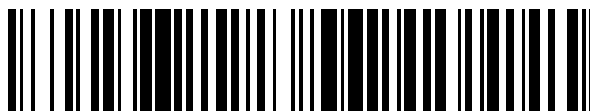


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 823**

51 Int. Cl.:

G01D 21/00	(2006.01)	G01L 1/22	(2006.01)
G01L 1/18	(2006.01)	H01B 1/22	(2006.01)
H01B 1/24	(2006.01)		
B82Y 15/00	(2011.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		
C08J 5/04	(2006.01)		
C08K 5/00	(2006.01)		
C08L 47/00	(2006.01)		
C08L 75/04	(2006.01)		
C08L 83/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2016 PCT/EP2016/066348**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17009256**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2016 E 16741573 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3320306**

54 Título: **Sensor de una característica física, que comprende preferentemente una estructura multicapas**

30 Prioridad:

10.07.2015 FR 1556583

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

21.05.2020

73 Titular/es:

**CPC TECHNOLOGY (50.0%)
472 Chemin de la Côte de Grâce
14600 Equemauville, FR y
UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BENECH, GABRIEL;
LEGRAND, JEAN-MARC;
FELLER, JEAN-FRANÇOIS;
CASTRO, MICKAËL y
TUNG, TRAN THAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 761 823 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

Sensor de una característica física, que comprende preferentemente una estructura multicapas

5 La presente invención se refiere al campo de los sensores que se presentan especialmente en forma de parches destinados a integrarse en un dispositivo a controlar. El dispositivo a controlar puede, por ejemplo, ser una junta de estanqueidad, un cable, por ejemplo, un obenque, un tubo, por ejemplo de acero recubierto de poliuretano o de acero atacado, una pieza de material compuesto, por ejemplo para la aeronáutica, el automóvil, las turbinas submarinas o las turbinas eólicas.

10 El sensor puede estar destinado a vigilar una característica física, por ejemplo detectar la presencia de un compuesto químico, especialmente orgánico, a partir de las interacciones fisicoquímicas con las moléculas, o una tensión, un agrietamiento, la fatiga de un material, o también una deformación, tal como la fluencia de un material, o también una temperatura.

15 La invención se refiere más particularmente a sensores que comprenden una estructura compuesta formada de materiales conductores y de materiales poliméricos, denominándose tales estructuras de otro modo como Compuestos Poliméricos Conductores (CPC). Estas estructuras tienen un fuerte potencial como materiales multifuncionales de alto rendimiento.

20 La invención se refiere también a los procedimientos de fabricación de tales sensores, y sus usos.

Se conoce por ejemplo de la patente US 7 730 547 un sensor CPC que contiene nanotubos de carbono.

25 Existe la necesidad de mejorar estos sensores, su fabricación y sus posibles usos en múltiples campos en los que el seguimiento de algunas características físicas puede ser útil.

La invención tiene como objetivo responder a todo o parte de estas necesidades y tiene por objeto, según uno primero de sus aspectos, un sensor de una característica física, que comprende una estructura multicapa que comprende:

30 - al menos una capa eléctricamente conductora, que comprende unas nanocargas, las cuales pueden ser especialmente cubiertas o funcionalizadas en una matriz polimérica que comprende al menos un polímero, y

35 - unos medios de conexión eléctrica,

siendo dicha estructura termoendurecible, termoplástica o siendo un elastómero reticulable, y

40 cuando la estructura es termoendurecible entonces su grado de reticulación es superior al 80%, mejor al 90%, incluso al 95%,

cuando la estructura es un elastómero reticulable entonces comprende un porcentaje de agente reticulante que va del 5% al 20% en moles con respecto al número de moles de la estructura, y

45 cuando la estructura es termoplástica, entonces presenta un valor constante de la resistividad y preferentemente un porcentaje de cristalinidad que va del 0% al 60%.

Ventajosamente, el porcentaje de cristalinidad de la estructura termoplástica va del 0% al 60%, preferentemente del 0% al 30%. Cuando el porcentaje de cristalinidad de la estructura termoplástica es nula, se trata entonces de un material amorfo.

50 Preferentemente, dicha estructura comprende al menos una capa aislante, que comprende al menos un polímero, pudiendo dicho polímero ser idéntico o diferente del polímero de la capa eléctricamente conductora. En este caso, la estructura se denomina multicapa.

55 Los sensores según la invención presentan unas propiedades satisfactorias, incluso superiores a los sensores de la técnica anterior en términos de rigidez, duración de vida útil, sensibilidad, es decir en términos de precisión de los datos recogidos sobre el dispositivo a controlar.

Definiciones

60 En el presente texto se emplean las definiciones y abreviaturas siguientes.

Por "capa aislante" se entiende una capa eléctricamente aislante y/o protectora contra las agresiones exteriores.

65 Por arquitectura conductora" se entiende el conjunto de las capas eléctricamente conductoras, esta "arquitectura conductora" se denomina también "transductor".

Por “preforma”, “pregreg” o “primpregnado” se entiende designar el precursor de sensor. El “precursor de sensor” se prepara previamente y su transformación en “sensor” curado” se efectúa solo en el momento de la realización de la estructura que se desea instrumentar,

5 Preferentemente, el sensor está en forma de un parche.

Por “parche” se entiende designar un sistema adhesivo de pequeña dimensión con respecto a la dimensión del dispositivo a controlar en general.

10 En una variante de realización, las dimensiones del parche pueden ser las siguientes: la longitud va de 1000 µm hasta 15 mm, el ancho va de 500 µm hasta 10 mm; el grosor va de 0,1 µm hasta 0,001 mm.

15 Así, las dimensiones del parche son longitud/ancho/grosor [1000 µm x 500 µm x 0,1 µm hasta [15 mm x 10 mm x 0,001 mm].

El umbral de percolación Φ_c puede definirse como la cantidad mínima de cargas conductoras necesaria para hacer un polímero compuesto conductor eléctrico según la ley de percolación definida por la ecuación 1:

20 Ec. 1 $\rho = \rho_0(\Phi - \Phi_c)^{-t}$

Con ρ la resistividad del polímero compuesto conductor eléctrico, ρ_0 la resistividad de las cargas conductoras, ϕ la fracción volúmica de las cargas conductoras en el compuesto polimérico, ϕ_c la fracción volúmica de las cargas conductoras a la percolación y t el exponente crítico.

25 El exponente crítico corresponde a la pendiente de la curva en el momento de la percolación.

30 El grado de reticulación corresponde a los índices de avance de la reacción química que permite la constitución de una red macromolecular tridimensional. Se determina mediante mediciones de hinchamiento en un disolvente del polímero, o bien a partir del valor del módulo elástico hasta la plataforma de caucho o también por análisis de entalpía diferencial (DSC).

En particular, el grado de reticulación se puede determinar con la ayuda de la ecuación 2:

35 Grado de reticulación = $100 [1 - (\Delta H / \Delta H_{ret})]$:

40 en la que ΔH es la entalpía residual de reacción del polímero o de la mezcla de polímeros parcialmente reticulado(s) (del cual se continúa la reticulación hasta su máximo) y ΔH_{ret} la entalpía de reacción del mismo polímero o de la mezcla de polímeros inicialmente no reticulados y del cual se continúa la reticulación hasta su máximo.

45 Las mediciones de ΔH y de ΔH_{ret} se normalizan con respecto a la masa de las muestras a fin de permitir su comparación incluso si las cantidades difieren.

En el caso de los elastómeros reticulables, la naturaleza del agente reticulante no es limitativa, recae dentro de las competencias del experto en la materia seleccionar el agente reticulante en función del elastómero utilizado.

50 Para los elastómeros que poseen unos dobles enlaces carbono-carbono $>C=C<$, tal como el caucho natural o el SBR, la reticulación puede realizarse por un agente reticulante/vulcanizante a base de azufre que forma unos puentes mono-, di- o polisulfuro, anotados R-Sx-R' (representando R y R' unas cadenas del elastómero; x puede alcanzar aproximadamente diez).

Para los poliuretanos son el resultado de una reacción química entre unos polioles y unos diisocianatos (que se puede considerar como reticulante).

55 El grado de cristalinidad másica se determina por análisis de entalpía diferencial (DSC) conforme a la ecuación anterior. Corresponde a la proporción de polímero se encuentra en el estado cristalino.

Se utilizan las abreviaturas siguientes

60 CNT: nanotubos de carbono,

CNP: nanopartículas de carbono,

GR: lámina de grafeno,

PU: poli(uretano),

EP: poli(epóxido),

PS: poli(estireno),

aPS: poli(estireno)atáctico,

PMMA: poli(metacrilato de metilo),

PC: poli(carbonato),

PET: poli(tereftalato de etileno),

PLA: poli(ácido láctico),

PVA: poli(acetato de vinilo),

GF: fibras de vidrio ("glas fibers" en inglés),

Ventajas

El hecho de que los sensores según la invención se integren en un dispositivo a controlar, en articular en forma de parches, conduce a numerosas ventajas.

En primer lugar, esta forma de parche permite una intrusión limitada en el dispositivo a controlar, la intrusión tiene así un carácter local, es moderada y conduce así a una buena protección de la integridad de dicho dispositivo.

La utilización en forma de parches permite además repartir los sensores sobre el conjunto del dispositivo a controlar. Una distribución juiciosa de parches puede permitir obtener al mismo tiempo una información local a nivel de cada parche, y una información general considerando las informaciones obtenidas por el conjunto de los parches, permitiendo la obtención de una información sobre el estado del conjunto del dispositivo a controlar.

Estos sensores de superficie tienen funcionalidades análogas a las de las galgas de deformación metálicas clásicamente utilizadas, sin embargo, los sensores según la invención presentan la ventaja de permitir ajustar la sensibilidad fácilmente por modificación de la formulación del sensor o de su estructuración. El factor de galga (véase la ecuación 2), puede aumentarse así de 2 a 10 veces cambiando la forma o el tamaño del sensor para que pueda integrar las informaciones de deformación sobre superficies más o menos grandes. Además, la gama de deformación puede también, por su parte, ajustarse en función de la deformación a la ruptura del sustrato,

$$\text{Ec. 2 } GF = \frac{\Delta R}{\Delta \epsilon}$$

en la que Δ es la variación (de R o ϵ), R es la resistencia y ϵ la deformación.

La invención puede permitir, además, aportar información sobre la salud real del material sobre el cual se deposita el sensor.

El sensor puede comprender una capa de sustrato, que es preferentemente la capa aislante, en la que se depositan las capas eléctricamente conductoras. El sustrato puede comprender un material diferente de la estructura multicapa.

Ventajosamente, el sustrato es una capa aislante, que comprende al menos un polímero, pudiendo dicho polímero ser idéntico o diferente del polímero de la capa eléctricamente conductora.

En una variante, el sensor puede estar desprovisto de una capa de sustrato, en este caso, se deposita directamente sobre el dispositivo a controlar, por ejemplo mediante una máscara, como se describe más adelante.

Según una variante ventajosa de la invención, la estructura multicapas puede plegarse en dos. Se entiende por "plegada en dos" que la estructura multicapa tiene una configuración aplanada y replegada sobre sí misma.

Capa eléctricamente conductora

Las nanocargas pueden seleccionarse en la lista siguiente aisladamente o combinadas entre sí en forma de híbridas: nanopartículas, nanotubos, nanoláminas, nanohilos, de carbono o metálicos como, por ejemplo, nanopartículas de

carbono, negro de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, o también fullerenos, nanopartículas metálicas, nanopartículas de plata, nanopartículas de oro, nanopartículas de níquel, no siendo esta lista limitativa.

Las nanocargas pueden cubrirse especialmente mediante un aglutinante tal como el PVA o el EP.

5 Las nanocargas pueden injertarse por unas funciones alcohol, ácidas, o amina, especialmente para aumentar la dispersabilidad en las matrices poliméricas o disminuir el nivel de agregación. Las nanocargas pueden también funcionalizarse por moléculas más grandes, especialmente unos oligómeros que comprenden de 5 a 30 unidades compatibles con la matriz polimérica a fin de controlar el espacio (gap) entre partículas de las nanouniones eléctricas de la red percolada. El recubrimiento puede por lo tanto aportar una mayor homogeneidad física y una mayor sensibilidad eléctrica.

Preferentemente, las partículas son tales que su mayor dimensión va de 1 a 1000 nm, mejor de 10 a 100 nm, por ejemplo del orden de 15 nm.

15 Los nanotubos tienen preferentemente una longitud de algunos centenaes hasta algunos miles de nm, por ejemplo va de 100 a -10000 nm.

20 La presencia de estas nanocargas permite asegurar la conducción eléctrica en las capas eléctricamente conductoras. A fin de asegurar la conducción, las nanocargas deben estar presentes en una cantidad superior al umbral de percolación a fin de interconectarse convenientemente, pero su concentración no debe ser demasiado importante, de lo contrario prevendrá cualquier desconexión de la red percolada y disminuirá considerablemente la respuesta de los sensores.

25 Por "umbral de percolación" se entiende ϕ_c el tamaño determinado por la ecuación 1 (anterior). La proporción de nanocargas en la matriz polimérica puede estar comprendida entre el 0,1% y el 30% en volumen (v/v), incluso entre el 0,5% y el 5% v/v, por ejemplo del orden del 1,5% v/v.

30 El sensor según la invención comprende al menos dos capas eléctricamente conductoras, incluso al menos tres capas eléctricamente conductoras.

Cuando el sensor comprende al menos dos capas eléctricamente conductoras, la estructura se denomina multicapas.

35 El número de capas eléctricamente conductoras va de 2 a 100 capas, incluso de 2 a 90, mejor de 3 a 80, especialmente de 20 a 70, por ejemplo de 40 a 50.

Las capas eléctricamente conductoras pueden tener cada una un grosor que va de 20 a 100 nm, preferentemente de 30 a 60, incluso de 40 a 50 nm.

40 El polímero puede ser termoendurecible, termoplástico o un elastómero reticulable. Es preferentemente soluble. En un modo de realización particular de la invención, es termoendurecible. Es preferentemente soluble.

45 La matriz polimérica de la capa eléctricamente conductora puede comprender al menos un polímero seleccionado de la lista siguiente, que no es limitativa: un elastómero, por ejemplo poli(siloxano), poli(uretano), poli(isopreno), poli(butadieno).

Ventajosamente, la cantidad de nanocargas en cada capa eléctricamente conductora es superior al umbral de percolación.

50 Ventajosamente, cada capa eléctricamente conductora presenta una conductividad controlada, es decir una conductividad que corresponde a un valor predeterminado.

Cada capa eléctricamente conductora presenta una resistividad que va de 0,5 k Ω a 5 M Ω .

55 El conjunto de las capas eléctricamente conductoras, también denominado transductor, presenta una resistividad que va de 0,5 k Ω a 5 M Ω .

Medios de conexión eléctrica

60 Los medios de conexión eléctrica (electrodos) pueden ser unos cables eléctricamente conductores o unas fibras eléctricamente conductoras que tienen un primer extremo en contacto con al menos una de las capas eléctricamente conductoras. Para mejorar los contactos, también se puede utilizar un adhesivo conductor muy fuertemente cargado de partículas metálicas como Ag.

Estos cables pueden tener un segundo extremo que puede ser accesible desde el exterior del sensor. Estos medios de conexión eléctrica pueden así permitir la transmisión hacia el exterior del sensor de una información sobre la característica física.

5 Una variante consiste en dibujar/imprimir pistas conductoras con la ayuda de una tinta conductora, que necesita un curado o no, para realizar unos electrodos que permitan librarse de los cables o fibras descritos anteriormente.

Una vez extraída del sensor, esta información puede transmitirse en forma de señal hasta una herramienta de análisis, después puede analizarse a fin de detectar anomalías eventuales y, en la medida de lo posible, dar un máximo de 10 informaciones sobre el dispositivo a controlar en el que se puede integrar el sensor. La transmisión puede llevarse a cabo de varias maneras: bien de manera directa, es decir mediante una unión cableada simple, o bien con el fin de mejorar la calidad de la transmisión cableada, la señal podrá amplificarse y/o filtrarse. Esta solución puede considerarse especialmente en el caso en el que la herramienta de análisis está alejada. Una transmisión sin cable implica la presencia de un emisor y de un receptor a una distancia que permite una transmisión suficientemente 15 correcta. El multiplexado puede permitir la transmisión de varias señales sobre un mismo canal.

Además, puede implementarse una conexión inalámbrica, en este caso, los sensores conectados por ejemplo a una 20 antena RFID pueden transmitir las informaciones a distancia y entre sí. La antena puede ser pasiva o activa (alimentada eléctricamente).

El análisis puede también efectuarse de varias maneras: o bien mediante análisis directo de la señal analógica, o bien después del muestreo y de la digitalización de la señal.

Las soluciones propuestas aquí pueden adaptarse a la necesidad, y es por ejemplo posible combinar varios tipos de 25 transmisión o digitalizar la señal para su transmisión. Además, la amplificación, el filtrado y el multiplexado no constituyen una lista exhaustiva de los medios para mejorar la transmisión de la señal.

Capa aislante

30 El o los polímeros de la capa aislante se seleccionan también en la lista siguiente, que no es limitativa: un elastómero, por ejemplo poli(siloxano), poli(uretano), poli(isopreno), poli(butadieno).

El polímero puede ser termoendurecible o termoplástico. Es preferentemente soluble. En un modo de realización particular de la invención, es termoendurecible. Es preferentemente soluble. 35

El polímero de la o de las capas eléctricamente conductoras y el polímero de la capa aislante pueden ser idénticos o diferentes. Pueden además ser compatibles o no.

40 Por "polímeros compatibles" se entienden unos polímeros capaces de formar una mezcla íntima a nivel molecular cuando se mezclan en cantidades másicas iguales.

Preferentemente, el polímero de la capa eléctricamente conductora y el polímero de la capa aislante son compatibles. De manera preferida, son idénticos.

45 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, un procedimiento de fabricación de un precursor de sensor y un procedimiento de fabricación de un sensor tal como se ha definido anteriormente.

Un procedimiento particularmente preferido es un procedimiento que utiliza al menos una etapa de pulverización capa 50 por capa, denominada de otro modo sLbL (spray layer by layer en inglés).

La invención tiene especialmente por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, un procedimiento de fabricación de un precursor de sensor de una característica física, que comprende una estructura multicapa, que comprende las etapas siguientes: 55

a) se prepara una solución por mezcla de nanocargas y de un polímero en un disolvente,

b) se deposita sobre una capa polimérica aislante una capa de esta solución,

60 c) se deja reposar la capa así formada a fin de dejar evaporarse el disolvente y formar una película,

d) se mide la conductividad eléctrica de la capa eléctricamente conductora así formada,

65 e) hasta que la conductividad eléctrica de la capa eléctricamente conductora no alcance un valor predeterminado, se repiten las etapas b) a d),

f) eventualmente, se deposita una capa polimérica aislante sobre las capas eléctricamente conductoras así formadas.

Como se ha mencionado en la etapa e), se puede repetir varias veces las etapas b) a d) en función del número de capas eléctricamente conductoras deseado y en función del valor de la conductividad eléctrica a alcanzar.

5 Generalmente, las etapas b) a d) se repiten un número de veces que va de 1 a 99, incluso de 1 a 89, mejor de 2 a 79, especialmente de 19 a 69, por ejemplo de 39 a 49.

Ventajosamente, la etapa a) se efectúa bajo agitación por ultrasonidos.

10 Ventajosamente, al menos una etapa b), preferentemente todas las etapas b), se efectúan por pulverización, especialmente por pulverización en capa por capa, denominada de otro modo sLbL. Según este procedimiento, la solución depositada forma esta capa líquida constituida por microgotitas de algunos micrones hasta algunas decenas de micrones que coalescen para formar una película continua.

15 Preferentemente, la solución depositada forma una capa de grosor que va de 30 a 50 nm, los grosores de dos capas depositadas durante dos etapas b) sucesivas pueden ser idénticos o diferentes.

Esta vía permite un control cuidadoso de la estructura de la capa tanto a escala macroscópica como microscópica.

20 Permite también controlar la conductividad final, es decir una conductividad que corresponde a un valor predeterminado.

25 El valor de la conductividad final dependerá de factores tales como el índice de deformación, el tamaño del sensor, la utilización considerada, etc.

30 La capa polimérica aislante se fabrica por pulverización de una solución de polímero o de mezcla de polímeros. En el caso del precursor, el soporte puede ser una película polimérica termoplástica o termoendurecible parcialmente reticulada, suficientemente rígida para poder manipularse.

Se puede dejar reposar en la etapa c) durante una duración comprendida que va de 1s a 10 minutos, incluso de 20 s a 1 minuto, por ejemplo durante un tiempo de 30 s.

35 Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere también al precursor de sensor directamente obtenido por el procedimiento siguiente.

Este precursor de sensor presenta ventajosamente una o varias capas eléctricamente conductoras de las cuales cada una presenta una conductividad controlada.

40 Puede así conservarse el precursor de sensor, en particular, protegido del calor y de la luz hasta el momento de la preparación del sensor.

45 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, un procedimiento de fabricación de un sensor de una característica física, que comprende una estructura multicapa en la que se realiza el procedimiento de fabricación de un precursor de sensor de una característica física según la invención en una capa polimérica aislante formada de un material termoendurecible, termoplástico, o que es un elastómero reticulable que comprende un índice de agente reticulante que va del 5% al 20% en moles con respecto al número de moles de la estructura, siguiéndose dicho procedimiento de una etapa de curado tal que:

50 - cuando la capa polimérica aislante está formada de un material termoendurecible, la etapa de curado se efectúa hasta la obtención de un grado de reticulación de dicha capa superior al 80%, mejor al 90%, incluso al 95%;

55 - cuando la capa polimérica aislante está formada de un elastómero reticulable, la etapa de curado se efectúa hasta la obtención de un valor constante de la reticulación;

- cuando la matriz polimérica aislante está formada de un material termoplástico, la etapa de curado se efectúa hasta la obtención de un valor constante de la resistividad;

60 - después de la etapa de curado, el sensor obtenido se enfría o se deja enfriar.

En el caso de un material termoplástico, la etapa de curado permite una percolación dinámica.

65 En el caso de un material termoplástico, el enfriamiento se efectúa para obtener un porcentaje de cristalinidad que va del 0% hasta el 60%, preferentemente del 0% hasta el 30%.

Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere también al sensor directamente obtenido por el procedimiento anterior.

Material termoendurecible

5 El tratamiento del material termoendurecible es preferentemente un curado del sensor durante un tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada según un ciclo de curado predeterminado.

10 El ciclo de curado puede tener una duración comprendida entre 1h y 20h, por ejemplo comprendida entre 4h y 16h, siendo por ejemplo del orden de 10h aproximadamente.

15 El ciclo de curado puede consistir en calentar a una temperatura que puede alcanzar una temperatura máxima durante un tiempo limitado, estando la temperatura máxima comprendida entre 80 y 400°C, incluso entre 100 y 150°C, siendo por ejemplo del orden de 120°C.

20 El grado de reticulación de la capa eléctricamente conductora puede medirse, después de la extracción de una muestra de la capa eléctricamente conductora, por Análisis Calorimétrico Diferencial (DSC), por Análisis TermoMecánico Dinámico (DMTA), por pesaje de la masa de disolvente absorbida en el material, o por medición de la conductividad eléctrica. Preferentemente, las entalpías de reacción se medirán por DSC a fin de calcular los grados de reticulación de los (mezclas de) polímeros como se define por la ecuación 2 anterior.

Cuando se alcanza el valor (predeterminado) del grado de reticulación, se detiene el curado.

Material termoplástico

25 El tratamiento del material termoplástico es preferentemente un curado del precursor de sensor durante un tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada y un enfriamiento a velocidad controlada según un ciclo de curado predeterminado.

30 La resistividad puede seguirse fácilmente conectando los electrodos de la conexión de la capa conductora a un multímetro.

Elastómero reticulable

35 El tratamiento del material termoplástico es preferentemente un curado del precursor de sensor durante un tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada y un enfriamiento a velocidad controlada según un ciclo de curado predeterminado.

40 El grado de reticulación se puede medir fácilmente, por ejemplo por análisis de entalpía diferencial (DSC).

Junta de estanqueidad

45 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, una junta de estanqueidad que comprende al menos un sensor de una característica física, que comprende una estructura multicapa que comprende:

- al menos dos, especialmente al menos tres, capas eléctricamente conductoras que comprenden unas nanocargas, las cuales pueden recubrirse especialmente en una matriz polimérica que comprende al menos un polímero, y

50 - unos medios de conexión eléctrica,

habiéndose sometido la estructura multicapa especialmente a un ciclo de curado controlado.

55 La invención tiene especialmente por objeto una junta de estanqueidad que comprende un precursor de sensor o un sensor tal como se ha definido anteriormente, o preparado según el procedimiento tal como se ha definido anteriormente, o que comprende al menos un precursor de sensor preparado según el procedimiento tal como se ha definido anteriormente.

60 Especialmente, esta junta puede utilizarse ventajosamente en instalaciones de centrales nucleares.

Existen varias categorías o tipos de juntas con diferentes materiales, por ejemplo, acero inoxidable y grafito, grafito comprimido entre dos anillos de acero; elastómeros para la industria química y petroquímica, acero y Thermiculite (vermiculita exfoliada) para la resistencia a altas temperaturas y a los ácidos. Fibra-elastómeras, PTFE, elastómero, grafito, mica para la industria.

65

El sensor o el precursor de sensor puede integrarse en la junta de estanqueidad de la manera siguiente: al menos un sensor o precursor de sensor se inserta en la superficie o en el canto de la junta. En una variante o adicionalmente, en el interior de la junta se puede insertar al menos un sensor o precursor de sensor.

5 Por ejemplo, la estanqueidad de un ensamblaje empernado de un generador de vapor denominado GV se obtiene por el posicionamiento de una junta específica.

Esta junta se realiza en función de los criterios técnicos de dicho ensamblaje y puede realizarse con varios tipos de materiales, en general de acero inoxidable con una inserción de grafito puro.

10 La integración de un sensor según la invención denominado "inteligente" o "comunicante" en una junta de estanqueidad permitirá prevenir la fuga y también permitir un mantenimiento preventivo mejor dirigido, dando como resultado una seguridad muy alta y un gran ahorro.

15 Según una primera variante, la junta de estanqueidad comprende un sensor de una característica física según la presente invención, que comprende una estructura multicapa, siendo dicha estructura termoendurecible.

Según una segunda variante, la junta de estanqueidad comprende un sensor de una característica física según la presente invención, que comprende una estructura multicapa, siendo dicha estructura termoplástica.

20 Según una tercera variante, preferida, la junta de estanqueidad comprende un sensor de una característica física según la presente invención, que comprende una estructura multicapa, siendo dicha estructura un elastómero reticulable.

25 Material compuesto

La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, un material compuesto que comprende un precursor de sensor o un sensor tal como se ha definido antes o preparado según el procedimiento tal como se ha definido anteriormente.

30 Al menos un precursor de sensor o un sensor puede insertarse directamente en la superficie de fibras de dicho material compuesto, por ejemplo de fibras de vidrio o de carbono del material compuesto. En el caso de un material compuesto de fibras de carbono, la adición de una capa polimérica aislante es necesaria para aislar el precursor de sensor o el sensor de la capa de fibras de carbono.

35 En una variante o adicionalmente, al menos un precursor de sensor o un sensor puede insertarse en una matriz, por ejemplo polimérica, del material compuesto.

40 El material compuesto puede comprender al menos un precursor de sensor o un sensor insertado en una matriz, por ejemplo una matriz polimérica del material compuesto.

45 Una matriz polimérica del material compuesto puede comprender un polímero compatible, incluso idéntico, a un polímero de la capa polimérica aislante del sensor o del precursor de sensor, por ejemplo con el fin de hacer el sensor no intrusivo, es decir que no modifique las propiedades mecánicas del compuesto, especialmente que no sea responsable del inicio de grietas que lleven al deterioro.

Ese es por ejemplo el caso cuando la matriz polimérica del material compuesto es un poli(epóxido), EP, un poli(éster), un poli(uretano), una poli(éter cetona), una poli(amida).

50 Según una primera variante, el material compuesto comprende un sensor de una característica física según la presente invención, que comprende una estructura multicapa, siendo dicha estructura termoendurecible.

Según una segunda variante, el material compuesto comprende un sensor de una característica física según la presente invención, que comprende una estructura multicapa, siendo dicha estructura termoplástica.

55 Según una tercera variante, el material compuesto comprende un sensor de una característica física según la presente invención, que comprende una estructura multicapa, siendo dicha estructura un elastómero reticulable.

60 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, la utilización de un sensor tal como se ha descrito antes o preparado según el procedimiento tal como se ha definido anteriormente en un cable o en la fabricación de un cable.

65 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, la utilización de un sensor tal como se ha descrito antes o preparado según el procedimiento tal como se ha definido anteriormente, o que comprende un precursor de sensor preparado según el procedimiento tal como se ha definido anteriormente, en un tubo o en la fabricación de un cable.

Especialmente, este tubo puede utilizarse ventajosamente en instalaciones de centrales nucleares.

5 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, la utilización de un precursor de sensor o de un sensor tal como se ha descrito antes en una estructura compuesta para infraestructuras de ingeniería civil o también la utilización de un precursor de sensor o de un sensor tal como se ha descrito antes en la fabricación de una estructura compuesta para infraestructuras de ingeniería civil.

10 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, la utilización de un precursor de sensor o de un sensor tal como se ha descrito antes en un elemento de estructura en la aeronáutica o la industria del automóvil o de un precursor de sensor o de un sensor tal como se ha definido antes en la fabricación de un elemento de estructura en la aeronáutica o la industria del automóvil.

15 La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, la utilización de un sensor tal como se describe o se prepara según el procedimiento tal como se ha definido antes o que comprende un precursor de sensor preparado según el procedimiento tal como se ha definido antes en una turbina eólica, una turbina o una turbina submarina o en la fabricación de una turbina eólica, una turbina o una turbina submarina.

20 Descripción detallada

La invención se entenderá mejor a partir de la lectura de la descripción detallada siguiente, de ejemplos de realización de la invención, y al examen del dibujo anexo, en el que:

25 * la figura 1 representa unos nanohaces de nanotubos de carbono observados en microscopía electrónica de barrido;

* la figura 2 representa la fabricación de un sensor multicapas de estructura jerarquizada: a) pulverización, b) microgotitas, c) sensor en la interfaz entre la junta y la brida, d) estructura multicapa del sensor;

30 * la figura 3 representa el factor de galga del sensor ajustado con respecto al número de capas;

* la figura 4 representa el factor de galga del sensor ajustado con respecto al el contenido en nanocargas;

* la figura 5 representa la respuesta de un sensor CPC depositado sobre un tejido de licra;

35 * la figura 6 representa una película de CNT depositada sobre una fibra de vidrio;

* la figura 7 representa la pulverización a través de una máscara y la conexión del transductor CPC con los electrodos 1) película polimérica aislante, 2) película sensible CPC, 3) electrodos, 4) película polimérica aislante;

40 * la figura 8 representa un sensor CPC depositado sobre un electrodo interdigitilizado flexible (8a) y un sensor CPC depositado sobre una película de PET (8b);

* la figura 9 representa la pulverización del sensor CPC sobre una película de EP prepreg;

45 * la figura 10 representa la preparación de un parche de tres capas por un repliegue de la película multicapa;

* la figura 11 presenta los efectos de los factores del entorno, temperatura, humedad relativa y agua salada sobre los rendimientos piezo-resistivos del CPC de tres capas;

50 * la figura 12 representa la percolación dinámica de CNT en una matriz TPU en isoterma a 172, 180 y 190°C;

* la figura 13 representa la evolución de la resistencia de la red conductora a lo largo del tiempo bajo el efecto de la aplicación de un ciclo térmico;

55 * la figura 14 representa la evolución de la resistencia (módulo de Young) durante el curado de la matriz polimérica termoendurecible EP;

* la figura 15 representa la estructura de una junta cogida en sándwich entre dos bridas;

60 * la figura 16 representa una junta plana que lleva un sensor que tiene una forma circular;

* la figura 17 representa un cable compuesto CF-EP para obenque de velero instrumentado por unos sensores CPC;

65 * la figura 18 representa los resultados de los ensayos de tracción estática sobre los sensores CPC en la superficie de un cable CF-EP, para una deformación inferior al 0,4%;

* la figura 19 representa las respuestas de los sensores CPC en modo dinámico;

* la figura 20 representa las grabaciones de 2 sensores CPC y de una galga metálica implementados en la superficie de un cable de obenque durante una salida al mar;

* la figura 21 representa las respuestas resistivas de los sensores CPC en compresión a) TPU-3% CNT y b) EP-2% CNT;

* la figura 22 representa la respuesta piezo-resistiva de los sensores EP-2% CNT y TPU-3% CNT en función de la presión aplicada;

* la figura 23 representa la respuesta termo-resistiva de los sensores EP-2% CNT y TPU-3% CNT a escalas de temperatura;

* la figura 24 representa la respuesta quimio-resistiva de TPU-3% CNT depositado sobre una película PLA expuesta a THF;

* la figura 25 representa la respuesta quimio-resistiva de TPU-3% CNT depositado sobre una película PLA expuesta a CHCl₃;

* la figura 26 representa la respuesta quimio-resistiva de TPU-3% CNT depositado sobre una película PLA expuesta al tolueno.

Sensor

En el contexto de la invención, gracias a la incorporación de varias capas eléctricamente conductoras en una matriz polimérica aislante, es posible considerar una combinación original de características, tales como baja densidad, flexibilidad, bajo coste y propiedades mecánicas, resistencia o no a los compuestos orgánicos, conductividad eléctrica elevada.

Una de las ventajas de CPC, especialmente en forma de parches, es su polivalencia y su versatilidad de fabricación, de dimensionamiento y de uso.

La incorporación de las capas eléctricamente conductoras en la matriz polimérica aislante tiene lugar preferentemente a una cantidad superior a un umbral de percolación.

Debido a su facilidad de realización por vía fundida o disolvente, y de la posibilidad de ajustar sus propiedades por la formulación y el procedimiento, los sensores CPC, según la invención, especialmente en forma de parches, pueden apuntar a un amplio espectro de aplicaciones, en particular las que necesitan un material estimulable por una variación de tamaño del entorno tal como la temperatura de la atmósfera gaseosa o líquida, pero también la presión o el campo de tensión.

Los parámetros de influencia sobre la percolación de las nanocargas en los sensores CPC, el comportamiento termo-resistivo de CPC, el comportamiento quimio-resistivo de CPC, y el comportamiento piezo-resistivo de CPC se describen en J. F. Feller, M. Castro, B. Kumar, "Polymer CNT conductive nanocomposite for sensing" en Polymer carbon nanotube composites: Préparation, Properties & Applications, Ed. T. Mc Nally, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, Chap. 25, p. 760-803, ISBN 1845697618 (2011).

Se pueden utilizar en el sensor según la invención unas nanocargas conductoras multifuncionales de un gran factor de forma, tales como unas nanopartículas, nanofibras, nanotubos o nanoláminas de carbono o metálicos (Au, Ag, Ni), o una combinación de estas cargas. Se ha ilustrado en la figura 1 unos nanohaces de nanotubos de carbono observados en microscopia electrónica de barrido.

La invención permite obtener unos sensores CPC muy sensibles.

Se describirá ahora en detalle las características de los sensores CPC según la invención.

Características de los sensores CPC

Los sensores compuestos poliméricos conductores, también denominados "sensores CPC" o más generalmente "CPC" según la invención, pueden utilizarse en diferentes formas para seguir las deformaciones y la salud de los materiales debido a sus propiedades piezo-resistivas originales. Los nanotubos de carbono (CNT) pueden utilizarse para realizar unos materiales denominados "inteligentes" capaces de detectar deformaciones, tensiones y choques, gracias a la detección de las variaciones de conductividad eléctrica o térmica o de fotoluminiscencia. Se pueden utilizar películas a base de nanotubos para controlar unos dispositivos como, por ejemplo, las alas de avión.

La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, un material compuesto que comprende un sensor tal como se ha definido anteriormente.

El sensor puede integrarse en el material compuesto de la manera siguiente: puede integrarse directamente en la superficie de fibras por lo tanto en la interfaz de las fibras y de la matriz de dicho material compuesto, por ejemplo unas fibras de vidrio o de carbono del material compuesto, o en una matriz polimérica por ejemplo entre dos pliegues de fibras impregnadas de resina del material compuesto.

Revestimientos de superficie

Los CPC pueden, en una variante, utilizarse para formar unos revestimientos de superficie capaces de permitir el seguimiento de salud de las estructuras en el campo aeronáutico gracias a una pintura pulverizable a base de PU o de EP cargada de CNT. La formulación de la pintura puede comprender numerosos aditivos además de los CNT. El sensor según la invención permite, en estas aplicaciones, un excelente control de la estructura multiescalas de nanocargas, especialmente de los CNT, en particular gracias al procedimiento sLbL, pudiendo librarse así de los aditivos, diferentes de las nanocargas y el o los polímeros en los cuales están formuladas, que podrían interactuar con las nanocargas, el curado se controla perfectamente al igual que su influencia sobre el factor de galga. Se puede por lo tanto ajustar la sensibilidad de los sensores a partir del par tiempo/temperatura de curado para una formulación dada.

Sensor en la superficie de los materiales

La invención permite también obtener unos sensores a base de CNT para medir diferentes tipos de deformaciones en tracción, compresión o torsión, así como para seguir unas deformaciones plásticas y/o unos deterioros.

El uso de pieles (Skin) de CPC termoplásticos capaces de seguir la deformación de materiales compuestos termoplásticos puede realizarse especialmente con un depósito de sLbL de las películas finas de CPC cargado de CNT dispersas inicialmente en diferentes polímeros amorfos, tales como poli(estireno) aPS, poli(metacrilato de metilo) PMMA, y poli(carbonato) PC, sobre unos tejidos de velas de barco de poli(tereftalato de etileno) PET, sobre tejidos de algodón y de poli(uretano) para seguir la deformación. Este tipo de sensores puede también integrarse en compuestos termoplásticos.

Se puede también fabricar un sensor por fundición (cast) dispersando unas nanopartículas de carbono (CNP, negro de carbono) en una matriz de poli(imida) y controlando la influencia del curado sobre su resistencia. Este tipo de sensor puede depositarse en la superficie para seguir la deformación de un remo/pala de remo en uso.

Utilización de fibras conductoras integradas en el núcleo

Se puede, en una variante, realizar el sensor con fibras a partir de CNT coagulados, es decir recubiertos con un aglutinante de PVA para seguir las deformaciones y el deterioro de los compuestos fibras de vidrio – resina epoxi GF-EP. Estas fibras pueden tener 40 µm de diámetro.

Materiales y formulaciones típicas

Matrices termoplásticas

Algunos ejemplos de matrices termoplásticas utilizables para la elaboración de los sensores son el poli(carbonato), el poli(metacrilato de metilo) o el poli(estireno). El disolvente de estos polímeros se puede seleccionar a partir del parámetro de interacción intermolecular, que depende de los parámetros de solubilidad.

La elección de este disolvente depende de las competencias del experto en la materia.

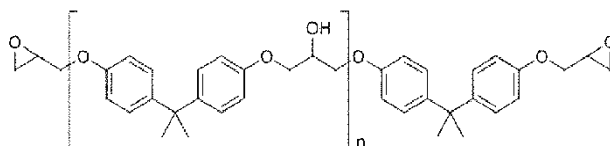
Algunas de las propiedades de estos polímeros se enumeran en la tabla 1.

	PC	PMMA	aPS
Tm(°C)	amorfo	160	240
Tg(°C)	140	109	100
Densidad (g.cm⁻³)	1,2	1,2	1,05
Masa Mol. (g.mol⁻¹)	32 000	180 000	50 000
Nom. Com./ proveedor	LEXAN 141 R / GE plastics	VQ101S / ROHM	POLYSCIENCE
Fórmula			

Tabla 1: Principales características de las matrices termoplásticas utilizadas para la preparación de los sensores CPC.

Matriz termoendurecible

- 5 Una resina poli(epóxido) (EPOLAM 2020®) DiGlicidil-eter de Bisfenol-A (DGEBA), cuya fórmula química se presenta a continuación, proporcionada por la compañía Axson puede reticularse por un endurecedor amina aromática tal como (3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina).



10 Estructura del pre-polímero epoxi no reticulado ($0 < n < 20$).

El Epolam 2020 se ha seleccionado por su baja viscosidad y sus buenas propiedades mecánicas.

Algunas de ellas se resumen en la tabla 2.

15

Propiedades físicas				
	Detalles	Resina	Endurecedor	Mezcla 66% en peso - Resina / 34% en peso endurecedor
Proporción de la mezcla en peso		100	34	
Proporción de la mezcla en volumen		100	41	
Viscosidad a 25°C (mPa.s)	Brookfield LTV	1600	35	500
Densidad a 25°C	ISO 1675	1,17	0,95	1,10
Duración de vida útil en bote a 25°C	Gel Timer TECAM			135

Tabla 2: Propiedades físicas de la resina EPOLAM 2020, de su endurecedor y de las mezclas en las proporciones estándar.

20 Nanocargas

Las nanocargas que pueden utilizarse para una dispersión en una matriz polimérica para obtener una película CPC sensibles son las siguientes: nanocarbonos, nanotubos de carbono, láminas de grafeno (GR), nanopartículas de carbono (CNP) (eventualmente procedentes de hollines de motor térmico diésel). También pueden ser adecuadas las nanopartículas metálicas (Au, Ag, Ni, etc.) o de polímero conductor intrínseco (PaNi, PEDOT, P3HT, etc.). Estas cargas pueden combinarse entre sí para formar unos híbridos.

Los nanotubos de carbono (CNT) pueden ser simple-, doble- o multiparedes.

30 Principio, rendimientos y ventajas de los sensores

Principio de detección de los sensores CPC

35 La presente invención se basa en el fenómeno siguiente: cualquier modificación de la estructura de la arquitectura conductora de los sensores que comprenden nanocargas conductoras eléctricas conduce a una variación de la distancia entre partículas de las nanouniones eléctricas, lo que se traduce por una variación exponencial de la resistencia de los sensores, cuyo componente óhmico se convierte progresivamente en componente de túnel cuántico según la fórmula de la ecuación siguiente:

$$R_{\text{túnel}} = \frac{V}{AJ} = \frac{h^2 d}{Ae^2 \sqrt{2m\lambda}} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\lambda}\right)$$

40

Así, se puede también considerar estos sensores como unos sensores resistivos cuánticos (QRS).

Rendimientos de los sensores CPC

45

Los sensores según la invención pueden responder a cualquier tipo de tensiones mecánicas, térmicas o químicas susceptibles de hacer variar la distancia media entre partículas en su red percolada. Así, son capaces de proporcionar unas respuestas piezo-resistivas de tipo respuesta estática, respuesta dinámica, respuesta a un choque, respuesta a una fatiga, para diferentes tensiones mecánicas.

5 Ventajas de los sensores CPC

Como ya se ha mencionado una de sus ventajas es su polivalencia y su versatilidad. Los sensores CPC según la invención pueden aplicarse en las superficies, en el núcleo de la matriz o en la interfaz entre las fibras de refuerzo y la matriz de un material compuesto. Pueden dar unas informaciones sobre la deformación elástica, plástica y hasta la ruptura del compuesto. Los sensores CPC pueden seguir la evolución del deterioro y de la salud de un compuesto en los diferentes sitios pertinentes que pueden predecirse por la modelización de las fuerzas en las piezas en función de las especificaciones. No tienen limitaciones de geometría, es decir, longitud o grosor, ni implantación.

10

15 Preferentemente, el transductor, es decir el conjunto de las capas eléctricas, presenta un tamaño que puede ir desde algunos mm² hasta algunos cm² sobre 1 μm de grosor.

Los sensores CPC son compatibles con la mayoría de los procedimientos de fabricación de los compuestos manuales o robotizados, por recubrimiento, infusión, compresión, no siendo esta lista limitativa.

20 Procedimiento de fabricación

La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, un procedimiento de fabricación de un sensor tal como se ha definido anteriormente.

25 Vía "estado fundido"

Los sensores según la invención pueden elaborarse por vía "estado fundido" mediante un dispositivo como una extrusora o una mezcladora interna que plastifica la fase polimérica por la combinación del cizallamiento y de la temperatura, permitiendo al mismo tiempo la dispersión de las nanocargas en la matriz polimérica.

30 Vía "disolvente"

Los sensores según la invención pueden elaborarse por vía "disolvente".

La vía "disolvente" presenta el interés de permitir un buen control del nivel de dispersión de las nanocargas y así de los rendimientos de los sensores. El procedimiento de depósito asociado a la vía disolvente es frecuentemente el templado, el gota a gota, la fundición (cast) o más raramente el "espray" o pulverización.

La vía disolvente presenta la ventaja de comprender varios parámetros ajustables, tales como la concentración de polímero y de nanocargas en la solución, la naturaleza del disolvente, el tiempo, la potencia y la temperatura de sonicación. Una etapa de sonicación (por ejemplo: 2 a 6h a 60°C en el cloroformo con la ayuda de un aparato Branson 3510 de 100 W a 40 kHz por ejemplo) es útil para asegurar una buena dispersión de las nanocargas y de las macromoléculas en solución.

La elección de los constituyentes de la formulación del sensor CPC a pulverizar se lleva a cabo en función del tipo de matriz polimérica y de la arquitectura conductora utilizadas para la fabricación del compuesto (capacidad de medición no intrusiva en el caso en el que el polímero utilizado para el sensor CPC sea el mismo que el de la matriz del compuesto) y de la naturaleza de los tamaños que se desean seguir en el material (deformación elástica, deformación plástica, ruptura, compresión, tracción, cizallamiento, choque). En este último caso, son las características mecánicas y viscoelásticas del polímero (módulo, grado de reticulación, umbral de plasticidad, resistencia a la ruptura) y las de la nanocarga (conductividad eléctrica, factor de forma, contenido) las que condicionarán los rendimientos del sensor CPC.

Por ejemplo, para realizar unos sensores integrables en unos compuestos estructuras de fibra de carbono o de vidrio y matriz poli(epoxi) para vigilar la salud, se preferirá una formulación a base de poli(epoxi) y de nanotubos de carbono (EP-CNT). En este caso, se pueden dispersar por ejemplo de 4 a 8 g.dm⁻³ de una mezcla que contiene un 98% de masa de EP y un 2% de CNT de cloroformo para la pulverización ulterior.

60 Estructura jerarquizada por "espray" o pulverización en capa por capa

Como ya se ha mencionado, un procedimiento particularmente interesante para preparar los sensores, así como los precursores de sensores, según la invención, es un procedimiento que utiliza una etapa de pulverización capa por capa (sLbL).

Una ventaja de los sensores obtenidos por este procedimiento reside en el control posible de las estructuras a diferentes escalas, que permite asegurar unas propiedades reproducibles y duraderas. Desde este punto de vista, las estructuras multi-escalas jerarquizadas ilustradas en la figura 2, obtenidas por el procedimiento de pulverización capa por capa (sLbL) que se describirá más adelante, ofrecen una garantía superior en términos de control de la arquitectura conductora y, en última instancia, de los rendimientos. Se ha ilustrado en la figura 2 la fabricación de un sensor multicapas de estructura jerarquizada: a) pulverización, b) microgotitas, c) sensor en la interfaz entre las fibras y la matriz, d) estructura multicapas del sensor.

La pulverización capa por capa (sLbL) de la o de las capas eléctricamente conductora(s) permite asegurar una estructuración jerarquizada (en 3D) de la escala nanométrica hasta la escala milimétrica. En un sistema monolítico tal como una película gruesa obtenida en una sola etapa, es difícil controlar la organización de las nanocargas que pueden agregarse de manera no controlada en el momento de la solidificación de la película. Efectuando una estructuración por etapas, se puede fijar la estructura conductora y ajustarla conforma a construcción en 3D. Este procedimiento permite la realización de 1 a 100 capas, incluso de 2 a 90, mejor de 3 a 80, especialmente de 20 a 70, por ejemplo de 40 a 50.

El conjunto de las capas presenta un grosor que va de 20 a 2000 nm.

Esto representa una mejora del procedimiento por vía disolvente en la medida en la que se puede construir el sensor de manera aditiva y utilizar el grosor como parámetro ajustable suplementario para la optimización de la fabricación del sensor como se puede observar en la figura 3, en la que se ha representado la variación de resistencia $\Delta R/R_0$ en % y la resistencia inicial R_0 en Ohms, en función del número de capas.

Típicamente, se utilizan unas condiciones de spray análogas a las utilizadas para la fabricación de los sensores de compuestos orgánicos volátiles (COV) anteriormente desarrollados en los artículos M. Castro, J. Lu, S. Bruzard, B. Kumar, J. F. Feller. Carbon nanotubes/poly(e-caprolactone) composite vapour sensors, Carbon, 47, 1930-1942 (2009) y J. F. Feller, J. Lu, K. Zhang, B. Kumar, M. Castro, N. Gatt, H. J. Choi. Novel architecture of carbon nanotube decorated poly(methyl methacrylate) microbead vapour sensors assembled by spray layer by layer, J. Mater. Chem. 21, 4142(2011).

La pulverización se realiza utilizando un dispositivo desarrollado en laboratorio que permite el ajuste del caudal de flujo de la solución de CPC en el conducto (índice de 1 a 5) acondicionada por la presión de aire comprimido aplicada (por ejemplo: $0,01 < p_s = 0,60$ MPa), de la distancia entre el conducto y la diana ($5 < d_{bc} < 20$ cm) y de la velocidad de barrido de la superficie ($V_s = 10$ cm.s⁻¹). La pulverización se efectúa a temperatura ambiente (20-25°C). La conductividad de las muestras va seguida después de cada depósito de capa durante el proceso de depósito para asegurarse que la resistencia de la película evoluciona bien, como se espera en función del número de capas (figura 3). Después del depósito por pulverización, las muestras se secan a temperatura ambiente durante 24 horas al vacío.

Se puede medir el grosor medio de los sensores medido por AFM y SEM en función del número de capas pulverizadas.

Se ha ilustrado en las figuras 3 y 4 el factor de galga A_r en % del sensor (sensibilidad) ajustado respectivamente por el número de capas (figura 3) y el contenido de nanocargas (figura 4).

Por otro lado, el sLbL es una técnica muy versátil que permite efectuar depósitos sobre cualquier tipo de superficie siempre que tenga una energía de superficie compatible con los constituyentes de la solución a pulverizar. En la figura 5, esta técnica se ha realizado sobre un tejido, y en la figura 6 sobre una fibra no conductora, a saber una fibra de vidrio.

Se ha ilustrado en la figura 5, la respuesta de un sensor CPC depositado sobre un tejido de licra, ilustrando la resistencia relativa (%) en función del tiempo (s), y en la figura 6 una película de CNT depositada sobre una fibra de vidrio.

La película creada por spray puede así formarse en una vela compuesta de barco para seguir las deformaciones, como se explica en el artículo C. Robert, J. F. Feller, M. Castro, Sensing skin for strain monitoring made of PC-CNT conductive polymer nanocomposite sprayed layer by layer, ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4, 7, 3508-3516 o también en la interfaz de pliegues de refuerzos y de la resina en los compuestos como se explica en el artículo I. Pillin, M. Castro, S. Nag Chowdhury, J. F. Feller, Robustness of carbon nanotube sensing interphase to probe composites' interfacial damage *in-situ*, Journal of Composite Materials, doi: 10.1177/0021998315571029, (2015).

En todos los casos, la pulverización se efectúa a través de una máscara cuyas dimensiones pueden ajustarse en función de las tensiones esperadas y del sustrato 1 considerado, sobre al menos dos electrodos (véase la figura 7), que pueden ser unos hilos o fibras, conductores de carbono o de metal (Cu, Ni, Ag, Au, etc.) cuyo contacto con la película CPC transductor 2 por un lado y los cables de los aparatos de adquisición por otro lado, pueden mejorarse por la utilización de un adhesivo conductor 3 (por ejemplo: base de epoxi fuertemente cargada de partículas de plata). Según el caso, se pueden utilizar también unos electrodos interdigitados dispuestos directamente sobre la superficie

por impresión (microplotter Digidrop) o por transferencia de una tinta conductora a base de partículas metálicas o carbonadas. También puede añadirse una capa protectora 4.

5 En la figura 7, se ha ilustrado la pulverización a través de una máscara y la conexión del transductor CPC con los electrodos.

Sensor parche por depósito sLbL sobre película flexible

10 Para facilitar la producción, puede ser interesante fabricar los sensores CPC separadamente, y no *in situ* durante la fabricación del material al cual debe asociarse para seguir el curado, la salud o simplemente la deformación.

En este caso, se habla de “precursor de sensor”.

15 El sustrato puede ser un electrodo interdigitado o una película de PET o de PLA transparente y en este caso se puede prever que el depósito de CPC lo sea también. Se ha ilustrado en la figura 8, un sensor CPC depositado sobre un electrodo interdigitado flexible (8a) y un sensor CPC depositado sobre una película de PET (8b).

20 El sustrato puede ser una película de resina pre-reticulada (prepreg) que, después de la pulverización de la capa eléctricamente conductora de CPC se asociará a la superficie o a un compuesto estructural y se curará con él. Se ha ilustrado en la figura 9 la pulverización del sensor CPC sobre una película de EP prepreg.

Sándwich robusto de tres capas

25 Ventajosamente, por un repliegue de la película, se podrá entonces producir un parche de tres capas aislado y robusto, como se ilustra en la figura 10.

Según otro de sus aspectos, la invención tiene también como objetivo un sensor en el que la estructura multicapas está plegada en dos.

30 Los sensores CPC son conductores y sensibles, por lo tanto conviene aislarlos u/o protegerlos frente a agresiones exteriores. El procedimiento de fabricación de tres capas ilustrado en la figura 10 permite alcanzar estos dos objetivos.

Aislamiento eléctrico

35 Cuando el CPC se asocia a un compuesto reforzado por unas fibras de carbono (CF) que son a su vez también muy conductoras eléctricas, se necesita aislarlas del CPC, de lo contrario, existe el riesgo de que este se cortocircuite. El parche de tres capas de la figura 10 permite localizar la arquitectura eléctricamente conductora 5 (el transductor) fabricada por sLbL en sándwich entre dos capas de polímero aislante eléctrico 6 y prevenir cualquier cortocircuito con los CF del compuesto.

40

Resistencia a las agresiones del entorno

45 A fin de limitar el efecto de los factores del entorno sobre los rendimientos piezo-resistivo del CPC, se ha ensayado la influencia de la temperatura, de la humedad y del agua sobre la respuesta piezo-resistiva de los CPC tricapas protegidos. Se ha ilustrado en la figura 11 los efectos de factores del entorno, temperatura, humedad relativa, y agua salada sobre los rendimientos piezo-resistivos del CPC de tres capas.

50 En la figura 11, se ha ilustrado a) el efecto de la humedad sobre la sensibilidad del CPC a diferentes temperaturas: -40°C, 20 y 60°C durante 5 horas. La humedad relativa no tiene efecto sobre el comportamiento de detección. En lo que se refiere al efecto de la temperatura, se ha ilustrado en la figura 11 b) que una mayor sensibilidad (factor de galga G más elevado) se obtiene a -40°C pero compensada por una estabilidad más baja, mientras que entre 20 y 60°C, los CPC ensayados presentan una sensibilidad y una estabilidad sin cambios. La figura 11 c) muestra también que un CPC de tres capas es siempre funcional frente a la detección de deformación después de 3 meses de envejecimiento en agua salada y no presenta ningún cambio de naturaleza de sus señales eléctricas, al contrario que los sensores no protegidos, que entran rápidamente fuera de servicio después de algunos momentos de inmersión. Se ha estudiado también la influencia de gotas de agua salada proyectadas sobre un CPC de tres capas protegido, sobre su comportamiento piezo-resistivo durante un ensayo de tracción. Los resultados de la figura 11 d) muestran que esta perturbación que supone simular un funcionamiento en el mar, no tiene ningún efecto sobre las señales de detección del CPC de tres capas protegido, demostrando así su buen nivel de protección frente a un entorno húmedo salino entre 0 y 60°C. Se ha ilustrado en esta figura 11 d) la variación de resistencia $\Delta R/R_0$ en % en función del tiempo t.

60

Curado del precursor de sensor CPC

65 El curado de los precursores de sensores CPC permite ajustar su conductividad por percolación dinámica, lo que proporciona un parámetro ajustable suplementario pero también permite garantizar la estabilidad del sensor en el tiempo, ya que si este está demasiado lejos de su equilibrio termodinámico, sus propiedades derivarán en el tiempo.

Curado de los CPC con matriz termoplástica

5 Este tratamiento tiene por efecto, si la matriz polimérica es termoplástica, fluidificarla y favorecer la interconexión de las nanopartículas que se dispersan por percolación dinámica. Este tratamiento permite aumentar la resistividad del sensor hasta un valor "umbral" en el que la resistividad permanece constante. Cuando se alcanza este valor de resistividad, se detiene la etapa de curado.

10 En la figura 12, se ha ilustrado la percolación dinámica de los CNT en una matriz TPU durante isoterma a 172, 180 y 190°C. Se ha representado la conductividad σ en función del tiempo t.

Curado de los CPC de matriz termoendurecible

15 Para los sensores de matriz termoendurecible, el efecto del curado es hacer variar el grado de reticulación que provoca una agregación de las nanopartículas conductoras y así disminuye la resistencia de la red conductora, como se observa en la figura 13. Se ha ilustrado la temperatura T y las resistencias R1 y R2 de dos sensores diferentes, en función del tiempo t.

20 En la figura 14, se ha ilustrado la evolución de la resistencia (módulo de Young E) durante el curado de la matriz polimérica termoendurecible EP (%).

Las condiciones de curado de la resina EP permiten controlar las propiedades mecánicas (figura 14) y eléctricas de los sensores CPC.

25 Junta de estanqueidad

La invención tiene también por objeto, independientemente o en combinación con lo anterior, una junta de estanqueidad que comprende un sensor tal como se ha definido anteriormente.

30 Una junta de estanqueidad está constituida de un material deformable destinado a ajustarse entre unos elementos de ensamblaje (por ejemplo: bridas, conductos, etc.) para impedir la fuga del fluido contenido en dichos elementos de ensamblaje.

35 Las juntas de estanqueidad están presentes en todos los dispositivos en los que un fluido se pone en circulación.

Para asegurar su buen funcionamiento, una junta de estanqueidad se somete a una fuerza de sujeción que no debe superar una presión máxima que cause la fluencia inaceptable del material de la junta bajo sujeción, sino suficiente para mantener la presión mínima necesaria para el ensamblaje de la junta para alcanzar el nivel deseado de estanqueidad en las condiciones de funcionamiento.

40 Ahora bien, sigue habiendo una necesidad de seguimiento del estado de salud del material, en particular sigue habiendo una necesidad de conocer el grado de tensión mecánica de la junta, lo que permitiría detectar eventuales fugas del fluido contenido en dichos elementos de ensamblaje. Es también posible seguir el deterioro de las juntas bajo el efecto de un envejecimiento físico y/o químico o bajo irradiación.

45 Sin embargo, durante el funcionamiento del dispositivo en el que se coloca dicha junta, es muy difícil acceder a la junta, por lo tanto no existe en la actualidad ningún dispositivo, o método que permita obtener una información fiable durante el funcionamiento del dispositivo en los que un fluido se pone en circulación.

50 A pesar de las dificultades debidas a la posición, a las condiciones de funcionamiento de los dispositivos en cuestión, los inventores han mostrado, de manera sorprendente y ventajosa, que el sensor según la invención puede utilizarse para obtener las informaciones requeridas a nivel de una junta sin modificar el funcionamiento del dispositivo a controlar.

55 Así, el sensor según la invención puede colocarse en diversos sitios en la junta, especialmente en la superficie o en el núcleo, puede así colocarse juiciosamente en función de la geometría de la junta en los sitios en los que la recogida de la información es la más pertinente.

60 Una vez colocada en su sitio la junta, el sensor permite la obtención de informaciones de forma continua, especialmente sobre el estado mecánico de la junta. Colocando un sensor sobre la cara externa de la junta, es decir en el exterior del elemento de ensamblaje, se podrán obtener unas informaciones que se refieren a una eventual fuga del fluido.

Además, las informaciones obtenidas podrán ser de naturaleza cualitativa o cuantitativa.

65

La utilización en forma de parches permite además repartir los sensores sobre el conjunto del dispositivo a controlar. Una distribución juiciosa de los parches puede permitir la obtención al mismo tiempo de una información local, a nivel de cada parche y una información general, considerando las informaciones obtenidas por el conjunto de los parches, permitiendo la obtención de una información sobre el estado del conjunto del dispositivo a controlar.

5 La junta de estanqueidad se puede seleccionar de la lista siguiente, que no es limitativa: junta de elastómero, junta de material compuesto fibras-elastómero, junta de grafito, junta de PTFE, junta de PTFE modificado, junta metaloplástica, junta en espiral, junta metaloplástica, junta estriada, junta tórica.

10 En el caso de una junta de estanqueidad, la adición o la integración de un sensor CPC puede informar sobre el nivel de sollicitación mecánica de la junta, sobre el compromiso de su integridad por unos agentes químicos o también sobre una degradación eventual que puede provocar una fuga.

15 La junta puede comprender al menos un sensor o un precursor de sensor configurado para detectar una fuga de un compuesto químico, siendo el compuesto químico, por ejemplo, seleccionado de la lista siguiente, que no es limitativa: H₂O, H₂, O₂, CO₂, CH₂O, CHCl₃, C₆H₆, CH₃OH, CH₃CH₂OH, y otros compuestos orgánicos volátiles o líquidos como unos disolventes clorados, unos alcoholes, unas cetonas, unos aldehídos, etc.

20 El sensor puede configurarse de tal manera que la detección sea posible a partir de que una cantidad muy baja, del orden de algunas partes por millón (ppm) del compuesto químico esté presente.

Los sensores CPC son de una utilización fácil, debido a su adaptabilidad. Pueden integrarse en una junta de diferentes maneras, por ejemplo por vía fundida o en solución. En este último caso, pueden estructurarse en multicapas nanométricas e integrarse en o sobre unos soportes variados.

25 Seguimiento de salud de las juntas (fugas, presión, temperatura)

Unas películas a base de nanotubos se utilizan especialmente para controlar unos dispositivos como, por ejemplo, unas juntas en la superficie o en el núcleo.

30 Para ello, es posible desplegar una red de sensores según la invención a base de nanocompuestos poliméricos conductores (CPC) cargados de CNT y/o de láminas de grafenos GR dispersas en una matriz polimérica o elastomérica (por ejemplo: EP, TPU), en la superficie o en la junta para cumplir una doble función: (1) el seguimiento de la fuerza de sujeción de la junta por debajo del cual la estanqueidad ya no se asegurará; (2) detectar una fuga viene quizás de la difusión de fluido bajo la condición de funcionamiento.

35 El sensor puede estar dispuesto en superficie de la junta. Se ha ilustrado en la figura 15, la estructura de una junta 8 destinada a cogerse en sándwich entre dos bridas y la disposición posible del sensor CPC 10 a su superficie.

40 Se ha ilustrado en la figura 16, una junta plana 12 que lleva un sensor 14 que tiene una forma circular. Puede tratarse de un sensor único o de un conjunto de sensores dispuestos en círculo.

De manera general, el sensor puede estar dispuesto en la superficie o en el canto de la junta.

45 Estos sensores CPC son también particularmente sensibles frente a una variación de temperatura o de vapor orgánico que difunde a través de una membrana polimérica. En consecuencia, los sensores a base de CPC pueden también permitir el desarrollo de sistemas de vigilancia y de seguridad, para dar rápidamente la alerta en caso de fallo de una junta. El interés de la tecnología propuesta proviene también de la facilidad de fabricación de los CPC, que permite un desarrollo a gran escala, de bajo coste y que no necesita inversión industrial pesada para adaptar los procedimientos de fabricación de las juntas existentes.

50 A título de ejemplo de formulación, se dispersa de 4 a 8 g.dm³ de una mezcla que contiene un 98% en masa de EP y un 2% de CNT en cloroformo para la pulverización ulterior, este tipo de formulación puede ser adecuado, en particular, para el seguimiento de la compresión de una junta si las deformaciones esperadas son débiles < 0,5%.

55 Si se desea seguir unas deformaciones más importantes, y si las tensiones de uso lo permiten, conviene sustituir la matriz EP por un polímero de módulo más débil y de naturaleza elastomérica como un poli(uretano) termoplástico (TPU) que se pondrá en solución en el tetrahidrofurano (THF) en el que se dispondrán un 3% m/m de CNT.

60 La realización de juntas de estanqueidad que comprenden un sensor CPC según la invención se presenta en la parte consagrada a los ejemplos. Más particularmente, se han ensayado la sensibilidad de los CPC a la presión, a la temperatura y a los vapores orgánicos:

Utilizaciones

65 Aplicación en compuestos estructuras (deportes náuticos, eólicas, automóvil, aeronáutica)

Estado de la técnica del seguimiento de salud de los compuestos estructurales (SHS)

5 De manera general, diferentes técnicas existen para conseguir el seguimiento de salud de las estructuras compuestas: galgas metálicas, ultrasonidos, fibras ópticas, acelerómetro, sensor CPC. El objetivo de monitorización de la deformación y de deterioro de las estructuras compuestas es al mismo tiempo optimizar su mantenimiento (eólicas, offshore, aeronáutica) y anticipar su ruptura catastrófica (palas, mástil de eólicas, alas, parte de avión, mástiles, flotadores, hidroalas de velero, chasis, carrocería de coches).

10 Sensores de fibra óptica

15 Sin embargo, la dimensión del núcleo de las fibras está comprendida entre 50 y 150 μm , lo que hace de ellos unos elementos relativamente intrusivos cuando se insertan en unas composiciones cuyas fibras tienen un diámetro de 10 μm . Además, las fibras ópticas son sensibles a los compuestos orgánicos como la humedad o algunos reactivos de polímeros, por lo tanto se necesita protegerlos por una funda polimérica que los hacen también más compatible con la matriz polimérica del compuesto. Esta operación contribuye también a aumentar el diámetro de las fibras ópticas de 60 a 100 μm .

20 Por otro lado, las fibras ópticas detectan solo las elongaciones en un campo de deformación elástica, o no se produce deterioro, lo que es justamente lo que se busca caracterizar.

Finalmente, el coste de la instrumentación necesaria para la adquisición y al tratamiento de las señales ópticas no permite su desarrollo a gran escala para cubrir grandes piezas compuestas y realizar unas redes.

25 Sensores ultrasónicos

30 Los sensores ultrasónicos permiten detectar la ruptura de fibras o de la interfaz fibra matriz pero no las deformaciones, y no pueden fácilmente localizar los deterioros ya que no son integrables al núcleo. Los materiales de refuerzo pueden absorber los ultrasonidos y hacer difícil la interpretación de las señales. En la práctica, sirven solo para saber si el nivel de deformación que no se debe superar se ha alcanzado, pero es entonces generalmente demasiado tarde.

Galgas metálicas

35 Las galgas metálicas son heterógenas, deben pegarse, no son integrables, y su sensibilidad es baja con respecto a los QRS cuyo factor de galga puede adaptarse en función de la gama de deformación del material a seguir.

Acelerómetros

40 Los acelerómetros son de un tamaño importante, que no permite su integración al núcleo, y necesitan un pegado en superficie de los materiales de los cuales se desea seguir la salud. Por otro lado, su posicionamiento debe ser muy preciso unos con respecto a otros.

45 Es difícil de predecir la ruptura de los compuestos poliméricos de estructuras ya que las fisuras que pueden existir en el interior, en particular en la interfaz entre las fibras de refuerzo y la matriz polimérica, pueden provocar el deterioro del material sin signo precursor, en particular en superficie.

50 Por lo tanto, es muy interesante poder desarrollar un sistema de seguimiento de salud de los compuestos, lo menos intrusivo posible, es decir de tamaño pequeño y naturaleza compatible, incluso idéntica a la del compuesto y que da información sobre el nivel de deformación y la presencia de fisuras antes de la ruptura completa. El sensor según la invención tiene un efecto de memorización de los deterioros y estreses sufridos por el material a vigilar.

Los sensores según la invención responden a esta necesidad.

55 Además, el sensor según la invención puede también utilizarse para el seguimiento del curado de los compuestos o el control de los moldes compuestos que sirven para fabricarlos o también vigilar el proceso de endurecimiento de la estructura compuesta *in situ*.

60 En la figura 17, se ha ilustrado un cable compuesto CF-EP para obenque de velero instrumentado por unos sensores CPC. El obenque de velero utilizado es de compuesto de fibras de carbono/poli(epoxi). La figura 17 presenta la disposición de los sensores CPC sobre el cable CF-EP de un obenque así como el esquema de implantación de los sensores CPC sobre el cable CF-EP y el detalle de las conexiones.

65 Los sensores EP-CNT se ensayaron previamente en laboratorio en modo estático. Según la figura 17, cuatro sensores CPC se han dispuesto sobre unas muestras de cables CF-EP de la misma naturaleza que los utilizados para los obenques pero que comprenden dos circuitos para poder instalarse sobre una máquina de tracción.

En la figura 18, se presentan los resultados de los ensayos de tracción estáticos sobre los sensores CPC en superficie de un cable CF-EP, sometido a una carga L. Se ha ilustrado para cuatro sensores 1, 2, 3 y 4, la variación de resistencia $\Delta R/R_0$ en %, la carga L y la deformación D en función del tiempo t en la figura 18 (a) y en función de la deformación en la figura 18 (b). En la figura 18 (c), se ha ilustrado el factor de galga G y la resistencia inicial R_0 para cada uno de los sensores 1, 2, 3 y 4. Se observa en la figura 18 (a) que las señales de los cuatro sensores 1, 2, 3 y 4 son reproducibles y siguen convenientemente la deformación D del cable hasta una deformación del 0,3% próxima del límite elástico.

Todos los sensores tienen un factor de galga próximo de $GF = 4,5$, lo que representa más del doble de la sensibilidad de las galgas de deformación metálicas estándar.

El mismo tipo de muestras se ha utilizado para unos ensayos de sollicitación en modo dinámico. En la figura 19, se presentan las respuestas de los sensores CPC en modo dinámico a 0,5 y 1 Hz bajo una sollicitación de +/- 1 kN. Se ha ilustrado para un sensor CPC la variación de resistencia $\Delta R/R_0$ en %, y la carga L en función del tiempo a una frecuencia de 1 Hz en la figura 19 (a), a una frecuencia de 0,5 Hz en la figura 19 (b) y para dos sensores 1 y 2 diferentes a una frecuencia de 0,5 Hz en la figura 19 (c). Finalmente, la deformación D se ilustra en la figura 19 (d). Se observa en la figura 19 que los sensores siguen muy bien las deformaciones rápidas en las frecuencias de 0,5 y 1 Hz.

En las condiciones reales de sollicitación mecánica durante una salida al mar, se han podido obtener los registros detallados en la figura 20.

En la figura 20, se han representado los registros de dos sensores CPC 1 y 2 y de una galga metálica G implementados en la superficie de un cable de obenque durante una salida al mar. Para los diferentes tipos de tensiones (provocadas, olas, vibraciones, etc.) D, los sensores CPC 1 y 2 y la galga metálica G dan unos resultados análogos. Por el contrario, las señales son más complejas de analizar que en laboratorio. Se ha ilustrado en la figura 20 la variación de resistencia $\Delta R/R_0$ en %, y la deformación D en función del tiempo t.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance.

1. Ejemplos de sensor

Ejemplo 1:

Se han prensado en caliente y bajo 20 bares a 160°C unas películas de poli(uretano) termoplásticas TPU que contienen un 33% en masa de segmento duro (Dupont) de un grosor de aproximadamente 1,5 mm, para utilizarse como sustratos de sensores TPU que contienen 2% m/m de CNT dispersión en solución en el THF bajo sonicación durante 1h.

Ejemplo 2: (vía líquida)

Se han fabricado unos sensores CPC dispersando un 2% de CNT m/m en DGEBA y el cloroformo bajo sonicación durante 1h.

2. Ejemplos de juntas de estanqueidad

Con el fin de mostrar la utilización de los sensores CPC según la invención de las juntas, se ha ensayado la sensibilidad de los CPC a la presión, a la temperatura y a los vapores orgánicos.

Sensibilidad a la presión

Las propiedades piezo-resistivas de dos tipos de sensores CPC bajo presión se midieron utilizando el sistema de ensayo uniaxial de presión dinámica que consiste en una máquina de ensayo universal (INSTRON 5566A) instrumentada por dos electrómetros (Fluke 8842A y 8846A) controlada por un programa desarrollado bajo LabVIEW. Para ensayar el comportamiento piezo-resistivo en presión, los sensores CPC preparados se han unido a un multímetro para medición de la resistencia. La tensión de compresión impuesta por la máquina de ensayo se ha aplicado perpendicularmente a los sensores que dan unas respuestas diferenciales de resistencia relativa. Las respuestas diferenciales de resistencia relativas (A_R) de los sensores se ha recogido con un multímetro PICOTEST y definidos por la ecuación siguiente:

$$A_R = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0}$$

La figura 21 ilustra la respuesta resistiva (resistencia R) de un sensor CPC TPU-3% CNT y la carga L aplicada en función del tiempo t.

5 En la figura 21, se observa claramente que la respuesta resistiva de los dos tipos de sensores es de tipo NSC (Negative Strength Coefficient), es decir en oposición de fase con respecto a la sollicitación, pero perfectamente síncrono y reproducible.

10 La figura 22 ilustra la respuesta piezo-resistiva, a saber la variación de resistencia $\Delta R/R_0$ en % de los sensores EP-2%CNT y TPU-3%CNT en función de la presión P aplicada. Se observa que globalmente, los sensores TPU-3%CNT son más sensibles que los sensores EP-2%CNT.

Sensibilidad a la temperatura

15 En la figura 23, se representa la respuesta termo-resistiva $\Delta R/R_0$ de los sensores EP-2%CNT y TPU-3%CNT a niveles de temperaturas, en función del tiempo.

20 Durante unos ensayos en los que las muestras se someten a niveles de temperatura, los dos sensores EP-2%CNT y TPU-3%CNT responden con la misma dinámica, incluso si la sensibilidad del primero es ligeramente superior, por el contrario, cuando se someten a una rampa de temperatura, la sensibilidad del sensor TPU-3%CNT es más importante.

Sensibilidad a los vapores orgánicos

25 Se han pulverizado unos sensores CPC de TPU-3%CNT sobre unas películas de PLA para verificar su sensibilidad al VOC y mostrar su capacidad para detectar fugas de líquidos o de vapor en las juntas.

30 En la figura 24, se presenta la respuesta quimio-resistiva de TPU-3%CNT depositado sobre una película de PLA expuesta al THF. Se ha ilustrado la evolución de la sensibilidad de la resistencia $\Delta R/R_0$ en función del tiempo para cuatro sensores 1, 2, 3 y 4. Los sensores 1 a 3 son unos sensores de electrodos, y el sensor 4 es un sensor de película.

En la figura 25 se presenta la respuesta quimio-resistiva de TPU-3%CNT depositado sobre una película de PLA expuesta al CHCl_3 para los mismos sensores 1, 2, 3 y 4 que en la figura 24.

35 En la figura 26, se representa la respuesta quimio-resistiva de TPU-3%CNT depositado sobre una película de PLA expuesta al tolueno para los mismos sensores 1, 2, 3 y 4 que en la figura 24.

Conclusión sobre los sensores CPC integrables en las juntas

40 Se ha realizado la validación del concepto de sensores CPC de matriz TPU o EP cargada de CNT fabricados por pulverización LbL sobre un sustrato termoplástico (TPU) sensibles a presiones de 0,1 a 3,3 MPa. Estos sensores piezo-resistivos han dado unas señales, sensibles, reproducibles, y con un ruido débil, basados en el efecto túnel cuántico QRS entre cargas conductoras de CNT.

45 Además, unos experimentos complementos han demostrado también que estos sensores CPC son sensibles a la temperatura en un intervalo de 20 a 120°C, a los vapores orgánicos de THF de cloroformo y de tolueno cuando se depositan sobre una membrana de PLA, lo que sugiere que estos sensores CPC pueden eventualmente detectar unas fugas de fluidos.

50 Para unas aplicaciones a temperaturas más elevadas, se necesita considerar cambiar la matriz TPU por un polímero estable a más alta temperatura tal como la poli(éter-éter-cetona) PEEK, poli(siloxano) o la poli(imida).

REIVINDICACIONES

1. Sensor de una característica física, que comprende una estructura multicapa que comprende:
- 5 - al menos una capa eléctricamente conductora, que comprende unas nanocargas en una matriz polimérica que comprende al menos un polímero,
- y unos medios de conexión eléctrica,
- 10 siendo dicha estructura termoendurecible, termoplástica, o siendo de un elastómero reticulable,
- caracterizado por que cuando la estructura es termoendurecible, entonces su grado de reticulación es superior al 80%, mejor al 90%, incluso al 95%,
- 15 cuando la estructura es un elastómero reticulable, entonces comprende un porcentaje de agente reticulante que va del 5% al 20% en moles con respecto al número de moles de la estructura, y
- cuando la estructura es termoplástica, entonces presenta un valor constante de la resistividad y preferiblemente un porcentaje de cristalinidad que va del 0% al 60%,
- 20 comprendiendo dicho sensor un número de capas eléctricamente conductores de al menos 2 capas.
2. Sensor según la reivindicación anterior, que comprende un número de capas eléctricamente conductoras que va de 2 a 100 capas, incluso de 2 a 90, mejor de 3 a 80, especialmente de 20 a 70, por ejemplo de 40 a 50.
- 25 3. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una capa de sustrato sobre la cual se depositan las capas eléctricamente conductoras, ventajosamente el sustrato es una capa aislante, que comprende al menos un polímero, pudiendo dicho polímero ser idéntico o diferente del polímero de la capa eléctricamente conductora.
- 30 4. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que está en forma de un parche.
5. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura multicapa ese pliega en dos.
- 35 6. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanocargas se seleccionan de la lista siguiente: nanopartículas de carbono, negro de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, fullereno, nanopartículas metálicas, nanopartículas de plata, nanopartículas de oro, nanopartículas de níquel.
7. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las capas eléctricamente conductoras tienen un grosor que va de 20 a 100 nm, preferentemente de 30 a 60, incluso de 40 a 50 nm.
- 40 8. Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz polimérica comprende un polímero seleccionado de la lista siguiente: elastómero, por ejemplo poli(siloxano), poli(uretano), poli(isopreno), poli(butadieno).
- 45 9. Material, especialmente material compuesto, que comprende al menos un sensor según una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Material compuesto según la reivindicación anterior, en el que al menos un sensor se inserta directamente en superficie de fibras de dicho material compuesto, por ejemplo de fibras de vidrio o de carbono del material compuesto.
- 50 11. Material compuesto según una de las dos reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un sensor insertado en una matriz, por ejemplo polímero, del material compuesto.
- 55 12. Material compuesto según una de las tres reivindicaciones anteriores, en el que una matriz polimérica del material compuesto comprende un polímero compatible, incluso idéntico, a un polímero de la matriz polimérica del sensor o del precursor de sensor.
- 60 13. Utilización de un sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en un cable o en la fabricación de un cable.
14. Utilización de un sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en un tubo o en la fabricación de un tubo.
- 65 15. Utilización de un sensor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en una turbina eólica, una turbina o una turbina submarina, o en la fabricación de una turbina eólica, una turbina o una turbina submarina, o en una junta

de estanqueidad, comprendiendo la junta de estanqueidad especialmente al menos un sensor de una característica física, que puede comprender una estructura multicapa que comprende:

- 5 - al menos dos, especialmente al menos tres, capas eléctricamente conductoras que comprenden unas nanocargas, las cuales pueden ser en particular recubiertas, en una matriz polimérica que comprende al menos un polímero, y
- unos medios de conexión eléctrica,

10 siendo especialmente la estructura multicapa sometida a un ciclo de curado controlado, pudiendo la junta especialmente comprender al menos un sensor o un precursor de sensor insertado en la superficie de la junta.

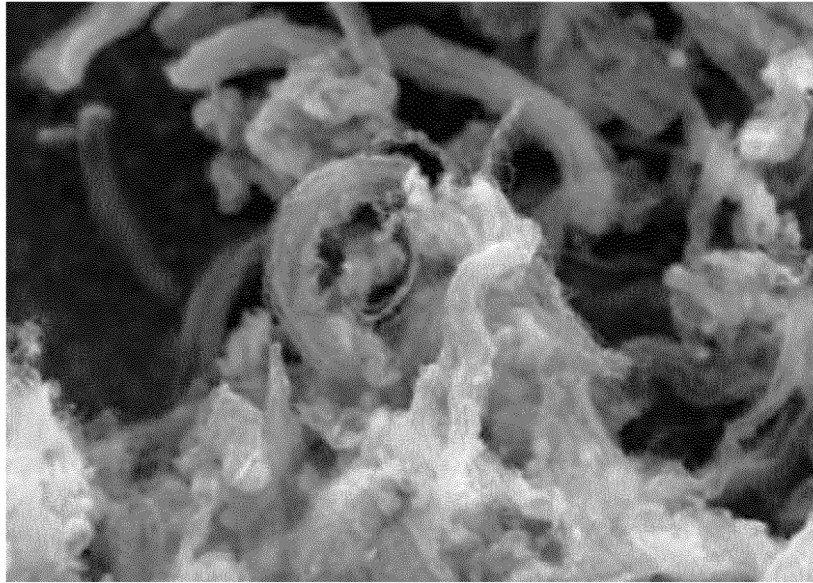


Fig. 1

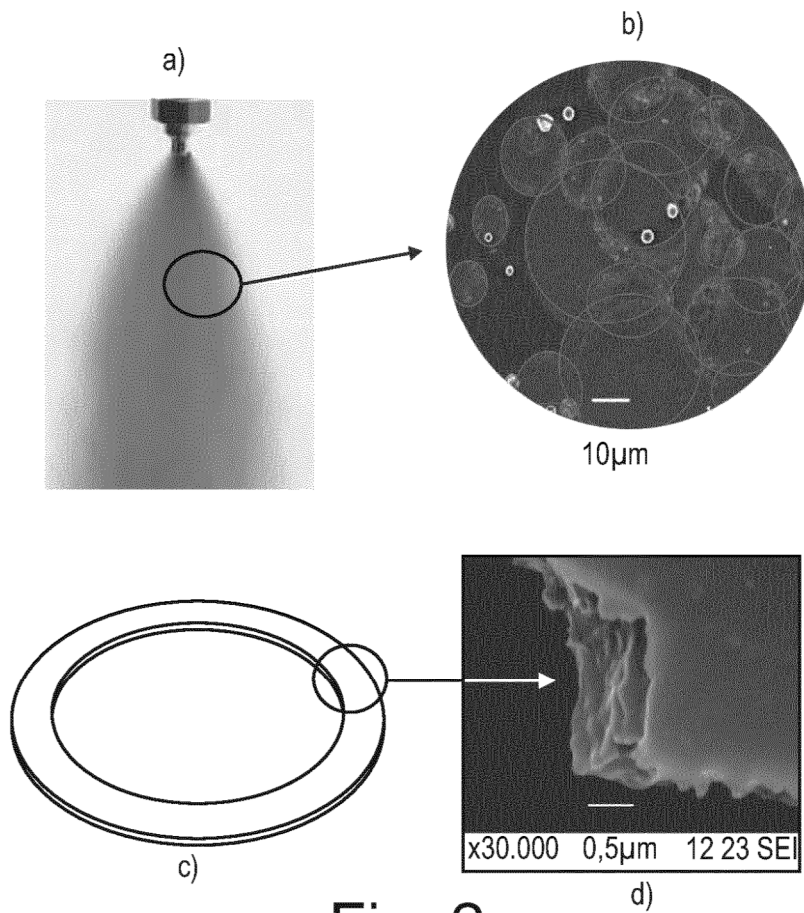


Fig. 2

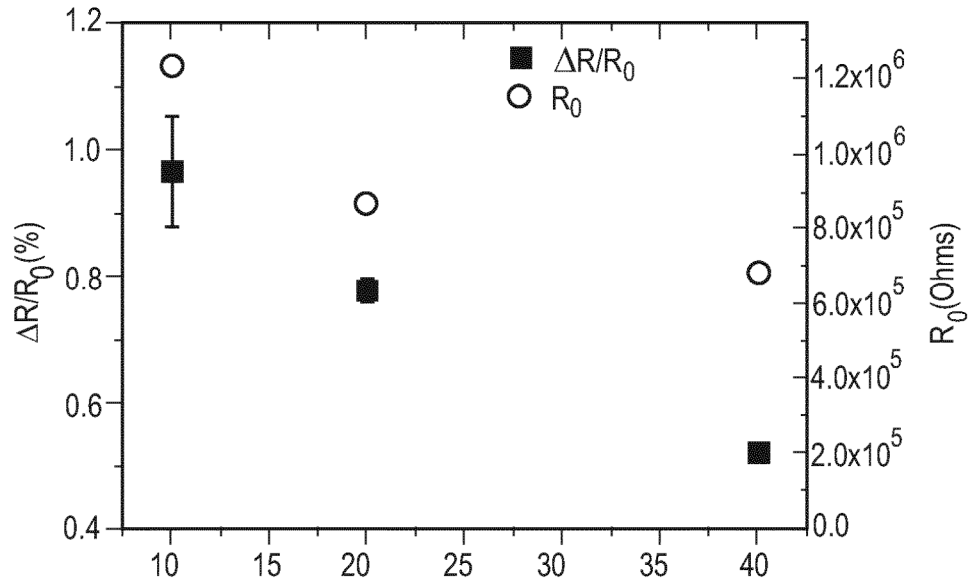


Fig. 3

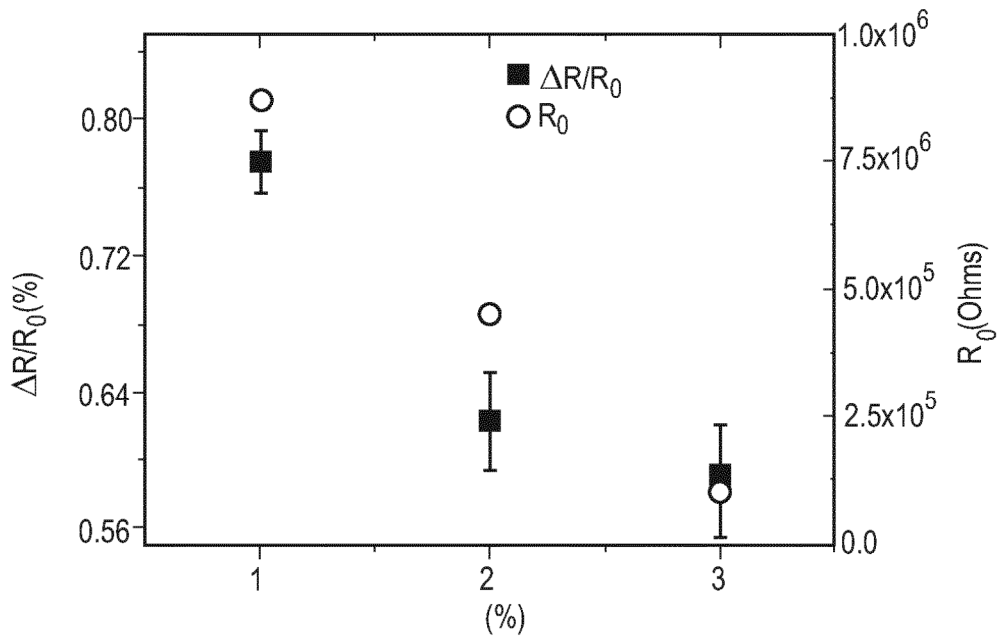


Fig. 4

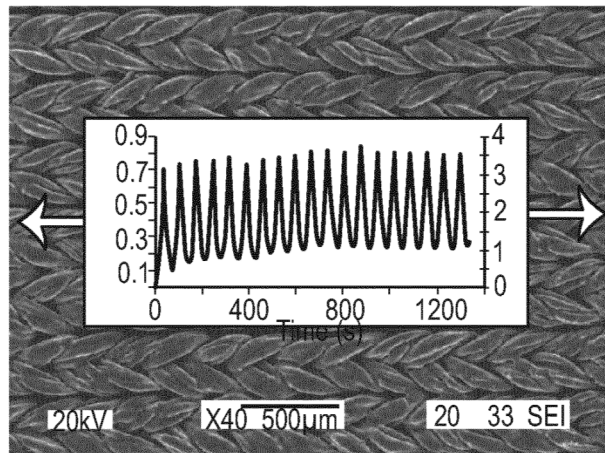


Fig. 5

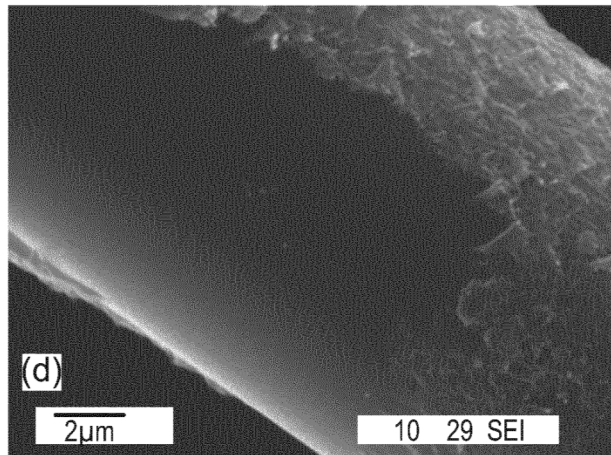


Fig. 6

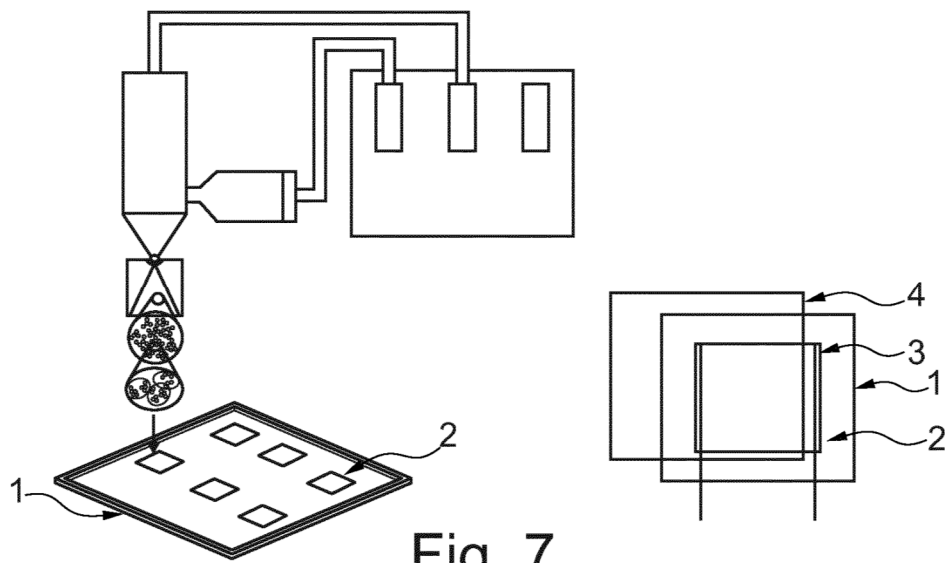


Fig. 7

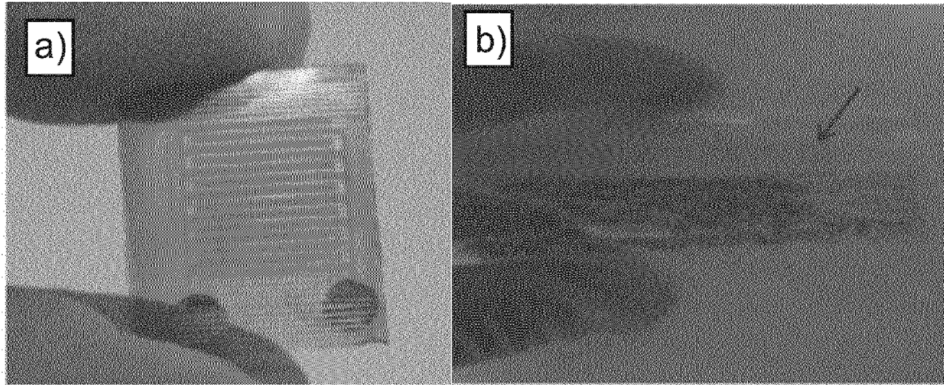


Fig. 8

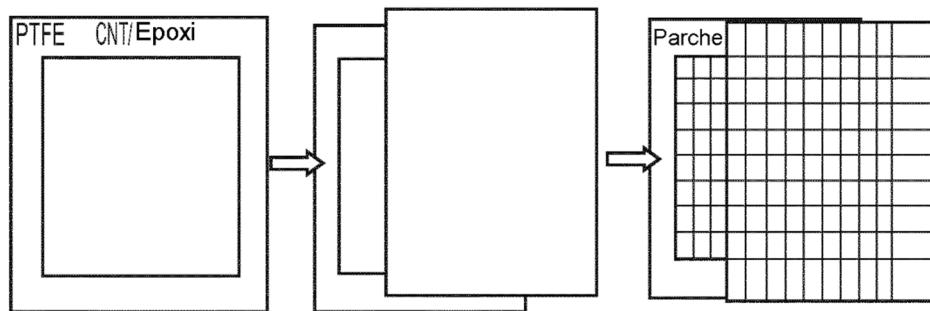


Fig. 9

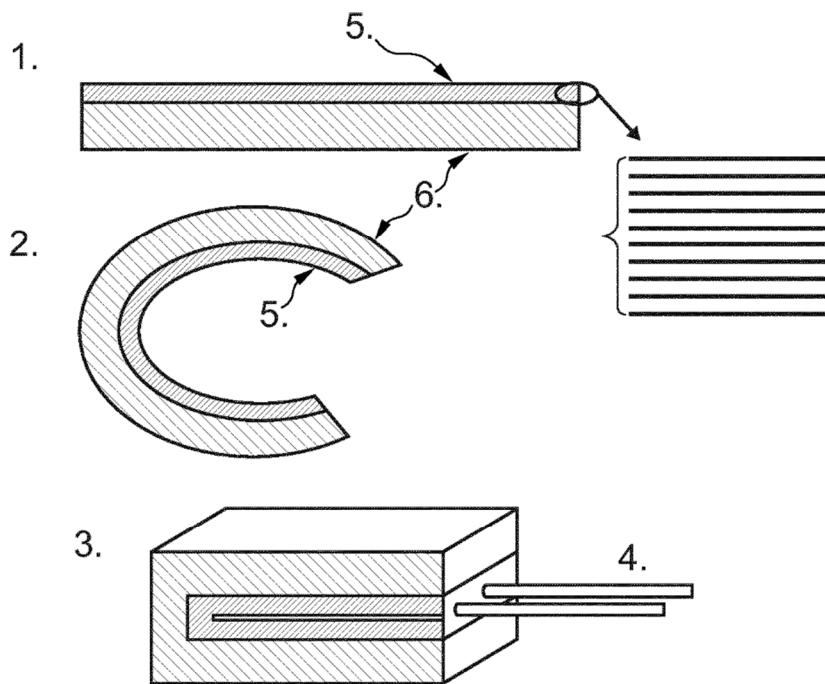


Fig. 10

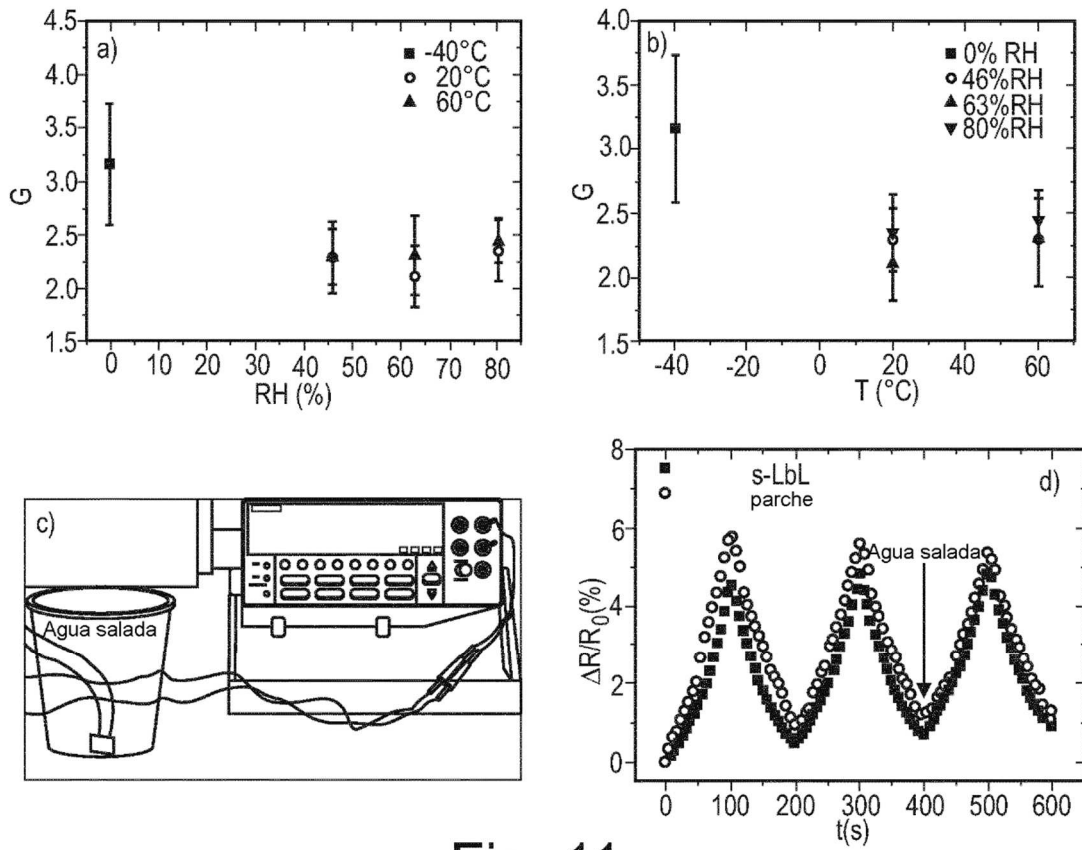


Fig. 11

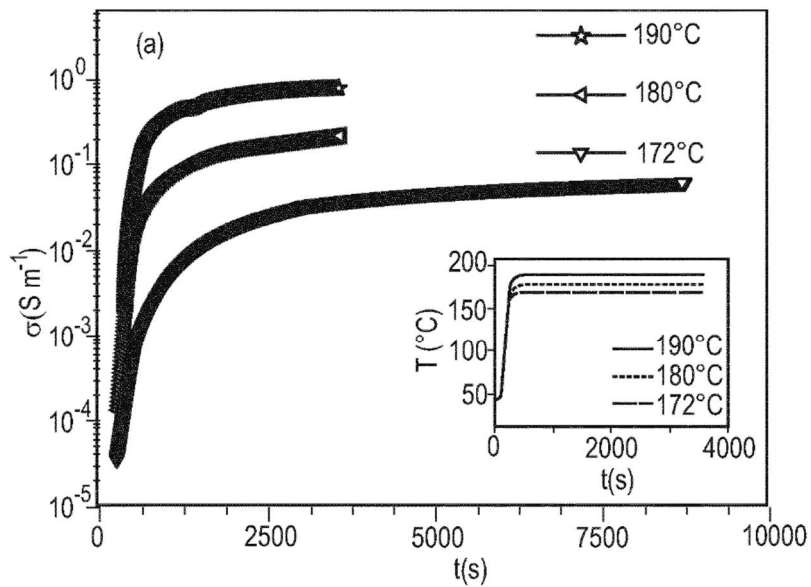


Fig. 12

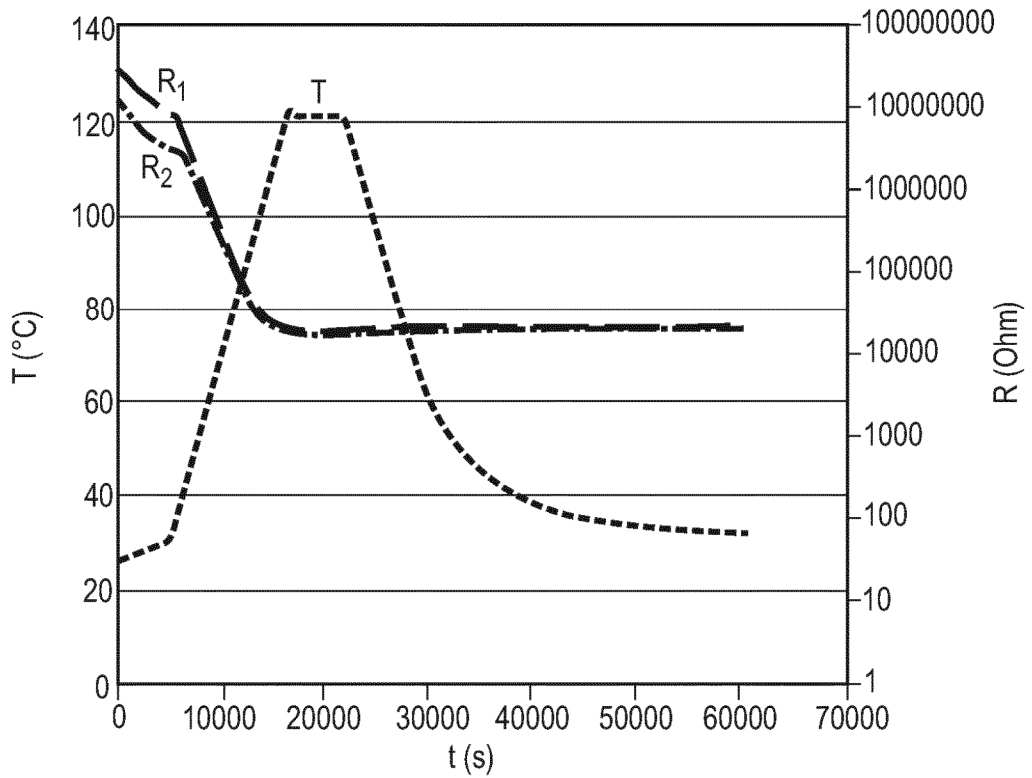


Fig. 13

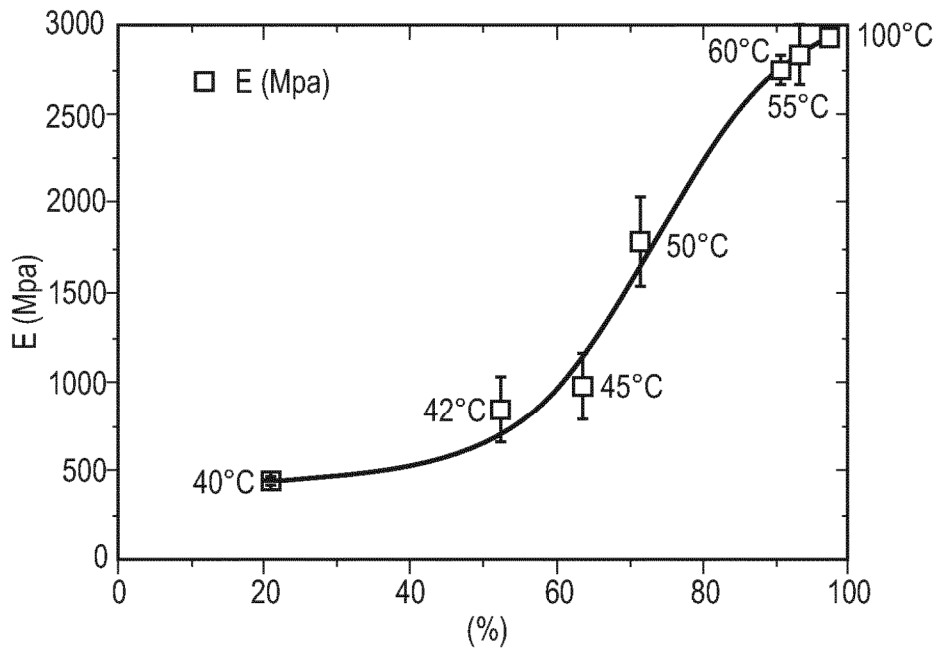


Fig. 14

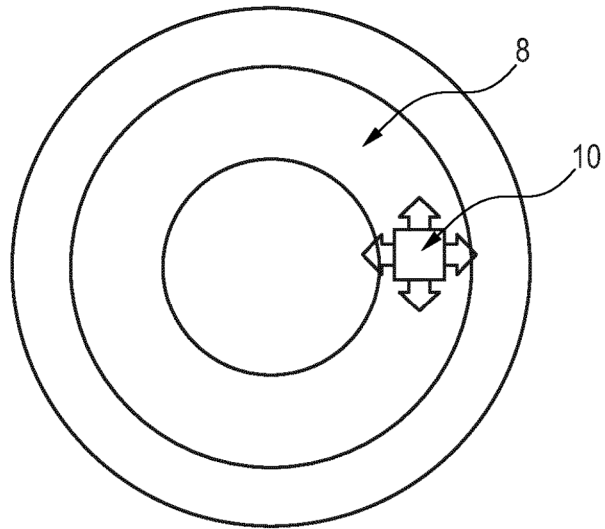


Fig. 15

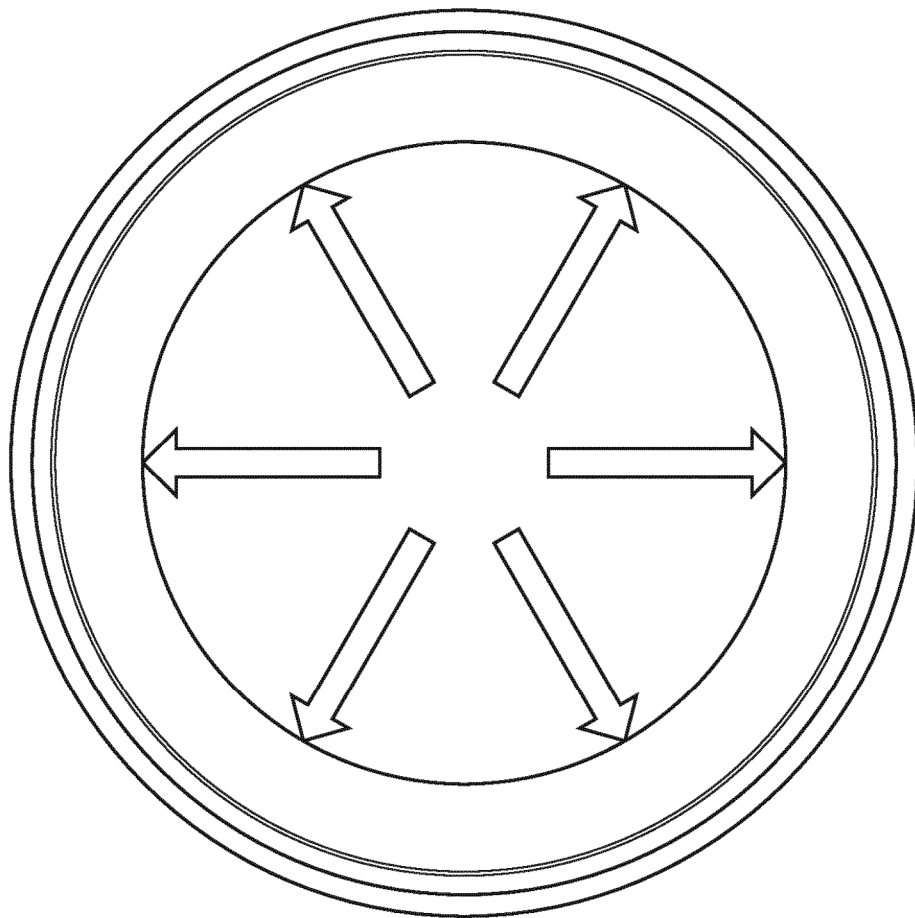


Fig. 16

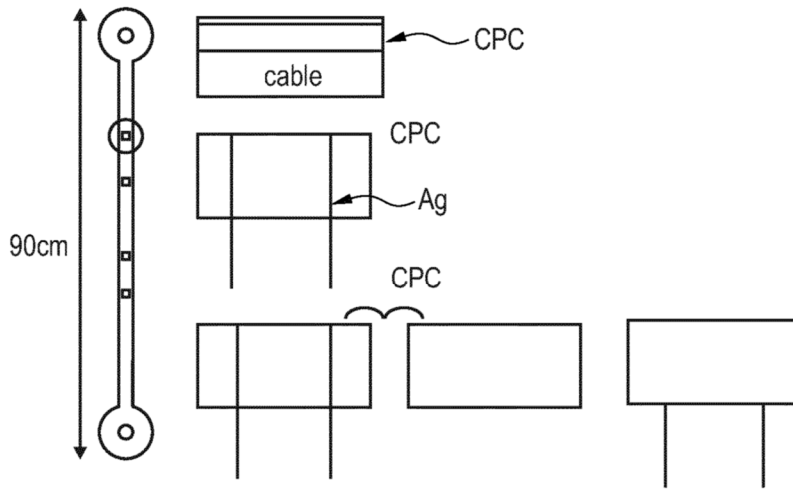


Fig. 17

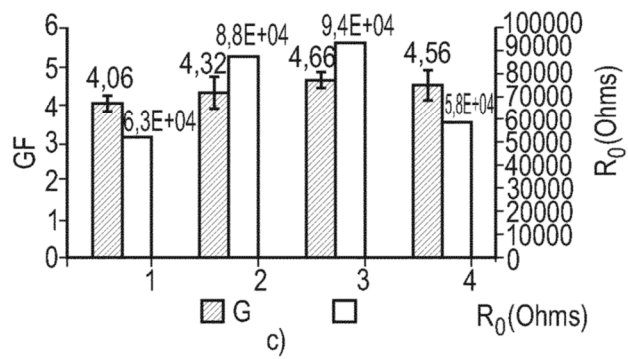
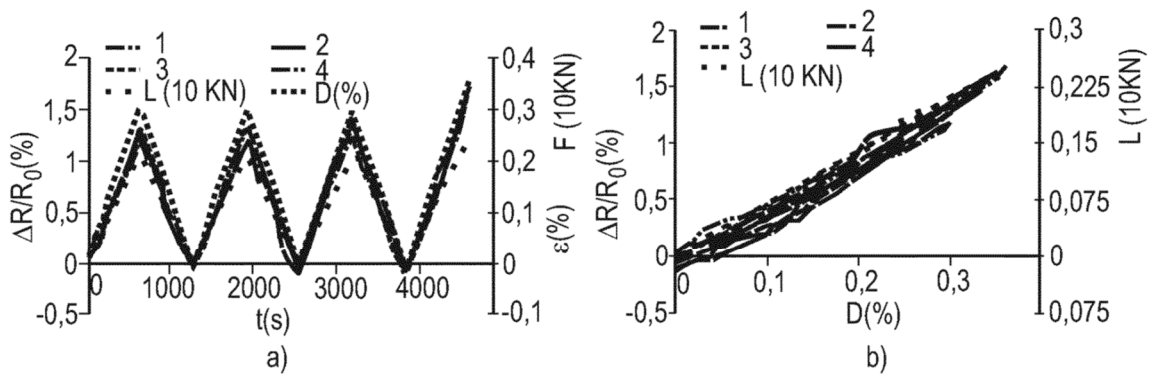


Fig. 18

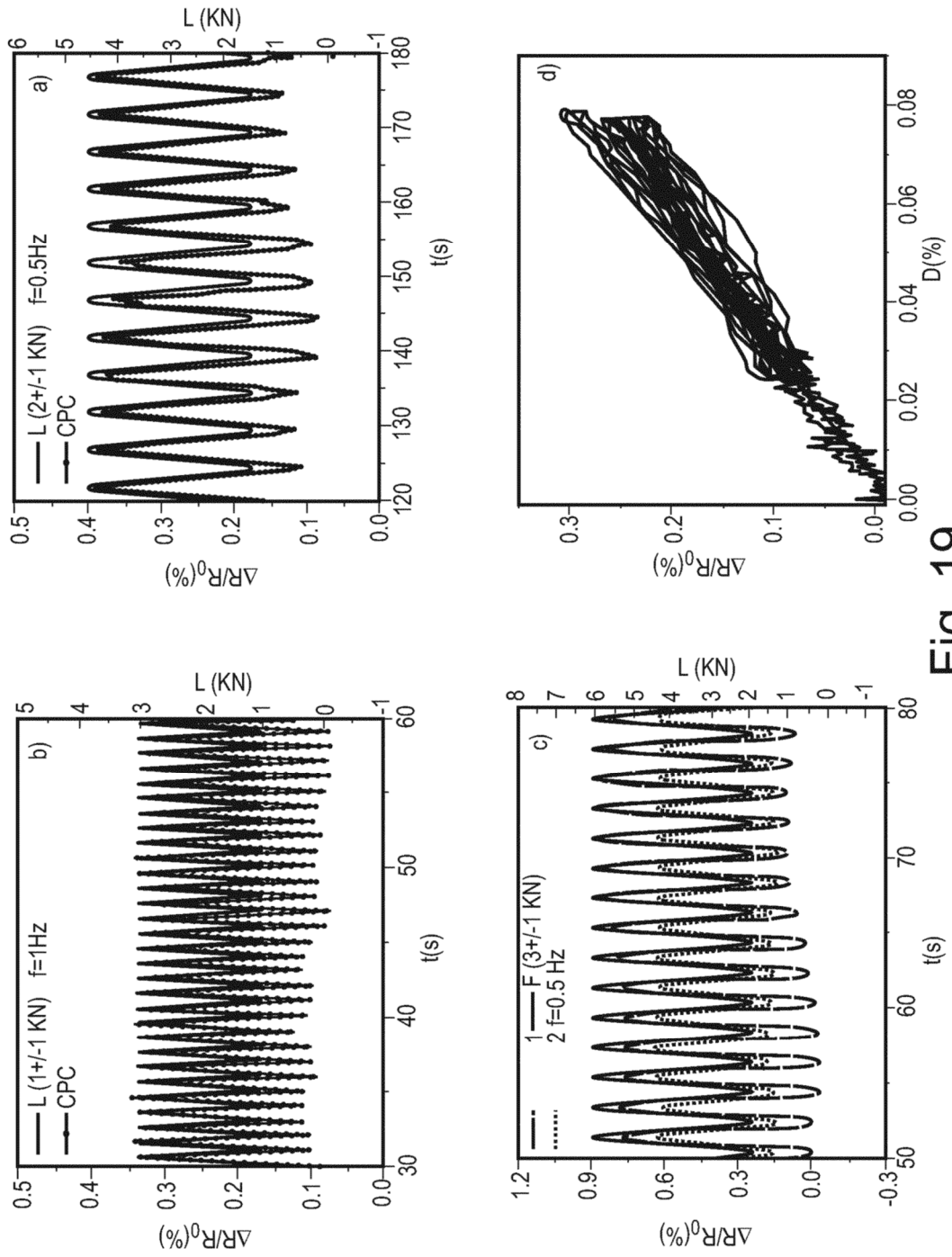


Fig. 19

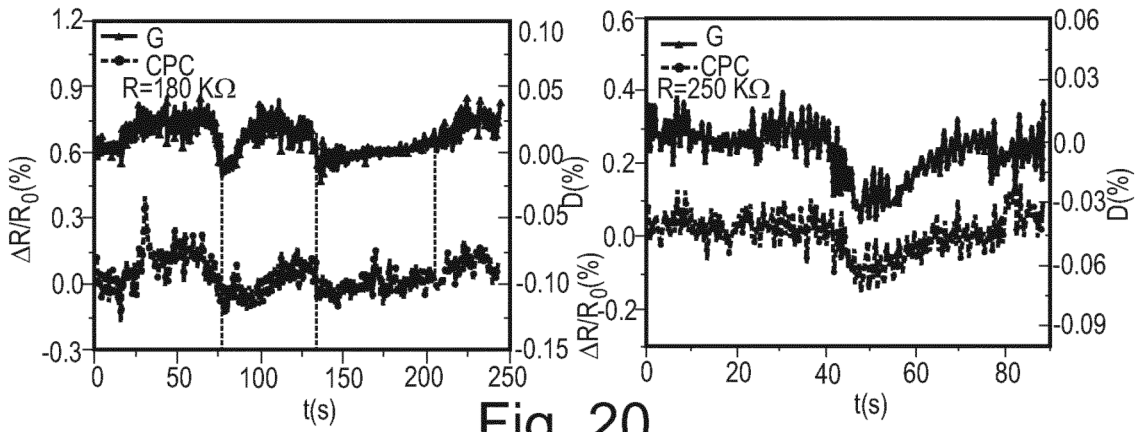
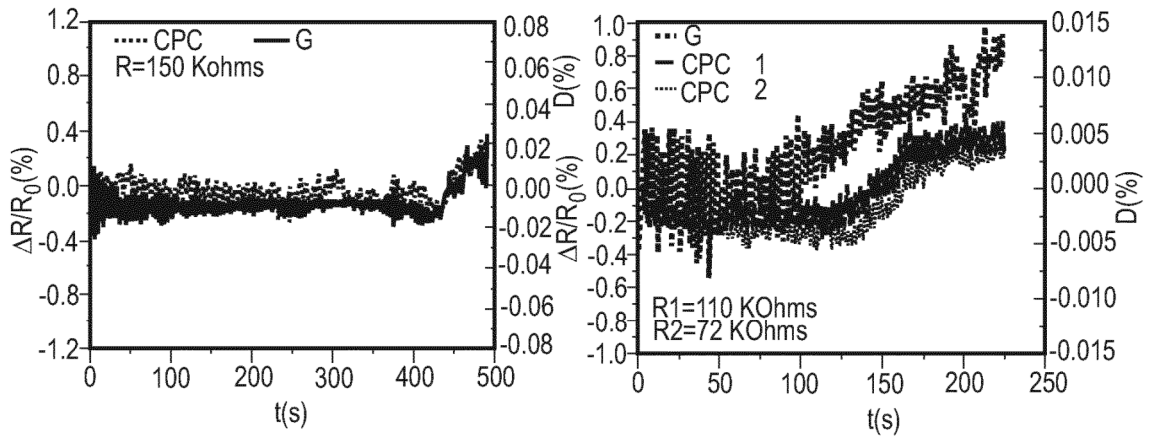


Fig. 20

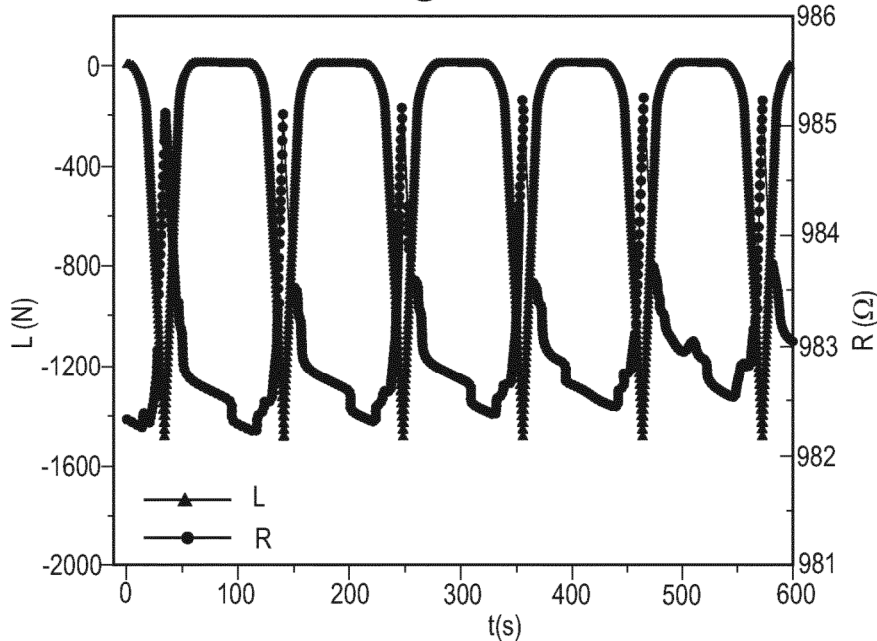


Fig. 21

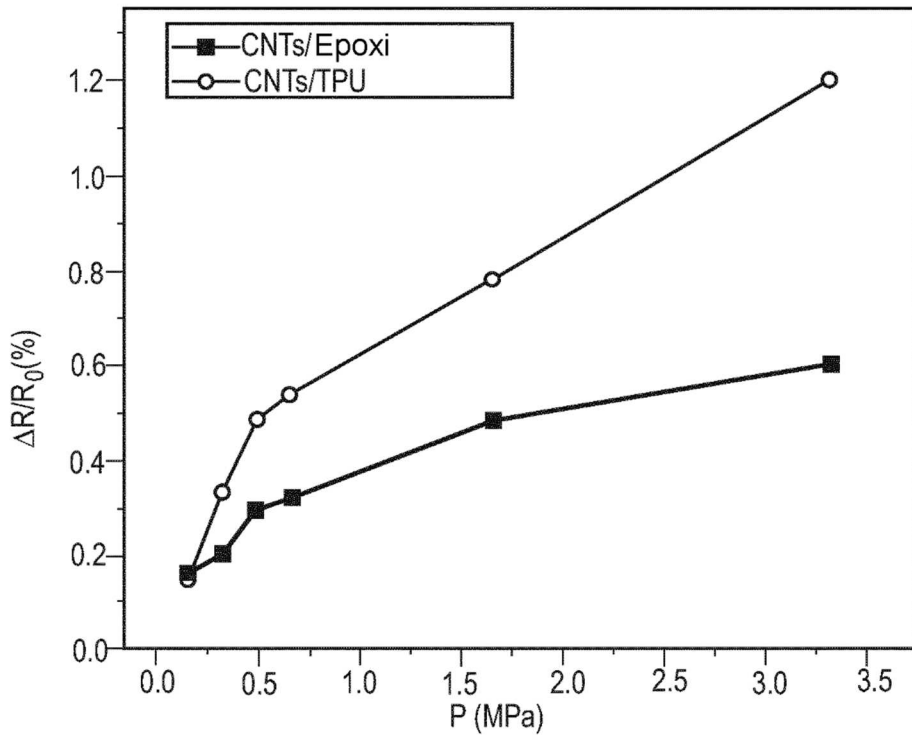


Fig. 22

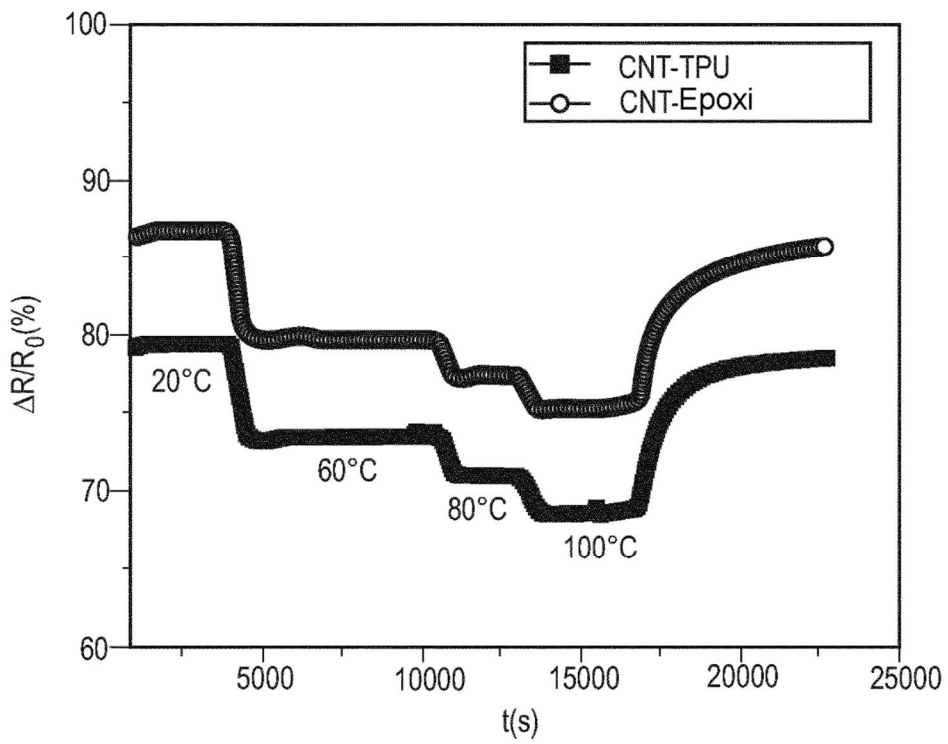


Fig. 23

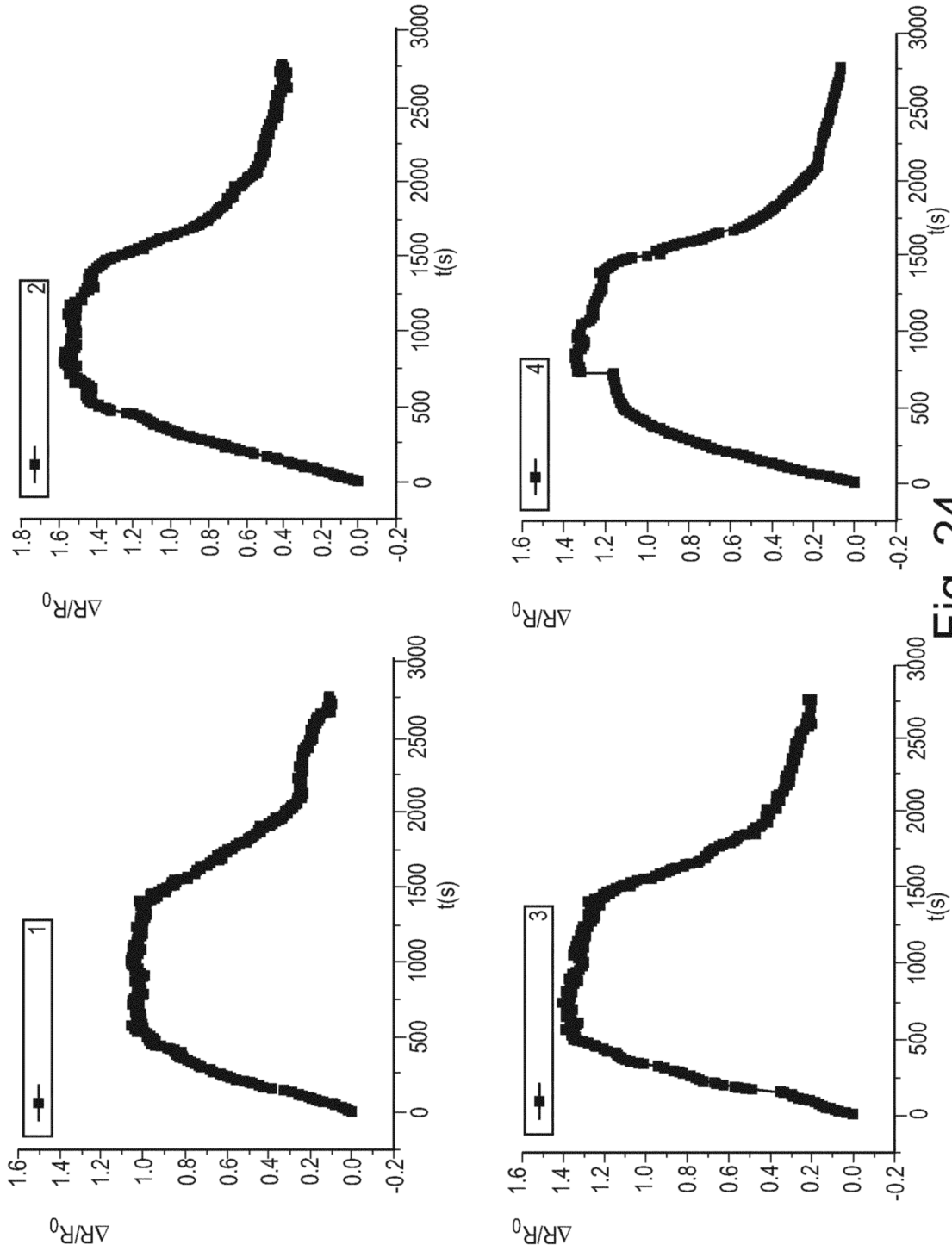


Fig. 24

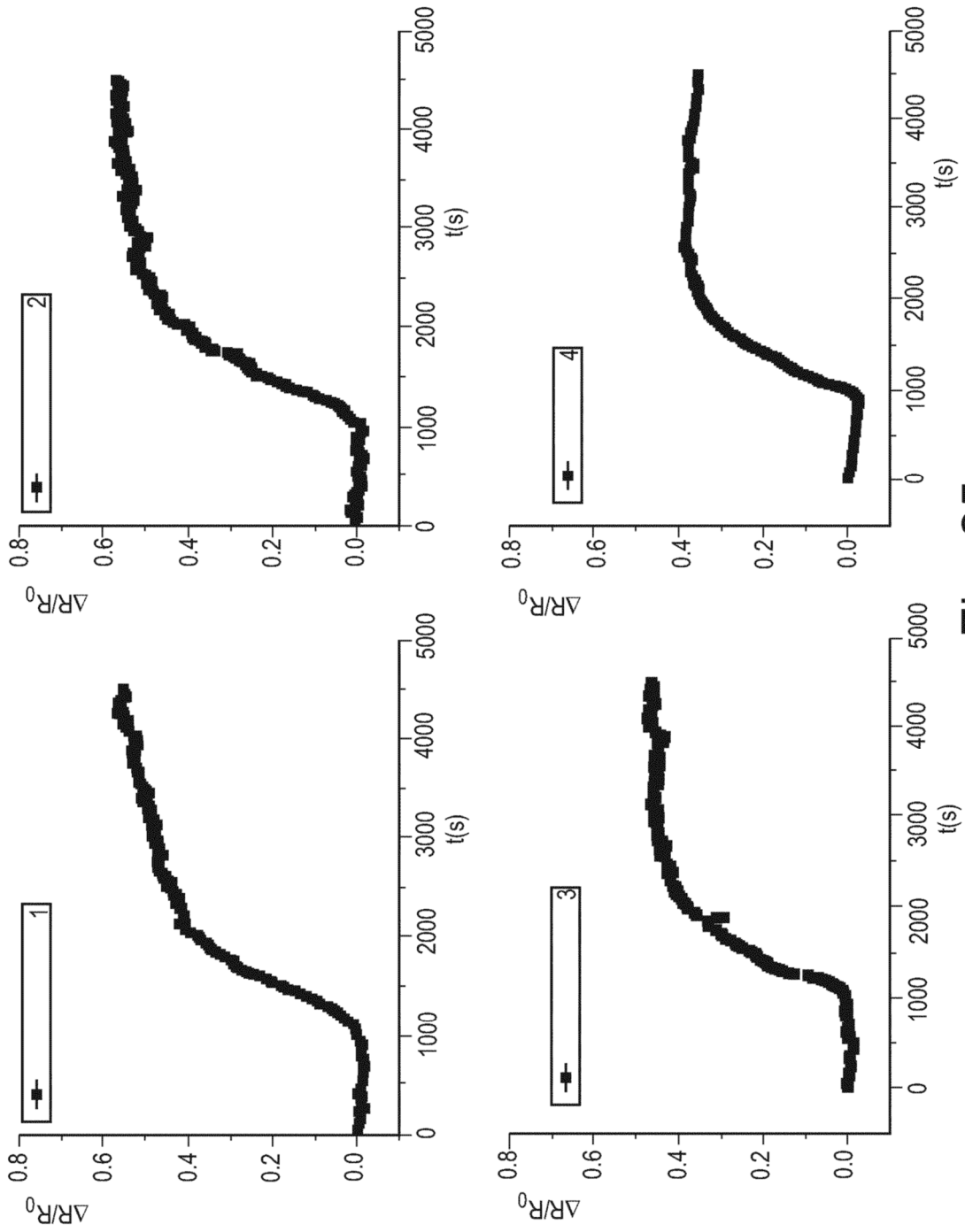


Fig. 25

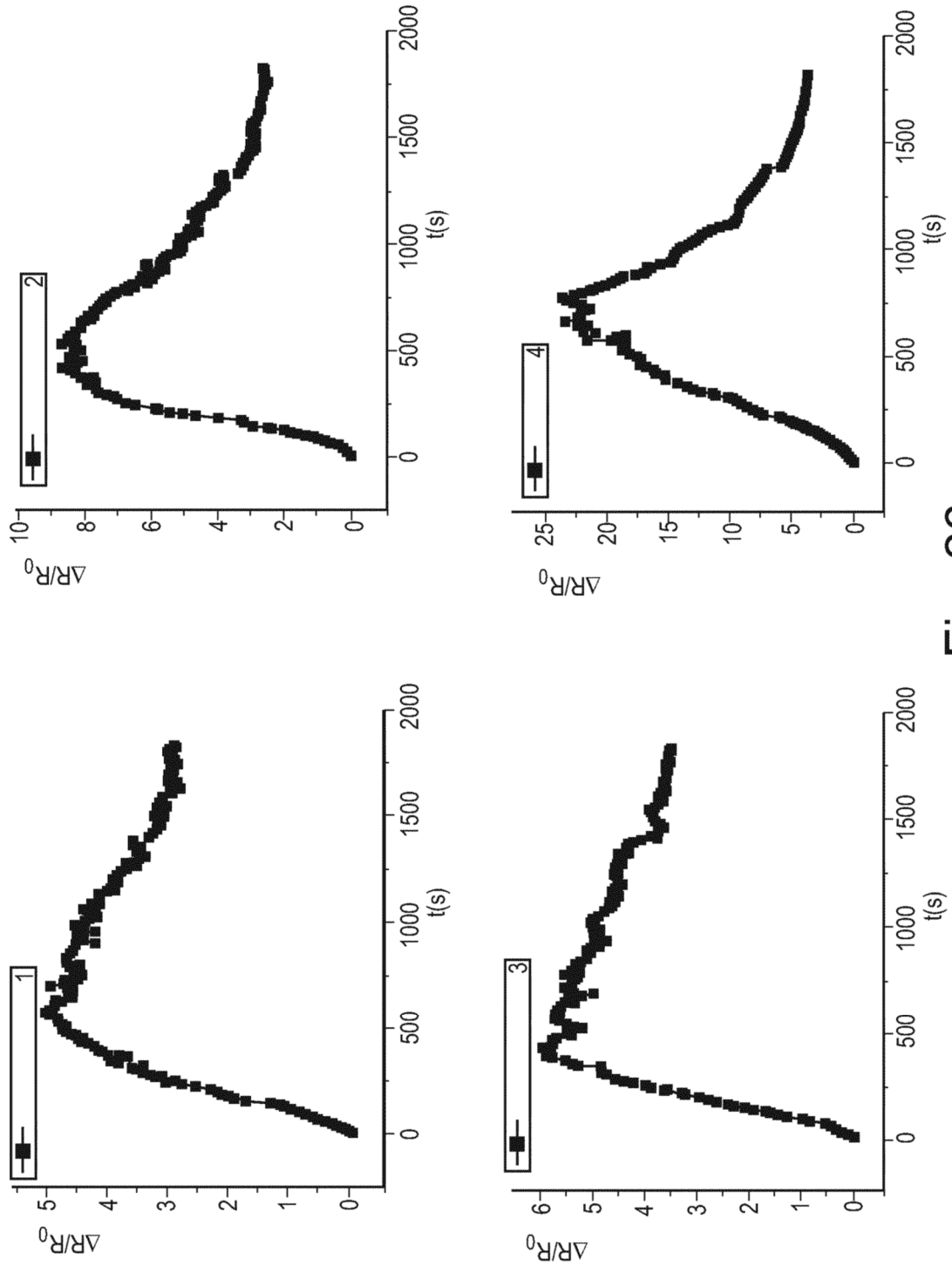


Fig. 26