



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 302 436**

② Número de solicitud: 200601775

⑤ Int. Cl.:

G01L 1/20 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01H 35/00 (2006.01)

G06K 11/06 (2006.01)

⑫

ADICIÓN A LA PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **30.06.2006**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2008**

Fecha de la concesión: **13.04.2009**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **08.06.2009**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
08.06.2009

⑥ Número de solicitud de la patente principal:
P 200501698

⑦ Titular/es: **FUNDACIÓN CIDETEC**
Parque Tecnológico de Miramón
Paseo Miramón, 196
20009 San Sebastián, Guipúzcoa, ES
IKERLAN S.COOP.

⑧ Inventor/es: **Pomposo Alonso, José Adolfo;**
Ochoteco Vaquero, Estibalitz;
Grande Tellería, Hans-Jürgen;
Martínez Rodríguez, Fernando y
Obieta Subieta, Gregorio

⑨ Agente: **Carpintero López, Francisco**

④ Título: **Mejoras introducidas en la solicitud de patente española nº P 200501698 por: "Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos".**

⑦ Resumen:

Mejoras introducidas en la solicitud de patente española nº P 200501698 por: "Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos".

La presente invención se refiere a mejoras introducidas en el objeto de la solicitud de patente española P200501698 por "Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos". Dichas mejoras consisten en la ampliación del tipo de sustratos flexibles de dichos sensores que pueden ser también láminas no plásticas, tales como láminas textiles, de papel o de vidrio flexible. De este modo se amplía el rango de sensores de presión distribuidos de gran superficie alternativos disponibles.

ES 2 302 436 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Mejoras introducidas en la solicitud de patente española nº P 200501698 por: "Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos".

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una serie de mejoras propuestas en los sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos objeto de la solicitud de patente P200501698 y que comprenden al menos dos sustratos plásticos flexibles recubiertos total o parcialmente con compuestos de tipo politiofeno y ensamblados en distintas configuraciones utilizando espaciadores aislantes apropiados.

Es objeto de la invención que estos sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos incluyan otros sustratos flexibles, además de los sustratos plásticos, tales como sustratos textiles, de papel o de vidrio flexible.

15 **Antecedentes de la invención**

La solicitud de patente P200501698 se refiere a un sensor de presión distribuido de gran superficie que comprende al menos dos sustratos flexibles, estando recubierto al menos uno de ellos total o parcialmente por una capa de un politiofeno, y uno o más espaciadores aislantes.

De la misma manera que se desarrollaron previamente sensores de presión distribuidos en base a láminas plásticas flexibles, se ha observado que la sustitución de estas láminas flexibles por otros sustratos que no siendo plásticos, muestran una flexibilidad adecuada es de gran interés, para un amplio rango de aplicaciones. La aplicación final define cuál es el sustrato adecuado a utilizar para la fabricación de estos sensores. La utilización de textiles, papel o vidrio flexible como sustrato en la fabricación de estos sensores puede superar los inconvenientes que la utilización de plástico flexible presenta para un cierto tipo de aplicación concreta.

La solicitud de patente P200501698 define un sensor de presión distribuido de gran superficie de tipo resistivo. Los sensores de presión flexibles de tipo resistivo conocidos presentan problemas de no linealidad y de dependencia de su respuesta del número de ciclos, la historia del sensor, la temperatura o el grado de humedad relativa, por ejemplo, presentando, por tanto, una baja estabilidad de la señal y un tiempo de vida no lo suficientemente largo.

Por tanto, continúa existiendo en el estado de la técnica la necesidad de proporcionar sensores de presión distribuidos de gran superficie alternativos, que superen los inconvenientes del estado de la técnica anteriormente mencionados.

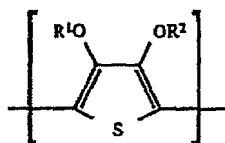
Así pues, la invención proporciona una solución a los problemas mencionados previamente y que consiste en una mejora de los sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos objeto de la solicitud de patente P200501698 mediante la inclusión de otros sustratos flexibles alternativos. De este modo, se amplía el rango de sensores de presión distribuidos de gran superficie alternativos disponibles.

35 **Objeto de la invención**

La invención tiene por objeto sensores de presión distribuidos, de igual fabricación que los sensores descritos en la solicitud de patente P200501698, en los que el sustrato flexible puede ser de un material no plástico tal como un material de tipo textil, papel o vidrio flexible.

45 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención proporciona un sensor de presión distribuido de gran superficie que comprende al menos dos sustratos flexibles, estando recubierto al menos uno de ellos total o parcialmente por una capa de un politiofeno que contiene unidades estructurales repetitivas de fórmula (I),



en la que R¹ y R² son independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₂ o forman un grupo 1,n-alquileno C₁-C₁₂, siendo n = 1-12, opcionalmente sustituidos por un grupo alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, vinileno, bencilo, fenilo, halógeno, o por un grupo funcional éster, amino, amido o éter opcionalmente sustituido por un grupo alquilo C₁-C₁₂; y uno o más espaciadores aislantes *caracterizado* porque dichos espaciadores son flexibles y porque dichos sustratos flexibles son láminas de un material no plástico.

65

ES 2 302 436 B1

Tal y como se indicaba en la solicitud de patente P200501698, en el contexto de la invención, el término “sensor de presión distribuido de gran superficie” se refiere a un sensor que es capaz de dar medidas de presión en una gran superficie (mayor de 1 cm x 1 cm) que a su vez puede ser curvada y flexible, a diferencia de los sensores de presión puntuales.

Un aspecto completamente novedoso de la invención descrita en la solicitud de patente P200501698 es el uso de los politiofenos descritos anteriormente (en adelante “politiofenos de la invención”) como elementos sensóricos. Así, los grupos R¹ y R² del politiofeno pueden formar un grupo alquileo seleccionado entre metileno, 1,2-etileno y 1,3-propileno, preferiblemente un grupo 1,2-etileno, siendo el politiofeno preferido el poli(etilen-dioxi-tiofeno).

Como se ha indicado, el sensor de esta invención incluye al menos dos sustratos flexibles que son de un material no plástico.

Así, en una realización particular del sensor de la invención, dichos sustratos flexibles son láminas de un material derivado de celulosa. En una realización preferida, dichos sustratos flexibles son láminas de papel de celulosa.

En otra realización particular del sensor de la invención, dichos sustratos flexibles son láminas de un material textil.

Finalmente, en otra realización particular del sensor de la invención, dichos sustratos flexibles son láminas de vidrio flexible.

En la solicitud de patente P200501698 se encontró sorprendentemente que cuando se ponían en contacto dos láminas flexibles recubiertas de los politiofenos mencionados de forma que ambos filmes conductores se aproximaran entre sí (utilizando espaciadores aislantes apropiados) y se establecía una diferencia de potencial entre ambas, la corriente eléctrica que pasaba era directamente proporcional a la presión ejercida sobre las láminas, en un intervalo dado de presiones hasta que, a presiones muy altas, la corriente eléctrica se saturaba en un valor constante.

Este efecto, utilizado en la invención la solicitud de patente P200501698 para la fabricación de sensores de presión distribuidos basados en los politiofenos descritos, podría ser atribuido a la naturaleza rugosa (y al mismo tiempo visco-elástica), a nivel de nanómetros, de los filmes conductores utilizados. Dicha morfología incluiría partículas conductoras (conductividad electrónica) del politiofeno junto con zonas relativamente aislantes de un polianión empleado como dopante, tal y como se describe más adelante. De esta forma, se puede pensar que al aumentar la presión sobre las láminas recubiertas de politiofenos el número de puntos de contacto conductores, a escala de nanómetros, aumentará hasta una presión determinada en el que se alcance el máximo número posible de puntos de contacto, y por tanto, se sature el valor de la corriente eléctrica. Al retirar la presión, debido a la naturaleza visco-elástica del material éste volvería, aproximadamente, al estado original en ausencia de presión.

Para evitar los cortocircuitos (en ausencia de presión) a la hora de montar los sensores de presión distribuidos, así como para ajustar el intervalo de presión en el que los sensores responden dentro de la linealidad, es conveniente emplear espaciadores aislantes. Dichos espaciadores son, preferiblemente, materiales de un módulo elástico apropiado para cubrir un intervalo de presiones determinado de modo que se pueda controlar el intervalo de presión que es capaz de detectar el sensor en función de su espesor y sus propiedades visco-elásticas. Así, el espaciador aislante es preferiblemente una silicona, una espuma polimérica o una resina epoxi.

Como se ha indicado en la solicitud de patente P200501698, los politiofenos en su estado oxidado pueden incorporar adicionalmente grupos aniónicos estabilizando los portadores de carga de tipo positivo deslocalizados en las cadenas poliméricas. Así, el politiofeno puede incorporar un dopante aniónico, preferiblemente un anión inorgánico tal como un anión sulfato, cloruro o bromuro; un anión orgánico con grupos sulfonato o fosfato, tal como un ácido p-toluen-sulfónico o p-toluen-fosfónico; o un polianión orgánico seleccionado entre ácidos carboxílicos poliméricos tales como poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) o poli(ácido maleico); ácidos sulfónicos poliméricos tales como ácido poli(estiren sulfónico) o ácido poli(vinil sulfónico); o copolímeros de los ácidos vinilcarboxílicos y vinilsulfónicos con otros monómeros polimerizables, tales como estireno y monómeros acrílicos o metacrílicos. El peso molecular de dichos polianiones estará comprendido, preferiblemente, entre 15.000 y 300.000 Daltons.

Con respecto a las configuraciones posibles, tal y como se indica en la solicitud de patente P200501698, la más sencilla es la configuración simétrica constituida por dos láminas flexibles idénticas sobre las que se han depositado pistas conductoras de politiofeno separadas, periódicamente, por espaciadores aislantes, y que se colocan perpendiculares entre ellas. En este caso, la altura de dichos espaciadores ha de ser superior a la de las pistas conductoras de politiofeno. Tal y como se ha señalado previamente, los espaciadores aislantes no conductores tienen como función impedir que las pistas conductoras de ambas láminas una vez ensambladas éstas en forma de sándwich, y opcionalmente encapsuladas, den contacto eléctrico entre ellas, en ausencia de presión, al aplicar una intensidad de corriente entre las láminas superior e inferior.

El sensor de presión así construido proporciona una señal eléctrica proporcional a la presión aplicada y su disposición matricial (n filas x n columnas) permite obtener datos de distribución de presión sobre n² zonas del sensor. Además, el intervalo de presión que es capaz de detectar puede modificarse dependiendo de las propiedades visco-elásticas del espaciador empleado.

ES 2 302 436 B1

Una variante de la configuración anterior es la sustitución de una de las láminas que contienen pistas conductoras de politiofenos por pistas conductoras realizadas a partir de la deposición de cualquier otro material conductor. Así, el sensor puede presentar una configuración simple constituida por una lámina flexible sobre la que se han depositado pistas conductoras de politiofeno separadas, periódicamente, por espaciadores aislantes, y una lámina flexible no conductora sobre la que se han depositado pistas de un material conductor que, preferiblemente, forman dos electrodos.

Tal y como se indicaba en la solicitud de patente P200501698, en el contexto de la invención el término “material conductor” se refiere a un material metálico (plata, cobre, níquel, etc.) del tipo pasta conductora de plata, pasta de grafito, cobre, o bien un polímero conductor intrínseco de tipo polipirrol, polianilina o politiofeno depositado a partir de una disolución o dispersión.

Otras configuraciones son las que utilizan láminas con una deposición homogénea de politiofenos (un film o película, por ejemplo) sobre ellas. Así, el sensor puede presentar una configuración tricapa formada por una lámina flexible sobre la que se ha depositado una capa conductora homogénea de politiofeno, una lámina flexible no conductora sobre la que se han depositado pistas de un material conductor y una deposición de un espaciador aislante sobre la lámina conductora de politiofeno.

Igualmente, el sensor puede presentar una configuración tricapa formada por una lámina flexible sobre la que se ha depositado una capa conductora homogénea de politiofeno, una lámina flexible no conductora sobre la que se han depositado pistas de un material conductor y una deposición de un espaciador aislante sobre la lámina no conductora con pistas de material conductor.

Dichas configuraciones tienen una estructura multicapa formada por una lámina con una deposición homogénea de politiofenos, una capa aislante eléctrica no homogénea o espaciador aislante y una lámina con pistas conductoras realizadas a partir de la deposición de cualquier material conductor que, en particular, pueden formar dos electrodos. La capa aislante eléctrica puede realizarse a través de la deposición de cualquier material no conductor o de resistencia eléctrica elevada sobre cualquiera de las otras capas y presentar diferentes configuraciones, espesores y coeficientes visco-elásticos que permitan la adaptación y optimización del rango de medida del sensor, según lo descrito previamente.

Para la preparación del sensor de presión distribuido de gran superficie descrito en la presente invención, se sigue el procedimiento definido en la solicitud de patente P200501698, en el que el politiofeno se deposita sobre el sustrato flexible total o parcialmente, en forma de un film o en forma de pistas, por ejemplo, tal y como se ha mencionado previamente.

Los politiofenos empleados tienen capacidad filmógena si se aplican a partir de disoluciones verdaderas, dispersiones coloidales o dispersiones estables de partículas finamente divididas, bien acuosas bien base disolvente, por polimerización oxidativa del monómero correspondiente o bien por métodos de polimerización *in situ* sobre el sustrato como los descritos en la referencia *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS* 14, 615-622, 2004. Entre los disolventes preferidos están los alcoholes, metanol, etanol e isopropanol, así como mezclas de agua con estos alcoholes u otros disolventes orgánicos miscibles con el agua como la acetona. Entre los oxidantes preferidos están el persulfato amónico, el tricloruro de hierro y el tosilato férrico. Adicionalmente, pueden emplearse ligantes poliméricos del tipo poli(vinil alcohol), poli(vinil acetato), etc. y promotores de adhesión, del tipo silanos, resinas tackificantes, etc. para facilitar la formación de filmes altamente adherentes sobre el sustrato.

Así, el politiofeno puede depositarse en forma de un film a partir de disoluciones verdaderas, dispersiones coloidales o dispersiones estables de partículas finamente divididas, bien acuosas bien base disolvente, mediante polimerización oxidativa del monómero politiofeno correspondiente. Preferiblemente, se emplea un ligante polimérico del tipo poli(vinil alcohol) o poli(vinil acetato) y un promotor de adhesión del tipo silanos o resinas tackificantes para facilitar la formación de un film altamente adherente sobre el sustrato flexible.

Asimismo, el politiofeno puede depositarse sobre el sustrato flexible en forma de un film a partir de disoluciones verdaderas, dispersiones coloidales o dispersiones estables de partículas finamente divididas, bien acuosas bien base disolvente, mediante métodos de polimerización *in situ* sobre dicho sustrato.

Las formas de aplicación sobre los sustratos flexibles pueden ser por evaporación directa del disolvente una vez extendida la dispersión o disolución sobre el mismo (pintado), inmersión, esprayado, técnicas de recubrimiento por rotación o “spin-coating”, etc.

Por tanto, la disolución o dispersión de politiofeno se puede aplicar sobre el sustrato flexible mediante pintado, inmersión, esprayado o técnicas de recubrimiento por rotación o “spin-coating”, y posterior evaporación directa del disolvente.

Por otro lado, el politiofeno puede depositarse sobre el sustrato flexible en forma de pistas utilizando métodos convencionales de litografía, deposición selectiva del polímero conductor en forma de pistas por impresión por chorro de tinta o “ink-jet printing” o por arranque del material conductor de la lámina flexible por métodos mecánicos, preferiblemente mediante fresado. Las pistas conductoras forman preferiblemente 2n electrodos correspondientes a n sensores.

ES 2 302 436 B1

A continuación se ilustra la presente invención con un ejemplo, que en ningún caso debe ser considerado como limitativo del alcance de la misma.

5 Ejemplo 1

Preparación de un sensor de presión basado en una configuración simétrica de 5 cm x 5 cm de área activa

10 Se preparó un sensor de presión a partir de dos láminas flexibles de papel de celulosa (PC) de 5 cm x 5 cm de área activa y 105 micras de espesor cada una recubiertas con una fina capa (1-2 micras) de poli(etilen-dioxi-tiofeno) que contenía como polianión un ácido poli(estiren sulfónico) (PEDOT-PSS) depositada por polimerización oxidativa del monómero etilen-dioxi-tiofeno en agua, dando lugar a una dispersión con contenido en sólidos del 2,5%. Las láminas se ensamblaron utilizando un espaciador aislante (EA) adhesivo de doble cara de 0,125 mm de espesor en una configuración simétrica tipo sándwich (PC/PEDOT-PSS/EA/PEDOT-PSS/PC), situando el espaciador en forma
15 de cinta plana de 0,5 cm de ancho a lo largo de los bordes de las láminas recubiertas de PEDOT-PSS. El dispositivo así montado no dio señal de paso de corriente en ausencia de presión al aplicar un potencial entre ambas láminas. La respuesta del sensor, en forma de intensidad de corriente medida al aplicar diferentes pesos sobre la superficie del sensor, aplicando una diferencia de potencial de 1 V entre ambas láminas, fue similar a la obtenida por el sensor del ejemplo 1 de la solicitud de patente P200501698 (Fig. 3).
20

25

30

35

40

45

50

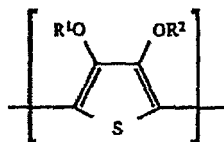
55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Mejoras introducidas en la solicitud de patente P200501698 por “Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos”, que comprenden al menos dos sustratos flexibles, estando recubierto al menos uno de ellos total o parcialmente por una capa de un politiofeno que contiene unidades estructurales repetitivas de fórmula (I),



15 en la que R¹ y R² son independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₂ o forman un grupo 1,n-alquileo C₁-C₁₂, siendo n = 1-12, opcionalmente sustituidos por un grupo alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, vinileno, bencilo, fenilo, halógeno, o por un grupo funcional éster, amino, amido o éter opcionalmente sustituido por un grupo alquilo C₁-C₁₂; y uno o más espaciadores aislantes, **caracterizadas** porque dichos espaciadores son flexibles y porque dichos sustratos flexibles son láminas de un material no plástico.

20

2. Mejoras introducidas en la solicitud de patente P200501698 por “Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos” según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque dichos sustratos flexibles son láminas de un material derivado de celulosa.

25 3. Mejoras introducidas en la solicitud de patente P200501698 por “Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos” según la reivindicación 2, **caracterizadas** porque dichos sustratos flexibles son láminas de papel de celulosa.

30 4. Mejoras introducidas en la solicitud de patente P200501698 por “Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos” según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque dichos sustratos flexibles son láminas de un material textil.

35 5. Mejoras introducidas en la solicitud de patente P200501698 por “Sensores de presión distribuidos de gran superficie basados en politiofenos” según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque dichos sustratos flexibles son láminas de vidrio flexible.

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 302 436

② Nº de solicitud: 200601775

③ Fecha de presentación de la solicitud: **30.06.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1172831 A1 (AGFA-GEVAERT, ELO TOUCHSYSTEMS) 16.01.2002, columna 6, líneas 14-40.	1,5
X	US 20020149572 A1 (S. C. SCHULZ et al.) 17.10.2002, página 4, párrafo [0039]; página 7, párrafo [0075]; reivindicaciones 17,36,39,40.	1-3
A	US 20040012570 A1 (E. M. CROSS et al.) 22.01.2004, página 3, párrafo [0032].	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

29.05.2008

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

G01L 1/20 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01H 35/00 (2006.01)

G06K 11/06 (2006.01)