



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 335 635**

② Número de solicitud: 200800285

⑤ Int. Cl.:
G01N 22/00 (2006.01)
G01R 27/26 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **04.02.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2010**

Fecha de la concesión: **04.01.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
10.12.2010

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **17.01.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
17.01.2011

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia
CTT-Edif. 6G - Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas
(INESCOP)**

⑱ Inventor/es: **Reyes Davó, Elías de los;
Orgilés Barceló, César;
Catalá Civera, José Manuel;
Llobel Andrés, Cristina;
Canós Marín, Antoni Josep;
García Baños, Beatriz;
Porta Rosas, Norberto;
Montiel Parreño, Enrique;
Poveda Verdú, Damián y
Peñaranda Foix, Felipe Laureano**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Método para la monitorización no invasiva del curado de un material plástico termoestable mediante el uso de microondas y dispositivo microondas para la aplicación de dicho método.**

㉑ Resumen:

Método para la monitorización no invasiva del curado de un material plástico termoestable mediante el uso de microondas y dispositivo microondas para la aplicación de dicho método.

La invención se refiere a un método para la monitorización no invasiva de la reacción química ligada al proceso de curado de un material plástico termoestable mediante el uso de las microondas, a partir de las medidas en tiempo real del factor de reflexión de un sensor resonador utilizando un detector que simultáneamente proporcione valores de módulo y fase.

La invención se refiere también, como ejemplo de aplicación del método, a un dispositivo para la determinación no invasiva del grado de curado de un material plástico termoestable a frecuencias de microondas.

En otro aspecto, la invención propone un método para la determinación de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados de un resonador de microondas acoplado muy intensamente y un método para determinar la permitividad compleja de un material que va sufriendo cambios de densidad, como los que se producen durante el curado del poliuretano.

ES 2 335 635 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Método para la monitorización no invasiva del curado de un material plástico termoestable mediante el uso de microondas y dispositivo microondas para la aplicación de dicho método.

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de los métodos empleados para monitorizar el proceso de curado de un material plástico termoestable. En particular, la presente invención emplea las microondas para obtener lecturas con las que poder controlar la evolución del material en su proceso de curado.

10

Antecedentes de la invención

El curado es una reacción química que convierte un cierto polímero, o combinación de polímeros, en un plástico termoestable.

15

En el caso concreto del poliuretano (PUR), el curado se produce a partir de dos componentes básicos, líquidos a temperaturas próximas a la de ambiente, que se mezclan en proporciones concretas y reaccionan en un molde con una forma prefijada dando lugar a una pieza sólida. Esencialmente el PUR es un compuesto en base poliol (conocido como componente "A") y un prepolímero de isocianato (conocido como componente "B"). Además de los componentes mencionados, se suelen añadir a la mezcla otros aditivos que ayudan al desarrollo de la reacción, tales como entendedores de cadena, agentes de entrecruzamiento, catalizadores, agentes espumantes, estabilizadores de la luz, aditivos antiestáticos, antihidrolizantes, etc.

20

Desde el momento del mezclado de los componentes, se inician una serie de reacciones más o menos simultáneas que dan lugar al material termoestable. Por ejemplo, reacciones de polimerización, reacciones de reticulación y reacciones de espumación. Todas estas reacciones tienen lugar en el interior del molde que actúa como reactor ya que una vez finalizado el proceso, el material adquiere un carácter termoestable que le imposibilita su posterior moldeo. Si durante el proceso de fabricación se producen pequeñas alteraciones en la dosificación o mezclado de los componentes o incluso envejecimientos por diferentes causas de dichos componentes, las reacciones que se deben llevar a cabo en el interior del molde puede que no sean las esperadas, produciéndose un material defectuoso que no siempre es detectable a simple vista. En determinados procesos el material que se desperdicia puede llegar hasta un 10%, repercutiendo en costes adicionales y problemáticas ambientales.

25

30

Los procesos de curado de plásticos termoestables, en general se desarrollan en tiempos muy cortos (incluso inferiores a 3 segundos en algunos casos) son muy difíciles de controlar, ya que dependen de múltiples factores, como por ejemplo la dosificación de los componentes, la temperatura, la presión, la humedad, el envejecimiento de los componentes, etc. Por ello, hoy en día, la única forma de asegurar una buena calidad de plásticos termoestables, como por ejemplo el poliuretano, es realizar una serie de pruebas a dicho material una vez que el proceso de curado ha finalizado, es decir, se tratan de controles realizados *a posteriori*.

35

40

Si no se realiza ningún control durante el proceso de curado, el proceso se basa en especificaciones del fabricante de polímeros sobre tiempo/temperatura/presión recomendados, obtenidas a través de hipótesis sobre el estado de los materiales antes/durante/después del proceso. Normalmente se utilizan estimaciones conservadoras, lo que hace que el curado sea mucho menos eficiente de lo que podría ser.

45

En algunas ocasiones se lleva a cabo un sistema de control basado en coladas de la mezcla en recipientes especiales las cuales son analizadas de forma destructiva en el laboratorio, donde se determinan diferentes parámetros directamente relacionados con el proceso de curado. Este sistema de control permite corregir a tiempo determinados fallos, pero presenta los inconvenientes:

50

- Es destructivo
- Sólo describe una fracción temporal de las reacciones que se producen dentro del molde.
- Requiere la paralización temporal de la producción.
- No permite la automatización de un proceso de control.
- No da información sobre las posibles causas que han originado el problema.

55

60

Son conocidos en el estado de la técnica procedimientos que permiten realizar la monitorización del curado, siendo los más relevantes los basados en sensores de temperatura (US 6,490,501), de ultrasonidos (US 5,009,104, US 5,911,159), sensores basados en fibras ópticas (US 5,158,720), piezo-transductores (US 2006/123914), espectrometría de masas (JP 6344366), resonancia magnética nuclear (US 5,321,358) y micro-dielectrometría a bajas frecuencias (US 5,158,720).

65

ES 2 335 635 B2

Los sensores de temperatura se caracterizan por que sólo pueden monitorizar reacciones exo/endotérmicas, y porque debe haber un cuidadoso control de la forma, peso y tamaño de las muestras de material para poder obtener medidas precisas. Además, la medida de la temperatura se debe realizar únicamente en un punto, que generalmente se sitúa en la superficie, si el proceso no se desea que sea invasivo.

5

Los sensores de fibra óptica tienen como inconvenientes el hecho de que son muy frágiles y se ven drásticamente afectados por las variaciones de temperatura o presión, por lo que tampoco son adecuados para monitorizar el curado de la mayor parte de plásticos termoestables, por ejemplo el poliuretano.

10 El funcionamiento de los sensores de ultrasonidos en procesos de curado se ve enormemente limitado porque los materiales empleados absorben gran parte de la señal.

La espectrometría por IR, por otro lado, requiere de unas medidas destructivas, ya que el sensor penetra y perfora el material para realizar la medida, además de su elevado coste y personal muy especializado.

15

La presente invención describe un nuevo método y un dispositivo, como ejemplo de aplicación de dicho método, para la monitorización no invasiva del proceso de curado de un material plástico termoestable. Durante la evolución del proceso de cambio asociado al curado, la modificación de la viscosidad o el endurecimiento del material se manifiestan también en cambios dinámicos de la permitividad compleja a frecuencias de microondas. Por lo tanto, la medida dinámica y no invasiva de la permitividad compleja del material durante el proceso de cambio, o de algún parámetro dependiente directa o indirectamente de la permitividad compleja, puede ser utilizado para la monitorización del proceso de curado.

20 Con anterioridad se han descrito técnicas para la medida de la permitividad compleja. Destacan técnicas para la medida de la permitividad compleja en tecnología planar, como circuitos microstrip o coplanar, en las patentes US 5,334,941 y US 6,617,861. En el documento US 5,334,941 se describe un método donde la permitividad se obtiene con la medida de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad de un resonador planar a partir de unas expresiones cerradas, basadas en simples expresiones, lo que no permite obtener la permitividad con la precisión ni repetición requerida. En el documento US 6,617,861 se describe otra técnica de medida de las propiedades dieléctricas de materiales sólidos basada en un método iterativo sobre circuitos planares utilizando como instrumento de medida un analizador de redes o un detector de pico para la adquisición del módulo de la reflexión o la transmisión. Así, el hecho de utilizar métodos iterativos dificultaría un seguimiento en tiempo real de reacciones rápidas. Además, al utilizar únicamente el módulo, la frecuencia de resonancia y los factores de calidad medidos no son válidos para la caracterización dieléctrica, especialmente cuando el acoplamiento de una cavidad, o resonador, es muy fuerte, como se demuestra en la descripción detallada de la presente invención. En este caso, el conocimiento de la fase de la medida es esencial.

Descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para la monitorización no invasiva de la reacción química ligada al proceso de curado de un material plástico termoestable mediante el uso de las microondas. Dicho material plástico termoestable podrá ser, por ejemplo, el poliuretano.

De acuerdo con la invención, dicho método comprende las siguientes etapas.

45 En un primer momento, se situarán los componentes poliméricos en un molde para su conformado y curado, los cuales irán adoptando la forma del molde a medida que el proceso de curado evoluciona hasta convertirse en un plástico termoestable con la forma prefijada del molde.

Se generarán señales en el espectro de frecuencias de las microondas, dentro de un rango de frecuencias de entre 50 300 MHz y 100 GHz, por ejemplo, entre 1 GHz y 3 GHz.

Dichas señales microondas serán conducidas hacia el material en el molde mediante un dispositivo sensor resonador alimentado a través de una red de acoplamiento y de un cable microondas para que dicho material plástico termoestable refleje parte de la señal conducida y absorba otra parte de la señal conducida, dependiendo del estado del material termoestable en ese instante, siendo el sensor resonador una estructura microondas resonante que esta en contacto con el material plástico termoestable.

La señal reflejada por el material plástico termoestable será recibida por el mismo cable microondas. Con dicha señal reflejada se obtendrá el factor de reflexión, tanto su módulo como su fase. Dicho factor de reflexión se define como la relación o cociente entre la señal conducida, denominada también incidente y la señal reflejada.

65 Con dichos valores del factor de reflexión, es decir, su módulo y fase, se determinará la frecuencia de resonancia descargada, el factor de acoplamiento y/o el factor de calidad descargado. Los valores descargados de la frecuencia de resonancia y del factor de calidad corresponden a aquellos valores en los que se ha eliminado la perturbación de la red de acoplamiento del sensor resonador, y que representando la frecuencia de resonancia y factor de calidad reales o propios del sensor resonador sin estar falseados por tener en cuenta el efecto de la red de acoplamiento. La red de acoplamiento puede perturbar la medición realizada de la frecuencia de resonancia y factor de calidad, por este motivo emplear los valores calculados directamente sin haber realizado un ajuste de dichos valores puede provocar resultados

ES 2 335 635 B2

incorrectos al no tener en cuenta el acoplamiento antes mencionado. Empleando la relación electromagnética entre la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados del sensor resonador será posible determinar el valor de la permitividad compleja del material termoestable.

5 Con los valores obtenidos en tiempo real podrá llevarse a cabo un control en tiempo real del proceso de curado del material plástico termoestable. Para este control o monitorización se podrá emplear bien la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados o bien la parte real y la parte imaginaria de la permitividad compleja.

10 Adicionalmente, el método de la invención podrá comprender un procedimiento para obtener la permitividad compleja del material termoestable a partir de la determinación previa de la frecuencia de resonancia, el factor de acoplamiento y el factor de calidad descargados extraídos de la medida del factor de reflexión de un sensor resonador en contacto con el material plástico termoestable. Dicho procedimiento incluye la obtención numérica previa de una relación de entre unas frecuencias de resonancias y unos factores de calidad descargados, que se corresponden a la forma específica del sensor resonador, con valores de la permitividad compleja del material plástico termoestable con el que
15 está en contacto dicho sensor resonador, cubriendo los valores posibles de variación del material plástico termoestable en su proceso de curado. Es decir, para cada combinación de material plástico termoestable y sensor resonador, se podrá elaborar una matriz que relacione frecuencias de resonancia y factores de calidad descargados con valores de permitividad compleja (parte real y parte imaginaria), de tal modo que será posible obtener cada uno de estos valores teniendo los otros dos tabulados. En apartados posteriores se proporcionan más detalles del procedimiento aquí
20 mencionado.

Como ya se ha mencionado, la red de acoplamiento puede provocar que la medida obtenida esté falseada. Por este motivo, dentro del procedimiento para obtener la permitividad compleja del material termoestable se propone realizar una pre-calibración del sensor resonador empleando materiales con permitividad conocida y con diferentes redes de
25 acoplamientos, tanto fuertes como débiles, para determinar en todos los casos, la desintonización que produce la red de acoplamiento. Dicha desintonización se puede definir como la desviación de la frecuencia de resonancia descargada respecto a la frecuencia de resonancia medida, correspondiéndose dicha frecuencia de resonancia medida con la frecuencia en la que se produce el pico mínimo del factor de reflexión. Se entiende también como un acoplamiento fuerte aquel que permite inyectar una gran cantidad de energía al resonador y por tanto aplicar el sensor resonador a
30 materiales con altas pérdidas o altas conductividades, pero que perturba mucho la frecuencia de resonancia descargada del sensor resonador y un acoplamiento débil aquel que perturba poco al sensor resonador pero que limita su aplicación a materiales con bajas pérdidas o bajas conductividades.

Comprende también dicho procedimiento la medida en tiempo real del módulo y de la fase de la señal reflejada y
35 del factor de reflexión, la extracción en tiempo real del factor de calidad descargado, el factor de acoplamiento y la frecuencia de resonancia del pico mínimo a partir del módulo y la fase del factor de reflexión. Con estos valores será posible extraer en tiempo real de la frecuencia de resonancia descargada a partir del factor de acoplamiento y la pre-calibración realizada de la perturbación de la red de acoplamiento. Del mismo modo, con la relación o matriz obtenida se podrá determinar en tiempo real de los valores de la permitividad compleja tomando como valores de partida la
40 frecuencia de resonancia descargada y el factor de calidad descargado.

En un segundo aspecto de la invención, ésta se refiere a un dispositivo para la monitorización no invasiva y en tiempo real de la reacción química ligada al proceso de curado de un material plástico termoestable, por ejemplo poliuretano, situado en el interior de un molde mediante el uso de microondas. Dicho dispositivo comprende un sensor
45 resonador, un generador de microondas para la generación de una señal de microondas conectado a dicho sensor resonador a través de un cable de microondas por el que circula la señal generada y un circuito de acoplamiento de energía al resonador. También comprende un receptor microondas para la recepción de una señal reflejada por el mismo cable microondas, la cual se separa de la señal conducida del generador a través de una red separadora.

50 De acuerdo con la invención, el sensor resonador se sitúa embebido en el molde, comprendiendo dicho sensor resonador una estructura coaxial, de longitud proporcional a la longitud de onda de la señal emitida, con un primer extremo terminado en una pared metálica a modo de cortocircuito, y un segundo extremo contenido en la misma superficie del molde. El segundo extremo del sensor resonador se adapta a la forma del interior del molde y no modifica la superficie interior de dicho molde, es decir, la presencia del sensor resonador no altera el contorno del
55 molde para poder realizar medidas no invasivas. El sensor resonador está conectado con el generador de microondas y el receptor de microondas por el primer extremo del sensor resonador. El segundo extremo del sensor resonador está configurado para conducir la señal de microondas generada al material plástico termoestable. Dicha conducción podrá llevarse a cabo en el caso de que el sensor resonador esté en contacto directo con el material plástico termoestable o bien que estén situados suficientemente próximos como para que la señal llegue desde el sensor resonador al material
60 plástico termoestable sin que haya contacto entre ellos.

La longitud del sensor resonador podrá ser proporcional en un múltiplo entero impar de un cuarto de longitud de onda de la señal emitida. Es decir, la longitud del sensor resonador podrá tener una longitud de un octavo, un cuarto o tres octavos, por ejemplo, de la longitud de onda.
65

El generador de microondas podrá generar señales microondas en un rango de frecuencias entre 300 MHz y 100 GHz, por ejemplo entre 1 GHz y 3 GHz.

ES 2 335 635 B2

En el caso de que tanto la señal generada como la señal reflejada viajen por un mismo cable de microondas, el dispositivo podrá comprender una red separadora para separar ambas señales y así el receptor recibir sólo la señal reflejada.

5 El receptor de microondas podrá comprender un elemento seleccionado de entre: un equipo para medir el módulo y la fase de la señal reflejada en tiempo real, un reflectómetro de 5 ó 6 puertos calibrado, o un analizador de redes conectado con un software de control para obtener automáticamente la frecuencia de resonancia y factor de calidad de la señal de la señal reflejada.

10 El circuito de acoplamiento de energía podrá ser bien de tipo capacitivo o bien de tipo inductivo. Del mismo modo, la red separadora podrá comprender un circuito seleccionado entre: un divisor y un aislador, un divisor y un acoplador direccional, un acoplador direccional dual y un acoplador direccional y un aislador.

Como resumen de lo expuesto con anterioridad:

15 En un primer aspecto, la invención se refiere a un método para la monitorización no invasiva de la reacción química ligada al proceso de curado de un material plástico termoestable mediante el uso de las microondas.

20 En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la determinación del grado de curado a partir de las medidas en tiempo real del factor de reflexión de un sensor resonador microondas utilizando un detector que simultáneamente proporcione valores de módulo y fase.

25 En otro aspecto, la invención se refiere, como ejemplo de aplicación del método, a un dispositivo para la determinación del grado de curado de modo no invasivo de un material plástico termoestable a frecuencias de microondas.

30 En otro aspecto, la invención propone un método para la determinación de la frecuencia de resonancia descargada y el factor de calidad descargado de un sensor resonador de microondas, con un acoplamiento muy intenso.

35 En otro aspecto, la invención propone un método para determinar la permitividad compleja de un material que va sufriendo cambios de endurecimiento, como los que se producen en un proceso de curado de polímeros, a partir de la interpolación en 2-D de las frecuencias de resonancia y factores de calidad descargados medidos y unos valores de la permitividad compleja, parte real y parte imaginaria, previamente obtenidos con un análisis electromagnético riguroso del sensor resonador en contacto con un material con una superficie curvada, adaptada a la forma del molde donde se produce el curado.

40 En otro aspecto, la invención propone un procedimiento por el cual esta caracterización de la permitividad compleja se realiza en tiempo real a medida que el proceso de curado esta teniendo lugar.

Otro objeto de la presente invención es proponer un proceso y dispositivo para la monitorización de la permitividad compleja donde la permitividad no depende de aproximaciones, de expresiones cerradas o de métodos iterativos de las variables relacionadas.

45 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento y dispositivo para la monitorización del proceso de curado donde los materiales son materiales viscosos con diferente grado de viscosidad.

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento y dispositivo para la monitorización del proceso de curado donde el material es poliuretano.

Descripción de los dibujos

50 Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña, como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

55 Figura 1.- Muestra un esquema de funcionamiento del dispositivo empleado para monitorizar el curado de un material termoestable objeto de la presente invención, en el que se observan los elementos fundamentales empleados en el método de la invención.

60 Figura 2.- Muestra diferentes vistas en perspectiva del dispositivo ejemplo de implementación, objeto de la presente invención.

Figura 3.- Muestra una vista de un corte en perspectiva y otro en alzado del dispositivo ejemplo, objeto de la presente invención.

65 Figura 4.- Muestra un diagrama con el módulo del factor de reflexión medido por el sensor resonador en diferentes instantes de tiempo a medida que el proceso de curado evoluciona.

ES 2 335 635 B2

Figura 5.- Muestra un diagrama eléctrico que representa el circuito equivalente del sensor resonador, junto con el circuito de acoplamiento utilizado para alimentarlo y el cable microondas.

Figura 6.- Muestra una medida de la reflexión del sensor resonador en un instante del proceso de curado, donde se realiza una interpolación para la determinación de la frecuencia de resonancia.

Figura 7.- Muestra las desviaciones en la frecuencia de resonancia medida a través del mínimo de la reflexión, f_{\min} , respecto a la frecuencia de resonancia descargada o real de la cavidad (f_u) en función del tipo de acoplamiento. $1/k$ bajo representa acoplamientos intensos.

Figura 8.- Muestra un diagrama del valor de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados, extraídos de la medida de la señal reflejada por el material a través del sensor resonador, y significan por si una curva representativa del proceso evolutivo de curado.

Figura 9.- Muestra un diagrama con una representación bidimensional de la parte real de la permitividad compleja en función de la frecuencia de resonancia real y el factor de calidad descargados obtenidos de la señal reflejada, para un ejemplo de un sensor concreto que corresponde los diagramas de las Figuras 2 y 3.

Figura 10.- Muestra un diagrama con una representación bidimensional de la parte imaginaria de la permitividad compleja en función de la frecuencia de resonancia real y el factor de calidad descargados obtenidos de la señal reflejada, para un ejemplo de un sensor concreto que corresponde a los diagramas de las Figuras 2 y 3.

Figura 11.- Muestra un diagrama del valor de la parte real de la permitividad, constante dieléctrica, donde se muestra el procedimiento de interpolación 2-D para obtener el valor de la permitividad en tiempo real, descrito en la presente invención.

Figura 12.- Muestra un diagrama del valor de la constante dieléctrica y el factor de pérdidas extraído de la medida de la señal reflejada por el material a través del sensor resonador, a través del procedimiento descrito en la Figura 11 y significan por si una segunda curva representativa del proceso evolutivo de curado.

Realización preferente de la invención

A continuación, con referencia a las figuras, se describe un modo de realización preferente del método para la monitorización no invasiva del curado de un material plástico termoestable (2) mediante el uso de microondas y de un dispositivo microondas para la aplicación de dicho método que constituye el objeto de esta invención.

En la figura 1 se muestra un esquema de funcionamiento del procedimiento de medida para la monitorización no invasiva del proceso de curado de un material plástico termoestable (2). En dicha figura se observa como el material plástico termoestable (2) se sitúa en el interior de un molde (1) metálico. Aunque la mayor parte de las ocasiones el molde (1) es metálico, éste podría ser también de cualquier otro material. Una vez introducido en el interior del molde (1), los componentes poliméricos que se convertirán en un material plástico termoestable (2), comienzan el proceso de curado y éste va evolucionando, modificando sus propiedades y endureciéndose hasta rellenar el molde (1) y adquirir su forma prefijada.

En una pared de dicho molde (1) se realiza un acceso y se sitúa un sensor resonador (4) en contacto con el material plástico termoestable (2), pero sin alterar la forma de la superficie interior del molde (1). El contacto entre el sensor resonador (4) y el material plástico termoestable (2) es tal que permite al sensor resonador (4) emitir microondas. Estas ondas penetran en el material plástico termoestable (2) donde una parte son absorbidas y otra parte son reflejadas y captadas por el propio sensor resonador (4). Si la configuración del sensor resonador (4) pudiera modificar la forma interior del molde (1), se situará una cubierta protectora (3). Esta cubierta protectora (3) estará constituida por un material transparente a las microondas, es decir, que no absorba ni debilite la energía que se emite al material plástico termoestable (2). Materiales preferentes para la realización de la cubierta protectora (3) serán aquellos compuestos de teflón o cerámicos.

En dicha figura se observa también como el sensor resonador (4) que emite las microondas directamente al material plástico termoestable (2) recibe las señales procedentes del generador de microondas (7) a través de un circuito de alimentación (5), el cual esta conectado a un cable de microondas (6). El circuito de alimentación (5) del sensor resonador (4) es un elemento esencial en el funcionamiento del proceso, tal y como se describe en las siguientes figuras. Este circuito de alimentación (5) puede ser tanto inductivo, implementado con equipos como lazos de corriente o acoplamientos por aperturas, como capacitivo, llevados a cabo mediante sondas eléctricas, por ejemplo.

La respuesta reflejada del material plástico termoestable (2) se conduce al receptor de microondas (8) por el mismo cable de microondas (6) por el que han sido generadas dichas señales. Con el fin de poder discriminar la señal reflejada de la señal incidente por el generador de microondas (7), se sitúa a continuación del cable microondas (6) una red separadora (9), la cual permite separar la señal reflejada de la señal emitida por el generador. El receptor de microondas (8) estará formado por un detector de módulo y fase, por ejemplo del tipo AD8302, capaz de detectar señales en tiempo real. Los analizadores de redes comerciales podrían realizar esta función pero generalmente se descartan por tener dificultades de trabajar en tiempo real al tratarse de dispositivos genéricos.

ES 2 335 635 B2

Todas la señales, tanto la generación de las señales microondas como la recepción de la reflexión del sensor resonador (4) por el receptor de microondas (8), son controladas por una unidad de control (10) responsable de analizar los resultados del ensayo. Esta unidad de control (10) podrá realizar las etapas necesarias para controlar el correcto proceso de curado de un material plástico termoestable (2), como por ejemplo el poliuretano.

5

Esta unidad de control (10) realizará las tareas para obtener la medida constante en tiempo real de la reflexión microondas del material plástico termoestable (2) proporcionada por el sensor resonador (4) a medida que va experimentando cambios debidos a la reacción química asociada al proceso de curado.

10 Las etapas de las que consta el método son las siguientes:

- El generador de microondas (7), a partir de la configuración de la unidad de control (10), generará señales en el espectro de las microondas dentro de un rango de frecuencias de entre 300 MHz y 100 GHz, preferentemente entre 1 GHz y 3 GHz.
- Estas señales serán conducidas hacia el sensor resonador (4) mediante un cable microondas (6) conectado al circuito de alimentación (5) del resonador.
- El sensor resonador (4) emite las microondas hacia el material plástico termoestable (2) para que refleje parte de la señal emitida y absorba otra parte de la señal emitida.
- La señal reflejada será captada por el sensor resonador (4) y separada de la señal incidente en el cable de microondas (6) por una red separadora (9).
- Una vez separadas la reflejada de la señal emitida por el generador, el receptor de microondas (8), previamente calibrado en el rango de frecuencias del generador de microondas (7), obtiene el módulo y la fase de la relación entre la señal emitida por el generador y la señal reflejada, el cual se denomina factor de reflexión, Γ_m .
- Una vez determinado el factor de reflexión, Γ_m , se extraen de esta medida la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados, según el procedimiento que se describe en las figuras siguientes.
- Con estos dos datos de entrada, frecuencia de resonancia y factor de calidad descargados, se podrá obtener, aunque no es estrictamente necesario, la permitividad compleja del material plástico termoestable (2) cuya modificación es la causante de los cambios de la señal reflejada y absorbida por el material plástico termoestable (2) y que dan base a la monitorización no invasiva del proceso de curado a frecuencias de microondas.

15

20

25

30

35

Con los datos del módulo, fase, la frecuencia de resonancia (descargada), el factor de calidad (descargado) o la permitividad compleja se podrán obtener, a partir de correlaciones obtenidas experimentalmente, las propiedades físico-químicas del material termoestable, poliuretano o cualquier otro tipo de material ensayado, y en particular las propiedades a medida que va cambiando desde los componentes base hasta su posterior endurecimiento como consecuencia del curado.

40

La figura 2 muestra una posible realización de un sensor resonador (4) para la determinación del grado de curado de un material plástico termoestable (2) de modo no invasivo, donde se aplica el método descrito con anterioridad.

45

El dispositivo consta de un molde (1) metálico y de un sensor resonador (4) configurado como resonador en reflexión y de los elementos mencionados al describir la figura 1, un generador de microondas (7) para la generación de una señal de microondas la cual se transmite a dicho sensor resonador (4) a través de un circuito de alimentación (5) y un cable microondas (6), una red separadora (9) y un receptor de microondas (8) para la recepción del módulo y la fase de la señal reflejada procedente por el sensor resonador (4).

50

En este ejemplo de aplicación, como se puede observar en la figura 2, el molde (1) metálico donde se llevará a cabo el proceso de curado del material plástico termoestable (2), tiene forma sustancialmente tronco-cónica o de vaso.

55

El sensor resonador (4) se sitúa embebido en el molde (1), en un lateral del mismo. Dicho sensor resonador (4) está basado en una estructura coaxial, de longitud proporcional a la longitud de onda de la señal emitida, en concreto proporcional a 1/4, 1/2 ó 3/8 de la longitud de onda, cuyas dimensiones de radios interior y exterior se han diseñado de tal forma que la respuesta del sensor resonador (4) sea lo más sensible posible frente a las variaciones de la permitividad compleja del material plástico termoestable (2) en su proceso de curado, tal y como se describe en la publicación: *Beatriz García-Baños et al 2005, Meas. Sci. Technol. 16 1186-1192, "Design rules for the optimization of the sensitivity of open-ended coaxial microwave sensors for monitoring changes in dielectric materials"*.

60

Para monitorizar el proceso de curado con el instrumento descrito, se mezclan los componentes poliméricos, por ejemplo los componentes del poliuretano, se insertan en el interior del molde (1) y se empieza a recibir la reflexión en tiempo real del sensor resonador (4). En este caso concreto, como se desprende de la figura 2, la configuración del sensor resonador (4) con una apertura sobre el molde (1), requiere de una cubierta protectora (3) de algunas micras de

65

ES 2 335 635 B2

espesor, para evitar que el material plástico termoestable (2) vea alterada su forma con la forma del sensor resonador (4). Una aplicación alternativa sin esta cubierta protectora (3) específica, sería el uso de un vaso (11) estándar de polipropileno, por ser este material transparente a las microondas, con la misma sección interior del molde (1) metálico sobre el cual se pueden verter los componentes poliméricos y en cuyo interior se lleva a cabo el proceso de curado.

5 La propia pared del vaso (11), de pocas micras de espesor, actúa como cubierta protectora (3) evitando cualquier interferencia del sensor resonador (4) sobre el material plástico termoestable (2), permitiendo llevar a cabo el proceso de monitorización de forma no invasiva. Además, la posibilidad de retirar el vaso (11) después de cada análisis y realizar una nueva experiencia, facilita el uso del equipo descrito como instrumento de laboratorio.

10 Pese a que en la figura 2 aparece un sensor resonador (4) coaxial, la configuración del sensor resonador (4) no se limita a resonadores coaxiales sino que se extiende a otro tipo de resonadores que pudieran adaptarse a la forma interior del molde (1), como por ejemplo, sensores planares especiales tales como microstrip curvados, coplanares rectos o curvados, etc, o sensores en guías de onda con secciones varias, como circular, rectangular, elíptica, etc.

15 La figura 3 muestra un detalle del instrumento descrito en la figura 2, donde se puede ver que la estructura coaxial del sensor resonador (4) cuenta con dos extremos (12, 13). El primer extremo (12) acaba en una pared metálica (14), actuando dicha pared metálica (14) como un cortocircuito para las microondas y definiendo sus dimensiones, así como el rango de frecuencias en el que funcionará. Dicho primer extremo (12) además, se utiliza para alimentar el sensor resonador (4) a través de circuito de alimentación (5). El segundo extremo (13) estará realizado de tal modo que, tal

20 y como se observa en las figuras 1 y 3, se adapta a la forma interior del molde (1), sin modificar el perfil, contorno o superficie interior de dicho molde (1).

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en la figura 1, el sensor resonador (4) recibe las microondas del generador de microondas (7), en este caso preferentemente entre 1 y 3 GHz, a través del circuito de alimentación o red de acoplamiento (5) y el cable microondas (6), las emite al material plástico termoestable (2) y recoge la respuesta del material plástico termoestable (2) por el mismo cable de microondas (6), la cual se manifiesta con una reflexión que es recibida por el receptor de microondas (8), después de ser separada de la señal emitida por el generador de microondas (7) con la red separadora (9). Todo ello sincronizado por la unidad de control (10) para llevar un control en tiempo real, pudiendo llegar a obtener varios puntos por segundo.

30 A medida que progresa el proceso de curado, el material plástico termoestable (2) va modificando su permitividad compleja, la cual modifica la señal reflejada captada por el sensor resonador (4) y conducida hacia el receptor de microondas (8). La figura 4 muestra cinco de estas señales reflejadas, en concreto el factor de reflexión Γ_m , recibidas por el receptor de microondas (8) después de ser separadas de la señal emitida por el generador por una red separadora (9), en diferentes instantes del proceso de curado. Los diferentes estados del material plástico termoestable (2) durante el proceso curado se manifiestan en esta figura en las diferentes señales recibidas. En la figura se representan cuatro de estas señales recibidas durante el proceso de curado (15) y una última señal que caracteriza el plástico termoestable una vez finalizado el proceso de curado (16).

40 Cada una de las señales recibidas en la figura 4 muestra un pico que se corresponde con las frecuencias absorbidas por el material plástico termoestable (2) en ese instante preciso, la cual se denomina frecuencia de resonancia, mientras que el resto son reflejadas completamente.

De este modo, de cada una de las señales recibidas se podría extraer una frecuencia de resonancia, aquella a la cual la reflexión es mínima, y un factor de calidad, asociado al ancho de banda de la reflexión alrededor del pico de resonancia, y tomar estos valores para la posterior determinación de la permitividad compleja de los materiales. Sin embargo, este procedimiento, descrito en otras patentes en el procedimiento para la determinación de la permitividad compleja con algunas configuraciones de sensores resonadores muy concretos y que requiere, por otra parte, de un elevado número de puntos discretos de la respuesta en frecuencia, puede acarrear errores importantes en los resultados

50 finales, según se expone a continuación, por lo que en la presente invención se describe un método alternativo.

En general, la conexión de un sensor resonador (4) con otros elementos externos al mismo, como son el generador de microondas (7) y receptor de microondas (8) a través de un circuito de alimentación o red de acoplamiento (5) y un cable de microondas (6) supone una desintonización de dicho sensor resonador (4), de manera que la frecuencia a la que se produce el mínimo de la reflexión, referida en lo sucesivo como f_{\min} , no coincide con la frecuencia de resonancia real del sensor resonador (4), denominada frecuencia de resonancia descargada y notada como f_u y que es precisamente la que está relacionada con la permitividad compleja del material plástico termoestable (2). Por otra parte, la conexión del sensor resonador (4) con el resto de elementos provoca también una disminución del factor de calidad de la resonancia. Así, el sistema en su conjunto presenta un factor de calidad, denominado factor de calidad cargado y referido aquí como Q_L , que es el que guarda relación con el ancho de banda de la resonancia. En cambio este factor de calidad cargado, incluye también los efectos de los elementos externos al sensor resonador (4) y es siempre inferior al factor de calidad real que presenta el sensor resonador (4), denominado factor de calidad descargado, Q_u , y que es el que está relacionado con la permitividad del material plástico termoestable (2). Por lo tanto, es necesario un procedimiento para eliminar los efectos de los elementos externos al sensor resonador (4) sobre la resonancia para,

65 de este modo, obtener los valores de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados y poder entonces determinar de forma correcta la permitividad del material plástico termoestable (2). Dicho procedimiento, no llevado a cabo en otras patentes, se realiza en la presente invención.

ES 2 335 635 B2

Para ello se emplea el diagrama eléctrico de la Figura 5, que representa el circuito equivalente del sensor resonador (4), junto con el circuito de alimentación (5) utilizado para alimentarlo con la señal procedente del generador de microondas (7) a través de un cable de microondas (6), y cuya reflexión es devuelta a través del mismo cable de microondas (6) hacia el receptor de microondas (8), donde es medida para determinar el factor de reflexión, Γ_m .

Este diagrama eléctrico permite modelar la disminución del factor de calidad y desintonización del sensor resonador (4) cuando se conecta al resto de elementos (5, 6, 7, 8), como se ha comentado anteriormente.

A partir del diagrama puede obtenerse la relación entre el factor de calidad cargado, el de todo el sistema, Q_L , y el descargado, el propio del sensor resonador (4), Q_u , mediante la siguiente fórmula:

$$Q_L = \frac{Q_u}{1+k} \quad (i)$$

donde k es el coeficiente de acoplamiento del circuito de alimentación (5) del sensor resonador (4) y representa la cantidad de potencia de microondas que se disipa en su interior con respecto a la potencia disipada en el resto de elementos externos al mismo, es decir, representa la cantidad de energía acoplada al sensor resonador (4).

Si el sensor resonador (4) está muy débilmente acoplado, es decir, k es mucho menor que 1, el efecto de los elementos externos al sensor resonador (4) sobre la resonancia puede, en principio, despreciarse y el factor de calidad descargado, aunque nunca coincide, puede aproximarse por el cargado y utilizarse posteriormente para la determinación de la permitividad compleja sin excesiva pérdida de precisión. Sin embargo, si el acoplamiento no es débil, tal y como es necesario, especialmente al inicio del proceso de curado en materiales termoestables, por ejemplo, donde el material suele presentar de moderadas a elevadas pérdidas y requiere de un acoplamiento fuerte, la influencia del circuito de alimentación es tan importante que el utilizar el valor del factor de calidad cargado para determinar la permitividad llevarla a errores muy importantes.

A partir de la expresión (i) es posible determinar el factor de calidad propio del sensor resonador (4), Q_u , una vez conocido el factor de calidad cargado, Q_L , y el factor de acoplamiento k . El factor de calidad cargado, Q_L , puede obtenerse mediante receptores de microondas escalares que midan el módulo del factor de reflexión, $|\Gamma_m|$, como, por ejemplo, detectores de potencia. Sin embargo, la determinación del factor de acoplamiento k , y por tanto del factor de calidad descargado, Q_u , requiere de la medida de la fase de la señal, por lo que hace necesario el empleo de detectores de microondas que proporcionen tanto el módulo como la fase de la reflexión.

El factor de calidad cargado, Q_L , podría obtenerse a partir del ancho de banda de la reflexión alrededor del pico de resonancia, tal y como se lleva a cabo en otras patentes. Sin embargo, en la presente invención se describe un procedimiento alternativo que ofrece resultados más exactos. El procedimiento consiste, básicamente, en un ajuste de curvas automático en el plano complejo de la señal de reflexión recibida en el receptor vectorial, Γ_m , basado en la formulación rigurosa del modelo del sistema resonante mostrado en la Figura 5, y en un algoritmo rápido para funcionar en tiempo real, lo que es muy importante para una aplicación industrial de este tipo. Este nuevo procedimiento permite:

- Una determinación precisa, simultánea y en tiempo real del valor de Q_L , k , Q_u y f_{\min} , sin necesidad de una elevada resolución, es decir, sin un gran número de puntos de frecuencia, en el detector ni de otras medidas adicionales.
- La obtención de resultados menos vulnerables al ruido electrónico en las medidas.
- Proporcionar valores de incertidumbre en los resultados asociados al ruido electrónico de las medidas.

Una vez obtenidos estos parámetros, resta obtener la frecuencia de resonancia descargada o real del sensor resonador, f_u . A partir de la relación reflejada en la figura 7 puede obtenerse la relación entre la frecuencia de resonancia que minimiza la reflexión, f_{\min} , y la frecuencia de resonancia descargada o propia del sensor resonador, f_u , como:

$$f_{\min} = f_u \left(1 + \frac{kb_e}{2Q_u} \right) \quad (ii)$$

donde b_e es la reactancia equivalente del circuito de alimentación (5), pudiendo ser inductiva, es decir, b_e es mayor que cero, o capacitiva, siendo b_e menor que cero.

La figura 7 muestra las desviaciones en la frecuencia de resonancia medida a través del mínimo de la reflexión, f_{\min} , respecto a la frecuencia de resonancia descargada o real de la cavidad, f_u , en función del tipo de acoplamiento.

ES 2 335 635 B2

De forma análoga a lo que sucedía en los factores de calidad, si el sensor resonador (4) está débilmente acoplado, es decir, k es mucho menor que 1, el circuito equivalente del circuito de alimentación puede despreciarse y la frecuencia de resonancia, aunque nunca coincide, puede aproximarse por el mínimo del pico de la reflexión del sensor resonador (4) y utilizarse posteriormente para la determinación de la permitividad compleja sin excesiva pérdida de precisión. En la figura 7, se observa que para valores de k mucho menores que 1, lo que significa valores grandes del inverso de k , la frecuencia mínima de reflexión, f_{\min} , se aproxima a frecuencia descargada, f_u . Sin embargo, si el acoplamiento es fuerte, tal y como es necesario, especialmente al inicio del proceso de curado de este tipo de materiales poliméricos, donde el material suele presentar de moderadas a elevadas pérdidas dieléctricas, la influencia del circuito de alimentación es tan importante que el utilizar la frecuencia del mínimo de la reflexión para determinar la permitividad llevarla a errores muy importantes.

En principio, conociendo el valor de la frecuencia mínima de reflexión, f_{\min} , y mediante la expresión (ii), podría obtenerse el valor de la frecuencia descargada, f_u , y eliminar por tanto el efecto de los elementos externos al sensor resonador (4) sobre la frecuencia de resonancia. Sin embargo, la determinación del parámetro b_e en (ii) requiere del conocimiento exacto de la longitud equivalente del cable de microondas (6), es decir, el valor l en la figura 5, lo que en la práctica no resulta posible ya que el circuito de alimentación (5), también denominado en ocasiones como red de acoplamiento, añade una longitud extra a dicho cable de microondas (6) que es, en general, desconocida y dependiente de los campos electromagnéticos en el interior del sensor resonador (4). Por ello el procedimiento de ajuste de curvas anteriormente mencionado no proporciona valores de la frecuencia descargada, f_u , sino de la frecuencia mínima de reflexión, f_{\min} .

Por lo tanto, el efecto de los elementos externos al sensor resonador (4) sobre la frecuencia de resonancia se elimina mediante una pre-calibración en el laboratorio con diferentes acoplamientos con la finalidad de determinar la forma exacta de la relación descrita en la figura 7. Esta pre-calibración, junto con el procedimiento de ajuste de curvas anterior, permite posteriormente obtener la frecuencia de resonancia real del resonador, f_u , a partir de las medidas de la reflexión, Γ_m , en tiempo real, lo cual elimina los errores o desviaciones descritos con anterioridad en atentes precedentes.

La importancia de este procedimiento es máxima cuando los materiales que se miden son materiales plásticos termoestables (2), debido a que al inicio del proceso de curado los materiales poliméricos presentan altas conductividades o altas pérdidas, lo que obliga a acoplar muy fuertemente los sensores resonadores (4) para obtener una lectura correcta.

La velocidad del generador de microondas (7) y del receptor de microondas (8) permite obtener varios barridos por segundo lo que hace posible una caracterización en tiempo real. La figura 8 muestra una evolución típica de la frecuencia de resonancia, f_u , y del factor de calidad, Q_u , extraídos de las señales mostradas en la figura 4, a partir del procedimiento descrito en las figuras 5 y 6 y la pre-calibración de la figura 7, con la evolución del proceso de curado y significan por sí una curva representativa del proceso evolutivo. Se puede ver que, después de unos cambios iniciales, se llega a una estabilidad en la lectura que indica que el material plástico termoestable (2) ha finalizado el proceso y permanece estable.

Tal y como se ha descrito, la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados se pueden utilizar para determinar la permitividad compleja de los materiales plásticos termoestables (2) y utilizar la permitividad compleja (parte real y parte imaginaria) como parámetro para la monitorización del proceso de curado, aunque la presente invención no se refiere a un método de determinar la permitividad en particular. Lo que si se propone en la siguiente invención como método de obtener datos de permitividad en tiempo real es una alternativa a expresiones cerradas basadas en aproximaciones o a más rigurosos métodos iterativos y esencialmente se trata de la interpolación en 2-D de unas tablas, matrices, previamente calculadas que relacionan frecuencias de resonancias y factores de calidad descargados y la parte real y la parte imaginaria de la permitividad. Las figuras 9, referidas a la parte real, y 10, que se refieren a la parte imaginaria, muestran el valor de las matrices calculadas para la configuración del sensor resonador (4) mostrado en las figuras 2 y 3; y en la figura 11 el procedimiento de interpolación 2-D utilizado para determinar, por ejemplo, la constante dieléctrica, es decir, la parte real, a partir de unas medidas concretas de frecuencia de resonancia y factor de calidad correspondientes a un instante concreto del proceso de curado.

El procedimiento utilizado para generar las matrices ha hecho uso de simuladores electromagnéticos debido a la complejidad de obtener dichas matrices cuando la configuración del extremo del sensor resonador (4) en contacto con el material plástico termoestable (2) no es regular.

La figura 12 muestra la evolución con el tiempo de la constante dieléctrica o parte real de la permitividad y el factor de pérdidas o parte imaginaria de la permitividad durante la evolución del un proceso de curado de un material termoestable. Dichos valores calculados con los procedimientos descritos con anterioridad, a partir de la medida de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargado y de el proceso de interpolación 2-D, representan de por sí una huella particular de la monitorización de un proceso de curado concreto.

A la vista de esta descripción y juego de figuras, el experto en la materia podrá entender que la invención ha sido descrita según una realización preferente de la misma, pero que múltiples variaciones pueden ser introducidas en dicha realización preferente, sin salir del objeto de la invención tal y como ha sido reivindicada.

ES 2 335 635 B2

REIVINDICACIONES

1. Método para la monitorización no invasiva de la reacción química ligada al proceso de curado de un material plástico termoestable (2) mediante el uso de las microondas,

donde el método comprende las etapas de:

- situar el material plástico termoestable (2) en un molde (1) para su conformado o curado adoptando la forma del molde (1),
- generar señales en el espectro de las microondas dentro de un rango de frecuencias de entre 300 MHz y 100 GHz,
- conducir dichas señales de microondas hacia dicho material plástico termoestable (2) mediante un dispositivo sensor resonador (4), para que dicho material plástico termoestable (2) refleje parte de la señal conducida y absorba otra parte de la señal conducida, dependiendo del estado del material termoestable (2) en ese instante,
- recibir, a través de la respuesta del sensor resonador (4), la señal reflejada por el material plástico termoestable (2) y obtener de la señal reflejada el módulo y la fase del factor de reflexión, siendo el factor de reflexión la relación entre la señal conducida y la señal reflejada,
- determinar la frecuencia de resonancia descargada, el factor de acoplamiento y/o el factor de calidad descargado a partir del módulo y la fase del factor de reflexión, siendo la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados aquellos valores en los que se elimina la perturbación de la red de acoplamiento (5), también denominado circuito de alimentación del sensor resonador (4), representando la frecuencia de resonancia y factor de calidad reales del sensor resonador (4) sin tener en cuenta el efecto de la red de acoplamiento (5),
- determinar la permitividad compleja del material termoestable (2) a partir de su relación electromagnética con la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados del sensor resonador (2),
- determinar mediante la monitorización en tiempo real de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados o bien con la monitorización de la parte real y la parte imaginaria de la permitividad compleja, la evolución del proceso de curado del material termoestable (2).

caracterizado por que dicho método comprende adicionalmente, para obtener la permitividad compleja del material termoestable (2) a partir de la determinación de la frecuencia de resonancia, el factor de acoplamiento y el factor de calidad descargados extraídos de la medida del factor de reflexión de un sensor resonador (4) en contacto con el material plástico termoestable (2), las siguientes etapas:

- obtener numéricamente una relación de parejas de valores que relacionan unas frecuencias de resonancias y unos factores de calidad descargados, que se corresponden a la forma específica del sensor resonador (4), con valores de la permitividad compleja, constante dieléctrica y factor de pérdidas del material plástico termoestable (2) con el que está en contacto dicho sensor resonador (4), cubriendo los valores posibles de variación del material plástico termoestable (2) en su proceso de curado,
- pre-calibrar el sensor resonador (4) empleando materiales con permitividad conocida y con diferentes redes de acoplamiento (5), tanto fuertes como débiles, para determinar en todos los casos, la desintonización que produce la red de acoplamiento (5), entendida dicha desintonización como la desviación de la frecuencia de resonancia descargada respecto a la frecuencia de resonancia medida, correspondiendo dicha frecuencia de resonancia medidas con la frecuencia en la que se produce el pico mínimo del factor de reflexión,
- medir en tiempo real, el módulo y la fase de la señal reflejada y el factor de reflexión,
- extraer, en tiempo real, el factor de calidad descargado, el factor de acoplamiento y la frecuencia de resonancia f_{\min} obtenida como el mínimo del factor de reflexión a partir del módulo y la fase del factor de reflexión,
- extraer, en tiempo real, la frecuencia de resonancia descargada a partir del factor de acoplamiento y la pre-calibración con la medida de la señal reflejada,
- determinar, en tiempo real, de los valores de la permitividad compleja tomando como valores de partida la frecuencia de resonancia descargada y el factor de calidad descargado a través de la relación previamente obtenida de pareja de valores de frecuencias de resonancias, factores de calidad descargados y parte real e imaginaria de la permitividad compleja.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** por que las señales de microondas se generan en tiempo real en un rango de frecuencias de entre 1 GHz y 3 GHz.

ES 2 335 635 B2

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado** por que el material plástico termoestable (2) monitorizado es poliuretano.

4. Dispositivo para la monitorización no invasiva y en tiempo real de la reacción química ligada al proceso de curado de un material plástico termoestable (2) situado en el interior de un molde (1) mediante el uso de microondas que comprende un sensor resonador (4), un generador de microondas (7) para la generación de una señal de microondas conectado a dicho sensor resonador (4) a través de un cable de microondas (6) por el que circula la señal generada, un circuito o red de acoplamiento de energía (5) al resonador y un receptor microondas (8) para la recepción de una señal reflejada por el mismo cable microondas (6) y conectado a dicho sensor resonador (4),

caracterizado por que

el sensor resonador (4) se sitúa embebido en el molde (1), comprendiendo dicho sensor resonador (4) una estructura coaxial, de longitud proporcional a la longitud de onda de la señal emitida, con un primer extremo (12) terminado en una pared metálica (14) a modo de cortocircuito, y un segundo extremo (13) contenido en la superficie del molde (1), de modo que el segundo extremo (13) del sensor resonador (4) se adapta a la forma del interior del molde (1) y no modifica la superficie interior de dicho molde (1), conectado el sensor resonador (4) con el generador microondas (7) y receptor microondas (8) por el primer extremo (12) del sensor resonador (4) y configurado el segundo extremo (13) del sensor resonador (4) para conducir la señal microondas generada al material plástico termoestable (2).

5. Dispositivo según la reivindicación 4, **caracterizado** por que la longitud del sensor resonador (4) es proporcional en un múltiplo entero impar a un cuarto de longitud de onda de la señal emitida.

6. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 4-5, **caracterizado** por que el generador de microondas (7) genera señales de microondas en un rango de frecuencias de entre 300 MHz y 100 GHz.

7. Dispositivo según la reivindicación 6, **caracterizado** por que el generador de microondas (7) genera señales microondas en un rango de frecuencias de entre 1 GHz y 3 GHz.

8. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, **caracterizado** por que comprende una red separadora (9) para obtener la señal reflejada de la señal conducida por el generador de microondas (7), puesto que ambas señales viajan por el mismo cable de microondas (6).

9. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, **caracterizado** por que el receptor microondas (8) comprende un elemento seleccionado de entre: un equipo para medir el módulo y la fase de la señal reflejada en tiempo real, un reflectómetro de 5 ó 6 puertos calibrado, o un analizador de redes conectado con un software de control para obtener automáticamente la frecuencia de resonancia y factor de calidad de la señal de la señal reflejada.

10. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 4-9, **caracterizado** por que el circuito de acoplamiento de energía (5) es de tipo capacitivo.

11. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 4-9, **caracterizado** por que el circuito de acoplamiento de energía (5) es de tipo inductivo.

12. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, **caracterizado** por que la red separadora (9) comprende un circuito seleccionado entre: un divisor y un aislador, un divisor y un acoplador direccional, un acoplador direccional dual y un acoplador direccional y un aislador.

13. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 4-12, **caracterizado** por que el material plástico termoestable (2) es poliuretano.

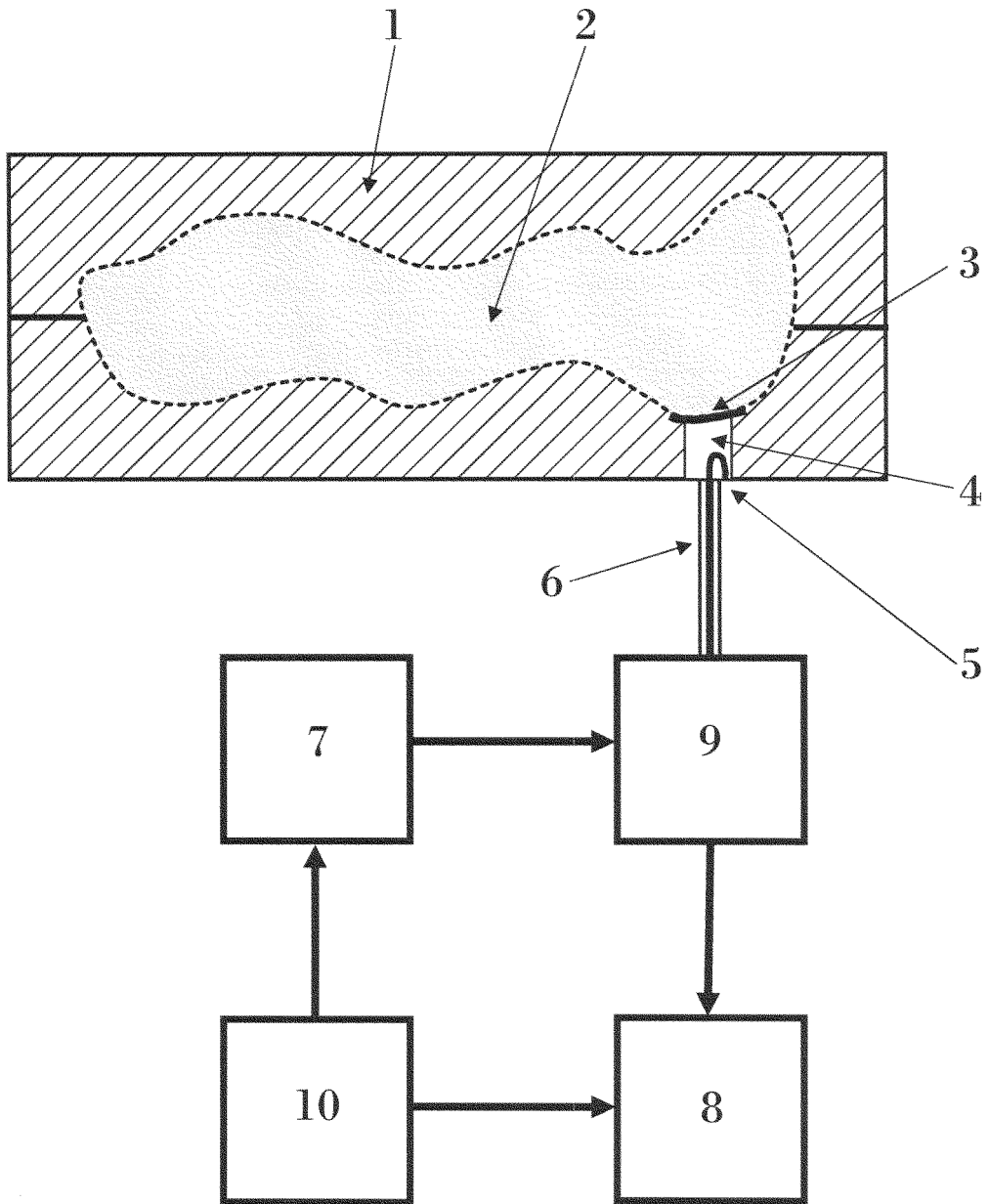


FIG. 1

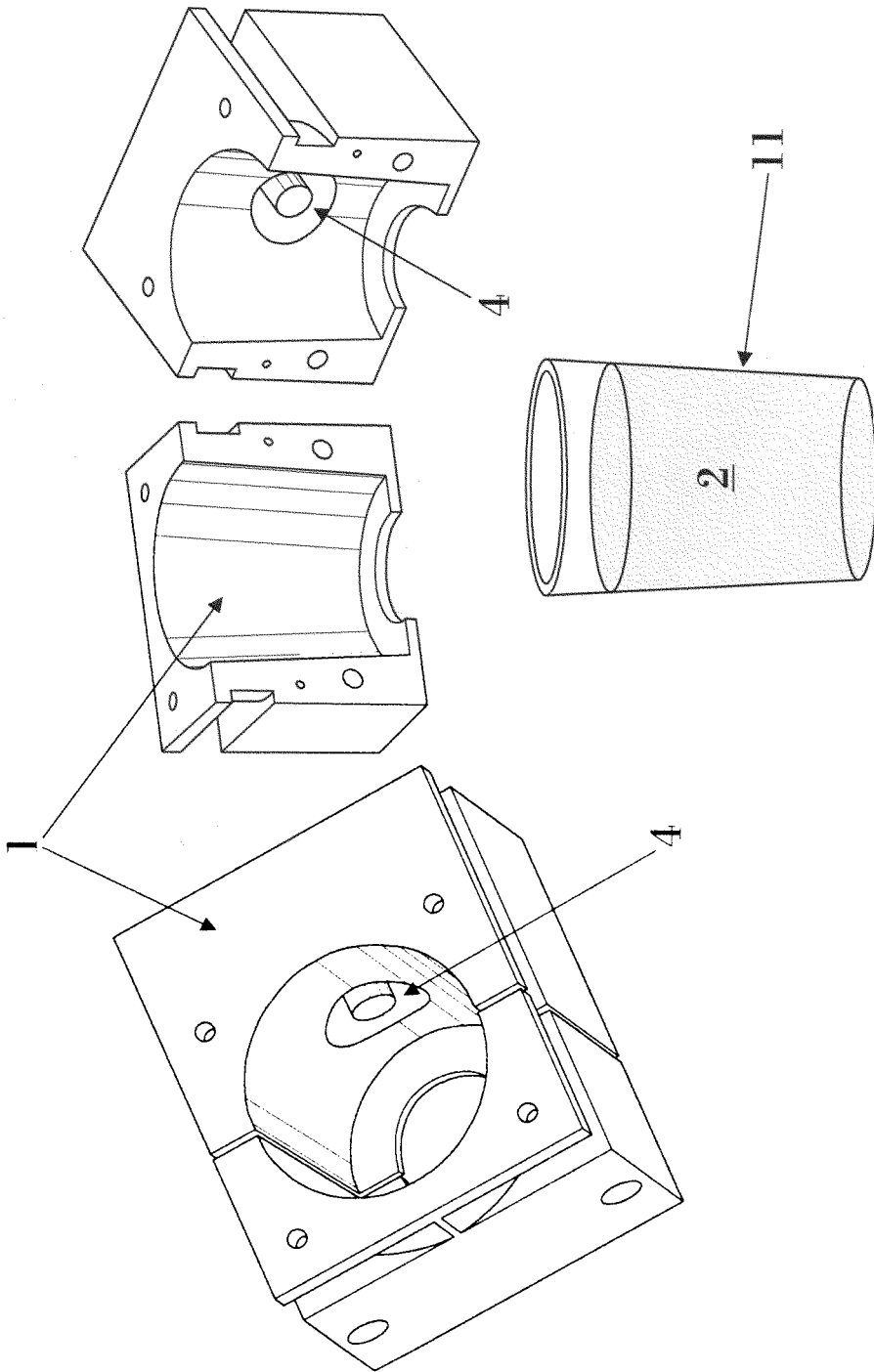


FIG. 2

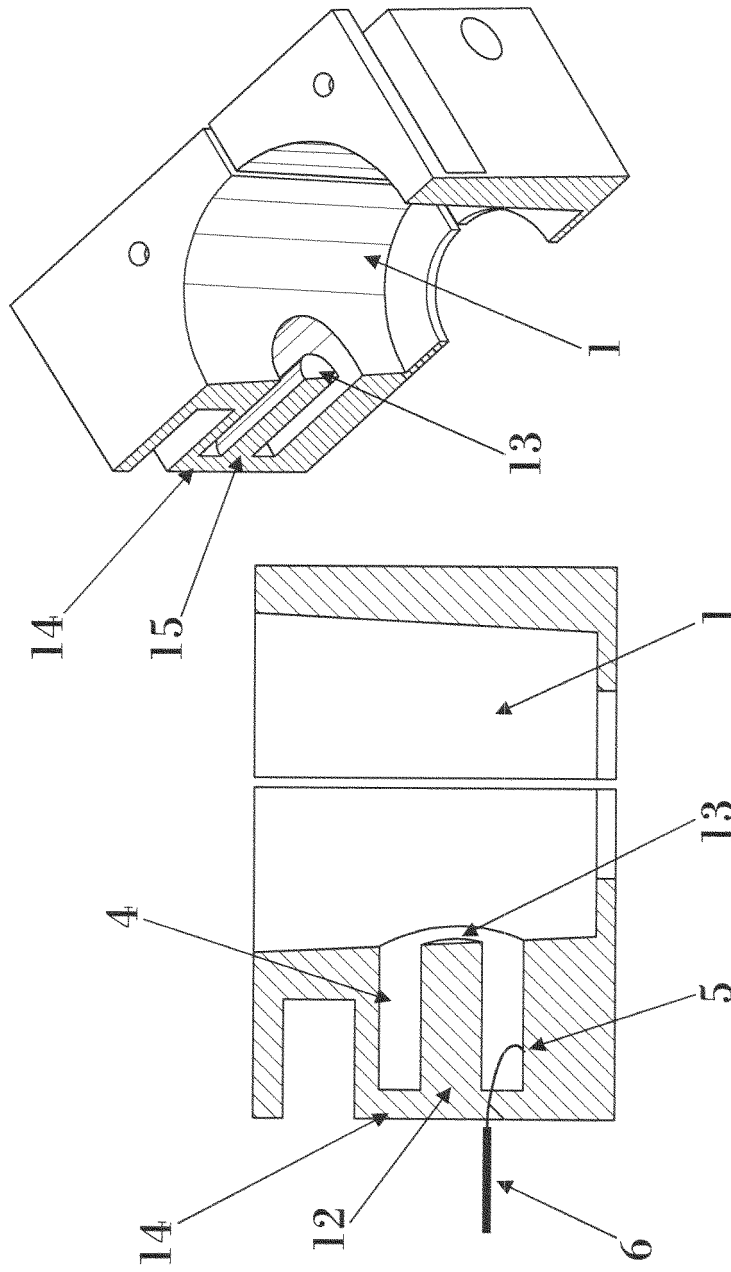


FIG. 3

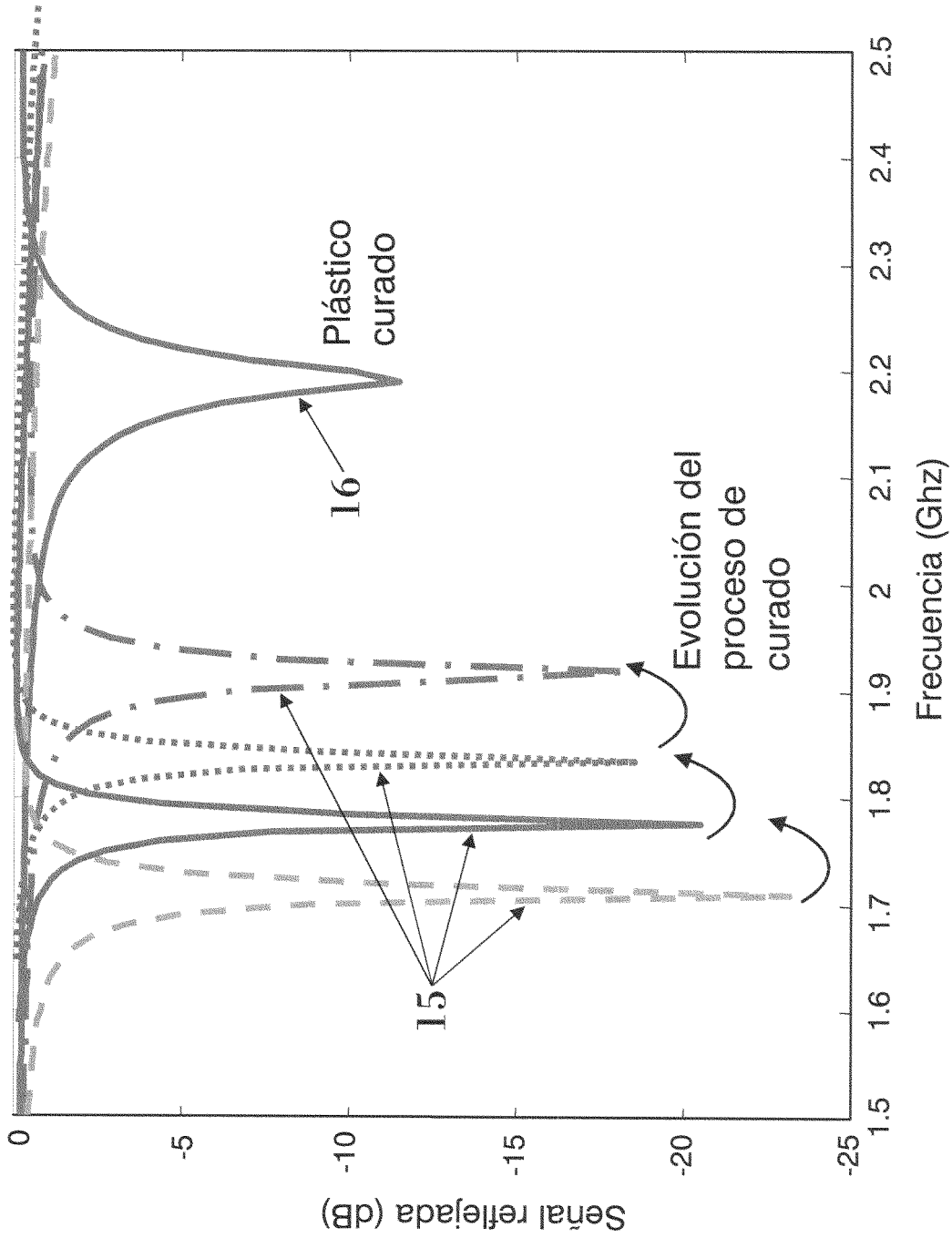


FIG. 4

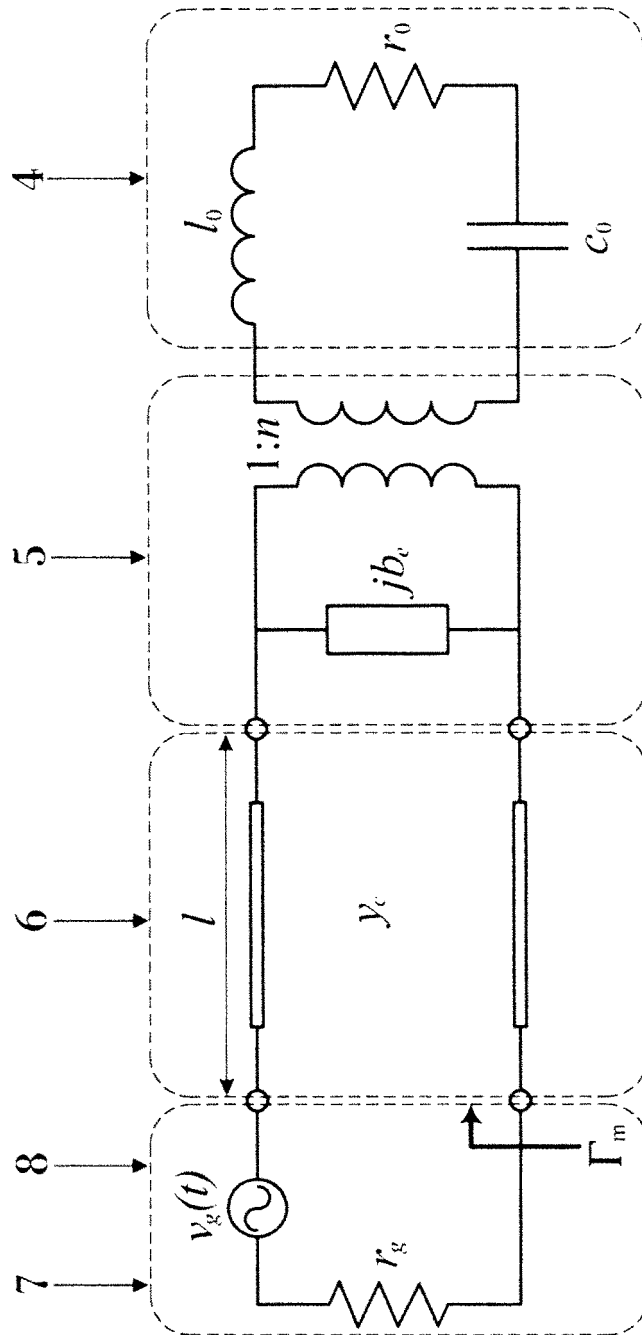
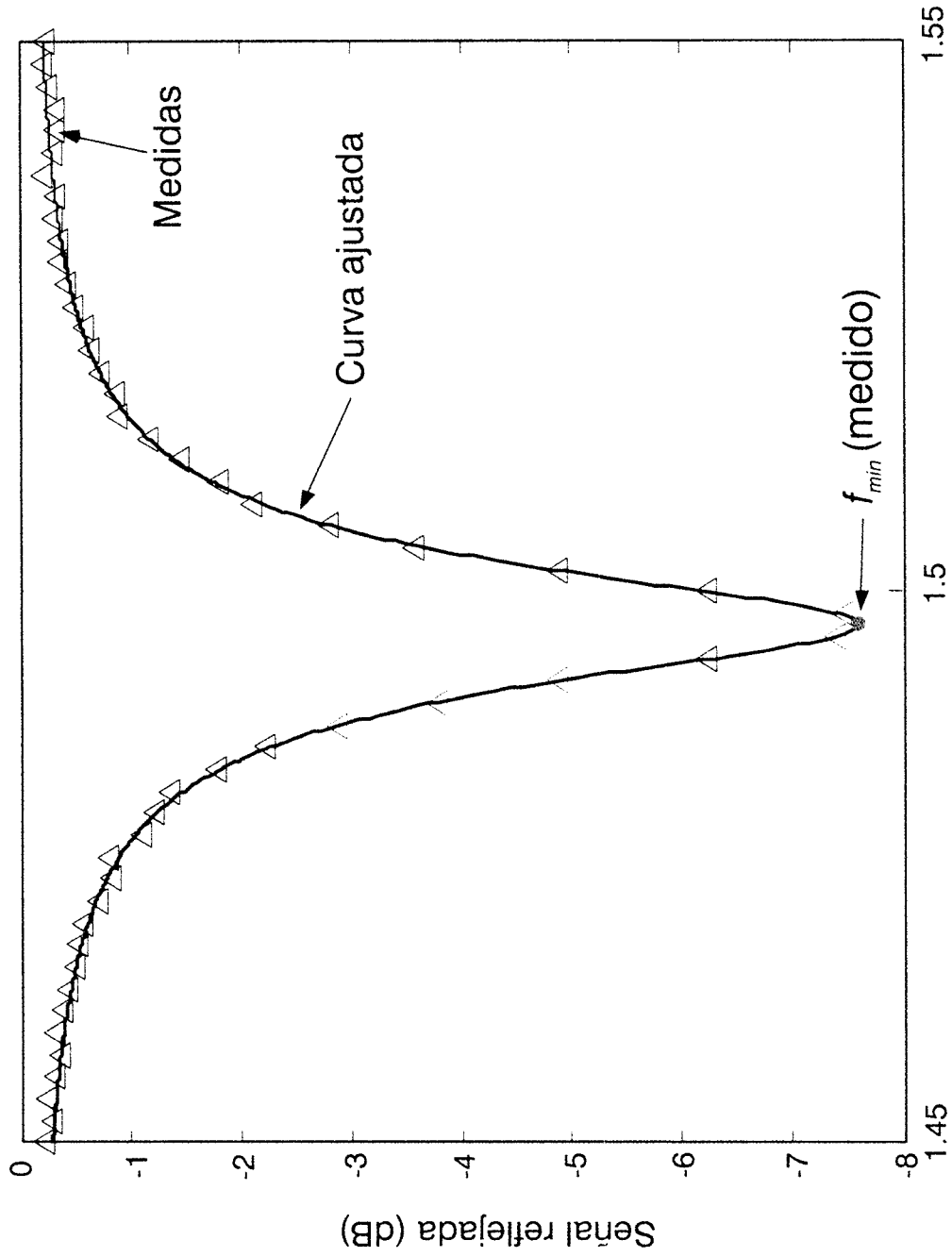


FIG. 5



Frecuencia (Ghz)

FIG. 6

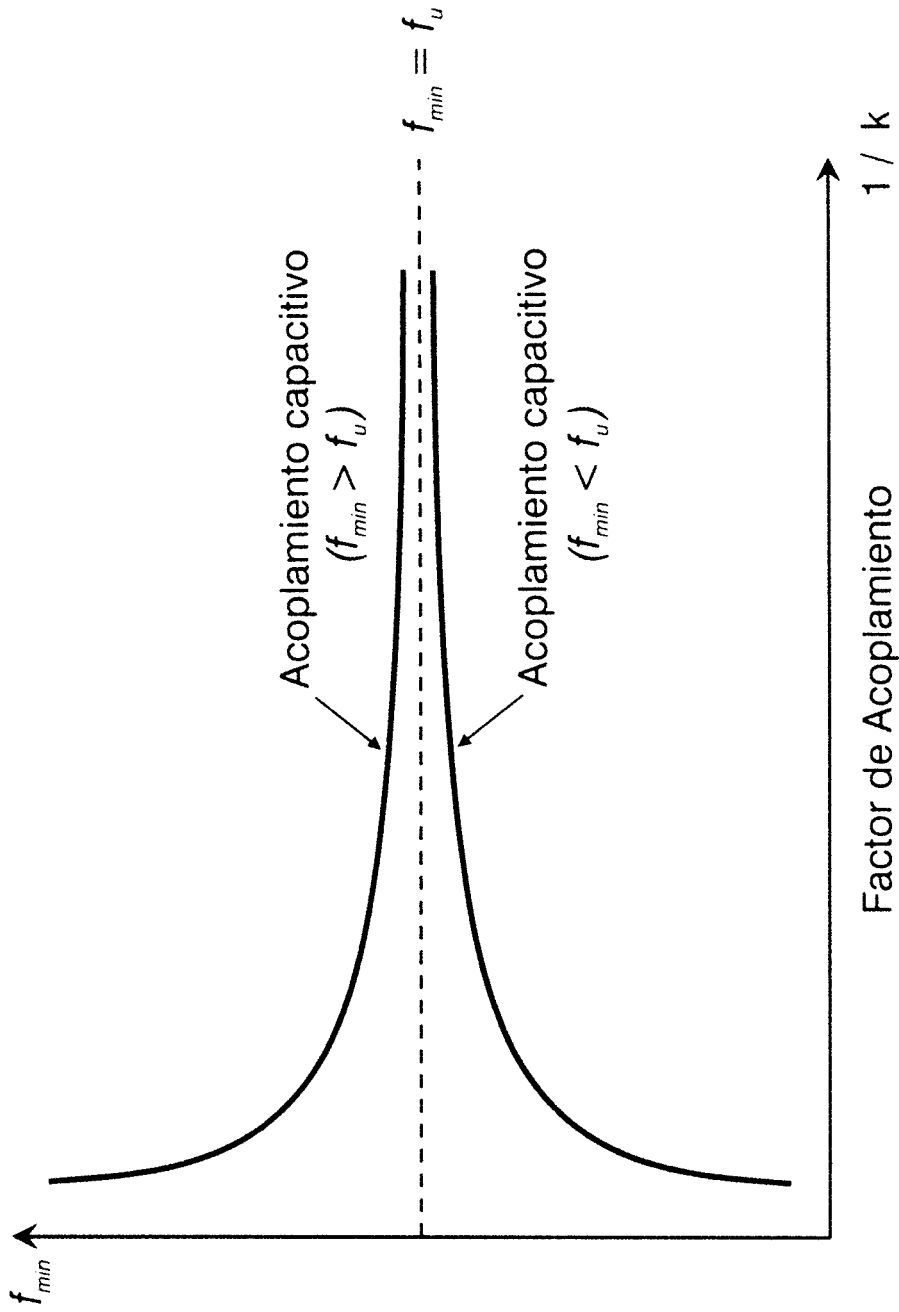


FIG. 7

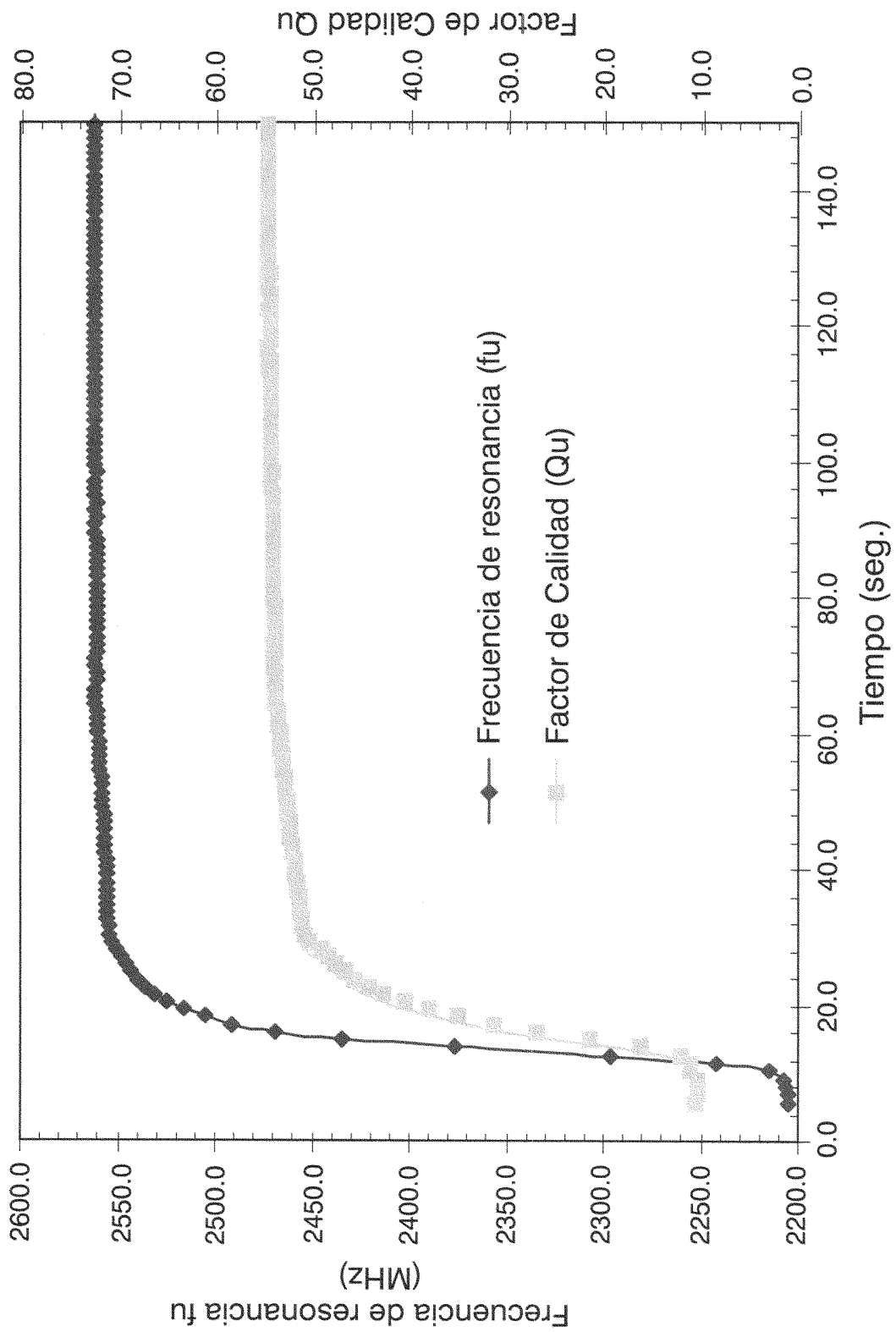


FIG. 8

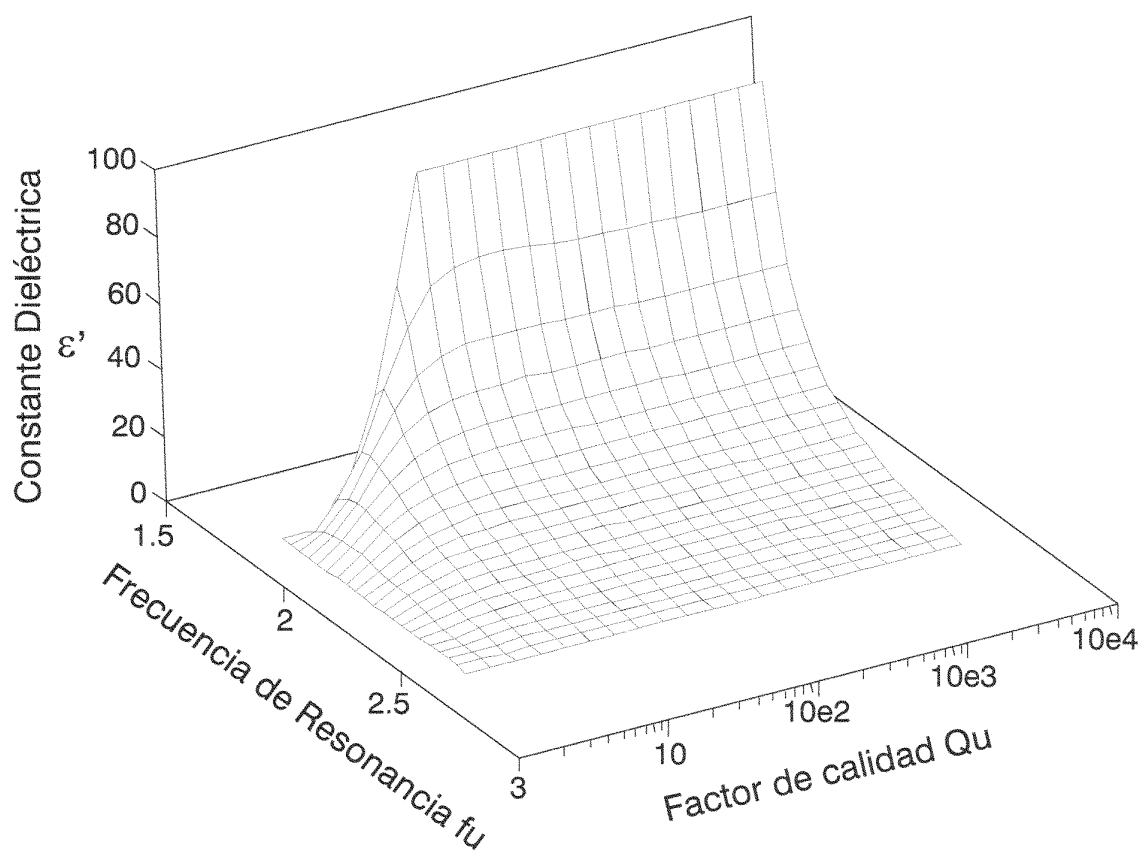


FIG. 9

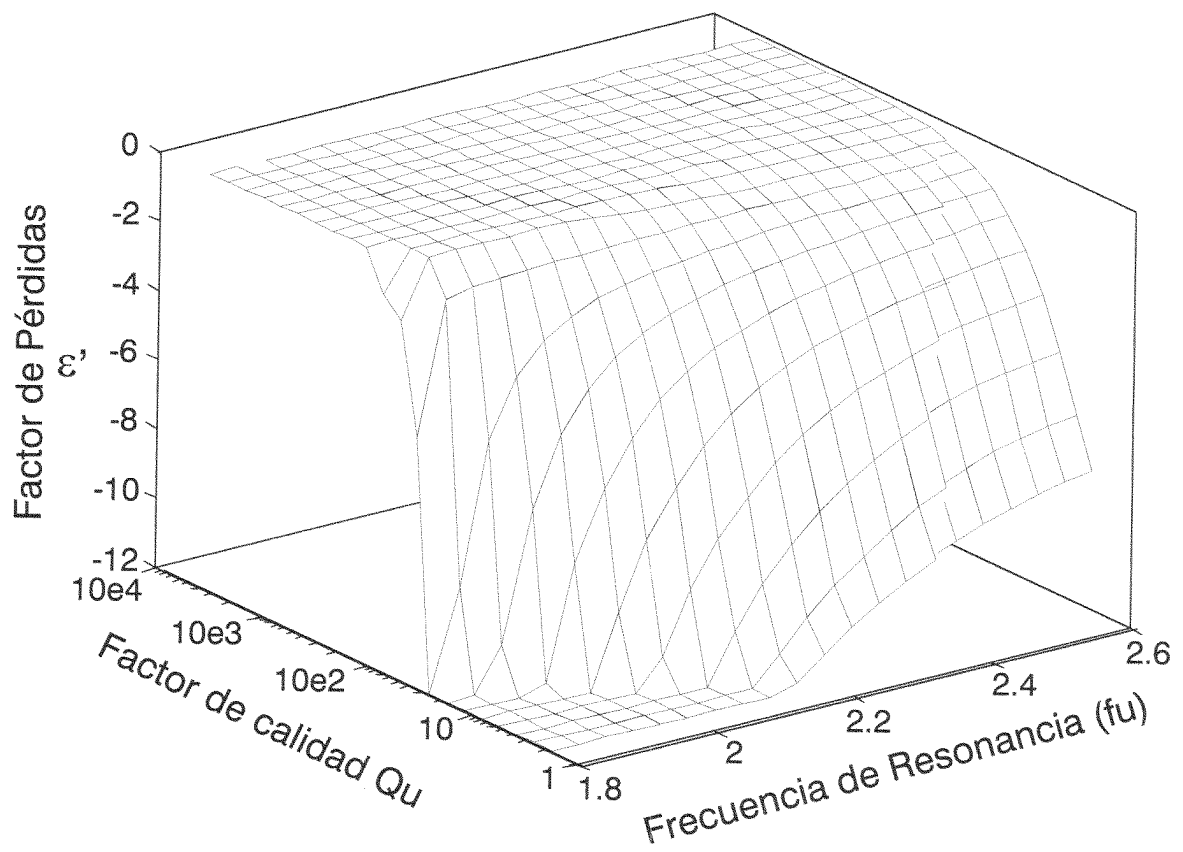


FIG. 10

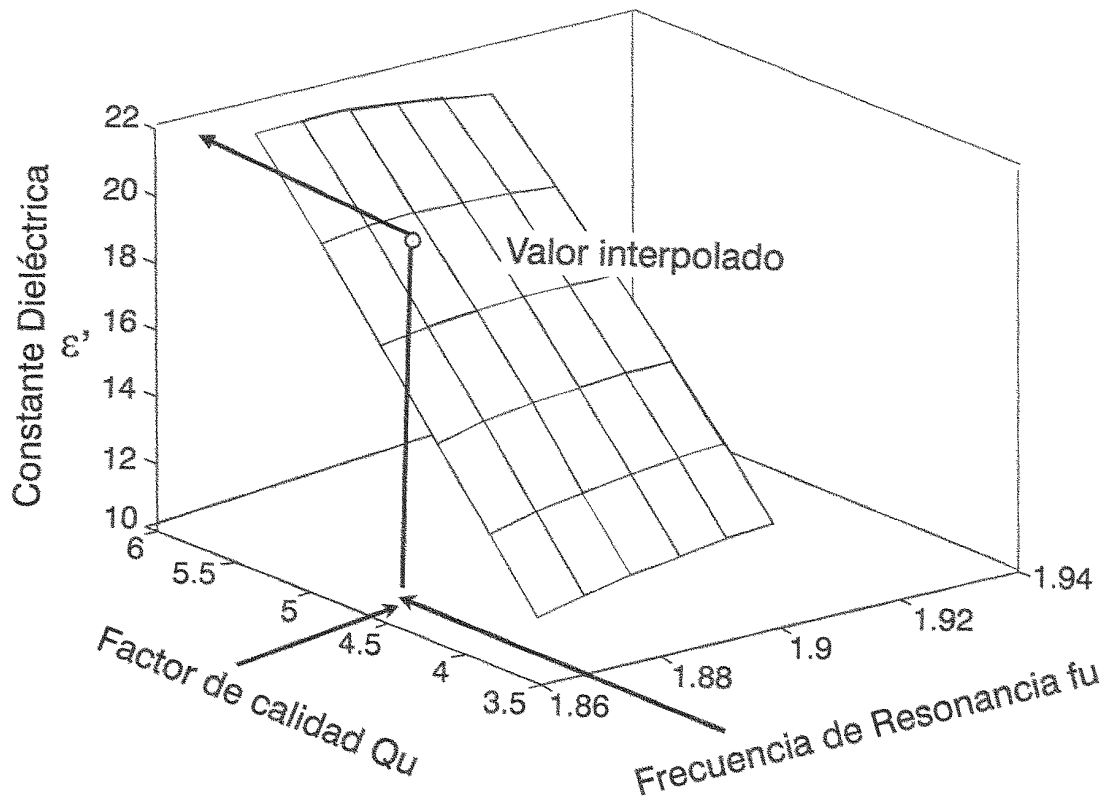


FIG. 11

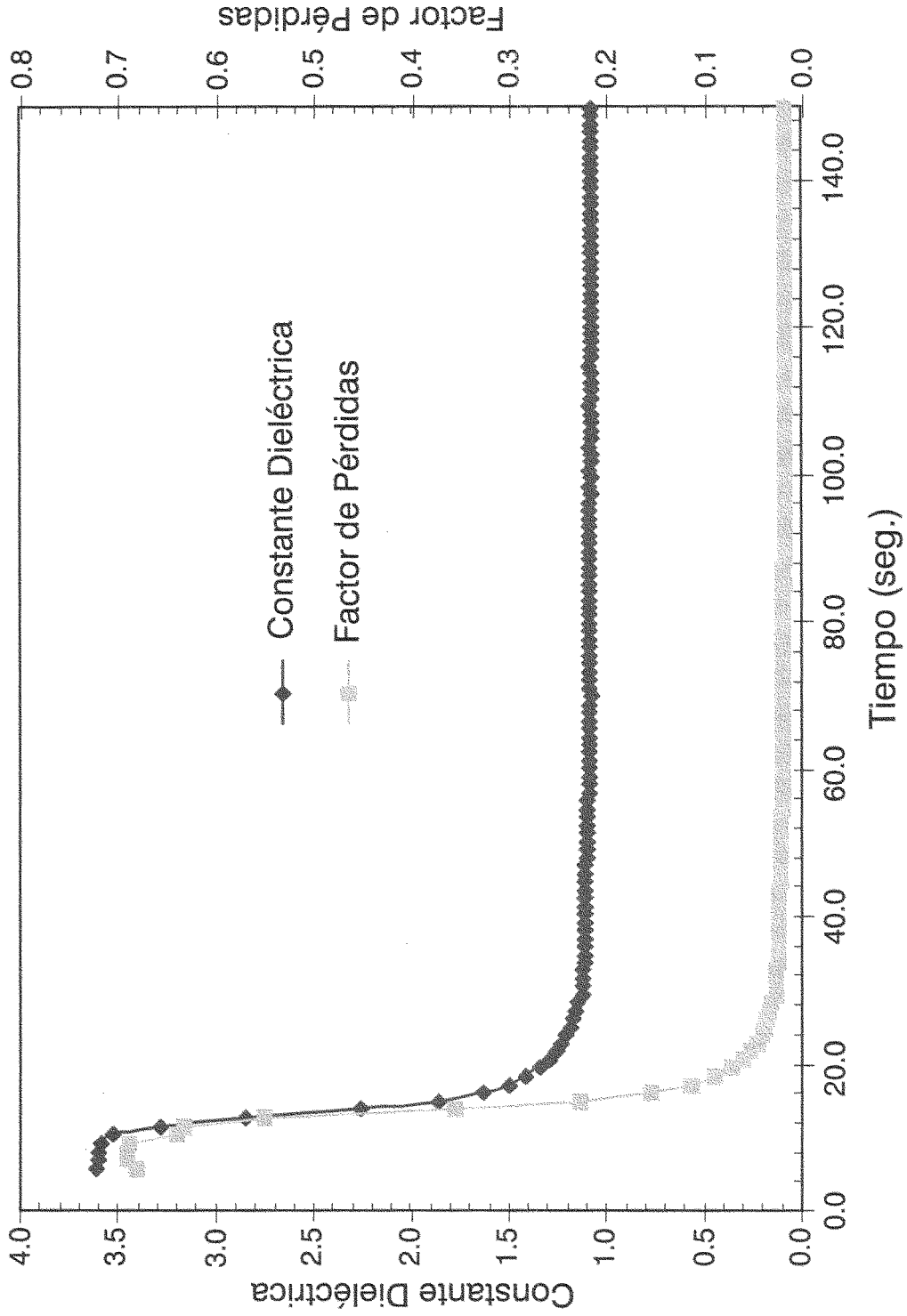


FIG. 12



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 335 635

② Nº de solicitud: 200800285

③ Fecha de presentación de la solicitud: **04.02.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **G01N 22/00** (2006.01)
G01R 27/26 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5334941 A (KING) 02.08.1994, todo el documento.	1,3,4,13
Y		5-12,14
Y	US 2007210052 A1 (KANECHIKA) 13.09.2007, todo el documento.	5-12,14
X	US 6617861 B1 (JOSHI) 09.09.2003, todo el documento.	1,3,4,13
Y		5,6,8-12,14
A	WO 2007129208 A2 (ATS MICROTECH S.R.L.) 15.11.2007, todo el documento.	5
A	US 5227730 A (KING et al.) 13.07.1993, todo el documento.	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
15.03.2010

Examinador
J. Botella Maldonado

Página
1/4

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

G01N, G01R

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, XPAIP, XPI3E, NPL, INSPEC.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2,5-14	SÍ
	Reivindicaciones	1,3,4	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2	SÍ
	Reivindicaciones	1,3-14	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5334941 A	02-08-1994
D02	US 2007210052 A1	13-09-2007
D03	US 6617861 B1	09-09-2003
D04	WO 2007129208 A2	15-11-2007
D05	US 5227730 A	13-07-1993

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

El objeto principal de la invención (reivindicación 1ª) es un método para la monitorización no invasiva de la reacción química ligada proceso de curado de un material plástico termoestable mediante el uso de microondas que consiste en situar el material plástico en un molde; generar señales microondas en el rango de frecuencias de 300 Mhz a 100 Ghz; conducir dichas señales hacia el material plástico mediante un dispositivo sensor resonador; recibir la señal reflejada por el material obteniendo el módulo y fase del factor de reflexión; determinar la frecuencia de resonancia descargada, el factor de acoplamiento y/o el factor de calidad descargado a partir del módulo y fase del factor de reflexión; determinar a partir de estos valores la permitividad compleja del material termoestable y determinar mediante la monitorización en tiempo real de la frecuencia de resonancia y el factor de calidad descargados o bien con monitorización de la parte real e imaginaria de la permitividad, la evolución del proceso de curado del material termoestable.

El estado de la técnica más próximo lo constituye los documentos citados en el Informe de Búsqueda Internacional, de estos, el D01 presenta un método y dispositivo para medida y monitorización de las constantes dieléctricas complejas de los materiales y lo aplica al proceso de cura en polímeros termoestables durante el cual se produce una variación en las partes real e imaginaria de la permitividad del material. El dispositivo consta de un sensor resonador de microondas alimentado, a través de un acoplador direccional o un puente direccional, por una fuente de microondas que realiza un barrido en frecuencia en un ancho de banda sin especificar. El acoplador lineal o el puente direccional forman un reflectómetro para medir la señal reflejada en tiempo real. El dispositivo incluye un analizador de red y se obtiene el coeficiente de reflexión y se determina la frecuencia de resonancia así como el factor de acoplamiento y el factor de calidad descargado y a partir de ellos la permitividad compleja del material. Por otra parte en el documento, se efectúa un análisis de los dos tipos de acoplamiento del sensor con el material.

Lo expuesto acerca del documento D01 es válido para el documento D03, con la salvedad de que en el documento D03, se habla de aplicar el método al proceso de cura en polímeros en general, sin limitar la aplicación a polímeros termoestables. Además en este documento el rango de frecuencias se especifica y es de 0.5 Ghz a 20 Ghz.

El documento D02 presenta un resonador de microondas semi-coaxial conformado mediante un conductor cilíndrico hueco cerrado en uno de sus extremos y una barra cilíndrica conductora situada en el interior y en el eje del primer conductor y en contacto con la base cerrada. La longitud de esta barra es un múltiplo entero impar de un cuarto de la longitud de onda de la señal emitida (véase desde párrafo [0035] a párrafo[0042] ambos incluidos).

El objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1ª, 3ª, 4ª ha sido divulgado tanto en el documento D01 como en el D03, por lo tanto a la vista del estado de la técnica conocido, estas reivindicaciones no son nuevas y carecen de actividad inventiva.

Además consideramos que un experto en la materia intentaría combinar las partes principales de los documentos D01 con el D02 del estado de la técnica más próximo, para obtener las características de las reivindicaciones de la 5ª a la 12ª y la 14ª y tener una expectativa razonable de éxito. O bien las partes principales de los documentos D03 con el D02 para obtener las características de las reivindicaciones 5ª, 6ª, de la 8ª a la 12ª y la 14ª y tener una expectativa razonable de éxito.

Las características de diseño recogidas en la reivindicación 13ª son obvias para un experto en la materia.

Por ello, la invención tal como se reivindica en las reivindicaciones de la 5ª a la 14ª carecen de actividad inventiva.