

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 132**

51 Int. Cl.:

**B82Y 15/00** (2011.01)

**G01N 27/30** (2006.01)

**G01N 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2010 PCT/EP2010/066169**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011 WO11069743**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10771429 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2510348**

54 Título: **Método de detección electroquímica**

30 Prioridad:

**08.12.2009 EP 09178381**

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

**18.02.2020**

73 Titular/es:

**NANOCYL S.A. (50.0%)**

**Rue de l'Essor 4**

**5060 Sambreville, BE y**

**UNIVERSITÉ DE BRETAGNE SUD (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LUIZI, FREDERIC;**

**MEZZO, LUCA;**

**FELLER, JEAN-FANÇOIS y**

**CASTRO, MICKAËL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 743 132 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método de detección electroquímica

**Campo de la invención**

5 La presente invención está relacionada con un método de detección de al menos un vapor de analito químico en un entorno gaseoso.

**Estado de la técnica**

10 El documento US 5.417.100 divulga el uso de polímeros conductores en materiales compuestos para detectar la presencia de disolventes en el entorno. La detección de los disolventes se logra por el hinchamiento del polímero en contacto con dichos disolventes, aumentando el espacio entre las cadenas poliméricas. Esta modificación de la configuración de las cadenas poliméricas aumenta la resistividad del material compuesto. Se pueden usar múltiples polímeros conductores juntos en un sistema para detectar múltiples disolventes como se divulga por el documento de patente US 5.698.089.

15 El documento de patente US 5.672.297 divulga el uso de una carga conductora dispersada en un disolvente de aislamiento junto con partículas de polímero hinchables. El hinchamiento de las partículas de polímero inducido por el entorno reduce el volumen del disolvente libre residual y la concentración local de la carga, que alcanza el umbral de percolación. El hinchamiento de las partículas poliméricas induce así cambios importantes en la conductividad eléctrica de la mezcla.

20 El documento de patente US 7.342.479 divulga el uso de recubrimientos que comprenden nanotubos de carbono como sensores químicos, usando cambios en la resistividad eléctrica del recubrimiento para determinar la concentración de un analito químico particular. El recubrimiento descrito en este documento usa la variación de resistividad intrínseca de los nanotubos de carbono incorporados en un aglutinante tal como un polímero. Dichos sensores químicos necesitan ser soportados y se proponen en forma de recubrimientos sobre sustratos dieléctricos.

25 El documento de patente US 6.315.956 divulga un sensor para detectar la presencia de un analito químico. El sensor divulgado comprende una mezcla de polímeros que comprende una primera y una segunda fase de polímero continua (fases co-continuas). La primera fase de polímero continua comprende una carga conductora a una concentración por encima del umbral de percolación, de manera que dicha primera fase es eléctricamente conductora. La segunda fase es aislante y se selecciona de manera que el analito que va a detectarse sea soluble en dicha segunda fase. En presencia del analito, la absorción de dicho analito por la segunda fase induce el hinchamiento de esta fase, induciendo un cambio de conductividad de la mezcla macroscópica. Además, la primera fase de polímero es insensible al analito.

35 Lu J. et al., Thermo- and chemo-electrical behaviour of carbon nanotube filled co-continuous conductive polymer nanocomposites (CPC) to develop amperometric sensors, 2008 MRS Fall Meeting, resumen, divulga el uso de nanocompuesto de polímero conductor (PA12/PCL-MWNT) de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) relleno con policaprolactona (PCL) mezclados con poliamida 12 (PA) para detectar vapores (tolueno) por un método electroquímico.

**Objetivos de la invención**

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un método electroquímico para la detección de al menos un analito químico que venza los inconvenientes del estado de la técnica.

**Sumario de la invención**

40 La presente invención también está relacionada con un método de detección de al menos un vapor de analito químico en un entorno gaseoso que comprende las etapas de:

- proporcionar un sensor electroquímico basado en fibra auto-soportado, comprendiendo dicho sensor basado en fibra al menos un tipo de fibras de material compuesto, comprendiendo dicho tipo de fibras de material compuesto una mezcla de fases co-continuas que comprende una primera y una segunda fase de polímero continua, siendo la primera fase de polímero sensible al vapor de analito químico que va a detectarse en uso, en donde dicha primera fase de polímero comprende una dispersión de nanotubos de carbono a una concentración por encima del umbral de percolación y en donde el analito químico es soluble en dicha primera fase de polímero;
- medir la conductividad eléctrica inicial del sensor basado en fibra;
- 50 - poner dicho sensor basado en fibra en contacto con al menos un analito químico para inducir una modificación de la conductividad eléctrica de las fibras;

- medir la modificación de la conductividad eléctrica resultante de dicho sensor basado en fibra y correlacionar dicha modificación con la identificación del analito químico que va a detectarse,

en donde la relación de viscosidad entre la primera y la segunda fase de polímero comprende entre 0,67 y 1,5.

Según realizaciones preferidas particulares, el método de la invención divulga además al menos una o una combinación adecuada de las siguientes características:

- 5
- el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre el analito químico y la primera fase de polímero es más pequeño que  $5,64 \text{ [J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}]$ ;
  - dichos nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de pared múltiple con un área superficial específica entre 100 y  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- 10
- dicha primera fase de polímero se selecciona del grupo que consiste en policaprolactona, poli(ácido láctico), poli(óxido de etileno) y poli(metacrilato de metilo);
  - dicho al menos un analito químico se selecciona del grupo que consiste en disolventes aromáticos, preferentemente estireno y tolueno;
  - dicho al menos un analito químico se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, preferentemente metanol;
- 15
- dicho al menos un analito químico se selecciona del grupo que consiste en disolventes clorados, preferentemente triclorometano;
  - dicha segunda fase de polímero es una poliolefina, preferentemente polietileno o polipropileno;
  - dicha segunda fase de polímero es poliamida;
  - la primera fase de polímero es policaprolactona, para la detección de tetrahidrofurano;
- 20
- la primera fase de polímero es poli(ácido láctico) para la detección de estireno;
  - la primera fase de polímero es poli(óxido de etileno) para la detección de metanol;
  - la primera fase de polímero es poli(metacrilato de metilo) para la detección de triclorometano;
  - se proporcionan varios sensores electroquímicos basados en fibra diferentes;
  - la relación de viscosidad entre la primera y la segunda fase de polímeros comprende entre 0,8 y 1,2;
- 25
- la mezcla de fases co-continuas comprende además un compatibilizador, preferentemente, dicho compatibilizador se selecciona del grupo que consiste en poliolefina injertada con anhídrido maleico, ionómeros y copolímeros.

### **Breve descripción de los dibujos**

30 La Figura 1 representa el proceso de hilado para la producción de las fibras usadas en el sensor electroquímico basado en fibra usado en el método.

La Figura 2 representa un análisis de SEM de una sección transversal de una fibra que comprende una mezcla de PP / PCL a 50/50 en peso con 3 % de CNT (muestra 4) dispersados en la fase PCL, después de la extracción de la fase PCL.

35 La Figura 3 representa un gráfico de la relación de continuidad de PCL medida por extracción selectiva de PCL usando ácido acético.

La Figura 4 representa la conductividad eléctrica en función del peso de la fracción de PCL en tanto PA12 como PP.

La Figura 5 representa imágenes de SEM de mezclas de PA12/PCL a 50/50 en peso (muestra 9) después de la extracción de la fase PCL.

40 La Figura 6 representa el cambio en la conductividad eléctrica (amplitud relativa) de fibras de diversas composiciones en presencia de triclorometano.

La Figura 7 representa el cambio en la conductividad eléctrica (amplitud relativa) de fibras de diversas composiciones en presencia de tolueno.

La Figura 8 representa el cambio en la conductividad eléctrica (amplitud relativa) de fibras de diversas composiciones en presencia de estireno.

La Figura 9 representa el cambio en la conductividad eléctrica (amplitud relativa) de fibras de diversas composiciones en presencia de metanol.

La Figura 10 representa el cambio en la conductividad eléctrica de fibras de PA12/PMMA (muestra 9) en presencia de diversos vapores de analitos químicos en modo dinámico a  $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de vapor.

- 5 La Figura 11 representa el cambio en la conductividad eléctrica de fibras de PP/PCL en presencia de diversos analitos químicos líquidos.

La Figura 12 representa el cambio en la conductividad eléctrica de fibras de PA12/PMMA (muestra 9) en presencia de diversas cantidades de vapores de cloroformo en modo dinámico para diversos caudales.

**Descripción detallada de la invención**

- 10 El sensor basado en fibra adecuado para la detección de al menos un analito químico comprende una mezcla de al menos dos fases de polímero co-continuas. Por mezcla de fases co-continuas se indica una mezcla de fases que comprende dos fases continuas.

La primera fase de polímero comprende una carga conductora, tal como nanotubos de carbono (CNT). El analito químico que va a detectarse es soluble en la primera fase de polímero.

- 15 Por soluble se indica en la presente invención que al menos algunos de los analitos químicos se pueden absorber o expulsar por la primera fase de polímero en respuesta a cambios en la concentración de analito medioambiental.

La absorción del analito químico puede inducir un hinchamiento de dicha primera fase de polímero. El hinchamiento inducido modifica el contacto entre los CNTs y, por tanto, produce un cambio medible en la conductividad eléctrica de la fibra.

- 20 Alternativamente, la difusión de un analito puede ser suficiente para inducir una interacción de las cadenas (por fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógeno) entre el analito químico y dicha primera fase de polímero de manera que las cadenas de polímero sean capaces de reordenar su configuración. Esto dará como resultado un movimiento de CNTs que alterará la conducción de electrones. Así, dicha primera fase de polímero puede ser sensible a malos disolventes y dar una señal eléctrica incluso sin hinchamiento observable de la matriz de polímero.

- 25 La solubilidad de un disolvente en un polímero se puede deducir, por ejemplo, del parámetro de interacción de Flory-Huggins definido por la ecuación:

$$\chi_{12} = \frac{V_{seg} (\delta_{Tpol} - \delta_{Tdis})^2}{RT}$$

donde  $\delta_T$  es la energía total de enlaces entre moléculas derivada de:

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

- 30 donde  $\delta_d$  es la energía de los enlaces de dispersión entre moléculas,  $\delta_p$  es la energía de los enlaces polares entre moléculas y  $\delta_h$  es la energía de los enlaces de hidrógeno entre moléculas. Los ejemplos de valores de los parámetros se dan en la Tabla 1.

- 35 La concentración de la carga conductora en la primera fase de polímero está, en ausencia del analito, por encima del umbral de percolación, de manera que dicha primera fase de polímero es conductora. El umbral de percolación es la concentración de carga mínima a la que una trayectoria continua eléctricamente conductora se forma en el material compuesto. Este umbral se caracteriza por un aumento escalonado de la conductividad de la mezcla con una concentración de carga creciente. Normalmente, en materiales compuestos de polímero conductores, este umbral se considera que es la concentración de la carga que induce una resistividad inferior a  $10^6 \text{ ohm.cm}$ .

Tabla 1. Parámetros de solubilidad de disolventes y polímero y parámetros de interacción de Flory-Huggins

	$\Delta_T$ [1] [J <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> ]	$\delta_d$ [2] [J <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> ]	$\delta_p$ [3] [J <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> ]	$\delta_h$ [4] [J <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> ]	Vol. molar [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\chi_{12}$ [5] (PCL/ disolvente)	$\chi_{12}$ (PC/ disolvente)	$\chi_{12}$ (PMMA/ disolvente)	$\chi_{12}$ (PEO/ disolvente)	$\chi_{12}$ (PLA/ disolvente)
Agua	47,9	15,5	16	42,4	18,1	5,09	5,64	5,6	4,82	4,38
Metanol	29,7	15,1	12,3	22,3	40,5	1,10	1,51	1,48	0,92	0,65
Tolueno	18,2	18	1,4	2	106,3	0,47	0,15	0,17	0,69	1,16
Tetrahidrofurano (THF)	19,4	16,8	5,7	8	81,4	0,14	0,02	0,02	0,26	0,53
Cloroformo	19	17,8	3,1	5,7	79,7	0,2	0,04	0,05	0,33	0,62
Diclorometano	9,9	8,9	3,1	3,0	65,3	3,5	5,64	2,79	3,99	4,80
Estireno	19	18,6	1	4,1	114,5	0,288	0,06	0,07	0,47	0,89
Poli(oxetileno)	22,2	17,2	10,8	9	37	-	-	-	-	-
Poli(ácido láctico)	23,4	15,4	15	9,3	57	-	-	-	-	-
Poli(metacrilato de metilo)	20,2	17,02	5,8	9,2	84	-	-	-	-	-
Poli(carbonato)	20,1	18,7	2,9	7	203	-	-	-	-	-
Poli(caprolactona)	21,5	18,1	9	7,2	96	-	-	-	-	-

[1]  $\delta_T$ : La energía total de enlaces entre moléculas derivada de  $\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ .

[2]  $\delta_d$ : La energía de los enlaces de dispersión entre moléculas

[3]  $\delta_p$ : La energía de los enlaces polares entre moléculas

[4]  $\delta_h$ : La energía de los enlaces de hidrógeno entre moléculas

$$\chi_{12} = \frac{V_{seg}(\delta_{pol} - \delta_{fibre})^2}{RT}$$

[5]  $\chi_{12}$ : Parámetro de interacción de Flory-Huggins definido por la ecuación

La primera fase de polímero se selecciona de tal forma que tenga una buena compatibilidad con el analito que va a detectarse (es decir, se pueda absorber el analito). Por ejemplo, para detectar el vapor de un disolvente, la primera fase de polímero se seleccionará de manera que el parámetro de interacción de Flory Huggins entre el analito que va a detectarse y la primera fase de polímero sea más pequeño que aproximadamente  $6 \text{ [J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}]$ , preferentemente más pequeño que  $5,64 \text{ [J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}]$ .

Debido a la alta compatibilidad de la primera fase de polímero con el analito químico, grandes cantidades de este analito químico pueden difundir a través y ser absorbidos por dicha primera fase de polímero, dando como resultado una modificación de la movilidad local de la cadena de polímero, que induce una reorganización de CNT dando como resultado una modificación de la resistividad macroscópica de la fibra. Esta difusión puede conllevar un hinchamiento de la primera fase de polímero.

A altas concentraciones de analito, el hinchamiento puede ser tan alto que las propiedades mecánicas de la primera fase disminuyan seriamente. Por ese motivo, es necesario un material de soporte para mantener la integridad mecánica de la fibra. Este material de soporte se forma por la segunda fase de polímero. Dicha segunda fase de polímero se selecciona para ser casi insensible al analito químico y es no conductora. La segunda fase de polímero también actúa de envoltura protectora que, en uso, preserva la integridad de la fibra.

Preferentemente, cuando se usa en un entorno líquido, la segunda fase de polímero se selecciona del grupo que consiste en poliolefina, más preferentemente polipropileno o polietileno.

Preferentemente, cuando se usa en un entorno gaseoso, la segunda fase de polímero se basa en poliamida.

Las fibras se producen en un sistema de hilado, como se muestra en la Fig. 1. El uso de fibras trae varias ventajas: se puede optimizar la relación entre la superficie y el volumen usando varias fibras en haces, reduciendo así el retardo de tiempo de respuesta en las mediciones de la resistividad, las fibras se pueden incluir en textil inteligente, se pueden moldear fácilmente en formas geométricas particulares, etc.

La compatibilidad de la mezcla de polímeros tiene un impacto sobre la capacidad de ser hilado de los sistemas bifásicos. Más particularmente, la adhesión entre ambas fases mejora la capacidad de ser hilado de la mezcla. Esta adhesión se puede lograr ya sea por la selección de pares de polímeros que se adhieren intrínsecamente, como por la adición de un compatibilizador en una de las fases de polímero. Los ejemplos de compatibilizadores son poliolefinas injertadas en anhídrido maleico, ionómeros, copolímeros de bloque que comprenden un bloque de cada fase, etc. Esta cohesión también tiene un impacto sobre la morfología de la mezcla.

Para permitir la co-continuidad de fases, la relación de viscosidades entre las dos fases del sistema bifásico comprende entre 0,67 y 1,5, más preferentemente comprendida entre 0,8 y 1,2, idealmente próxima a 1. Los otros parámetros que determinan la co-continuidad son la naturaleza de los polímeros (viscosidades, tensión interfacial y la relación de estas viscosidades), sus fracciones volumétricas y las condiciones de procesamiento.

Una forma conveniente de evaluar las viscosidades en la presente descripción es el denominado procedimiento de MFI descrito en ISO 1133:1997, a una temperatura próxima a la temperatura de extrusión de las fibras (es decir,  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  para PE y  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  para PP como un ejemplo). Dichas mediciones de MFI son estimadores relativos normalmente buenos de la viscosidad real en las condiciones de extrusión usuales. Alternativamente, las viscosidades se pueden medir dinámicamente según ISO 11443 en condiciones de cizallamiento próximas a las condiciones de exclusión. Pero dichos métodos son mucho más difíciles de usar, y, como ya se ha establecido, en la medida en que se necesite la relación de viscosidad, los MFI representan estimadores suficientes.

#### 40 Ejemplos

Los ejemplos presentados se relacionan con mezclas que comprenden:

- Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(ácido láctico) (PLA) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como la primera fase de polímero;
- Polipropileno (PP) y poliamida 12 (PA12) como la segunda fase de polímero;
- 45 - Nanotubos de carbono (CNT)

PCL, concretamente CAPA 6800 de Solvay, es un polímero biodegradable con una temperatura de fusión relativamente baja de aproximadamente  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . El poli(óxido de etileno) se proporcionó por Sima Aldrich, el nombre de grado era PEO 181986. El PMMA usado fue VQ101S proporcionado por Rhöm. PLA fue el grado L-9000 comercializado por Biomer.

50 Se eligió PP del tipo H777-25R de DOW. PA12 fue Grilamid L16E de EMS-Chemie. Estos PP y PA12 son tipos de hilado y deben conducir a una buena capacidad de ser hilado de las mezclas.

Se prepararon materiales compuestos de estos polímeros con diversos contenidos de peso de nanotubos de carbono (CNT) de Nanocyl con diversas fracciones másicas. Los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono

de pared múltiple con un diámetro entre 5 y 20 nm, preferentemente entre 6 y 15 nm, y un área superficial específica entre 100 m<sup>2</sup>/g y 400 m<sup>2</sup>/g.

5 La producción de las fibras se hizo en un proceso de dos etapas. En una primera etapa, los nanotubos de carbono se dispersaron en el primer polímero en una prensa extrusora de doble husillo de incorporación mediante mezclado. Entonces se peletizan los extruidos obtenidos y se combinan en seco con el segundo polímero.

Entonces se alimentó la mezcla en seco obtenida en la tolva de una prensa extrusora de un solo husillo, alimentando una hilera de hilado como se representa en la Fig. 1. Las temperaturas en las diversas zonas correspondientes a la Fig. 1 se resumen en la Tabla 2. Las temperaturas se fijaron para una segunda fase de polímero dada.

Tabla 2: Temperaturas en °C en las diferentes zonas de extrusión correspondientes a la Fig. 1

Primer polímero	A	B	C	D	E	F	G
PP	180	190	200	210	230	230	230
PA12	180	185	190	195	200	200	200

10

La composición de los materiales compuestos de polímero conductor (CPC) preparados para los experimentos adicionales se detalla en la Tabla 3.

Tabla 3: Composiciones de CPC usadas en experimentos de co-continuidad y conductividad.

	mezcla de polímeros	fracción másica de la fase de polímero: primer polímero/ segundo polímero	Fraciones másicas de CNT en la primera fase de polímero en % en peso
Muestra 1	PCL/PP	80/20	3
Muestra 2	PCL/PP	70/30	3
Muestra 3	PCL/PP	60/40	3
Muestra 4	PCL/PP	50/50	3
Muestra 5	PCL/PA12	80/20	6
Muestra 6	PCL/PA12	70/30	6
Muestra 7	PCL/PA12	60/40	6
Muestra 8	PCL/PA12	50/50	6
Muestra 9	PMMA/PA12	50/50	2
Muestra 10	PLA/PA12	50/50	2
Muestra 11	PEO/PA12	50/50	3
Muestra 12	PCL/PA12	50/50	3

15 Se usó una máquina de hilado del fundido (Spinboy I fabricada por Busschaert Engineering) para obtener los hilos multifilamento. Se cubren los hilos multifilamento con un acabado del hilado, se enrollan en dos rollos calentados con velocidades variables (S1 y S2) para regular la relación de extracción. La extracción teórica del multifilamento se da por la relación DR = S2/S1. Durante el hilado de la fibra, el polímero fundido que contiene nanotubos es forzado a pasar a través de un cabezal de hilera con un diámetro bastante bajo (400 μm o 1,2 mm dependiendo del polímero) y a través de una serie de filtros. Se optimizaron varios parámetros durante el proceso para obtener mezclas hilables. Estos parámetros fueron principalmente la temperatura de las zonas de calentamiento, la velocidad de la bomba que dosifica el volumen y la velocidad del rollo.

**Determinación de la continuidad de la fase de PCL por extracción selectiva**

25 Se ha realizado un amplio estudio de la co-continuidad de las mezclas de PP/PCL y PA12/PCL. La extracción selectiva de una fase proporciona una buena estimación de la co-continuidad de una mezcla. Esto se logra por la disolución de PCL en ácido acético, no teniendo este disolvente efecto sobre PA12 y PP. Si la mezcla tiene una

estructura nodular, no se afectarán las inclusiones de PCL por el disolvente, por lo que no se disuelven. El porcentaje de la continuidad de fase PCL se deduce entonces por medición de la pérdida de peso.

5 Para retirar PCL, se sumergieron fibras de cada mezcla en ácido acético durante 2 días a temperatura ambiente. Entonces se aclararon las hebras extraídas en ácido acético y se secaron a 50 °C para retirar el ácido acético. Después de repetir el proceso de extracción varias veces, el peso de espécimen converge hacia un valor constante.

Se calculó la continuidad de fase usando la relación entre la parte de PCL soluble y la concentración de PCL inicial en la mezcla, donde la parte de PCL disoluble es la diferencia másica de la muestra antes y después de la extracción.

La parte de PCL en la mezcla se calcula usando la siguiente ecuación:

10  $\% \text{ de continuidad de PCL} = ((\text{peso de PCL inicial} - \text{Peso de PCL final}) / (\text{Peso de PCL inicial})) * 100 \%$

Los resultados se representan en la Fig. 3. Se puede observar en esa figura que la continuidad de PCL se alcanza a aproximadamente 40 % de PCL en PA12 y 30 % de PCL en PP.

### Detección de vapor

15 En el denominado modo de análisis estático, se introduce la cantidad deseada de moléculas de disolvente a analizar en una cámara cerrada. En condiciones saturadas, el disolvente está presente en un estado líquido en el fondo de la cámara. Se investigaron los comportamientos de detección de vapor de varias muestras para vapor de tolueno, estireno, triclorometano, THF, agua y metanol. Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica con un multímetro Keithley 2000 a temperatura ambiente. Cada muestra se expuso a vapores orgánicos saturados durante 300 s y luego se movieron a un desecador con atmósfera de aire seco. Se repitieron los ciclos tres veces. Se midió automáticamente la resistencia de la fibra cada 10 s. Entonces se definió la amplitud relativa como  $(R - R_0) / R_0$ , donde  $R_0$  es la resistencia inicial del material compuesto (es decir, cuando se expone a la atmósfera de aire).

20 En el denominado modo dinámico, se investigaron las propiedades electroquímicas de las fibras de material compuesto que comprenden CNTs registrando sus respuestas eléctricas cuando se sometieron a 15 min de ciclos sucesivos de corrientes de nitrógeno y vapor. El sistema dinámico que consiste en controladores de flujo másico, burbujeadores de disolvente y válvulas eléctricas está controlado por el software LabView. El burbujeo de gas  $N_2$  en disolvente líquido proporcionó una corriente de vapor saturado, que se diluyó a su vez por un segundo caudal de  $N_2$  hasta la concentración deseada a temperatura ambiente. El diseño del dispositivo permite mantener constante el caudal total  $Q_v$  ( $cm^3 \cdot min^{-1}$ ), mientras que el caudal de analito se adapta para investigar el efecto del contenido de analito. Se registraron las características eléctricas del transductor de CPC con un multímetro KEITHLEY 6517A. Las muestras se colocaron en una cámara de 9 cm × 3 cm × 3,5 cm.

25 Las amplitudes relativas obtenidas con las diferentes muestras y diferentes disolventes se representan en la Fig. 6 a 12. Se puede observar en esas figuras que cada primera fase de polímero particular tiene una sensibilidad específica hacia un disolvente particular. Por ejemplo, PLA muestra una mejor sensibilidad a vapor de estireno y PEO muestra una mejor sensibilidad a vapor de metanol. Esas diferencias se pueden usar ventajosamente en dispositivos de detección de vapor que comprenden varias fibras de detección para mejorar la selectividad de los dispositivos hacia productos químicos particulares.

35



## REIVINDICACIONES

1. Método de detección de al menos un vapor de analito químico en un entorno gaseoso que comprende las etapas de:

- 5 - proporcionar un sensor electroquímico basado en fibra auto-soportado, comprendiendo dicho sensor basado en fibra al menos un tipo de fibras de material compuesto, comprendiendo dicho tipo de fibras de material compuesto una mezcla de fases co-continuas que comprende una primera y una segunda fase de polímero continua, siendo la primera fase de polímero sensible al vapor de analito químico que va a detectarse en uso, en donde dicha primera fase de polímero comprende una dispersión de nanotubos de carbono a una concentración por encima del umbral de percolación y en donde el analito químico es soluble en dicha primera fase de polímero;
- 10 - medir la conductividad eléctrica inicial del sensor basado en fibra;
- poner dicho sensor basado en fibra en contacto con al menos un analito químico para inducir una modificación de la conductividad eléctrica de las fibras;
- 15 - medir la modificación de la conductividad eléctrica resultante de dicho sensor basado en fibra y correlacionar dicha modificación con la identificación del analito químico que va a detectarse,

en donde la relación de viscosidad entre la primera y la segunda fase de polímeros comprende entre 0,67 y 1,5.

2. Método según la reivindicación 1, en donde el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre el analito químico y la primera fase de polímero es más pequeño que 5,64 [J1/2cm-3/2].

20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde dichos nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de pared múltiple con un área superficial específica entre 100 y 400 m<sup>2</sup>/g.

4. Método según la reivindicación 1, 2 o 3, en donde dicha primera fase de polímero se selecciona del grupo que consiste en policaprolactona, poli(ácido láctico), poli(óxido de etileno) y poli(metacrilato de metilo).

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicho al menos un analito químico se selecciona del grupo que consiste en disolventes aromáticos, preferentemente estireno y tolueno.

25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicho al menos un analito químico se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, preferentemente metanol.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicho al menos un analito químico se selecciona del grupo que consiste en disolventes clorados, preferentemente triclorometano.

30 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicha segunda fase de polímero es una poliolefina, preferentemente polietileno o polipropileno.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicha segunda fase de polímero es poliamida.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la primera fase de polímero es policaprolactona, para la detección de tetrahidrofurano.

35 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la primera fase de polímero es poli(ácido láctico) para la detección de estireno.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la primera fase de polímero es poli(óxido de etileno) para la detección de metanol.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la primera fase de polímero es poli(metacrilato de metilo) para la detección de triclorometano.

40 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la relación de viscosidad entre la primera y la segunda fase de polímeros comprende entre 0,8 y 1,2.

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la mezcla de fases co-continuas comprende además un compatibilizador seleccionado del grupo que consiste en poliolefina injertada con anhídrido maleico, ionómeros y copolímeros de bloque que comprenden un bloque de cada fase.

45

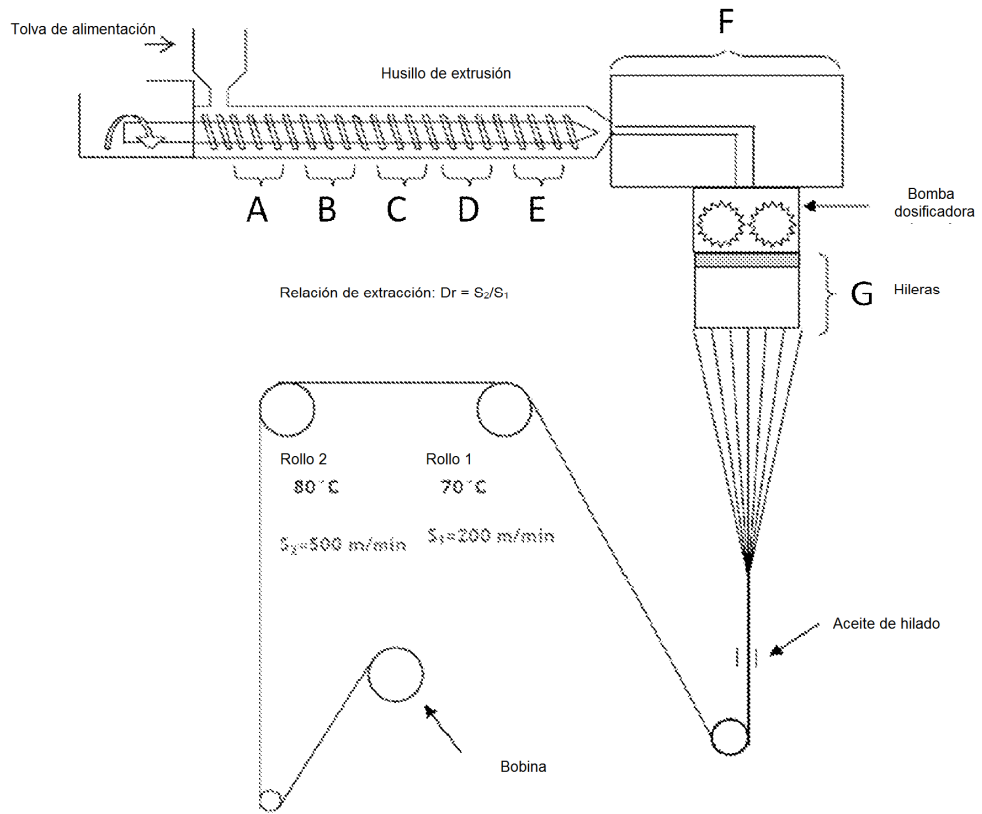


Figura 1

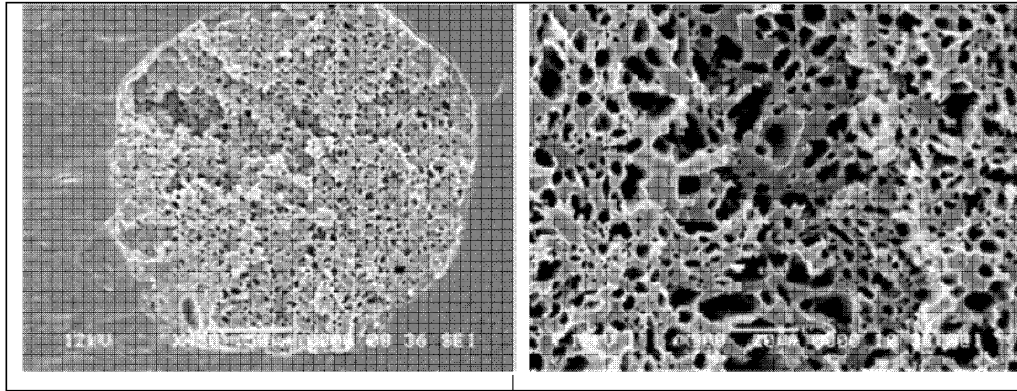


Figura 2

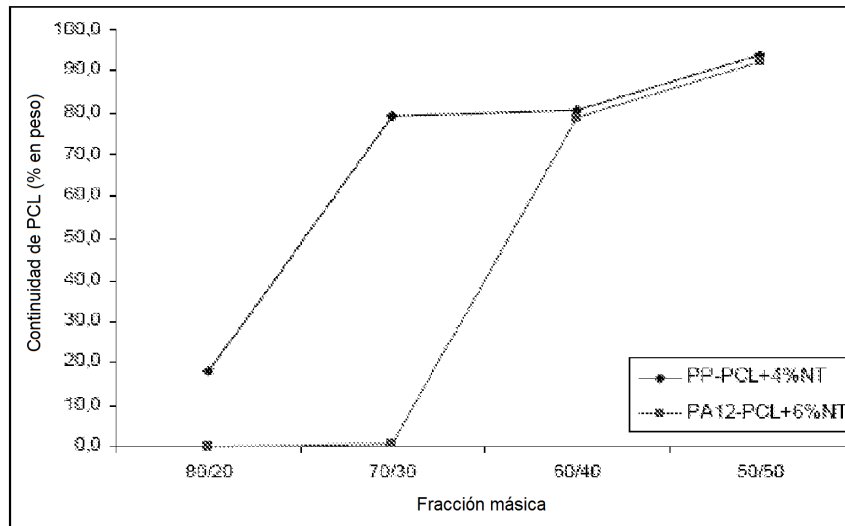


Figura 3

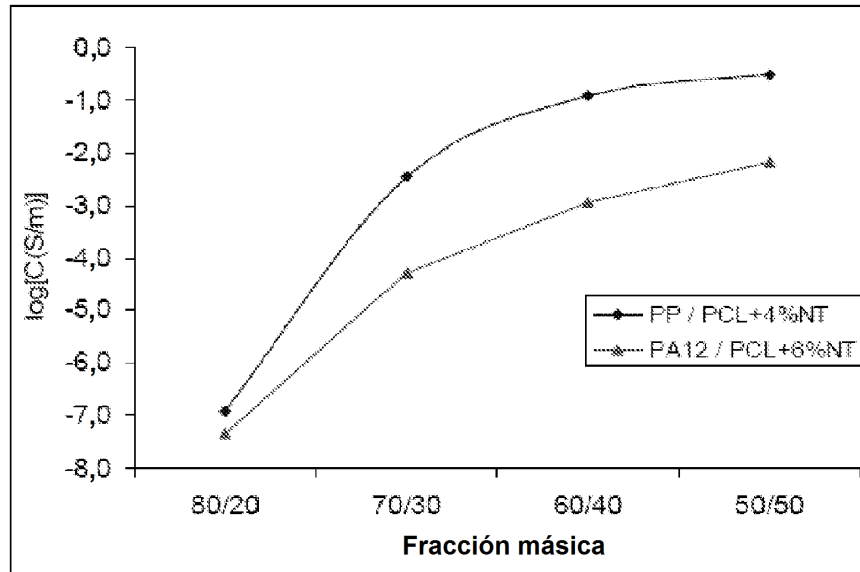


Figura 4

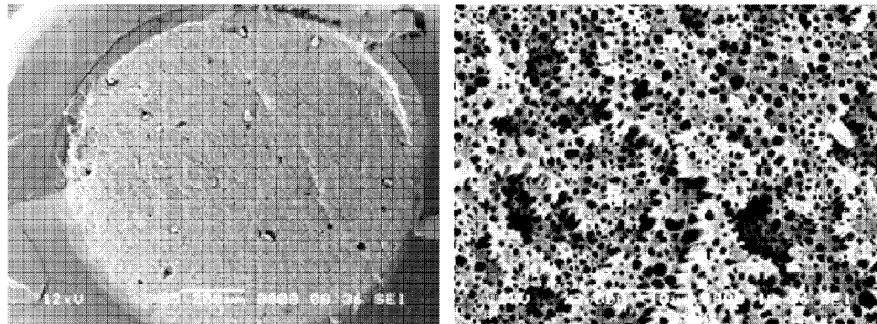


Figura 5

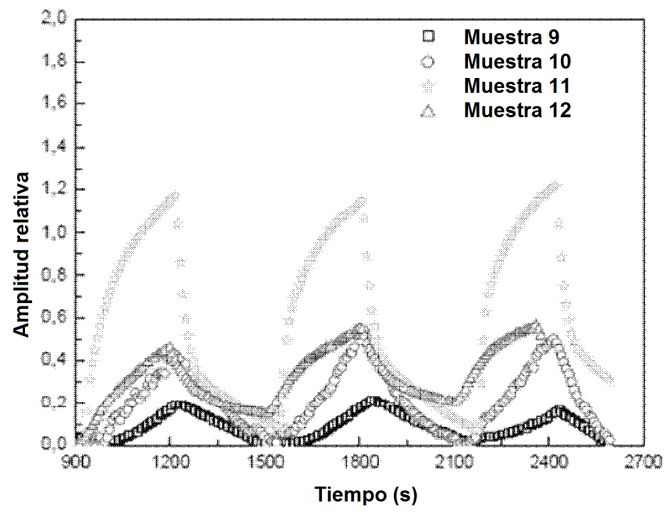


Figura 6

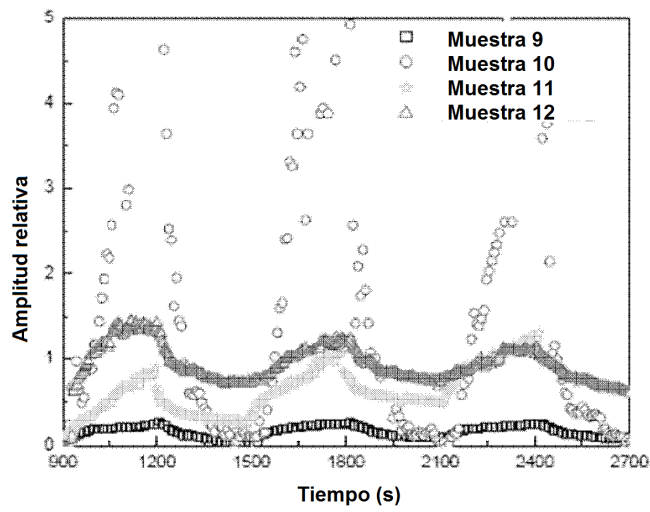


Figura 7

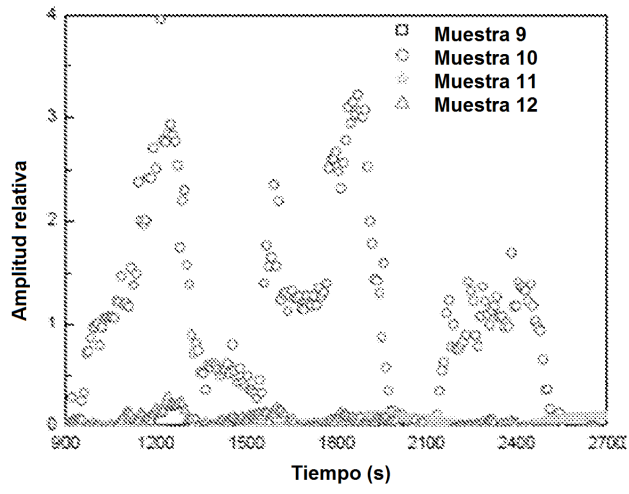


Figura 8

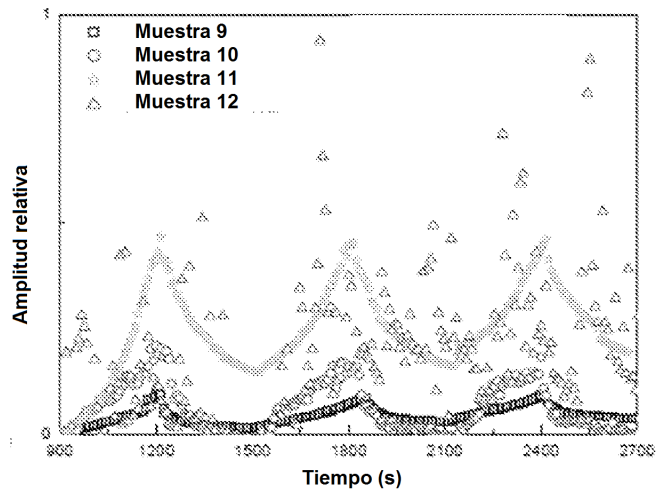


Figura 9

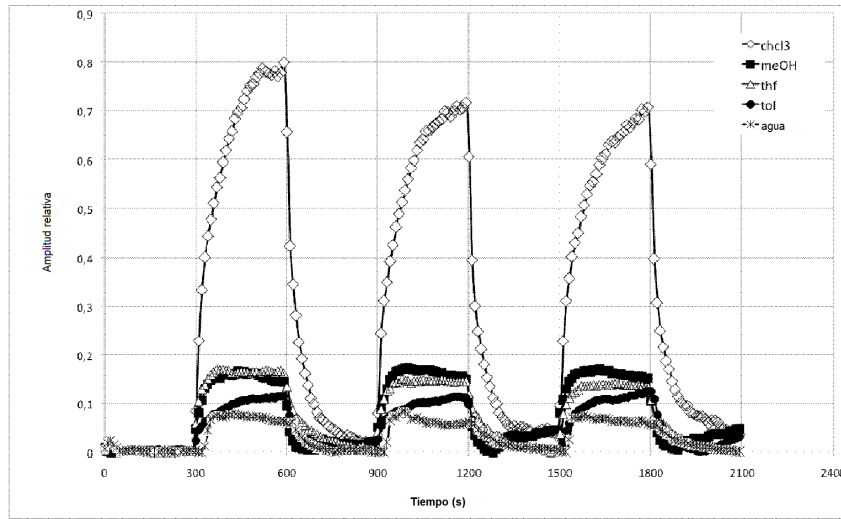


Figura 10

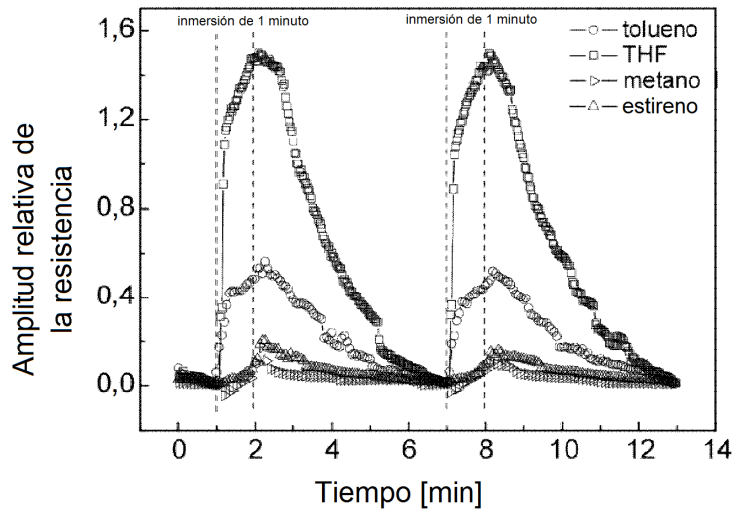


Figura 11

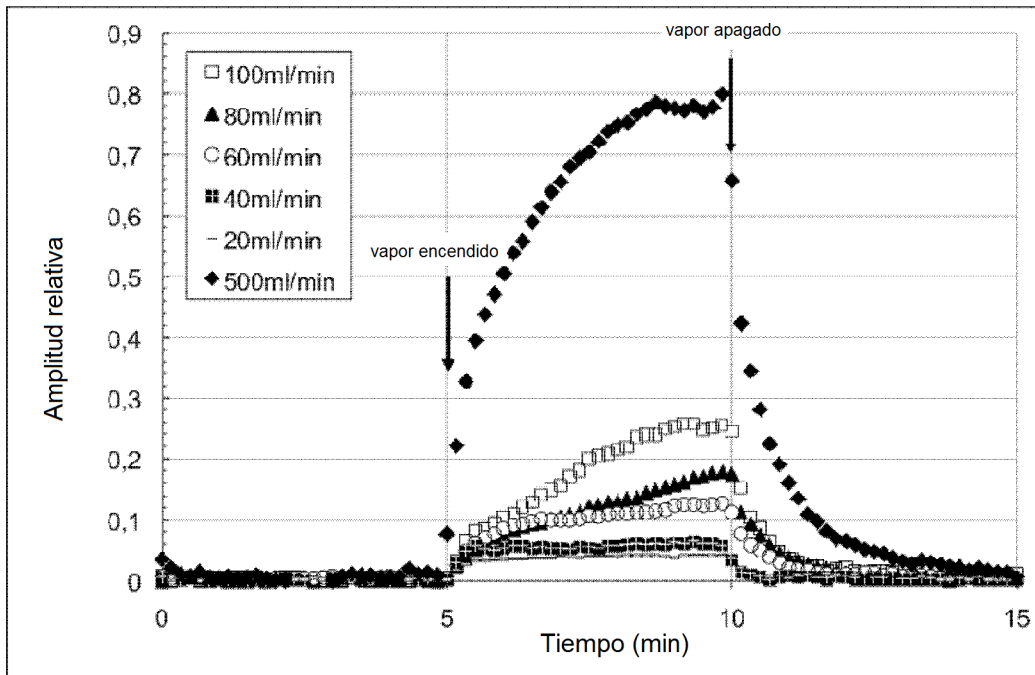


Figura 12