

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 652**

21 Número de solicitud: 201400866

51 Int. Cl.:

G01N 3/20 (2006.01)

G01L 1/24 (2006.01)

C09K 11/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.10.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.04.2016

Fecha de la concesión:

01.02.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.02.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (100.0%)
Plaza de Santa Cruz, 5 bajo
47002 Valladolid (Valladolid) ES**

72 Inventor/es:

**SPAVENTO, Eleana Maria;
MARTIN RAMOS, Pablo y
ACUÑA RELLO, Luis**

54 Título: **Procedimiento para control triboluminiscente de sobrecarga en madera estructural**

57 Resumen:

Procedimiento para control triboluminiscente de sobrecarga en madera estructural mediante el cual se impregna la madera con una solución triboluminiscente mediante un método de vacío presión, hasta impregnación profunda y con concentraciones entre 10-30% P/V, para asegurar la presencia de microcristales del producto tras la evaporación del disolvente. Esta madera sometida a un esfuerzo mecánico emite luminiscencia (tras la deformación) con longitudes de onda en regiones variables según la sustancia empleada. Para monitorizar la triboluminiscencia (TL) se utiliza preferentemente un sistema fotomultiplicador - filtro - osciloscopio - dos fotodiodos de silicio. Para capturar la luz a la salida del fotomultiplicador, se ubican los osciloscopios en secuencia sencilla. La luz emitida es medida con los dos fotodiodos en orientaciones diferentes respecto la fuente. Posteriormente, se evalúa la relación sobrecarga - intensidad de emisión lumínica, la cual está directamente relacionada con la energía mecánica ejercida en los cristales de la sustancia utilizada.

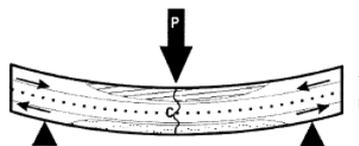


Figura 7

ES 2 567 652 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para control triboluminiscente de sobrecarga en madera estructural.

5 Estado de la técnica

El campo de industrialización, comercialización y utilización de la madera con fines estructurales es muy amplio y entre las diversas consideraciones a tener en cuenta para su aplicación en estos fines, se encuentra la determinación de la resistencia máxima que la misma pueda soportar durante su vida útil en servicio. En este sentido, diversas técnicas de ensayos no destructivos (clasificación visual, ultrasonidos, vibraciones inducidas, entre otras) y destructivos (técnica en máquina universal de ensayo) son realizados para establecer grados de calidad resistente; dicha resistencia estructural variará de acuerdo con las diferentes especies madereras como así también dependerá de la solicitación a la que esté expuesta (flexión, compresión paralela, entre otros).

Asimismo, uno de los factores limitantes en el uso de la madera cuando es utilizada como material estructural principal o secundario, es la determinación o el conocimiento de valores de sobrecarga a los que la misma pueda estar expuesta durante dicha vida útil en servicio. Esto es, se necesitan conocer estos valores de sobrecarga a fin de constituir una medida de seguridad para poder actuar en consecuencia, ante algún tipo de eventualidad.

Desde el siglo XVII es conocido que la radiación luminosa se desvía al atravesar un medio de densidad distinta, por lo que al salir del medio que atraviesan, los componentes de la radiación salen separados por distintos ángulos y se pueden identificar visualmente por los diferentes colores que muestran. La principal emisión de radiación de los cuerpos es la radiación electromagnética en forma de luz visible. Asimismo, cuando un elemento irradia energía no lo hace en todas las longitudes de onda sino solamente en aquellas de las que está "provisto". Esas longitudes de onda sirven para caracterizar, por tanto, a cada elemento. También ocurre que cuando un elemento recibe energía no absorbe todas las longitudes de onda, sino solo aquellas de las que es capaz de "proveerse". Coinciden por tanto, las bandas del espectro en las que emite radiación con los huecos o líneas negras del espectro de absorción de la radiación, como si un espectro fuera el negativo del otro. Todos los cuerpos emiten y absorben energía a ciertas temperaturas. El espectro de la radiación energética emitida/absorbida es su espectro de emisión/absorción. Cada uno de los elementos químicos tiene su propio espectro de emisión y de absorción, lo cual sirve para identificarlos.

De este modo, existen aparatos capaces de obtener el espectro de una radiación, es decir, de separar la radiación en sus componentes: espectroscopio; de fotografíarla: espectrógrafo y de medirla: espectrómetro. Cuando es capaz de medir la intensidad de la radiación, se llama espectrofotómetro.

Dependiendo de la energía que origina esa radiación o emisión de luz, se puede hablar de diferentes clases de luminiscencia. En esta invención sólo consideraremos la Triboluminiscencia, TL (también referible como fractoluminiscencia o mecanoluminiscencia), que consiste en la emisión de luz que acompaña a la deformación y/o rotura mecánica de ciertos compuestos cristalinos (Xu *et al.*, 1999).

En este sentido, existen un gran número de sales inorgánicas y compuestos sólidos orgánicos que muestran esta característica y por lo tanto producen luminiscencia debido a la creación de nuevas superficies cargadas durante su fractura (Takada *et al.*, 1997).

5 La primera referencia a la utilización del fenómeno de la triboluminiscencia procede de los indios *ute*, pobladores de la región de Colorado Central, quienes desde una remota antigüedad han utilizado sonajas de cristales de cuarzo para generar luz. Tales sonajas, de uso ceremonial, se elaboraban con piel de búfalo (traslúcida), que se rellenaba con cristales de cuarzo. Cuando, durante las ceremonias nocturnas, las sacudían los
10 chamanes, la fricción y la tensión mecánica de los cristales de cuarzo producían destellos de luz triboluminiscente.

En tiempos modernos, Nicolas Monardes (1508-1588) refirió la triboluminiscencia haciéndose eco de observaciones de porteadores sevillanos de sacos de azúcar en
15 noches sin luna. En 1663 el científico Robert Boyle también informó acerca de algunos de sus trabajos sobre la triboluminiscencia.

Otra teoría, también reciente, sobre la triboluminiscencia es que la emisión de luz procede de una ruptura de conexiones intermoleculares dentro de cristales asimétricos.
20 Las fracturas inducen una separación de cargas dentro de la malla cristalina y sus recombinaciones producen emisión de luz (Walton, 1977; Sweeting *et al.*, 1997).

Actualmente, algunos científicos de la Universidad de Illinois en Urbana-Champaign han empleado el método de ultrasonido de alta intensidad en soluciones acuosas de azúcar y otros cristales orgánicos para crear una triboluminiscencia mil veces más intensa que en
25 la pulverización (Eddingsaas and Suslick, 2006).

Asimismo, dentro de las Tierras raras - nombre común otorgado a 17 elementos químicos: escandio, itrio, y 15 elementos del grupo de lantánidos (lantano, cerio, preseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio) - los complejos de europio (III), erbio (III), iterbio (III) y algunos materiales dopados con ellos, también presentan este fenómeno (Akiyama *et al.*,
30 2002; Hurt *et al.*, 1966). El europio se encuentra en la naturaleza en sus dos formas más estables: Eu 153 y Eu 151 esencialmente en minerales como la monacita, xenotima y bastnasita. Otras formas isotópicas (Eu 150, 152, 154 y 155) se obtienen a partir de procesos de fisión nuclear de uranio o plutonio. Estos isótopos se desexcitan con emisiones peligrosas de radiaciones β y γ con una vida media de entre 5 y 34 años. Aunque no es una de las tierras raras más utilizadas, se pueden encontrar ejemplos de compuestos de europio en distintas aplicaciones como por ejemplo: detección de cromo
35 en el medio ambiente, absorbente de neutrones procedentes de fisiones en reactores nucleares y detección de sustancias tóxicas (Briz *et al.*, 2006).

En los últimos años se ha incrementado el interés de estas sustancias debido a sus excepcionales propiedades de luminiscentes (foto-, electro- y triboluminiscencia). En
45 efecto, las emisiones de luz de este compuesto en los estados de oxidación II y III son uno de los más puros en la obtención de colores como el azul (Eu^{2+}) y el rojo (Eu^{3+}), haciendo de ellos compuestos excepcionales para aplicaciones innovadoras e interesantes como usos en fibra óptica, fotoalmacenamiento, en diodos inorgánicos y láser, como marcadores en medicina y en diodos orgánicos electroluminiscentes -OLED-
50 (Briz *et al.*, 2006).

El europio en su estado de oxidación III es la forma más utilizada de este elemento y comercialmente se encuentra en forma de sales como por ejemplo el Eu_2O_3 , EuCl_3 ; $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Este tipo de sales se emplean para la preparación de compuestos inorgánicos que, de forma similar al $\text{Eu}(\text{II})$, incorporan al catión como agente dopante. Algunos ejemplos de estos compuestos lo constituyen: $\text{ZrSiO}_4:\text{Eu}$; GaN:Eu ; CaS:Eu ; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Los compuestos anteriores, así como las nanopartículas de Eu_2O_3 , se suelen utilizar para la preparación de semiconductores de tipo-p mediante técnicas de sol-gel, epitaxia y síntesis en fase sólida (Briz *et al.*, 2006).

Otra manera de potenciar las propiedades de Eu^{3+} es empleándolo en complejos órgano-metálicos que permiten la adición de propiedades físicas y/o un incremento de su emisión intrínseca, para lo cual la estructura del complejo no debe ser centro-simétrica si se pretende llegar a su emisión máxima. Una parte de los complejos de europio(III) y algunos compuestos inorgánicos dopados con Eu^{2+} ó Eu^{3+} presentan este fenómeno. En el caso de los complejos Eu^{3+} , una de las condiciones necesarias parece ser la funcionalización de los ligandos con grupos moleculares que induzcan un desorden en estado sólido, lo que favorece la no simetría y por lo tanto, la separación de cargas durante la fractura (Cheng *et al.*, 2002). Por ejemplo, en el complejo que se representa en la Figura 1, la triboluminiscencia se atribuye a la presencia de la cadena perfluorada (Yu *et al.*, 2004).

La emisión de luz por triboluminiscencia es generalmente la misma que se observa por fotoluminiscencia y en el caso de los complejos de europio (como así también en los de erbio) es más intensa que la de otros materiales triboluminiscentes (Hurt *et al.*, 1966).

Al respecto, Takada *et al.*, 1997, en una investigación realizada sobre las propiedades mecanoluminiscentes de complejos de europio utilizando ligandos derivados de la fenantrolina observaron que de los cuatros compuestos analizados (Figura 2), sólo el $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ y $\text{Eu}(\text{TTA})_3(5\text{-methyl-phen})$ -en forma de polvo- fueron los que mostraron el fenómeno, el cual fue lo suficientemente fuerte para ser visible a la luz del día.

Asimismo, algunos óxidos mixtos dopados con Europio $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$; $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$; $\text{Sr}_{1-x}\text{BaxAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ presentan igualmente propiedades triboluminiscentes con alta emisión, pero en este caso los mecanismos de excitación son muy poco conocidos. Si bien queda mucho por estudiar sobre las propiedades triboluminiscentes de estos compuestos, sus características radiantes han llevado a la creación de sensores de deformación o ruptura en fibras ópticas y plásticos de alta deformación (Briz *et al.*, 2006).

Del mismo modo, existen otras sustancias dopadas con otros elementos, como es el caso del sulfuro de Zinc dopado de manganeso, que también presentan estas propiedades. Al respecto, Xu *et al.*, 1999, han realizado estudios sobre la elaboración de un film de sulfuro de Zn dopado con Mn mediante el cual han obtenido resultados promisorios desde el punto de vista de TL.

Asimismo, a continuación se citan algunas patentes y referencias que revelan el uso de la triboluminiscencia o de material triboluminiscentes en algún contexto específico: Zhang *et al.*, 2004; Mastro *et al.* U.S. Pat. No. 6,710,328 B1 issued Mar. 23, 2004; Qiu *et al.* U.S. Pat. No. 6,281,617 B1 issued Aug. 18, 2001; Storey U.S. Pat. No. 6,270,117 B1 issued Aug. 7, 2001; Akiyama *et al.* U.S. Pat. No. 6,159,394 issued Dec. 12, 2000; Hall-Gouille U.S. Pat. No. 6,071,632 issued Jun. 6, 2000; Watanabe *et al.* U.S. Pat. No. 6,117,574 issued Sep. 12, 2000; Sage *et al.* U.S. Pat. No. 5,905,260, issued May 18,

1999; Xu *et al.*, 1999; Takada *et al.*, 1997; Hansma *et al.* U.S. Pat. No. 5,581,082 issued Dec. 3, 1996; Pappalardo *et al.* U.S. Pat. No. 4,772,417 issued Sep. 20, 1988; Dante U.S. Pat. No. 4,372,211 issued Feb. 8, 1983; Glass, deceased *et al.* U.S. Pat. No. 4,020,765 issued May 3, 1977.

5

En este contexto, y dada la estructura anatómica de la madera, constituida por diversos elementos que le otorgan porosidad y permeabilidad, en la presente invención se plantea el uso de sustancias químicas triboluminiscentes, de fácil cristalización y capaces de penetrar en su interior. Para esto, se requiere de un método de impregnación por vacío presión, por ser el apropiado para permitir la penetración de las sustancias químicas a una profundidad de al menos, $\frac{1}{4}$ de la sección de referencia. La función de esta sustancia triboluminiscente es la de "sensor - detector" de sobrecargas estructurales en madera en uso, emitiendo luminiscencia cuando esto ocurra.

10

15

En base a esto, la presente invención podría enmarcarse como una técnica de carácter no destructivo, al igual que muchas de las técnicas ampliamente utilizadas en la actualidad, cuya finalidad es estimar los valores elasto-resistente de las maderas puestas en servicio; cuestiones inherentes a diferentes metodologías de ensayos no destructivos pueden encontrarse en diversos trabajos de investigación y patentes (Casado *et al.*, 2012; Casado *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2011; Divos & Sismandy Kiss, 2010; Casado *et al.*, 2009; Carballo Collar *et al.*, 2009; Acuña, *et al.*, 2007; Basterra *et al.*, 2006; Bicho *et al.*, 2006; Álvarez, *et al.*, 2005; Casado *et al.*, 2005; Schafer *et al.*, 2008; Fry *et al.*, 1993, entre otros).

20

25

Referencias bibliográficas

Acuña, L.; I. Barranco; M. Casado; C. Martínez; A González. 2007. Análisis y validación de la técnica resistográfica aplicada a la madera estructural. *11º Congreso de Ensayos no Destructivos*. Sociedad Española de Ensayos no Destructivos AEND. Gijón. 343-354.

30

Álvarez, J.; L. Acuña; I. Barranco; M. Casado. 2005. Aplicación del resistógrafo al diagnóstico de elementos singulares en estructuras de madera. *Jornadas de Investigación en la Construcción Instituto Torroja*. Madrid. 12 Pp.

35

Akiyama M.; C.N. Xu; K. Nonaka. 2002. Intense Deformation Luminescence from Sintered Sr~3Al~2O~6: Eu. *Journal of the Ceramic Society of Japan. Ceramic Soc of Japan*, 110(1287), 1029-1031.

40

Akiyama M.; C. Xu; K. Nonaka; T. Watanabe. 2000. Stress emission material and its manufacturing method. Patent US6159394A, 4 Pp.

Basterra, L.A; M. Casado; L. Acuña; O. Pinaza. 2006. Techniques of pseudo-nondestructive testing on structural wood, by extraction of screws. *Revista: ReCo PaR*. Nº 2, 37-59.

45

Bicho, P.; S. Huntley; D. Leclerc; T. Trung; P. Watson. 2006. Method for determining native wood constituents using visible-light raman spectrometry. Patent WO2006086873A1.

- Briz, A; M. de la Fuente; L. Bautista; L. Aubouy; A Paz; O. García; M. Dela Varga; M. Tzvetkova; J. Parra. 2006. Europio: naturaleza, luminiscencia y aplicaciones. *An. Química*, 102(4), 40-45.
- 5 Carballo Collar, J.; E. Hermoso Prieto y R. Díez Barra. 2009. Ensayos no destructivos sobre madera estructural. Una revisión de 30 años en España. Nota Técnica. Kurú: *Revista Forestal (Costa Rica)* 6 (17), 2009. 16 Pp.
- 10 Casado, M.; L. Acuña; L.A Basterra; G. Ramón-Cueto; D. Vecilla. 2012. Grading of structural timber of *Populus x euramericana* clone I-214. *Holzforschung* 66 (5): 633-638.
- Casado, M.; L. Acuña; D. Vecilla; L.A Basterra; E. Relea; G. López. 2011. Ultrasonidos y parámetros de clasificación visual para la caracterización de madera estructural de *Populus x Euramericana* 1-214. 1º *Congresso Ibero-LatinoAmericano da Madeira na Construção*. Coimbra, Portugal. 9 Pp.
- 15 Casado, M.; L. Acuña; D. Vecilla; A Basterra; E. Relea; G. López; G. Ramón. 2009. "Técnicas vibratorias aplicadas a madera estructural de *Populus x euramericana*". *V Congreso Forestal Español*. Ávila. 14 Pp.
- 20 Casado, M.; A Basterra; L. Acuña; O. Pinazo.; C. Martínez; E. Relea; I. Barranco; G. Ramón. 2005. Determinación de la capacidad resistente mediante métodos no destructivos. Aplicación en viguetas de forjado de un edificio singular. *IV Congreso Forestal Español*. Zaragoza, 10 Pp.
- 25 Cheng, X.F.; X.H. Zhu; Y.H. Xu; S.S.S. Raj; J. Wu; X.Z. You. 2002. Crystal structure and Triboluminescence spectrum of a $\mu_2(\text{ONC}_5\text{H}_5)$ bridging dinuclear europium(III) complex. *Journal of Coordination Chemistry*. 55, 421-428.
- 30 Dante, J. 1983. Thermoelectric power supply for warheads. Patent US4372211, 5 Pp.
- Divos, F. & F. Sismandy Kiss. 2010. "Strength Grading of Structural Lumber by Portable Lumber Grading - effect of knots". *The Future of Quality Control for Wood & Wood Products*, Edinburgh The Final Conference of COST Action E53. 7 pp.
- 35 Eddingsaas, N.C.; K.S, Suslick. 2006. Mechanolurninescence: Light from sonication of crystal slurries. *Nature*, 444, 163.
- 40 EN 408:2011+Al:2012. Estructuras de madera. Madera aserrada y madera laminada encolada para uso estructural. Determinación de algunas propiedades físicas y mecánicas.
- Fontenot, R.S.; Hollerman, W.A; Bhat, K.N.; Aggarwal, M.D. 2012. Comparison of the triboluminescent properties for europium tetrakis and ZnS:Mn powders. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6, 15 (9 pp)
- 45 Fry, R.; F. Bechtel; J. Logan. 1993. Stress wave method and apparatus for estimating the structural quality of finger joints. Patent US5237870A, 20 Pp.
- 50 Glass, C.; J. Dante. 1977. Light activated fuze. Patent US4020765, 5 Pp.

- Hall-Goulle, V. 2000. Triboluminescent lanthanide^{III} complexes. Patent US6071632A, 4 Pp.
- 5 Hansma, P.; D. Walters; P. Hillner. 1996. Combined scanning probe and scanning energy microscope. Patent US5581082A, 15 Pp.
- Hurt, C.R.; N. Macvay; S. Bjorklum; N. Filipesc. 1966. High Intensity Triboluminescence in Europium Tetrakis (Dibenzoylmethide)-triethylammonium. *Nature*. 212, 179-180.
- 10 Mastro, S.; V. Mathur; A Jarret. 2004. Fiber optic composite damage sensor. Patent US6710328B1, 19 Pp.
- Pappalardo, R; T. Peters. 1988. Process for preparing high-brightness yellow-emitting triboluminescent phosphors. Patent US4772417, 6 Pp.
- 15 Qiu, H.; K. Sumi; T. Nishiwaki. 2001. Piezoelectric luminous element display device and method for manufacturing same. Patent US6281617B1, 8 Pp.
- Sage, I.; N. Geddes. 1999. Triboluminescent damage sensors. Patent US5905260A, 9 Pp.
- 20 Schafer, M.; R. Ross; J. Erickson; R. Degroot. 2008. System and method of assessing the structural properties of wooden members using ultrasound. Patent CA2386173A1.
- 25 Storey, E. 2001. Deceleration sensor for vehicle air bag. Patent US6270117B1. 4 Pp.
- Sweeting, L.M.; AL. Rheingold; J.M. Gingerich; AW. Rutter; R.A Spence; C.D. Cox; T.J. Kim. 1997. Crystal structure and triboluminescence .2. 9-anthracenecarboxylic acid and its esters. *Chem. Mater.* 9 (5), 1103-1115.
- 30 Takada, N.; J-I Sugiyama; R. Katoh; N. Minami; S. Hieda. 1997. Mechanoluminescent properties of europium complexes. *Synthetic Metals* 91, 351-354.
- Walton, A J. 1977. Triboluminescence. *Advances in Physics*. 26, 887-948.
- 35 Watanabe, T.; C. Xu; M. Akiyama. 2000. Triboluminescent inorganic material and a method for preparation thereof. Patent US6117574A, 8 Pp.
- 40 Wu, S.J.; J.M. Xu; G.Y. Lin; V. Risto; Z.H. Lu; B.Q. Lin; W. Wang. 2011. Estimation of basic density and modulus of elasticity of *Eucalypt clones in southern China* using Non-destructive methods. *Journal of Tropical Forest Science* 23(1): 51-56.
- Xu, C.N.; T. Watanabe; M. Akiyama; X.G. Zheng. 1999. Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS Film. *Materials Research Bulletin*, 34(10/11), 1491-1500.
- 45 Yu, J.B.; H.J. Zhang; R.P. Deng; L. Zhou; Z.P. Peng; L.S. Fu. 2004. *J. Of Rares earths*, 22, 126-128.
- Zhang, K.; W. Zhang; S. Wang; E. Sheng; G. Yang; M. Xie; S. Zhou; Y. Feng; L. Mao; Z. Huang. 2004. Homolysis of the Ln-N (Ln = Yb, Eu) bond. *Synthesis, structural*
- 50

characterization and catalytic activity of ytterbium(II) and europium(II) complexes with methoxyethyl functionalized indenyl ligands. *Dalton Trans.*, 1029-1037.

Breve descripción de la invención

5

La presente invención tiene como objeto proporcionar un indicador de sobrecarga en madera estructural mediante la emisión de luminiscencia a medida que la estructura esté soportando un exceso de carga en servicio, brindando una garantía de seguridad estructural. Para ello, se requiere el empleo de una sustancia de fácil cristalización y de

10

Mediante la solución propuesta, una viga de madera impregnada con una sustancia triboluminiscente y sometida a esfuerzos de flexión o compresión, puede emitir luminiscencia durante la sobrecarga en el rango de longitud de onda de la que esté provista (Ver Figura 3, Figura 4, Figura 5, Figura 6 y Figura 7).

15

La invención podrá ser aplicada sobre diversas especies madereras de interés en el ámbito de la construcción y se aplicará el método de impregnación por vacío-presión para asegurar la penetración del producto químico dentro de la madera en una concentración suficiente para asegurar la presencia de microcristales de aquel tras la evaporación del disolvente.

20

El valor de resistencia a considerar será, dependiendo de la especie de madera, geometría y la tipología estructural, el correspondiente a la carga máxima en la zona elástica del material por unidad de área - tensión en el límite de proporcionalidad, TLP -, dado que valores superiores a los contemplados en la misma indicaran zonas de comprometimiento estructural de la madera por encontrarse en el rango plástico e irreversible de dicho material (Figura 8).

25

Mediante equipos de detección, como el constituido por fotodiodos, amplificador y osciloscopio, se determinará la intensidad de la radiación, la cual dependerá de la sustancia de impregnación utilizada.

30

Con los datos de elasticidad obtenidos y de intensidad de la luminiscencia emitida en ese punto, se determinaran las relaciones estadísticas existentes entre valores de sobrecarga e intensidad de luminiscencia.

35

Breve descripción de las figuras

40

Figura 1: "Ejemplo de complejo de Eu^{3+} triboluminiscente". En este complejo la triboluminiscencia se atribuye a la presencia de la cadena perfluorada (Yu *et al.*, 2004).

Figura 2: "Complejos Eu^{3+} -fenantrolina": E(1): $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$; E(2): $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{bath})$; E(3): $\text{Eu}(\text{TTA})_3(5\text{-methyl-phen})$; E(4): $\text{Eu}(\text{TTA})_3(5\text{-phenyl-phen})$.

45

Figura 3: "Espectros de emisión triboluminiscente" para ZnS:Mn , donde: I: intensidad lumínica; W: longitud de onda (nm); Z(30): 30 μm ZnS:Mn ; Z(24.1): 24,1 μm ZnS:Mn ; Z(8.5): 8,5 μm ZnS:Mn .

Figura 4. "Espectros de emisión triboluminiscente" para β -dicetonatos de europio(III), donde: I: intensidad lumínica; W: longitud de onda (nm); TL: triboluminiscencia; FL: fotoluminiscencia.

5 Figura 5. "Respuesta típica para un fotodetector de silicio" donde se aprecia como la responsividad (R) aumenta con la longitud de onda (W) hasta alcanzar un máximo en 900 nm, punto a partir del cual decae.

10 Figura 6: "Ensayo de flexión en viga de madera (sin tratamiento)-Esfuerzos implicados": se quiere reflejar un ensayo de flexión estática en una viga de madera sin ningún tratamiento, indicando los esfuerzos implicados. El ensayo de flexión estática se corresponde a la metodología tradicional destructiva para realizar una caracterización mecánico-resistente de la misma.

15 Donde: A = Zona-Esfuerzo de compresión; B = Zona-Esfuerzo de tracción; C = Zona-Esfuerzo cortante; P = Carga aplicada (Kg).

20 Figura 7: "Ensayo de flexión en viga de madera impregnada con sustancia triboluminiscente- Esquema del comportamiento de la invención": se trata de reflejar el objetivo de la invención mediante el ensayo de flexión estática de madera impregnada con una sustancia luminiscente. En el mismo se indican la zona-esfuerzo de compresión-A- (superior: líneas punteadas en diagonales), la capa neutra (franja central con línea de punto) y la zona-esfuerzo de tracción-B- (inferior: dobles líneas punteadas) y la zona-esfuerzo cortante-C- (línea continua-sinuosa transversal indicada en la zona central). De este modo quedaría representada la triboluminiscencia mediante la acción de una sobrecarga. Los diferentes patrones son esquemáticos y tratan de indicar las diferentes zonas de esfuerzos obtenidas mediante la aplicación de una carga constante; las intensidades de luminiscencia variarán acorde a la longitud de onda de la sustancia luminiscente utilizada, aunque cabe indicar que la longitud de onda será constante para cada sustancia utilizada, lo que variará con el nivel de carga será la intensidad de la luminiscencia emitida.

35 Figura 8: "Curva ideal Tensión (carga/unidad de área: Kg/mm²) vs Deformación (mm)" se pretende explicar el comportamiento teórico de la madera ante la acción de una carga. En el mismo se indica la TLP, siendo éste el último punto de comportamiento lineal de la deformación (elástico) según la Ley de Hooke (deformaciones proporcionales a la carga aplicada).

40 Donde: T = Tensión (Kg/mm²); O = Deformación (mm); 1 = Tensión de rotura (TR); 2 = Tensión en el límite de proporcionalidad (TLP).

Descripción detallada de la invención

45 De una manera más detallada las etapas fundamentales del procedimiento planteando son:

1 - Selección de especies de madera de interés.

50 2 - Impregnación de la madera mediante un método de vacío - presión (por ser el método que mayor profundidad de impregnación permite), con una sustancia triboluminiscente de fácil cristalización como las que se detallan en los ejemplos de realización.

- 3 - Realización de un ensayo de flexión estática en máquina universal, a fin de evaluar la eficacia de la técnica triboluminiscente planteada y simulando el comportamiento de la madera en servicio ante la sollicitación a esfuerzos combinados de flexión, compresión y tracción, se realiza. Se comienza el ensayo normalmente y tras la deformación mecánica
5 tiene lugar la emisión de luz de longitud de onda variable según sustancia triboluminiscente que se utilice (ver ejemplos de realización).
- 4 - Monitorización de la TL mediante un sistema constituido por un fotomultiplicador, un filtro, un osciloscopio y dos fotodiodos; sistema portátil, versátil y confiable. A la salida del
10 fotomultiplicador, para capturar adecuadamente la luz, se debe ubicar un osciloscopio en secuencia sencilla. La ganancia del fotomultiplicador se ajusta hasta alcanzar la mitad de su intervalo máximo. La luz emitida es, finalmente, medida con dos fotodiodos de silicio con orientaciones diferentes respecto la fuente.
- 15 5 - Posteriormente, evaluación de la rigidez y rotura de la pieza de madera. La rigidez del material es evaluado mediante el módulo de elasticidad a flexión (MOE), mientras que la rotura del material o resistencia máxima será evaluada mediante la determinación del módulo de rotura (MOR).
- 20 6 - Determinación de las relaciones existentes entre la sobrecarga establecida y la intensidad de emisión lumínica, la cual estará directamente relacionada con la energía mecánica ejercida en los cristales de la sustancia utilizada.
- 25 7 - En términos generales, mediante este procedimiento se intenta simular la situación real de una viga trabajando en una estructura. Cabe aclarar que la mera detección de luminiscencia mediante el ensayo ya nos permitirá inferir que algo está sucediendo, independientemente de su valor de rigidez y/o rotura.

Ejemplos de realización de la invención

30

En primer término se expresan las condiciones que son comunes a todos los ejemplos:

- 35 1 - Como representación de los dos grandes grupos taxonómicos, el material de ensayo puede estar constituido por vigas de tamaño estructural de 50 mm x 150 mm x 3000 mm de madera de *Populus* sp y de *Pinus* sp.
- 2 - En ambos casos (*Populus* sp y *Pinus* sp) se podrá lograr una impregnación aceptable utilizando una presión de entre 8-10 Kg/cm² de presión durante 40 min.
- 40 3 - La concentración estará comprendida entre el 10 y el 30% PN (expresadas en peso de sustancia activa (emisor) por unidad de volumen de disolvente o dispersante a utilizar, como aproximación a la relación peso emisor/volumen de madera), suficiente para asegurar la presencia de microcristales de producto tras la evaporación del disolvente.
- 45 3 - Para evaluar la eficacia de la técnica planteada y simulando el comportamiento de la madera en servicio ante la sollicitación a esfuerzos combinados de flexión, compresión y tracción, se realiza un ensayo de flexión estática en máquina universal con carga constante a una velocidad de 0,003 h m/rn/s (siendo h la altura de la sección de ensayo en los ensayos de flexión), según lo establecido en la Norma EN 408:2011+A1: 2012.
- 50 Para conseguir la máxima eficacia, las observaciones se realizarán con la luz del laboratorio de ensayo, apagada. Se comienza el ensayo normalmente y tras la

deformación mecánica tiene lugar la emisión de luz, dependiendo de la sustancia que se utilice (ver ejemplos de realización), será la longitud de onda en la que emita.

5 A continuación se mencionan los ejemplos de realización haciendo hincapié en las diferentes sustancias factibles de utilizar.

Ejemplo 1: Sulfuro de Zinc dopado con manganeso (ZnS:Mn): El impregnado de la madera se realiza con una dispersión de ZnS:Mn en un disolvente orgánico de alta volatilidad como etanol, acetona, acetato de etilo, benceno, tolueno o xilol. Evaporado el
10 disolvente e incorporado el polvo microcristalino de ZnS:Mn a la madera, ésta es susceptible de ser sometida a esfuerzos de flexión, compresión y subsiguiente emisión TL. Tras deformación mecánica tiene lugar la emisión de luz, en este caso amarilla-anaranjada con un pico ancho centrado a 585 nm y un FWHM (Full Width at Half Maximum) de alrededor 125 nm (Figura 3). Para monitorizar la TL se puede utilizar un
15 sistema constituido por un fotomultiplicador (puede ser de tipo Hamamatsu H5783), un filtro, un osciloscopio y dos fotodiodos. El filtro debe ser de 589 nm y ha de ser colocado enfrente del fotomultiplicador. A la salida del fotomultiplicador, para capturar adecuadamente la luz, se debe ubicar un osciloscopio (puede ser Tektronix TDS 3052 u otro similar) en secuencia sencilla. La ganancia del fotomultiplicador se ajusta hasta
20 alcanzar la mitad de su intervalo máximo. La luz emitida es, finalmente, medida con dos fotodiodos de silicio con orientaciones diferentes respecto la fuente. El tiempo de decaimiento de la TL es de alrededor 300 μ s. Una vez que la señal (luz) es adquirida se procede a su análisis utilizando el programa LABVIEW que integra el área bajo la curva y calcula el tiempo de decaimiento para cada emisión particular.

25 Para lograr la eficacia apropiada es preciso realizar las observaciones con la luz de la habitación apagada.

30 Aunque los reactivos de partida son abundantes y baratos, el proceso de dopado precisa altas temperaturas (>1100°C) y esto encarece el producto resultante, sin que sea posible establecer precios determinados en el mercado.

Ejemplo 2: Europio tetraquis(dibenzoilmetanato) trietilamonio. [Eu(DBM)₄(TEA)]: el impregnado de la madera puede hacerse con una solución altamente concentrada de
35 este complejo, solo o mezclado con morfina, utilizando como disolventes preferentemente etanol o acetona. Evaporado el disolvente y sometida la madera a esfuerzos de flexión, compresión, la emisión TL (en el rango 610-620 nm; Figura 4) puede ser analizada utilizando como equipo un detector como el mencionado en el ejemplo anterior. Alternativamente, aprovechando que el Eu(III) tiene bandas de emisión "tipo línea" muy
40 estrechas (monocromaticidad de la emisión mucho mayor, o FWHM mucho menor), se podría utilizar un sistema portátil de doble monocromador UV-Vis (como el G&H OL 756 de OPTE-E-MA) o un monocromador manual (como la serie Manual Mini-Chrom de EdmundOptics) junto con fotodiodo de silicio. Otra alternativa pasaría por recurrir a técnicas de espectroscopía de fluorescencia (o fluorimetría) resuelta en el tiempo (con
45 equipos compactos como el FluoTime 100 de PicoQuant o el Quantaurus-Tau C11367-11 de Hamamatsu), aprovechando el carácter fosforescente de la emisión del Eu(III) (tiempos de vida de los estados excitados >500 ns, frente a tiempos de vida <50 ns para emisiones fluorescentes).

50 La principal ventaja de esta opción es que su rendimiento de emisión triboluminiscente duplica al del ZnS:Mn, siendo visible en condiciones de luz diurna normales. A esto se

suma que las características de monocromaticidad y tiempo de vida de la emisión del Eu(III) facilitan su identificación y su separación de otras bandas de fluorescencia que pudieran aparecer. Adicionalmente, se ha demostrado que es más aconsejable que el ZnS:Mn por su mayor capacidad de detección cuando los esfuerzos son de pequeña magnitud (Fontenot *et al.*, 2012).

Ejemplo 3: Complejo betadiconato de europio (III): complejo $[\text{Eu}_2(\text{TTA})_6(\text{PyO})_2]$ (HTTA = 2-tenoiltrifluoroacetona y PyO = N-óxido de piridina) cuyo máximo triboluminiscente es similar al de la fotoluminiscencia siendo el desorden de los anillos tienilo y grupos CF_3 el responsable de la actividad triboluminiscente. El procedimiento es el mismo que el indicado en el Ejemplo 2. Al originarse la emisión en el ión Eu(III) y ser independiente del entorno de coordinación, la longitud de onda es la misma (~615 nm) que en el Ejemplo 2 y la cromaticidad es similar. La eficiencia triboluminiscente no está establecida, pero se considera similar a la del $[\text{Eu}(\text{DBM})_4(\text{TEA})]$.

También se plantea la posibilidad de combinar el material emisor del Ejemplo 1 con un β -diconato de europio como los referidos en los Ejemplos 2 y 3, toda vez que, si se dopan en distintas zonas de la muestra, es posible distinguir -con un mismo sistema de detección- la región sometida a esfuerzo en base a la diferencia de tiempos de vida para cada material.

Si bien las opciones recogidas en los tres ejemplos anteriores son opciones preferidas, los autores no excluimos la utilización de especies emisoras en otras regiones del rango visible. En concreto, se puede plantear también el uso de β -diconatos de Sm(III), Tb(III) y Nd(III), óxidos de trifenilfosfina con bromuro y cloruro de manganeso, o de azúcares como glucosa, maltosa, ramnosa o sacarosa, como emisores en la región del verde (525-555 nm); y del cloruro de anilinio como material triboluminiscente en la región del azul-violeta (450-460 nm). Estos compuestos tienen el inconveniente de presentar rendimientos de emisión triboluminiscente notablemente inferiores a los de los tres materiales de opción preferente. Adicionalmente, al emitir en longitudes de onda más cortas, la respuesta del detector de silicio es menor que para los productos seleccionados en los Ejemplos 1 a 3.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para control triboluminiscente de sobrecarga en madera estructural el cual es **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- 10 a. Selección de especies de madera de interés.
- b. Impregnación de la madera mediante un método vacío- presión, con una sustancia de fácil cristalización que genera luminiscencia mediante la acción de una sobrecarga (Triboluminiscencia).
- 15 c. Realización de ensayo de flexión estática en máquina universal corroborando la luminiscencia de la madera ante la aplicación de la carga (Triboluminiscencia), a fin de simular la situación en servicio de la madera.
- 20 d. Determinación de la intensidad de luminiscencia emitida mediante un equipo para determinación de la radiación correspondiente.
- 25 e. Determinación de la deformación por unidad de longitud en flexión a la que se expone el material sin que se produzcan deformaciones permanentes y del esfuerzo máximo por unidad de superficie, módulo de elasticidad (MOE) y módulo de rotura (MOR), constituyendo un valor indicativo de la rigidez y la resistencia del material, respectivamente. El primero de ellos se determinará entre el 10-40% de la carga máxima, continuando luego el ensayo hasta la rotura del material para la determinación de su resistencia máxima.
- 30 f. Determinación de la relación existente entre la sobrecarga y la intensidad de la luminiscencia. La intensidad de emisión está directamente relacionada con la energía mecánica ejercida en los cristales de la sustancia utilizada.
- 35 2. Procedimiento para control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el complejo triboluminiscente es sulfuro de zinc dopado con manganeso (ZnS:Mn).
- 40 3. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el complejo triboluminiscente betadicetonatos de europio(III).
4. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el complejo triboluminiscente *Europio tetraquis(dibenzoilmetanato) trietilamonio, [Eu(DBM)₄(TEA)]*.
- 45 5. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque se puede usar una o una combinación de sustancias triboluminiscentes.
- 50 6. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la impregnación debe ser profunda y suficiente para asegurar la presencia de microcristales de producto tras la evaporación del disolvente mediante una presión entre 8-10 Kg/cm² durante un período comprendido entre 40-60 min y con una concentración entre el 10 y el 30% PN

7. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque es útil para la detección de sobrecargas en estructuras de madera.

5 8. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el equipo de determinación de la radiación comprende un fotomultiplicador, un filtro, un osciloscopio y dos fotodiodos de silicio.

10 9. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el equipo de determinación de la radiación comprende un equipo monocromador portátil.

15 10. Procedimiento de control triboluminiscente, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el equipo de determinación de la radiación comprende un equipo compacto de espectroscopía.

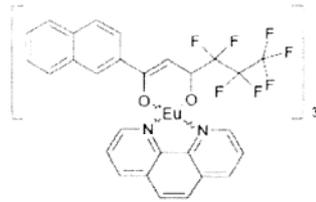


Figura 1

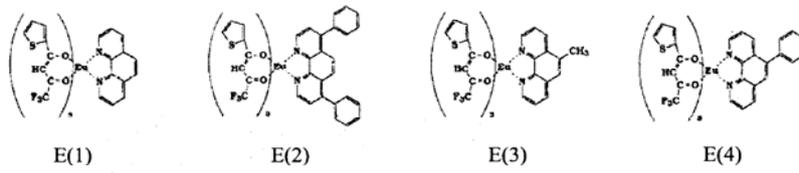


Figura 2

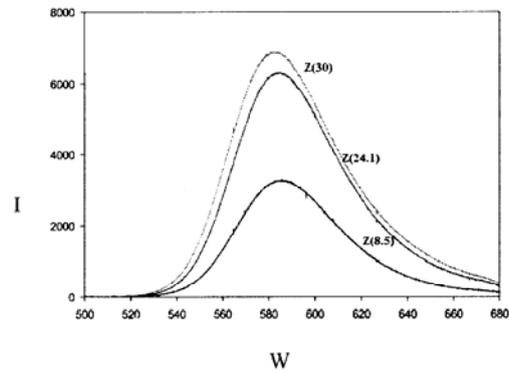


Figura 3

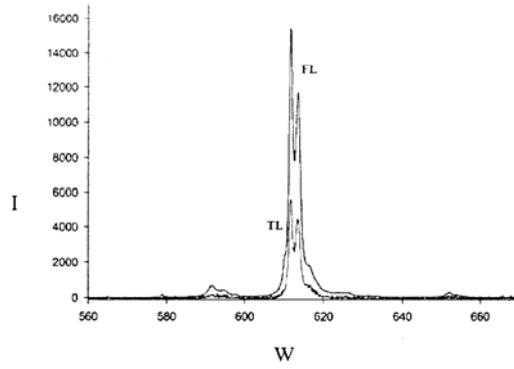


Figura 4

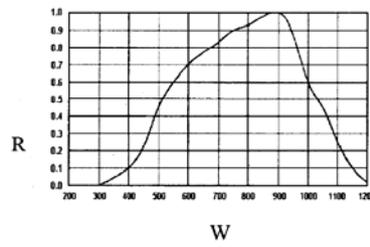


Figura 5

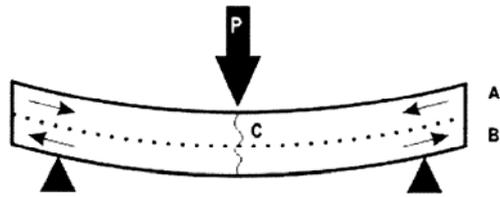


Figura 6

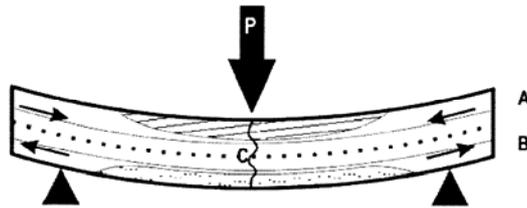


Figura 7

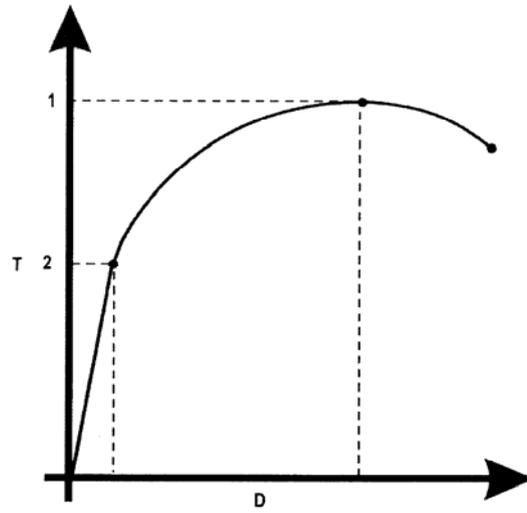


Figura 8



②① N.º solicitud: 201400866

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.10.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	"Idean un método basado en triboluminiscencia para controlar la sobrecarga de la madera estructural". NCYT Amazings, 07/01/2013. Recuperado de internet: http://noticiasdelaciencia.com/not/6025/idean-un-metodo-basado-en-triboluminiscencia-para-controlar-la-sobrecarga-de-la-madera-estructural/ . Todo el documento.	1-10
A	WO 2014157337 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO et al.) 02/10/2014, párrafos [0006], [0048], [0052].	1-10
A	DICKENS T J et al. Enabling damage detection: manufacturing composite laminates doped with dispersed triboluminescent materials. Journal of Reinforced Plastics and Composites 01/09/2011, Vol.30, Nº 22, páginas: 1869 - 1876. Introduction, Experimental.	1-10
A	US 6710328 B1 (MASTRO STEPHEN A et al.) 23/03/2004, columna 2, línea 28 - columna 3, línea 13; columna 3, líneas 35-52; columna 4, línea 57 - columna 5, línea 26.	1-10
A	US 5905260 A (SAGE IAN C et al.) 18/05/1999, columna 1, líneas 27-53; columna 2, línea 25-columna 3, línea 60.	1-10
A	US 2013098164 A1 (OKOLI OKENWA et al.) 25/04/2013, párrafos [0021-0026], [0031], [0032].	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.01.2016

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N3/20 (2006.01)

G01L1/24 (2006.01)

C09K11/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, C09K, G01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INSPEC, XPESP, COMPENDEX.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.01.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	"Idea un método basado en triboluminiscenciapara controlar la sobrecarga de la madera estructural".	07.01.2013
D02	WO 2014157337 A1 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO et al.)	02.10.2014
D03	DICKENS T J et al. Enabling damage detection: manufacturing composite laminates doped with dispersed triboluminescent materials.	31.08.2011
D04	US 6710328 B1 (MASTRO STEPHEN A et al.)	23.03.2004
D05	US 5905260 A (SAGE IAN C et al.)	18.05.1999
D06	US 2013098164 A1 (OKOLI OKENWA et al.)	25.04.2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para el control de sobrecarga en madera estructural en el que la madera es impregnada con una sustancia triboluminiscente.

El documento D01 divulga un método para controlar la sobrecarga de la madera estructural basado en la utilización de materiales triboluminiscentes, que son materiales que emiten luz al ser sometidos a procesos de deformación o ruptura. La madera se impregna con un producto químico triboluminiscente y con los valores obtenidos de intensidad de la luminescencia emitida, se determinan las relaciones existentes entre los valores de sobrecarga y la intensidad de luminescencia (Ver todo el documento).

El documento D02 divulga un material mecanoluminiscente basado en aluminato de estroncio, con europio y al menos un compuesto del siguiente grupo: neodimio, disprosio y holmio, que tiene como aplicación, entre otras, la utilización como recubrimiento sobre materiales estructurales (ej. madera) para medir la distribución de cargas y el estrés (Ver párrafos [0006], [0048], [0052]).

El documento D03 divulga la utilización de compuestos triboluminiscentes para la monitorización in situ de materiales estructurales, en concreto la utilización de sulfuro de zinc dopado con manganeso ZnS:Mn que se impregna por vacío en laminados de materiales compuestos con matriz polimérica y fibras de refuerzo (Ver Introduction, Experimental).

El documento D04 divulga un método para la detección de daños mecánicos en elementos estructurales impregnados con cristales triboluminiscentes, donde dichos elementos pueden estar fabricados de materiales compuestos de matriz metálica, cerámica o polimérica (Ver columna 2, línea 28 - columna 3, línea 13; columna 3, líneas 35-52; columna 4, línea 57 - columna 5, línea 26).

Los documentos D05 y D06 divulgan sendos sensores triboluminiscentes para la detección de daños en construcciones civiles y en materiales utilizados en el campo aeronáutico (Ver D05 columna 1, líneas 27-53; columna 2, línea 25-columna 3, línea 60; D06 párrafos [0021-0026], [0031], [0032]).

Ninguno de los documentos citados en el IET, tomados solos o en combinación, recoge un procedimiento basado en la triboluminiscencia para controlar la sobrecarga de madera estructural con las etapas recogidas en la reivindicación 1 de la solicitud, ni existe en los documentos citados sugerencia alguna que dirija al experto en la materia al mismo, por lo que la reivindicación 1 es nueva y tiene actividad inventiva (Art.6 y Art.8 LP). Las reivindicaciones 2-10 son dependientes de la reivindicación 1 y como ella también cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art.6 y Art.8 LP).