,2
1	1276,0	27	1324,9	53	1373,0	79	1488,3
2	1278,8	28	1326,5	54	1375,5	80	1497,0
3	1281,4	29	1328,0	55	1378,0	81	1506,3
4	1283,9	30	1329,6	56	1380,7	82	1516,3
5	1286,3	31	1331,2	57	1383,4	83	1527,2
6	1288,6	32	1332,8	58	1386,3	84	1539,0
7	1290,7	33	1334,4	59	1389,2	85	1551,9
8	1292,8	34	1336,0	60	1392,2	86	1566,0
9	1294,9	35	1337,6	61	1395,4	87	1581,6
10	1296,8	36	1339,3	62	1398,7	88	1598,7
11	1298,7	37	1341,0	63	1402,2	89	1617,8
12	1300,5	38	1342,7	64	1405,7	90	1639,0
13	1302,3	39	1344,4	65	1409,5	91	1663,0

14	1304,1	40	1346,2	66	1413,4	92	1690,2
15	1305,8	41	1348,0	67	1417,5	93	1721,3
16	1307,5	42	1349,8	68	1421,8	94	1757,1
17	1309,1	43	1351,6	69	1426,3	95	1799,0
18	1310,8	44	1353,6	70	1431,0	96	1848,6
19	1312,4	45	1355,5	71	1436,0	97	1908,3
20	1314,0	46	1357,5	72	1441,3	98	1981,3
21	1315,6	47	1359,5	73	1446,8	99	2072,9
22	1317,1	48	1361,6	74	1452,7	100	2191,1
23	1318,7	49	1363,8	75	1459,0		
24	1320,2	50	1366,0	76	1465,6		
25	1321,8	51	1368,2	77	1472,7		

Cuando el sensor se acopla a una balanza se puede hacer un registro continuo de la variación de la humedad relativa del entorno con el tiempo por equivalencia con la variación de la masa del sensor, en un tiempo determinado. En la Figura 2 se muestra la capacidad de actuación como higrómetro para el sensor de la combinación 3 de la Tabla 1.

Ejemplo 6. Ejemplo comparativo

A continuación se ilustran los resultados de histéresis de otros sistemas sin someterse al procedimiento de la invención (tratamiento con tensioactivos).

Se utilizaron muestras de piel vacuna, la primera de 1,2 mm de espesor curtida al cromo, engrasada y recurtida con una mezcla de cromo/mimosa/melamina (muestra A) y una segunda de 1,6 mm de espesor curtida al cromo con acabado convencional (muestra B). Las muestras de polvo de piel fueron suministradas por la British Leather Confederation (BLC, Northampton, UK) que cumplen con las especificaciones exigidas para las muestras denominadas "Official Hide Powder" por la Society of Leather Technologists and Chemists (SLTC). Las muestras de polvo de piel se prepararon humidificando y secando al aire (muestra C) y, humidificando y secando por liofilización (muestra D).

Tanto en las muestra de piel (A y B) como en las muestras de polvo de piel (C y D) sin tratamiento con tensioactivos, se aprecia el fenómeno de histéresis que se pone de manifiesto por la diferencia de masa de la muestra en el equilibrio cuando éste se alcanza en sorción o en desorción. Estas diferencias introducen un factor incertidumbre considerable en la determinación de la humedad relativa ambiental cuando el cálculo depende de la masa de la muestra (Figuras 4-7).

Además, el uso de polvo de piel, representa un grave inconveniente de manipulación y de utilización como sensor gravimétrico para el control de humedad, por cuanto la necesidad de estar en contacto directo con el ambiente la humedad del cual se quiere medir, no puede evitar situaciones de pérdida de masa en la manipulación que eventualmente puedan ocurrir y que invalidarían su utilización.

REIVINDICACIONES

1.- Sensor higrométrico que comprende:

- 5 a) entre un 35 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
 b) entre un 2 % y un 20 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo iónico;
 10 c) entre un 30 % y un 60 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo no iónico;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

- 15 donde el tensioactivo iónico se selecciona de sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilimidazolinio y sales alcalinas y alcalinotérreas de (C₆-C₃₀) alquilsulfato, (C₆-C₃₀) alquilétersulfato, (C₆-C₃₀) alquilsulfonato, (C₆-C₃₀) alquilbencenosulfonato, (C₆-C₃₀) alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato y (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus
 20 mezclas;

- donde el tensioactivo no iónico se selecciona de (C₆-C₃₀) alcoholes polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alquilfenoles polialcoxilados, (C₆-C₃₀) ácidos grasos polialcoxilados, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alcanolamidas y (C₆-C₃₀) alquilpoliglucósidos y cualquiera de sus
 25 mezclas;

y donde el material colagénico tiene un grosor entre 20 µm y 1000 µm.

2.- El sensor según la reivindicación anterior, que comprende:

- 30 a) entre un 40 % y un 55% en peso respecto al peso total del sensor de material colagénico;
 b) entre un 5 % y un 15 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo iónico;
 35 c) entre un 35 % y un 55 % en peso respecto al peso total del sensor de al menos un tensioactivo no iónico;

con la condición de que los porcentajes de los distintos componentes del sensor son tales que el total no supera el 100%.

- 40 3.- El sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material colagénico tiene un grosor entre 50 µm y 500 µm.

- 45 4.- El sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tensioactivo no iónico es (C₈-C₁₂) alquilfenol polioxietilenado, una mezcla C₉, C₁₀, C₁₁ alquil poliglucopiranosido con grado de polimerización 1,3 o cualquiera de sus mezclas.

- 50 5.- El sensor según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo no iónico es nonilfenolpolioxietilenado.

- 6.- El sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tensioactivo iónico es un tensioactivo catiónico seleccionado de sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilimidazolinio y cualquiera de sus mezclas.

7.- El sensor según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo catiónico se selecciona de halogenuro de (C₁₀-C₂₀) alquilpiridinio y halogenuro de (C₁₀-C₂₀) alquilamonio y cualquiera de sus mezclas.

8.- El sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico seleccionado de sales alcalinas y alcalinotérreas de (C₆-C₃₀) alquilsulfato, (C₆-C₃₀) alquilétersulfato, (C₆-C₃₀) alquilsulfonato, (C₆-C₃₀) alquilbencenosulfonato, (C₆-C₃₀) alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus mezclas.

9.- El sensor según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo aniónico se selecciona de sales alcalinas o alcalinotérreas de (C₁₀-C₁₆) alquilsulfato, (C₁₀-C₁₆) alquilsulfonato, (C₁₀-C₁₆) alquilbencenosulfonato y cualquiera de sus mezclas.

10.- El sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material colagénico es lámina de colágeno.

11.- El sensor según la reivindicación anterior donde el material colagénico tiene un grosor de 20 µm a 500 µm.

12.- El sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el material colagénico es piel.

13.- El sensor según la reivindicación anterior donde el material colagénico tiene un grosor de 200 µm a 700 µm.

14.- Procedimiento de obtención de un sensor higrométrico según las reivindicaciones 1 a 13 que comprende las siguientes etapas:

a) poner en contacto en agua:

- i) 1 parte en peso de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
- ii) 0,05 a 0,25 partes en peso de al menos un tensioactivo iónico por cada parte en peso del material colagénico;
- iii) 0,7 a 1,8 partes en peso de al menos un tensioactivo no iónico por cada parte en peso del material colagénico;

b) agitar entre 0,5 y 24 horas;

c) secar el material colagénico;

donde el tensioactivo iónico se selecciona de sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de (C₆-C₃₀) alquilimidazolinio y sales alcalinas y alcalinotérreas de (C₆-C₃₀) alquilsulfato, (C₆-C₃₀) alquilétersulfato, (C₆-C₃₀) alquilsulfonato, (C₆-C₃₀) alquilbencenosulfonato, (C₆-C₃₀) alquilcarboxilato, (C₆-C₃₀) alquilétercarboxilato y (C₆-C₃₀) alquilsarcosinato y cualquiera de sus mezclas;

donde el tensioactivo no iónico se selecciona de (C₆-C₃₀) alcoholes polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alquilfenoles polialcoxilados, (C₆-C₃₀) ácidos grasos polialcoxilados, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, (C₆-C₃₀) alcanolamidas y (C₆-C₃₀) alquilpoliglucósidos y cualquiera de sus mezclas;

y donde el material colagénico tiene un grosor entre 20 µm y 1000 µm.

15.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde en la etapa (a) se ponen en contacto:

- i) 1 parte en peso de un material colagénico seleccionado de lámina de colágeno y piel;
 ii) 0,125 a 0,175 partes en peso de al menos un tensioactivo iónico por cada parte en peso del material colagénico;
 iii) 1 a 1,5 partes en peso de al menos un tensioactivo no iónico por cada parte en peso del material colagénico.
- 5
- 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15 donde el grosor del material colagénico es de 50 μm y 500 μm .
- 10 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, donde el tensioactivo no iónico es ($\text{C}_8\text{-C}_{12}$) alquilfenol polioxietilenado, una mezcla C_9 , C_{10} , C_{11} alquil poliglucopiranosido con grado de polimerización 1,3 o cualquiera de sus mezclas.
- 15 18.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo no iónico es nonilfenolpolioxietilenado.
- 20 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, donde el tensioactivo iónico es un tensioactivo catiónico seleccionado de sulfatos y halogenuros de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilpiridinio, sulfatos y halogenuros de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilamonio cuaternario, sulfatos y halogenuros de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilimidazolinio y cualquiera de sus mezclas
- 25 20.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo catiónico se selecciona de halogenuro de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) alquilpiridinio y halogenuro de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) alquilamonio y cualquiera de sus mezclas.
- 30 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, donde el pH de la etapa (a) se ajusta entre 9 y 13.
- 35 22.- Procedimiento según cualquiera las reivindicaciones 14 a 18 donde el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico seleccionado de sales alcalinas y alcalinotérreas de ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilsulfato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilétersulfato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilsulfonato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilbencenosulfonato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilcarboxilato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilétercarboxilato, ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) alquilsarcosinato y cualquiera de sus mezclas.
- 40 23.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el tensioactivo aniónico se selecciona de sales alcalinas o alcalinotérreas de ($\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$) alquilsulfato, ($\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$) alquilsulfonato, ($\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$) alquilbencenosulfonato y cualquiera de sus mezclas.
- 45 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, donde el pH de la etapa (a) se ajusta entre 1 y 4.
- 50 25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, donde el material colagénico es lámina de colágeno.
- 26.- Procedimiento según la reivindicación anterior donde el material colagénico tiene un grosor de 20 μm a 500 μm .
- 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, donde el material colagénico es piel.
- 28.- Procedimiento según la reivindicación anterior donde el material colagénico tiene un grosor de 200 μm a 700 μm .

29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 28, donde la agitación de la etapa (b) se lleva a cabo entre 1 y 10 horas.

5 30.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 29, donde el secado de la etapa (c) se lleva a cabo por liofilización.

31.- Uso del sensor cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en un higrómetro gravimétrico.

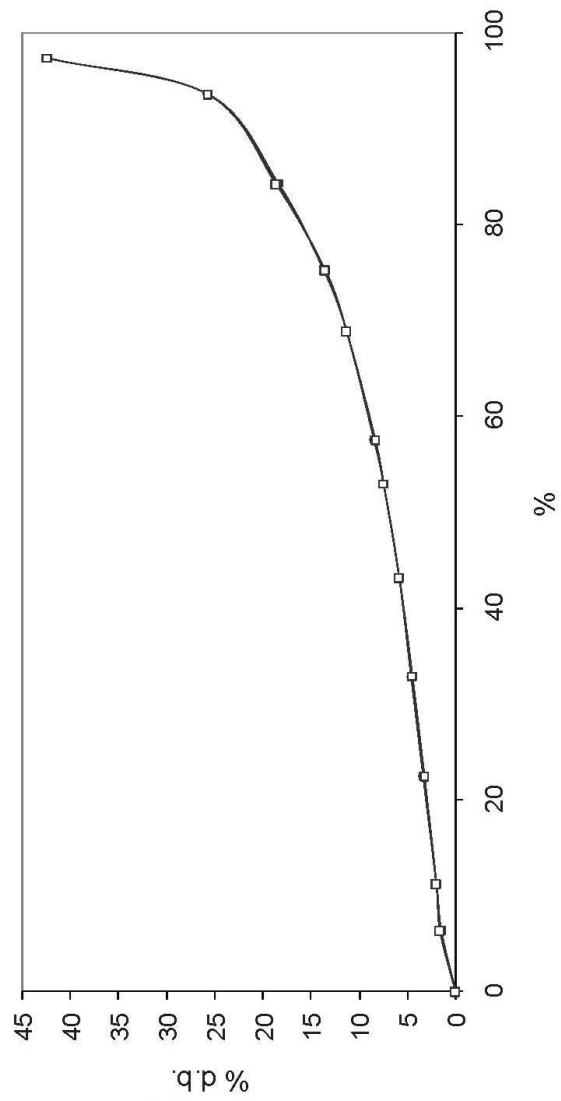


FIG. 1

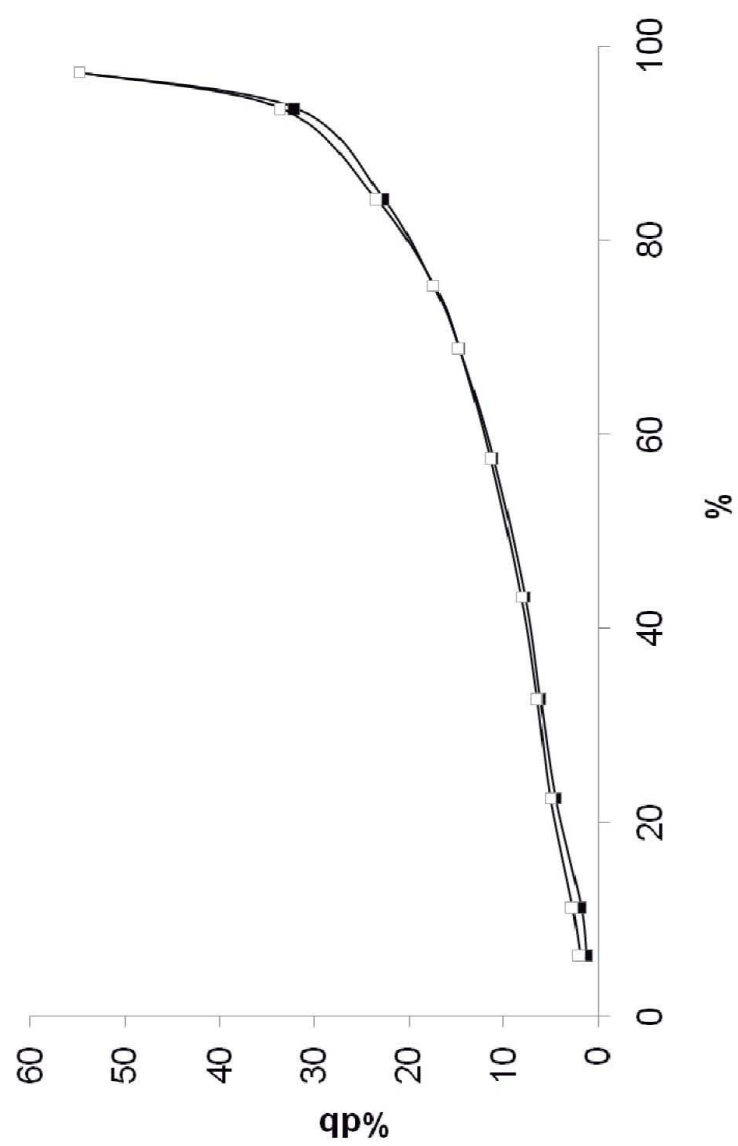


FIG. 2

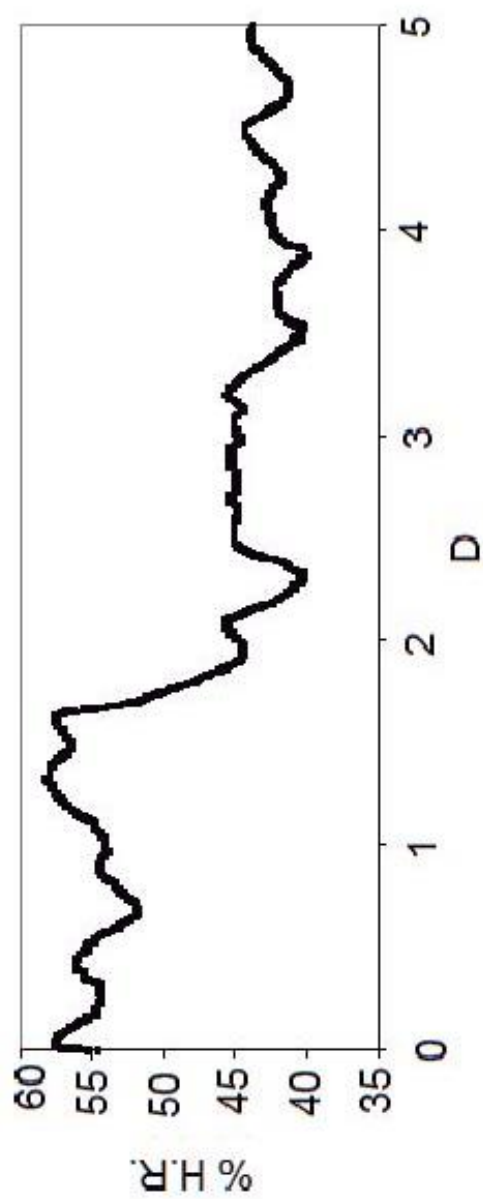


FIG. 3

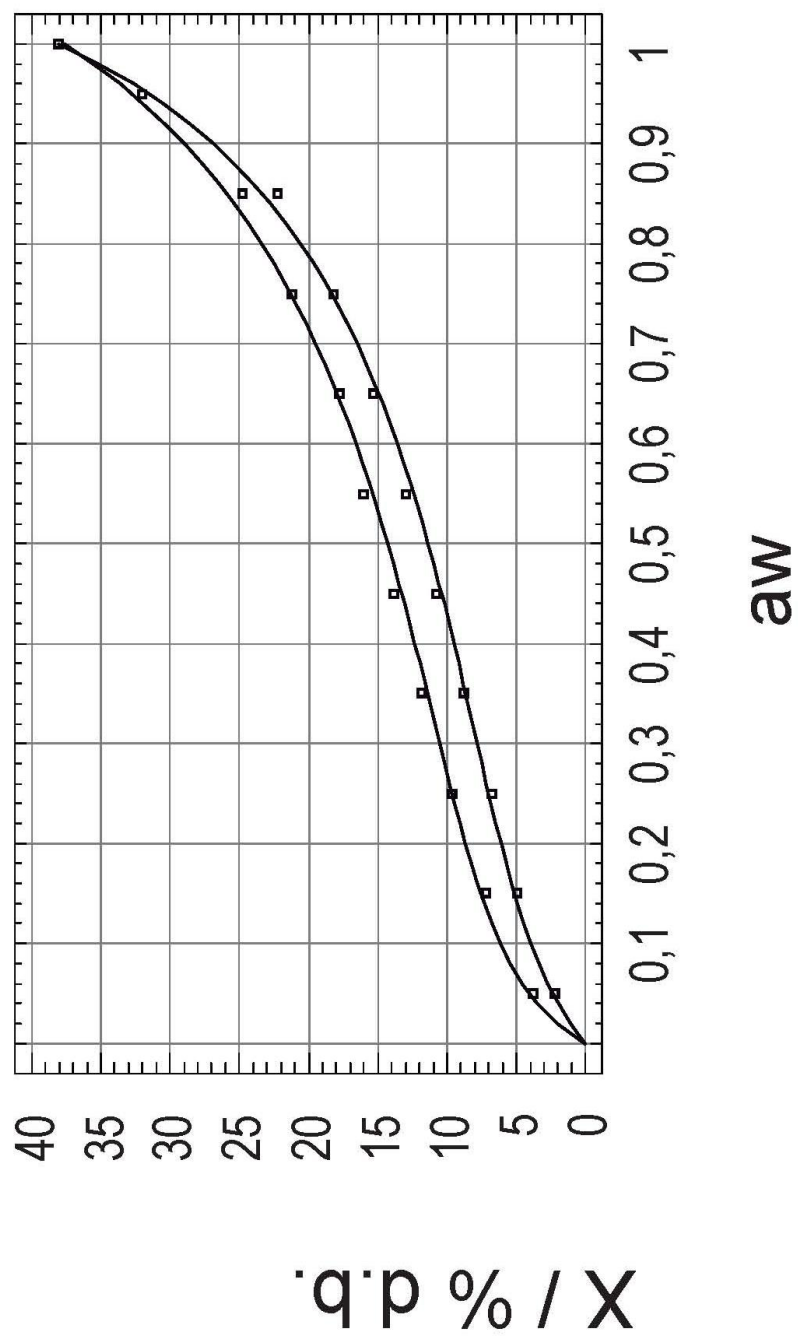


FIG. 4

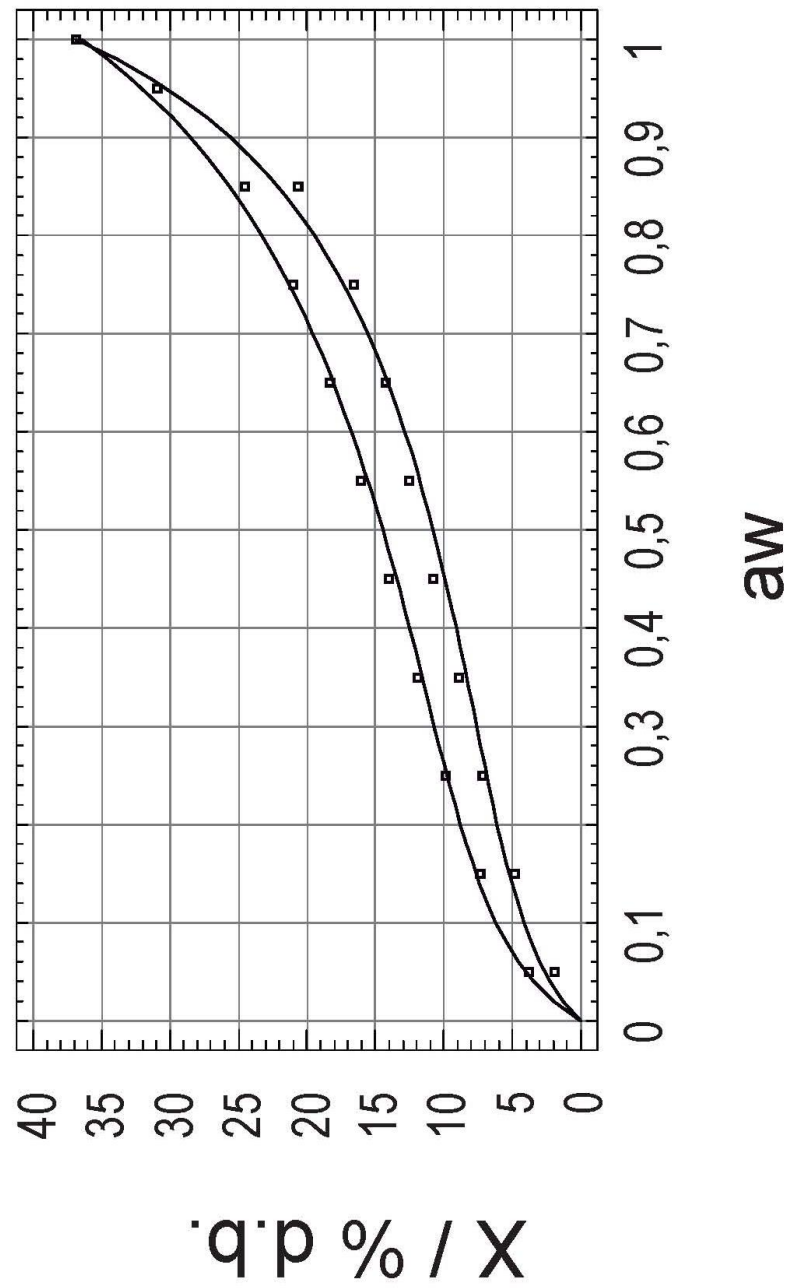
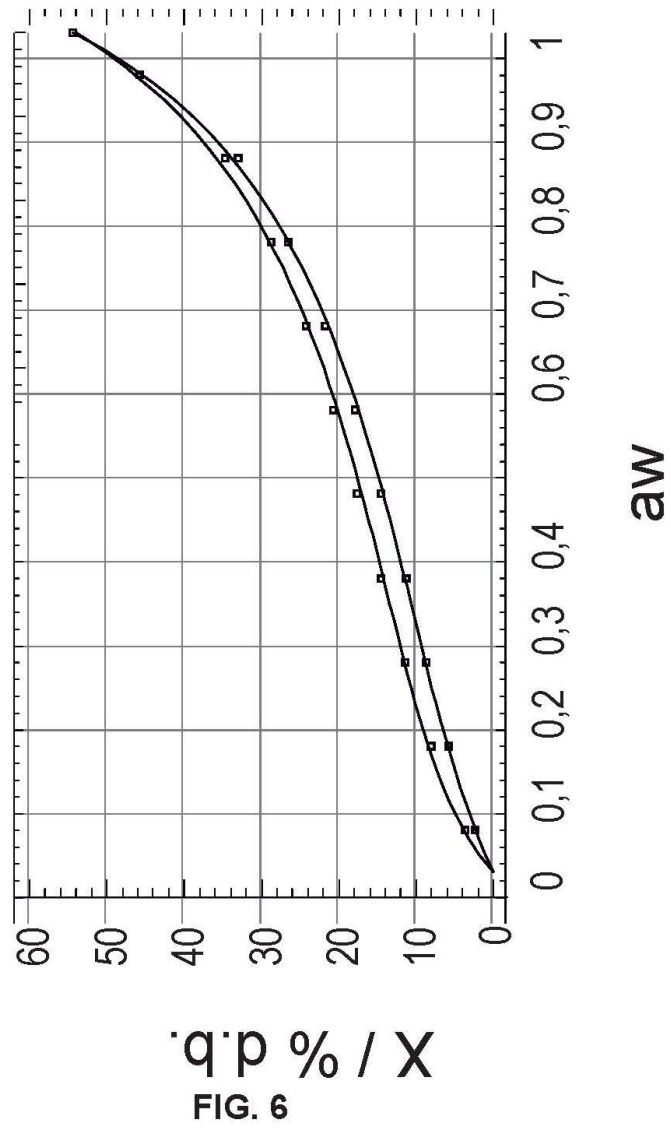


FIG. 5



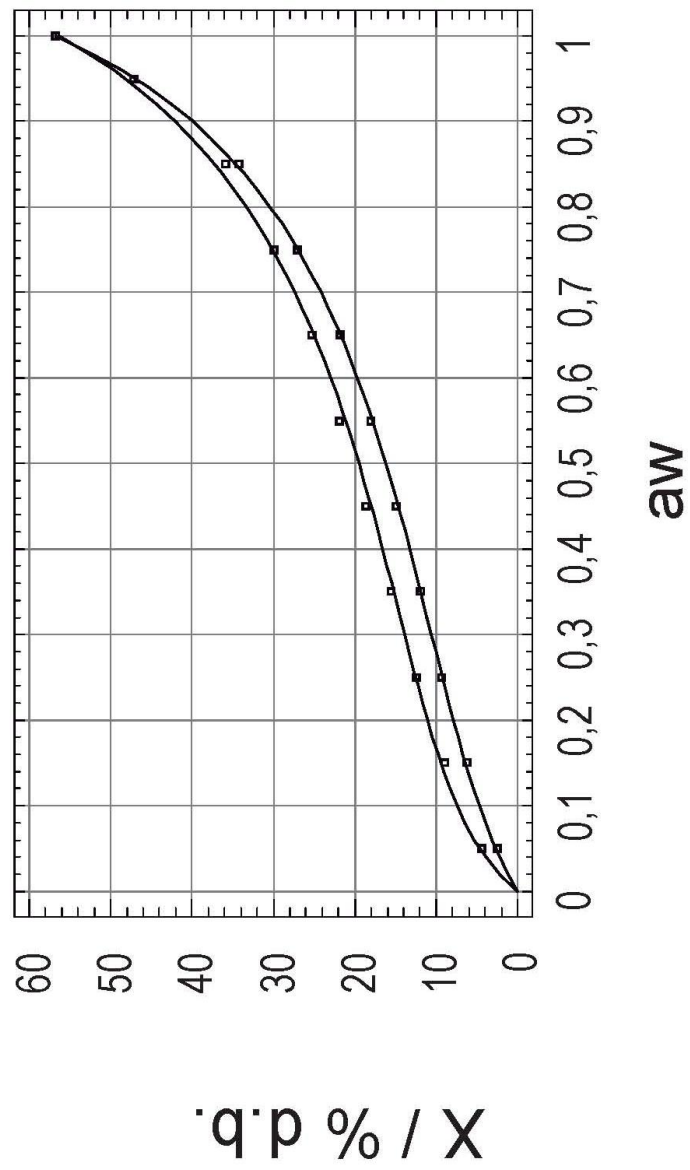


FIG. 7