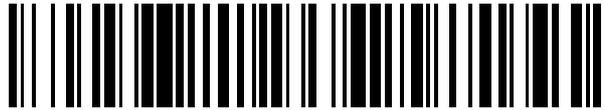


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 704**

21 Número de solicitud: 202330118

51 Int. Cl.:

G01N 15/08 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.02.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.10.2023

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (100.0%)
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍN MARTÍNEZ, José Miguel;
CARPENA MONTESINOS, José Jaime y
PAEZ AMIEVA, Yuliet**

54 Título: **EQUIPO DE MEDIDA DE LA AUTORREPARACIÓN *IN-SITU* DE UN MATERIAL Y MÉTODO DE MEDIDA**

57 Resumen:

Equipo de medida de la autorreparación *in situ* de un material y método de medida.

La presente invención se refiere a un equipo de medida de la autorreparación de materiales que comprende:

- un cuerpo principal formado por una estructura superior y una estructura inferior, separadas por un espacio capaz de alojar una muestra de material, y tal que al unirse entre ellas forman una cámara hermética,
- una entrada y una salida de gas, situadas cada una de ellas en una de las dos estructuras que conforman el cuerpo principal,
- un vástago dispuesto en la estructura superior, capaz de deslizarse verticalmente hacia arriba y hacia abajo, que sujeta y guía un elemento perforador y
- un elemento perforador dispuesto en el vástago, y a un método de medida de la autorreparación de materiales que utiliza el equipo descrito.

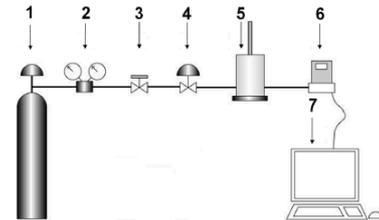


Figura 1

DESCRIPCIÓN

EQUIPO DE MEDIDA DE LA AUTORREPARACIÓN *IN-SITU* DE UN MATERIAL Y MÉTODO DE MEDIDA

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere al desarrollo de un equipo de medida *in situ* cuantitativa de la autorreparación de materiales y un método de cuantificación de la autorreparación de materiales.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Inspirándose en los tejidos vivos, durante los últimos años la investigación sobre materiales con capacidad de autorrepararse (*self-healing ability*) ha avanzado notablemente debido a su potencial en diferentes campos de la tecnología. Esta área de investigación emergente y fascinante podría extender significativamente la vida útil y la seguridad de los componentes de distintos materiales en una amplia gama de aplicaciones. La nueva clase emergente de "materiales autorreparables" (*self-healing materials*) puede permitir la reconstrucción de la estructura molecular desde la forma fracturada hasta la forma intacta. Sin embargo, la mayoría de los procesos de autorreparación (*self-healing processes*) conocidos requieren la aplicación de estímulos externos (calor, radiación o reacciones químicas, entre otros), lo que puede ser un aspecto limitante en algunas aplicaciones.

Según el mecanismo de autorreparación, los materiales pueden presentar una autorreparación extrínseca o intrínseca. En el caso de la autorreparación extrínseca, los materiales se regeneran por la existencia de cápsulas o microcanales, los cuales se incorporan durante la síntesis de dichos materiales. Si bien la incorporación de microcápsulas, fibras o componentes de bajo punto de fusión son eficientes, la liberación de los componentes activos de los mismos genera reacciones químicas de curado que permite realizar la autorreparación una sola vez y, además, la zona reparada presenta una estructura distinta a la del material original. Por el contrario, los materiales de autorreparación intrínsecos no contienen agentes de curado, sino que poseen una funcionalidad de autorreparación latente que se activa por la acción del daño o por agentes externos.

Si bien se han desarrollado distintos materiales con capacidad de autorreparación, uno de los aspectos que queda por resolver, particularmente en materiales poliméricos, es encontrar un método que permita monitorizarla de manera cuantitativa, repetitiva y precisa. En la literatura se han propuesto diversos métodos cualitativos que brindan información acerca del tiempo necesario para que un material se autorrepare y que permiten establecer visualmente como ocurre dicho proceso. Por otra parte, los métodos cuantitativos que se han desarrollado permiten evaluar la eficiencia de la autorreparación, pero dichos métodos evalúan la autorreparación indirectamente a través de una propiedad característica del material, tal como su resistencia mecánica a la tracción y/o rotura, sus propiedades reológicas o sus propiedades dinámico-mecánicas, entre otras. Por lo tanto, no existe ni un método, ni un equipo que permita medir *in situ* de manera directa y cuantitativa el proceso de autorreparación de materiales, principalmente materiales poliméricos.

Métodos cualitativos de evaluación de la autorreparación

15 Métodos ópticos

Uno de los métodos cualitativos más utilizados por su sencillez para monitorizar el grado de autorreparación de un material, de manera preferente un material polimérico, es la microscopía óptica. El procedimiento consiste en cortar o rayar la muestra con unas tijeras o cuchilla, respectivamente, volver a unir las piezas cortadas y colocarlas bajo la lente del equipo. En algunos estudios, se precisa calentar la muestra deteriorada para que se autorrepare, lo que requiere colocarla sobre una platina de calentamiento en el portaobjetos del microscopio. Una de las ventajas de los métodos basados en el uso de microscopios ópticos es que permiten seguir el proceso de autorreparación de los materiales durante tiempos prolongados.

25 Otro de los métodos ópticos utilizados para el análisis cualitativo del proceso de autorreparación de los materiales es el microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual presenta las mismas características que el uso de un microscopio óptico. Por otra parte, el documento CN108490130A propone un método para evaluar la autorreparación de materiales empleados en el aislamiento de cables basado en el uso de un microscopio láser confocal. Para ello se realiza un corte en la muestra y se mide el área de la sección transversal del corte antes y tras la autorreparación.

Con los métodos ópticos solo se puede obtener información cualitativa, sin poder conocer la eficiencia ni la cinética de la autorreparación de los materiales. Además, los bordes del corte no son nunca perfectos, la reproducibilidad es pobre, no se puede evaluar la autorreparación de manera consecutiva en el mismo corte, y no se distingue si la autorreparación se produce desde el seno del material a la superficie o desde la superficie hacia el interior.

Medidas de conductividad

Un método menos convencional para seguir la autorreparación de los materiales es medir la conductividad aplicando un recubrimiento de un material conductor. Por ejemplo, se ha aplicado una tinta de plata sobre un poliuretano midiendo su conductividad. Tras cortar posteriormente la película de poliuretano con una cuchilla de afeitar, se pierde su conductividad eléctrica. Al calentar a 60 °C durante 1 hora, la película de poliuretano se autorreparó, lo que se detectó porque se recuperó la conductividad.

En otro estudio se colocó un alambre conductor elástico de galinstan (GaInSn) en un poliuretano. Para examinar la capacidad de autorreparación, se cortó el poliuretano con el alambre de galinstan en dos piezas, uniéndolas a temperatura ambiente durante 8 horas, tiempo en el que el alambre de galinstan restauró por completo sus propiedades mecánicas y conductoras originales.

Por otra parte, la patente CN113484651A propone un método para evaluar el grado de recuperación de la conductividad de distintos materiales. Se mide la resistividad inicial de los materiales que se cortan posteriormente, se espera a que se autorreparen y se vuelve a evaluar su resistividad.

Estos métodos requieren aplicar un recubrimiento conductor a los materiales, por lo que se modifican, siendo además un método muy selectivo que no puede ser utilizado en todos los materiales. Adicionalmente, las medidas de conductividad no evalúan directamente la autorreparación del material sino la de los materiales conductores que se incorporan.

Corte con un alambre metálico

Uno de los pocos métodos que permite determinar el tiempo de autorreparación de los

materiales es el método de corte con un alambre metálico. El método consiste en hacer pasar un alambre metálico de 1 mm de diámetro, en cuyos extremos se cuelga un peso determinado, por el centro de una pieza de material cilíndrica o rectangular. A medida que el alambre atraviesa el material, el área dañada recupera su forma y la integridad estructural a temperatura ambiente. Aunque a priori es un método bastante sencillo, requiere una complicada preparación, una adecuada geometría del material y seleccionar el peso a colgar del alambre metálico según las propiedades mecánicas del material. Además, el material debe ser rectangular o cilíndrico con un importante espesor para que el hilo metálico pueda atravesar la muestra lentamente. Si el material es muy blando, se produce la deformación de la pieza e incluso la rotura irreversible de la misma, sin que se llegue a producir la autorreparación. Por tanto, el método se restringe a materiales con unas propiedades mecánicas adecuadas.

Corte con tijeras

El método más sencillo, rápido y fácil para conocer si un material posee o no capacidad de autorreparación consiste en realizar un corte con unas tijeras y unir las partes cortadas; si el material necesita temperatura para autorrepararse, se puede colocar en una estufa. Una vez pasado un tiempo determinado, se realiza un esfuerzo de tracción manual a la muestra para determinar si se ha producido o no la autorreparación del material. Este método es orientativo para conocer si se produce o no la autorreparación de un material, así como estimar el tiempo aproximado que puede tardar en autorrepararse; además, no permite cuantificar la cinética de la autorreparación.

Métodos cuantitativos de evaluación de la autorreparación

25 Ensayos de tracción

Entre los métodos más utilizados para evaluar cuantitativamente la capacidad de autorreparación de materiales, se encuentran los ensayos de tracción realizados en máquinas universales de ensayos. Las propiedades que se determinan son la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, el esfuerzo a un alargamiento dado, el alargamiento a un esfuerzo dado, el esfuerzo en el punto de fluencia y el alargamiento en el punto de fluencia, entre otros. El método consiste en que las probetas normalizadas del material, con forma de halterio o

anillo, se estiran en una máquina universal de ensayos bajo esfuerzos de tracción con velocidad de desplazamiento constante. Tanto la fuerza como el alargamiento se monitorizan continuamente durante la deformación ininterrumpida de la probeta hasta que ésta se rompe. El procedimiento de evaluación de la autorreparación del material consiste en cortar con una
5 cuchilla afilada las probetas normalizadas en dos partes iguales. Posteriormente, las superficies dañadas se vuelven a unir cuidadosamente y, si es preciso, se colocan en una estufa durante el tiempo requerido para el proceso de autorreparación. Distintas probetas del mismo material en forma de halterio se cortan y unen varias veces dejando transcurrir distintos
10 tiempos, tras los cuales se realizan nuevos ensayos de tracción en las mismas condiciones empleadas en los ensayos mecánicos del material virgen. Con los datos extraídos de los ensayos mecánicos, se calcula la eficiencia de autorreparación mediante la ecuación (1):

$$\text{Eficiencia de autorreparación (\%)} = \frac{\text{Esfuerzo de tracción}}{\text{Esfuerzo de tracción original}} \quad (1)$$

15 Sin embargo, la resistencia a la tracción y la eficiencia de autorreparación disminuyen gradualmente con el aumento del tiempo porque es difícil unir con precisión las dos partes completamente separadas. Esto proporciona una idea de las desventajas de este método para evaluar la capacidad de autorreparación de un material.

En otro estudio se raya la superficie de un poliuretano y posteriormente se cura a diferentes
20 tiempos a 80 °C durante 24 horas para conseguir que, durante el ensayo de tracción, no se produzca ninguna grieta para un alargamiento del 700 %.

En otro estudio se realizan ensayos de tracción para comparar la eficiencia de autorreparación de un poliuretano a temperatura ambiente dentro y fuera del agua. Se mostró que al aumentar las propiedades mecánicas del poliuretano disminuía la eficiencia de autorreparación debido
25 a que se ralentizaba la migración de los segmentos poliméricos a las zonas dañadas.

Una de las ventajas de los ensayos mecánicos es que se puede entender y/o predecir el mecanismo de autorreparación de los materiales a partir de sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, en un estudio realizado con poliuretanos sintetizados con diferentes porcentajes de
30 grupos disulfuro alifático se observó que para un contenido dado de segmentos blandos se

5 producía un alto alargamiento a la rotura y una adecuada autorreparación. Cuando el contenido de grupos disulfuro aumentaba, se incrementaba también el porcentaje de segmentos duros del poliuretano, así como el número de entrecruzamientos físicos, ralentizando el proceso de autorreparación. En resumen, una mayor rigidez y el aumento del contenido de segmentos duros del poliuretano disminuyen su eficiencia de autorreparación.

10 En la patente CN108445005A se propone cortar una muestra de material en al menos dos piezas, juntar inmediatamente las secciones separadas, dejar caer unas gotas de agua sobre la rotura y mantenerla a temperatura ambiente durante 12-16 horas. El grado de autorreparación del material se evaluó mediante ensayos de tracción. En la patente CN108680431A de los mismos autores se propone un método para evaluar la autorreparación de un cable, el cual consiste en cortar el cable en dos partes, unirlos y, tras diferentes tiempos, evaluar sus propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción.

15 Los ensayos de tracción para evaluar la autorreparación suelen ser muy laboriosos y poco reproducibles, y, además, tras la unión de las piezas cortadas, no se suele recuperar la resistencia a la tracción del material original, debido a que es difícil unirlos de manera suficientemente precisa. Por ende, estos métodos permiten determinar cómo afecta el proceso de autorreparación a las propiedades mecánicas del material.

Prueba de arranque

20 Estos métodos consisten en poner en contacto dos trozos separados/cortados del mismo material autorreparable durante un tiempo determinado midiendo la fuerza necesaria para desunirlos. Cada espécimen se corta por la mitad en dos partes iguales con una hoja de afeitar colocándolo en una micromáquina de ensayos. Al comienzo del ensayo, se alinean las dos mitades del material y se asigna el desplazamiento vertical a la plataforma móvil para que las
25 dos mitades de la muestra se mantengan comprimidas. Después de comprimir la muestra durante un período de tiempo específico, se mide la fuerza necesaria para separar las dos mitades unidas, la cual se toma como una medida del grado de autorreparación. Para separar completamente las dos mitades de la muestra, el ensayo se realiza a altas velocidades y la distancia de separación debe ser bastante larga para que se produzca la separación completa,
30 ya que suele existir una delgada tira de material entre las dos piezas. Tras 10 minutos desde la unión de las piezas separadas de un material de poliuretano se recuperó un 36-68 % de la resistencia original.

Este método, al igual que los métodos de ensayo de tracción, suele ser muy laborioso y difícil de controlar. Además, la velocidad de separación, el tamaño de la muestra y la alineación precisa de las dos piezas cortadas afecta al resultado obtenido. Otra de las limitaciones que presenta el método es que se requiere emplear geometrías de las muestras con un espesor y longitud muy precisos. Una de las ventajas de este método es que permite evaluar la autorreparación en muestras que han sido dañadas bajo condiciones no ideales, es decir que permite simular condiciones reales de daño en el material.

Propiedades termomecánicas

10 En la patente CN108375657A se propuso un método de evaluación de la capacidad de autorreparación de un material a partir de sus propiedades dinámicas térmico-mecánicas y termogravimétricas. La autorreparación del material se visualizó con un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión (TEM), correlacionando el grado de autorreparación con las propiedades evaluadas mediante análisis dinámico térmico-mecánico (DMA),
15 particularmente con los módulos elásticos. Este método requiere combinar varias técnicas experimentales que determinan distintas propiedades y no se establece una correlación definida entre las mismas. Además, se requiere una preparación muy laboriosa de las muestras para poder evaluarse adecuadamente sus propiedades viscoelásticas, empleándose condiciones de ensayo diferentes y geometrías de muestras distintas.

20 El análisis de la literatura muestra que no existe ningún método que permita cuantificar el grado de autorreparación y/o monitorizar la cinética de autorreparación de materiales, particularmente *in situ*. Los procedimientos utilizados actualmente son muy laboriosos, no son reproducibles, utilizan una medida indirecta de la propiedad del material para poder evaluar la eficiencia de autorreparación y requieren realizar la separación y la re-unión de las partes
25 cortadas en dos etapas diferentes.

En la patente KR102105840 se propone un dispositivo y un método para determinar la anchura de una fisura en materiales de hormigón basado en el cálculo del coeficiente de difusión de un gas. En dicha patente, también se divulga la evaluación de la autorreparación de materiales de hormigón basándose en la difusión de un gas hacia la grieta. El dispositivo
30 que se propone en la patente KR102105840 está compuesto por un soporte de la muestra, una cámara hermética que se llena de gas, un medidor de la concentración de gas, un sistema de inyección del gas y otro de descarga del mismo, un controlador de la apertura y cierre de

las válvulas, una fuente de suministro de gas y un ordenador. Por otra parte, el método que se propone en la patente KR102105840 consiste en realizar separadamente una fisura en la superficie de una pieza de hormigón que se coloca en el equipo poniendo el contacto la zona fisurada del material con la parte superior del recipiente hermético, de forma que la zona con la fisura se expone a la salida de gas de la cámara cerrada. Una vez fijada la muestra, se inyecta el gas en una cámara hermética a alta presión hasta que se alcanza una concentración preestablecida. Entonces, se deja salir el gas desde la cámara cerrada hacia la fisura de la muestra, de manera que el gas se difunda hacia el exterior. Los cambios de concentración del gas a lo largo del tiempo se registran para calcular el coeficiente de difusión del gas, repitiéndose el mismo proceso para distintas concentraciones de gas. A partir de la variación de los coeficientes de difusión del gas a diferentes concentraciones iniciales, se estima el grado de autorreparación del material.

El dispositivo y el método propuestos en la patente KR102105840 para evaluar el grado de autorreparación de materiales de hormigón presentan varias limitaciones. El equipo solo se puede utilizar para materiales dañados exteriormente al equipo, por lo que la autorreparación no se genera *in situ*. Esto supone que se empezaría a evaluar la autorreparación del material una vez que ya se ha iniciado. Por otra parte, es un sistema discontinuo porque requiere realizar una carga de gas a una concentración dada durante la realización de las medidas en la misma muestra. En otras palabras, la medida de la autorreparación del material requiere que se hagan medidas discontinuas. Otra de las limitaciones del dispositivo y del método propuestos en la patente KR102105840 consiste en que la apertura de la cámara herméticamente cerrada de gas debe coincidir exactamente con la fisura del material para evitar que se produzcan fugas de gas, particularmente considerando que la morfología de la fisura del material siempre es dispar. Adicionalmente, el método propuesto en la patente KR102105840 es válido para materiales rígidos y esencialmente elásticos, lo que limita su uso en materiales flexibles y en la mayoría de los materiales poliméricos ya que dichos materiales se deformarían heterogéneamente. Por último, la repetitividad del método es limitada al realizarse la fisura de manera extrínseca al equipo y manualmente, y ya que una parte de la fisura de la muestra está expuesta al exterior puede provocar que la autorreparación del material se inicie antes de que se empiece a medir, y se afectaría por factores externos al equipo.

Las limitaciones de los dispositivos y métodos de evaluación de la autorreparación de materiales anteriormente descritos en la literatura, se resuelven con el equipo y método que

se proponen en la presente invención.

Los métodos actuales requieren cortar o modificar el material para cortarlo y posteriormente unir las piezas separadas. Esto supone que con dichos métodos no se puede cortar/perforar el material en el mismo sitio donde se autorrepara.

- 5 La presente invención proporciona un equipo que permite determinar *in situ* la autorreparación de materiales, principalmente materiales poliméricos, así como cuantificar la eficiencia de la autorreparación y monitorizar la cinética del proceso de autorreparación. Además, se propone un procedimiento de evaluación y monitorización de la autorreparación de materiales que consiste en perforar el material *in situ* dejando fluir una corriente de gas a través del agujero
- 10 perforado. La disminución del flujo de gas que atraviesa la perforación se relaciona directamente con la cinética del proceso de autorreparación. Cuando el flujo de gas se interrumpe, se ha concluido el proceso de autorreparación. Este método es sencillo, rápido y reproducible, y permite realizar varias medidas *in situ* en una misma muestra a distintas temperaturas y con distinta geometría y tamaño de los materiales.

15

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- La presente invención se refiere a un equipo de medida de la autorreparación de materiales que pueden ser materiales poliméricos, materiales compuestos (composites), materiales cerámicos, materiales basados en cemento, mortero u hormigón, y materiales textiles. Dentro
- 20 de los materiales poliméricos, se consideran, por ejemplo, poliuretanos, polisiloxanos y derivados (siliconas), polímeros fluorados, poliamidas, poliésteres, epoxies, cauchos naturales y sintéticos, poliacrilatos y policianoacrilatos, poliestireno, cloruro de polivinilo (PVC), poliolefinas, politereftalato de etileno (PET), polisulfuros y polisulfonas, polianilinas, policaprolactonas, policarbonatos, polióxidos de etileno, poliureas, poliacetilenos, polipirroles,
- 25 politiofenos, y copolímeros tales como copolímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS).

La presente invención se refiere en primer lugar a un equipo de medida de la autorreparación de materiales que comprende:

- un cuerpo principal formado por una estructura superior y una estructura inferior, separadas
- 30 por un espacio capaz de alojar una muestra de material, y tal que al unirse entre ellas forman una cámara hermética,

- una entrada y una salida de gas, situadas cada una de ellas en una de las dos estructuras que conforman el cuerpo principal,
 - un vástago dispuesto en la estructura superior, capaz de deslizarse verticalmente hacia arriba y hacia abajo, que sujeta y guía un elemento perforador y
- 5 - un elemento perforador dispuesto en el vástago.

Por hermético se quiere decir que no exista fuga de gas en el cuerpo principal.

- 10 Cuando se indica "superior" se hace referencia a la estructura del cuerpo principal en la que está dispuesto el vástago con el elemento perforador.

Cuando se indica "inferior" se hace referencia a la estructura del cuerpo principal sobre la cual se apoya el equipo de medida.

- 15 El cuerpo principal está dividido en la estructura superior y la estructura inferior, que al unirse forman la cámara hermética y puede calefactarse para realizar medidas de autorreparación a temperaturas diferentes a la temperatura ambiente.

En el espacio que separa la estructura superior de la estructura inferior se puede disponer una muestra de material la cual se encuentra estática durante todo el ensayo.

- 20 Según realizaciones particulares, el equipo de medida comprende un adaptador para el caso en el que la muestra tenga un tamaño menor que el perímetro interior del cuerpo principal. En el caso de que el equipo comprenda un adaptador, el adaptador comprende un portamuestras que permite disponer la muestra entre la estructura superior y la estructura inferior, y elementos de fijación de la muestra al adaptador

Los elementos de fijación de la muestra al adaptador pueden ser, por ejemplo, arandelas, arandelas con varilla roscadas, tuercas y juntas (tales como juntas tóricas).

- 25 Las secciones de acoplamiento de la estructura superior e inferior pueden tener geometrías diferentes, similares o idénticas, las cuales se unen para conformar el cuerpo principal, asegurando un cierre hermético, y a su vez, la sujeción de la muestra.

La geometría de las dos estructuras que forman el cuerpo principal puede ser diferente, similar o idéntica, preferentemente, las dos estructuras son de idéntica geometría.

- 30 El cuerpo principal puede tener diversas formas, tales como prismática o cilíndrica, de modo

preferente es cilíndrico.

Las dos estructuras del cuerpo principal pueden ser del mismo tamaño o de tamaño diferente, preferentemente son del mismo tamaño.

5 Según realizaciones preferentes, la entrada de gas está dispuesta en la estructura inferior y la salida de gas está situada en la estructura superior del cuerpo principal. De este modo la entrada y la salida de gas están situadas respectivamente por debajo y por encima de la muestra.

El gas está dispuesto en un recipiente conectado al cuerpo principal, tal como una bala.

10 Se puede utilizar cualquier gas, entre ellos se encuentra el nitrógeno, helio, dióxido de carbono, neón, o argón, entre otros, o combinaciones de ellos. Preferentemente, el gas es un gas inerte. En una realización concreta es nitrógeno y helio.

15 El vástago que guía al elemento perforador puede entrar y salir verticalmente por la estructura superior del equipo para perforar y retirarse de la muestra del material, respectivamente, lo que permite que el flujo de gas que entra por la estructura inferior pueda fluir hacia la estructura superior o viceversa.

El filo o la punta del elemento perforador pueden tener un grosor entre 0,01 mm y 10 mm, por ejemplo, puede ser una aguja con un diámetro de 1 mm. El elemento perforador debe poseer la longitud apropiada para que pueda perforar completamente la muestra de material, por ejemplo, puede ser una aguja de diámetro de 1 mm.

20 Además, el vástago y el elemento perforador permiten una rotación de ambos elementos de 360°.

El equipo de medida de la autorreparación de materiales comprende, además, un medidor de flujo de gas que permite el control preciso del mismo, conectado al cuerpo principal.

25 El equipo de medida de la autorreparación de materiales comprende, además, un regulador de presión dispuesto en un conducto que conecta el recipiente de gas con el cuerpo principal, adyacente a la salida del gas del recipiente, que permite controlar con precisión la presión de gas que llega al medidor de flujo.

El equipo de medida de la autorreparación de materiales comprende, además, una válvula de corte de suministro de gas, dispuesta en el conducto que lleva el gas hacia el cuerpo principal,

dispuesta entre el regulador de presión y la válvula de control del flujo de gas.

5 El equipo de medida de la autorreparación de materiales comprende, además, una segunda válvula de control del flujo de gas dispuesta en el conducto que permite controlar con precisión el flujo o caudal de gas hacia el cuerpo principal, entre la válvula de corte de suministro de gas y el cuerpo principal.

El equipo de medida de la autorreparación de materiales comprende, además, un dispositivo de adquisición de datos que registra continuamente el flujo de gas que atraviesa la fisura realizada en la muestra en función del tiempo.

10 El equipo de medida de la autorreparación puede comprender, además, un dispositivo de burbujeo, dispuesto a la salida del gas del cuerpo principal, que permite monitorizar continuamente el gas que fluye por la salida del cuerpo principal, durante la realización de la medida de la autorreparación.

15 El cuerpo principal del equipo de medida de la autorreparación puede ser fabricado con cualquier material no poroso que permita generar una cavidad o cámara hermética y que no cause ninguna contaminación ni alteración de la muestra. Estos materiales pueden ser metales tales como aluminio o titanio, aleaciones tales como bronce o acero inoxidable, materiales poliméricos como politetrafluoroetileno o polipropileno, materiales compuestos (composites) de fibra de vidrio o de fibra de carbono, materiales cerámicos, cuarzo, o vidrio.

20 Las conducciones de gas del equipo de medida deben ser igualmente fabricadas con un material no poroso, tal como los mencionados para la fabricación del cuerpo principal.

El sistema de válvulas, racorería y accesorios puede ser de diversos materiales, tales como metales, aleaciones (por ejemplo, acero inoxidable o latón), materiales poliméricos (por ejemplo, silicona rígida, vitón, caucho), vidrio, cuarzo, materiales compuestos (composites), y materiales cerámicos.

25 Las dos estructuras que conforman el cuerpo principal del equipo de medida de la autorreparación están unidas mediante elementos de fijación mecánica tales como tornillos, elementos roscados, tuercas, mordazas, pasadores, dados guía; o adhesivos reposicionables.

30 Durante el uso del equipo la muestra se coloca entre estas dos estructuras, tal que al unirse forman la cavidad hermética. Si el tamaño de la muestra de material es inferior al perímetro

de la cavidad del cuerpo principal (diámetro interno en el caso de que el cuerpo principal sea circular), dicha muestra se coloca dentro de un adaptador de perímetro (diámetro en caso de que el cuerpo principal sea circular) ligeramente mayor que el perímetro (diámetro interno en caso de que el cuerpo principal sea circular) del cuerpo principal, que lleva un portamuestras
 5 en el que se inserta la misma. El adaptador se integra entre las estructuras superior e inferior del cuerpo principal del equipo de autorreparación. El funcionamiento del equipo y el modo de realización de la medida de autorreparación es el mismo para cualquier tamaño de la muestra de material. El adaptador puede ser de distintos materiales, tales como metales, aleaciones (por ejemplo, acero inoxidable o latón), materiales poliméricos (por ejemplo,
 10 silicona rígida, vitón, caucho), vidrio, cuarzo, materiales compuestos (composites), y materiales cerámicos

Si se deseara medir la autorreparación de materiales a una temperatura mayor a la temperatura ambiente, el cuerpo principal se puede calefactar hasta 150 °C, entre 20 °C y 150 °C. El elemento calefactor puede ser una resistencia eléctrica con un sensor térmico o
 15 termopar que permite medir la temperatura en el interior del cuerpo principal, así como un sistema externo de control de la temperatura. Además, el cuerpo principal se puede recubrir de un material aislante térmico para mantener la temperatura interna constante, el cual debe estar constituido por materiales con alta resistividad térmica, tales como los polímeros naturales y sintéticos, o las lanas minerales, de manera que eviten la disipación de calor y que
 20 eviten que el operario pueda quemarse.

Según realizaciones preferentes, el equipo de la autorreparación de materiales comprende:

- un cuerpo principal formado por una estructura superior y una estructura inferior, separadas por un espacio capaz de alojar una muestra de material, y tal que al unirse entre ellas forman una cámara hermética,
- 25 - una entrada y una salida de gas, situadas cada una de ellas en una de las dos estructuras que conforman el cuerpo principal,
- un vástago dispuesto en la estructura superior, capaz de deslizarse verticalmente hacia arriba y hacia abajo, que sujeta y guía un elemento perforador,
- un elemento perforador dispuesto en el vástago,
- 30 - una bala que suministra un gas,
- un regulador para controlar con precisión la presión de salida del gas,
- una válvula de corte de suministro de gas y una segunda válvula que permite controlar el flujo de gas,

- un medidor de flujo para determinar con precisión el flujo de gas,
 - un dispositivo de adquisición de datos que registra continuamente la variación de flujo de gas con el tiempo y
 - un dispositivo de burbujeo, dispuesto a la salida del gas del cuerpo principal, que permite
- 5 controlar continuamente el flujo continuo de gas durante la realización de la medida de autorreparación.

La presente invención se refiere también a un método de medida de la autorreparación de un material mediante el equipo de medida de la autorreparación definido anteriormente y que comprende:

- 10 - disponer una muestra entre las estructuras superior e inferior que conforman el cuerpo principal del equipo,
- unir las dos estructuras cerrando herméticamente el espacio entre ellas,
- deslizar el vástago con el elemento perforador verticalmente hasta perforar la muestra de material,
- 15 - retirar el vástago de la muestra,
- hacer fluir gas desde la estructura inferior a la estructura superior, o viceversa, a través de la perforación realizada en la muestra de material, durante el tiempo que dura el ensayo de medida, y
- medir continuamente el flujo de gas y el tiempo que tarda en dejar de pasar gas a través de
- 20 la perforación realizada en la muestra de material.

Según realizaciones preferentes, la muestra se perfora excéntricamente con el elemento perforador orientado por el vástago.

- La muestra puede ser perforada tantas veces como sea necesario, en el mismo sitio o en un
- 25 sitio diferente sin necesidad de moverla ni de manipularla.

El vástago se retira de la muestra, se mide continuamente el flujo de gas y el tiempo que tarda en dejar de pasar gas a través de la fisura realizada en la muestra, ya que el flujo de gas va disminuyendo conforme se cierra la fisura, de manera que cuando deja de fluir el gas, se considera que ha ocurrido la autorreparación.

- 30 La muestra puede tener cualquier geometría, preferiblemente circular o prismática, y puede tener unas dimensiones entre 1 mm y 100 mm, y un espesor entre 0,05 mm y 20 mm. En una realización concreta, las dimensiones de la muestra son 19 mm y un espesor de 3 mm. Sin

embargo, tanto la geometría del material como la del equipo pueden ser diferentes, siendo un parámetro que no afecta a la medida de la autorreparación.

5 Según realizaciones preferentes del método, cuando el tamaño de la muestra de material es inferior al perímetro interno del cuerpo principal (diámetro interno en el caso de que el cuerpo principal sea circular), se puede usar el adaptador con una cavidad para soportar la muestra con unas dimensiones entre 0,5 mm y 99 mm, y un espesor entre 0,01 mm y 19 mm. En una realización concreta, las dimensiones de la muestra son 10 mm y un espesor de 3 mm.

La muestra puede calefactarse entre 20 °C y 150 °C. En una realización concreta, la temperatura de la muestra es entre 35 °C y 80 °C.

10 El vástago y el elemento perforador permiten una rotación de 360°.

Se deben controlar dos variables diferentes del gas, una es la presión cuando sale del contenedor o recipiente (tal como una bala) y la otra el flujo de gas. Ambas se controlan y se fijan antes de atravesar la muestra. La presión es la misma durante todo el ensayo, pero, el flujo de gas irá disminuyendo a medida que la muestra se autorrepare (se va cerrando la fisura hecha en el material y pasa menos flujo de gas). Este flujo de gas es el que sale de la estructura superior (o la inferior, según la configuración del cuerpo principal) y va al dispositivo de adquisición de datos.

20 Según realizaciones preferentes del método, la presión del gas cuando sale del contenedor o recipiente (tal como una bala) puede variarse entre 1 mbar y 2 bares. En una realización concreta, la presión es de 750 mbares.

Según realizaciones preferentes del método, el flujo de gas que sale del contenedor puede variarse entre 0,1 mL/min y 500 mL/min. En una realización concreta, el flujo se varía entre 8 mL/min y 65 mL/min.

25 La muestra se puede perforar en cualquier punto de su superficie, pero preferentemente se perfora de manera excéntrica para poder realizar distintas repeticiones *in situ* en una misma muestra. Según realizaciones particulares del método se perfora a 0,5 mm del centro de la muestra.

30 La salida de flujo de gas del cuerpo principal del equipo de medida de la autorreparación está continuamente monitoreada mediante un sensor de flujo. Las variaciones de flujo de gas con el tiempo se registran continuamente.

Además de registrar los datos digitalmente, a la salida del flujo de gas, el equipo puede tener acoplado un sistema de burbujeo para observar el paso del gas continuamente y detectar adicionalmente cuando se ha realizado la autorreparación completa del material.

5 El método según la invención permite monitorizar la cinética del proceso de autorreparación de los materiales, realizar medidas consecutivas y repetitivas, y proporciona una estimación del tiempo necesario para conseguir la autorreparación completa, todo ello *in situ* y sin manipular la muestra, pudiendo realizarse la autorreparación a temperaturas entre 20 °C y 150 °C, y para muestras de diferentes tamaños y geometrías. Más concretamente, esta
10 invención proporciona un nuevo equipo de medida de la autorreparación de materiales, incluyendo materiales poliméricos, y un nuevo método para monitorizar cuantitativamente el proceso de autorreparación en el tiempo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 Figura 1: Esquema del equipo de medida de la autorreparación de materiales. En la figura las referencias significan: 1- Bala de gas; 2- Regulador de presión; 3- Válvula de corte; 4- Válvula de control del flujo de gas; 5- Cuerpo principal; 6- Medidor de flujo; 7-Dispositivo de adquisición de datos.

20 Figura 2: Esquema del cuerpo principal del equipo de medida de la autorreparación y sus componentes con la muestra. En la figura las referencias significan: 8- Estructura superior; 9- Entrada de gas; 10- Estructura inferior; 11- Vástago; 12- Elemento perforador; 13- Salida de gas; 14- Muestra o portamuestras con la muestra.

25 Figura 3: Esquema del adaptador para muestras de diferente tamaño: (I) Disposición de elementos del adaptador donde 12- Elemento perforador; 15- Arandela superior con varillas roscadas; 16- Juntas tóricas; 14- Muestra; 17- Portamuestras; 18- Arandela inferior; 19- Tuercas. (II) Inserción de los elementos auxiliares. (III) Posición de cierre del conjunto del adaptador.

Figura 4: Movimiento del vástago para perforar la muestra.

Figura 5: Ejemplo de perforación excéntrica de una muestra de material.

Figura 6: Muestra de material colocada en el equipo de medida de la autorreparación.

Figura 7: Esquema del método de medida de la autorreparación de materiales.

Figura 8: Variación del flujo de gas con el tiempo tras las distintas etapas del proceso de autorreparación del poliuretano YP.

Figura 9: Cinética de autorreparación del poliuretano YP.

5 Figura 10: Variación del flujo de gas con el tiempo tras las distintas etapas del proceso de autorreparación del poliuretano 20%PCD80%PCD2.

Figura 11: Variación del flujo de gas con el tiempo tras las distintas etapas del proceso de autorreparación del poliuretano 100%PCD2.

10 Figura 12: Cinética de autorreparación de los poliuretanos 100%PCD, 60%PCD40%PCD2, 20%PCD80%PCD2 y 100%PCD2.

Figura 13: Cinética de autorreparación del poliuretano YP usando diferentes flujos de gas nitrógeno.

Figura 14: Cinética de autorreparación del poliuretano YP en distintas repeticiones.

15 EJEMPLOS

Ejemplo 1: Medida y seguimiento del proceso de autorreparación de un material de poliuretano.

20 Para medir y seguir el proceso de autorreparación de un material, se ha utilizado uno de los poliuretanos descritos en la patente EP3103846A que posee capacidad de autorrepararse intrínsecamente a temperatura ambiente.

Síntesis del poliuretano YP

25 El poliuretano denominado YP se ha sintetizado empleando el método en un paso (“one-shot”) que es bien conocido en la literatura. El método “one-shot” consiste en mezclar simultáneamente todos los componentes necesarios para sintetizar un polímero.

Los ingredientes necesarios para sintetizar el poliuretano YP son un polioliol de policarbonato y

1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da (Eternacoll® UH-100, UBE Chemical Europe S.A., Castellón, España), 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato) (HMDI) con 90 % pureza (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), y 1,4 butanodiol (BD) con 99 % pureza (Panreac Applichem®, Darmstadt, Alemania). La relación NCO/OH usada fue de 1,1.

- 5 Para obtener el poliuretano YP, se añade la cantidad requerida de poliol y 1,4 butanodiol en un frasco de polipropileno de 60 mL, agitando la mezcla en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. La mezcla se coloca en una estufa a 80 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se añade a la mezcla la cantidad requerida de isocianato HMDI y se vuelve a agitar en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. Por último, se coloca la
- 10 mezcla en una estufa de vacío durante 9 horas siguiendo consecutivamente las etapas siguientes: 50 °C durante 30 min; 60 °C durante 30 min; 70 °C durante 30 min; y 80 °C durante 6 horas. Tras 24 horas, se realiza un proceso de post-curado (“*annealing*”) a 85 °C durante 1 hora para estabilizar la estructura del poliuretano YP.

15 Monitorización del proceso de autorreparación del poliuretano YP

- Se corta una muestra del poliuretano YP con forma circular de 19 mm de diámetro y un espesor de 3 mm. La muestra circular se coloca en el equipo de medida de la autorreparación y se cierra herméticamente. Se hace pasar un flujo continuo de gas nitrógeno a una presión de 750 mbares y un flujo de 8 mL/min durante todo el tiempo que dura el proceso. La muestra
- 20 de poliuretano YP se perfora completamente a 0,5 mm del centro con una aguja de 1 mm de diámetro, la cual está unida a un vástago. Inmediatamente después, la aguja se retira de la muestra de poliuretano, monitorizando continuamente el flujo de gas con el tiempo hasta que el gas deja de fluir, momento en el que se considera que se produce la autorreparación completa. Durante la realización del ensayo, se registra continuamente la variación del flujo
- 25 de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano YP con el tiempo.

- La Figura 8 muestra la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano YP con el tiempo tras las distintas etapas del proceso de autorreparación. Se distinguen tres procesos diferenciados: (i) La perforación de la muestra que genera un aumento brusco del flujo de gas desde la parte inferior de la muestra hacia la parte superior;
- 30 (ii) la retirada de la aguja que perfora la pieza de poliuretano YD, la cual genera una ligera sobrepresión debida al gas acumulado durante el tiempo en el que la aguja perfora el poliuretano YP; (iii) El proceso de autorreparación en el que el flujo de gas que pasa por la

fisura realizada en el poliuretano YP va disminuyendo continuamente con el transcurso del tiempo.

5 Para seguir la cinética de autorreparación del poliuretano YP, se ha representado el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en la muestra en función del tiempo, expresando el flujo como porcentaje de reducción respecto al flujo inicial (el flujo al inicio del proceso de autorreparación se toma como tiempo cero). La Figura 9 muestra que la autorreparación del poliuretano YP es continua y homogénea y se completa en 1,4 segundos.

Ejemplo 2: Poliuretanos con diferente cinética y capacidad de autorreparación.

10 Para determinar la sensibilidad del método de evaluación cuantitativa de la autorreparación, se sintetizaron tres poliuretanos con diferente tiempo de autorreparación y un poliuretano que no presenta autorreparación.

Síntesis de los poliuretanos

15 Todos los poliuretanos se han sintetizado empleando el método en un paso (“*one-shot*”) que es bien conocido en la literatura. El método “*one-shot*” consiste en mezclar simultáneamente todos los componentes necesarios para sintetizar un polímero.

20 Los ingredientes necesarios para sintetizar los poliuretanos son un poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da (Eternacoll® UH-100, UBE Chemical Europe S.A., Castellón, España), un poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 2000 Da (Eternacoll® UH-200, UBE Chemical Europe S.A., Castellón, España), 4,4'-metilénbis (ciclohexilisocianato) (HMDI) con 90 % pureza (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), y 1,4 butanodiol (BD) con 99 % pureza (Panreac Applichem®, Darsmstadt, Alemania). La relación NCO/OH usada ha sido de 1,1.

25 La composición de los cuatro poliuretanos difiere en el peso molecular del poliol o en la composición de la mezcla de polioles de diferentes pesos moleculares empleados en la síntesis y se indica a continuación:

Poliuretano 100%PCD – Formulado solamente con poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da.

Poliuretano 100%PCD2 – Formulado solamente con poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 2000 Da.

5 Poliuretano 60%PCD40%PCD2 – Formulado con una mezcla de 60 % de poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da y 40 % de poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 2000 Da.

Poliuretano 20%PCD80%PCD2 – Formulado con una mezcla de 20 % de poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da y 80 % de poliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 2000 Da.

10 Para obtener los poliuretanos, se añade la cantidad requerida de poliol o de mezcla de polioles y 1,4 butanodiol en un frasco de polipropileno de 60 mL, agitando la mezcla en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. La mezcla se coloca en una estufa a 80 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se añade a la mezcla la cantidad requerida del isocianato) y se vuelve a agitar en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. Por último, se coloca la mezcla en una estufa de vacío durante 9 horas siguiendo consecutivamente las etapas
15 siguientes: 50 °C durante 30 min; 60 °C durante 30 min; 70 °C durante 30 min; y 80 °C durante 6 horas. Tras 24 horas, se realiza un proceso de post-curado (“*annealing*”) a 85 °C durante 1 hora para estabilizar la estructura de los poliuretanos.

Monitorización del proceso de autorreparación del poliuretano YP

20 Se corta una muestra de poliuretano YP con forma circular de 19 mm de diámetro y un espesor de 3 mm. Se coloca en el equipo de medida de la autorreparación y se cierra herméticamente. Se hace pasar un flujo continuo de gas nitrógeno a una presión de 750 mbares y un flujo de 8 mL/min durante todo el tiempo que dura el proceso. La muestra de poliuretano se perfora completamente a 0,5 mm del centro con una aguja de 1 mm de diámetro, la cual está unida a
25 un vástago. Inmediatamente después, la aguja se retira de la muestra de poliuretano, monitorizando continuamente el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano con el tiempo hasta que el gas deja de fluir, momento en el que se considera que se produce la autorreparación completa. Durante la realización del ensayo, se registra continuamente la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano con el tiempo.

30 La Figura 10 muestra la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en la muestra con el tiempo tras las distintas etapas del proceso de autorreparación del poliuretano

20%PCD80%PCD2. Se distinguen tres procesos diferenciados: (i) La perforación de la muestra que genera un aumento brusco del flujo de gas desde la parte inferior de la muestra hacia la parte superior; (ii) la retirada de la aguja que perfora el poliuretano 20%PCD80%PCD2, la cual genera una ligera sobrepresión debida al gas acumulado durante el tiempo en el que la aguja perfora el poliuretano; (iii) El proceso de autorreparación del poliuretano 20%PCD80%PCD2 en el que el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano va disminuyendo continuamente.

La Figura 11 muestra la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en la muestra con el tiempo tras las distintas etapas del proceso de autorreparación del poliuretano 100%PCD2. Se distinguen tres procesos diferenciados : (i) La perforación de la muestra que genera un aumento brusco del flujo de gas desde la parte inferior de la muestra hacia la parte superior; (ii) la retirada de la aguja que perfora el poliuretano 100%PCD2, la cual genera una ligera sobrepresión debida al gas acumulado durante el tiempo en el que la aguja perfora el poliuretano; (iii) El proceso de autorreparación del poliuretano 100%PCD2 no se produce porque el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano se mantiene constante al transcurrir el tiempo.

Para seguir la cinética de autorreparación de los poliuretanos, se ha representado el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en cada muestra en función del tiempo, expresando el flujo como porcentaje de reducción respecto al flujo inicial (el flujo al inicio del proceso de autorreparación se toma como tiempo cero). La Figura 12 muestra que la autorreparación de los poliuretanos 100%PCD y 60%PCD40%PCD2 es continua y homogénea y se completa en 1,4 segundos y 2,5 segundos, respectivamente (Tabla 1). Sin embargo, la autorreparación del poliuretano 20%PCD80%PCD2 es más lenta (se completa en 8,5 segundos – Tabla 1) y se produce en varias etapas, siendo más rápida al inicio y ralentizándose después para tiempos mayores de 3 segundos. Por último, el poliuretano 100%PCD2 no muestra autorreparación.

Tabla 1: Tiempos de autorreparación de diferentes poliuretanos.

PU	Tiempo de autorreparación (s)
100%PCD	1,4
60%PCD40%PCD2	2,5
20%PCD80%PCD2	8,5

100%PCD2

No se autorrepara

Ejemplo 3: Influencia del flujo de gas en la medida de la autorreparación de un poliuretano.Síntesis del poliuretano YP

- 5 El poliuretano denominado YP se ha sintetizado empleando el método en un paso (“*one-shot*”) que es bien conocido en la literatura. El método “*one-shot*” consiste en mezclar simultáneamente todos los componentes necesarios para sintetizar un polímero.

Los ingredientes necesarios para sintetizar el poliuretano YP son un polioli de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da (Eternacoll® UH-100, UBE Chemical Europe S.A., Castellón, España), 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato) (HMDI) con 90 % pureza (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), y 1,4 butanodiol (BD) con 99 % pureza (Panreac Applichem®, Darsmstadt, Alemania). La relación NCO/OH usada fue de 1,1.

Para obtener el poliuretano YP, se añade la cantidad requerida de polioli y 1,4 butanodiol en un frasco de polipropileno de 60 mL, agitando la mezcla en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. La mezcla se coloca en una estufa a 80 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se añade a la mezcla la cantidad requerida de isocianato HMDI y se vuelve a agitar en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. Por último, se coloca la mezcla en una estufa de vacío durante 9 horas siguiendo consecutivamente las etapas siguientes: 50 °C durante 30 min; 60 °C durante 30 min; 70 °C durante 30 min; y 80 °C durante 6 horas. Tras 24 horas, se realiza un proceso de post-curado (“*annealing*”) a 85 °C durante 1 hora para estabilizar la estructura del poliuretano YP.

Monitorización del proceso de autorreparación del poliuretano YP usando diferentes flujos de gas nitrógeno

- 25 Se corta una muestra del poliuretano YP con forma circular de 19 mm de diámetro y un espesor de 3 mm. La muestra circular se coloca en el equipo de medida de la autorreparación y se cierra herméticamente. Se hace pasar un flujo continuo de gas nitrógeno a una presión de 750 mbares durante todo el tiempo que dura el proceso. En dos experimentos diferentes,

el flujo de gas nitrógeno se varió entre 8 y 65 mL/min. La muestra de poliuretano YP se perfora completamente a 0,5 mm del centro con una aguja de 1 mm de diámetro, la cual está unida a un vástago. Inmediatamente después, la aguja se retira de la muestra de poliuretano, monitorizando continuamente el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano con el tiempo hasta que el gas deja de fluir, momento en el que se considera que se produce la autorreparación completa. Durante la realización del ensayo, se registra continuamente la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano con el tiempo.

Para seguir la cinética de autorreparación del poliuretano YP usando diferentes flujos de gas nitrógeno, se ha representado el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en la muestra en función del tiempo, expresando el flujo como porcentaje de reducción respecto al flujo inicial (el flujo al inicio del proceso de autorreparación se toma como tiempo cero). La Figura 13 muestra que al aumentar el flujo de gas aumenta el tiempo necesario para la autorreparación completa del poliuretano YP desde 1,4 a 21 segundos (Tabla 2). Además, cuando el flujo de gas nitrógeno es pequeño, la autorreparación del poliuretano YP es continua y homogénea, mientras que cuando el flujo es grande, la autorreparación es gradual y se va ralentizando por encima de 18 segundos.

Tabla 2: Tiempos de autorreparación del poliuretano YP obtenidos usando diferentes flujos de gas nitrógeno.

Flujo de gas (mL/min)	Tiempo de autorreparación (s)
65	26
8	1,4

20 Ejemplo 4: Repetitividad de la medida de la autorreparación de un poliuretano.

Síntesis del poliuretano YP

El poliuretano denominado YP se ha sintetizado empleando el método en un paso (“one-shot”) que es bien conocido en la literatura. El método “one-shot” consiste en mezclar simultáneamente todos los componentes necesarios para sintetizar un polímero.

25 Los ingredientes necesarios para sintetizar el poliuretano YP son un polioliol de policarbonato y 1,6 hexanodiol de peso molecular 1000 Da (Eternacoll® UH-100, UBE Chemical Europe S.A.,

Castellón, España), 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato) (HMDI) con 90 % pureza (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), y 1,4 butanodiol (BD) con 99 % pureza (Panreac Applichem®, Darsmstadt, Alemania). La relación NCO/OH usada fue de 1,1.

5 Para obtener el poliuretano YP, se añade la cantidad requerida de polioliol y 1,4 butanodiol en un frasco de polipropileno de 60 mL, agitando la mezcla en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. La mezcla se coloca en una estufa a 80 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se añade a la mezcla la cantidad requerida de isocianato HMDI y se vuelve a agitar en un equipo SpeedMixer a 2.400 rpm durante 1 minuto. Por último, se coloca la mezcla en una estufa de vacío durante 9 horas siguiendo consecutivamente las etapas
10 siguientes: 50 °C durante 30 min; 60 °C durante 30 min; 70 °C durante 30 min; y 80 °C durante 6 horas. Tras 24 horas, se realiza un proceso de post-curado (“*annealing*”) a 85 °C durante 1 hora para estabilizar la estructura del poliuretano YP.

Monitorización del proceso de autorreparación del poliuretano YP

15 Se corta una muestra del poliuretano YP con forma circular de 19 mm de diámetro y un espesor de 3 mm. La muestra circular se coloca en el equipo de medida de la autorreparación y se cierra herméticamente. Se hace pasar un flujo continuo de gas nitrógeno a una presión de 750 mbares y un flujo de 65 mL/min durante todo el tiempo que dura el proceso. La muestra de poliuretano YP se perfora completamente a 0,5 mm del centro con una aguja de 1 mm de
20 diámetro, la cual está unida a un vástago. Inmediatamente después, la aguja se retira de la muestra de poliuretano, monitorizando continuamente el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el poliuretano con el tiempo hasta que el gas deja de fluir, momento en el que se considera que se produce la autorreparación completa. Durante la realización del ensayo, se registra continuamente la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el
25 poliuretano con el tiempo.

Para determinar la repetitividad del ensayo de evaluación de la autorreparación en una misma muestra e *in situ*, el vástago con el elemento perforador se rota y se vuelve a perforar la muestra completamente en otra parte distinta, se retira la aguja del poliuretano YP, y se monitoriza y registra la variación del flujo de gas que pasa por la fisura realizada en el
30 poliuretano con el tiempo hasta que vuelva a producirse la autorreparación del material. Este paso se ha repetido consecutivamente en tres partes diferentes de la misma muestra.

Para seguir la cinética de autorreparación del poliuretano YP en las distintas repeticiones, se ha representado el flujo de gas que pasa por la fisura realizada en la muestra en función del tiempo, expresando el flujo como porcentaje de reducción respecto al flujo inicial (el flujo al inicio del proceso de autorreparación se toma como tiempo cero). La Figura 14 muestra que el tiempo necesario para que la muestra se autorrepare en las distintas repeticiones es 24-26 segundos, siendo muy similar en todas las repeticiones. (Tabla 3).

Tabla 3: Tiempos de autorreparación del poliuretano YP obtenidos al perforarlo *in situ* en tres zonas diferentes del mismo poliuretano.

Perforaciones	Tiempo de autorreparación (s)
1	26
2	25
3	24

REIVINDICACIONES

1. Un equipo de medida de la autorreparación de materiales que comprende:
 - un cuerpo principal formado por una estructura superior y una estructura inferior, separadas por un espacio capaz de alojar una muestra de material, y tal que al unirse entre ellas forman
- 5 una cavidad hermética,
 - una entrada y una salida de gas, situadas cada una de ellas en una de las dos estructuras que conforman el cuerpo principal,
 - un vástago dispuesto en la estructura superior, capaz de deslizarse verticalmente hacia arriba y hacia abajo, que sujeta y guía un elemento perforador y
- 10 - un elemento perforador dispuesto en el vástago.

2. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, en el que las dos estructuras del cuerpo principal son del mismo o distinto tamaño.

3. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, en el que el cuerpo principal es de forma cilíndrica.

- 15 4. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, en el que la entrada de gas está dispuesta en la estructura inferior y la salida de gas está situada en la estructura superior del cuerpo principal.

5. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, que comprende, además un adaptador que permite adaptar la muestra al perímetro de la cavidad
- 20 entre las estructuras superior e inferior.

6. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 5, en el que el adaptador comprende un portamuestras y elementos de fijación de la muestra al adaptador.

7. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, que
- 25 comprende, además, un regulador de presión dispuesto en el conducto que lleva el gas hacia el cuerpo principal, adyacente a la salida del gas de un recipiente.

8. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, que comprende, además, una válvula de corte de suministro de gas, dispuesta en un conducto que lleva el gas hacia el cuerpo principal, entre el regulador de presión y la válvula de control

de flujo.

9. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, que comprende, además, una segunda válvula de control del flujo de gas dispuesta en el conducto que lleva el gas hacia el cuerpo principal, entre la válvula de corte de suministro de gas y el cuerpo principal.
- 5
10. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, que comprende, además, un medidor de flujo de gas, conectado al cuerpo principal.
11. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, en el que el cuerpo principal está fabricado con un material no poroso que permita generar una cavidad hermética.
- 10
12. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 11, en el que el cuerpo principal está fabricado con un material seleccionado entre aluminio, titanio, bronce, acero inoxidable, materiales poliméricos, materiales compuestos de fibra de vidrio o de fibra de carbono, materiales cerámicos, cuarzo, vidrio o combinaciones de ellos.
13. El equipo de medida de la autorreparación de materiales según la reivindicación 1, que comprende un elemento calefactor que permite calefactarlo entre 20 °C y 150 °C.
- 15
14. Uso del equipo de medida de la autorreparación de materiales definido en una de las reivindicaciones 1 a 13 para realizar medidas de autorreparación *in situ*.
- 20
15. Un método para medir la capacidad de autorreparación de un material con el equipo definido en una de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende:
- disponer una muestra entre las estructuras superior e inferior que conforman el cuerpo principal del equipo,
 - 25 - unir las dos estructuras cerrando herméticamente el espacio entre ellas,
 - deslizar el vástago con el elemento perforador verticalmente hasta perforar la muestra de material,
 - retirar el vástago de la muestra,
 - hacer fluir gas desde la estructura inferior a la superior, o viceversa, a través de la perforación
 - 30 realizada en la muestra de material, durante el tiempo que dura el ensayo de medida,
 - medir continuamente el flujo de gas y el tiempo que tarda en dejar de pasar gas a través de

la perforación realizada en la muestra de material.

16. Un método según la reivindicación 15, en el que la muestra se perfora excéntricamente.

17. Un método según la reivindicación 15, en el que el elemento perforador perfora y se retira de la muestra repetidas veces de forma consecutiva.

5 18. Un método según la reivindicación 15, en el que la presión del gas que entra en el cuerpo principal varía entre 1 mbar y 2 bares.

19. Un método según la reivindicación 15, en el que el flujo de gas que entra en el cuerpo principal varía entre 0,1 mL/min y 500 mL/min.

10 20. Un método según la reivindicación 15, en el que la salida de flujo de gas del cuerpo principal es monitoreada continuamente.

21. Un método según una de las reivindicaciones 15 a 20, que comprende calentar el cuerpo principal del equipo entre 20 °C y 150 °C.

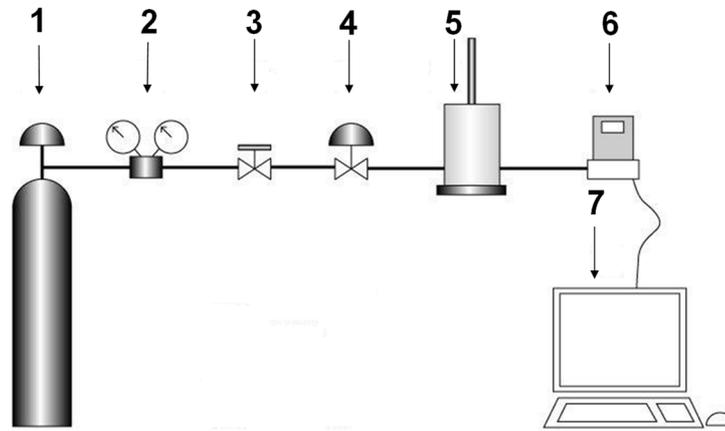


Figura 1

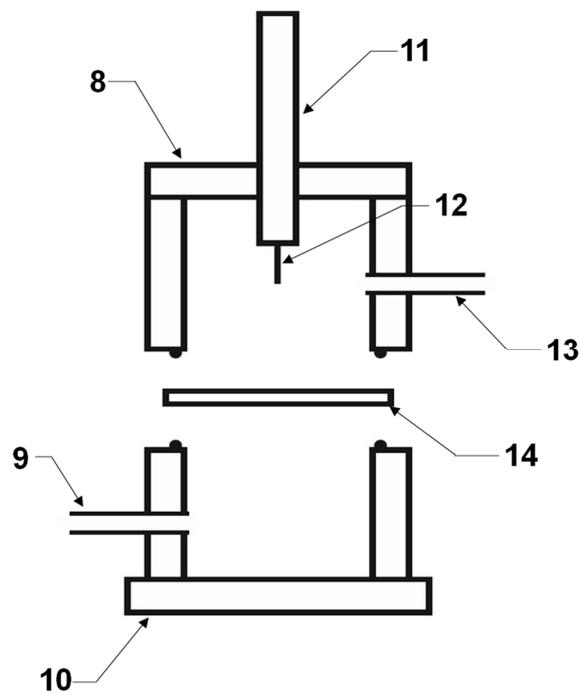


Figura 2

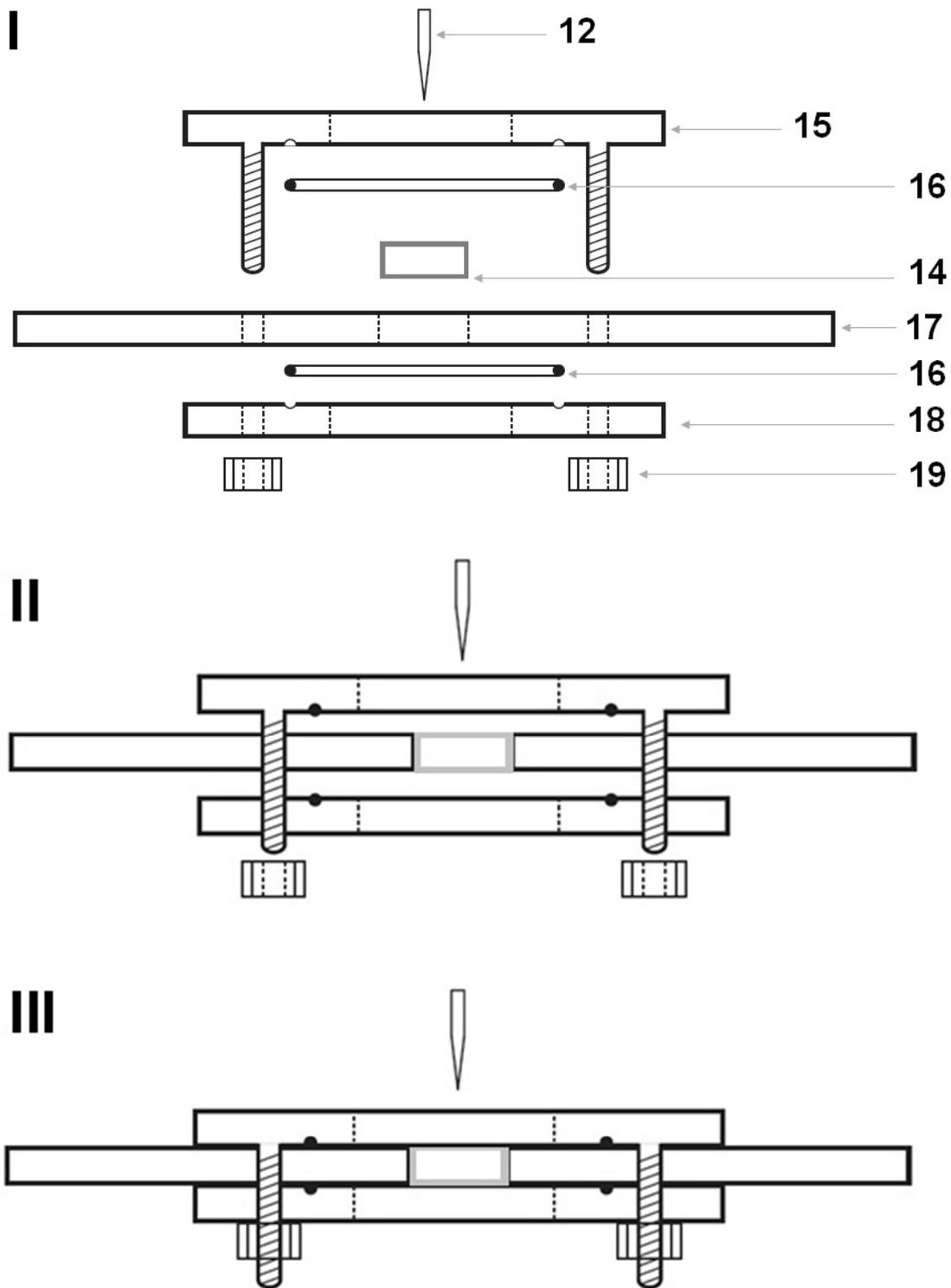


Figura 3

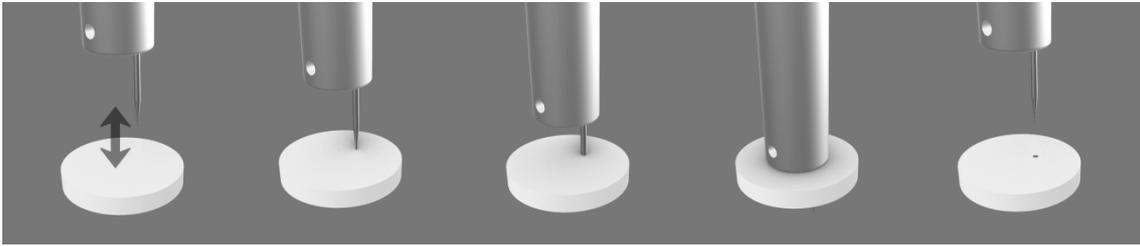


Figura 4

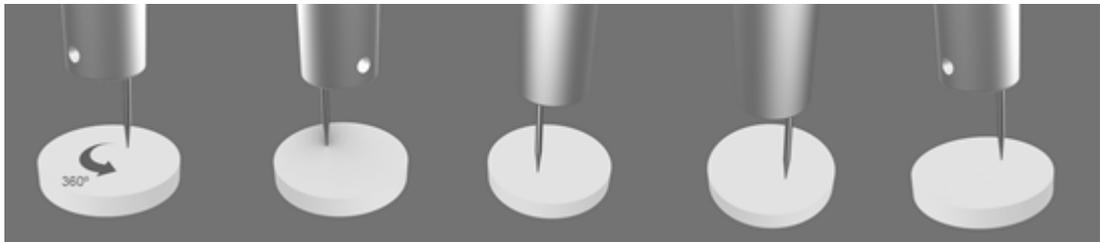


Figura 5

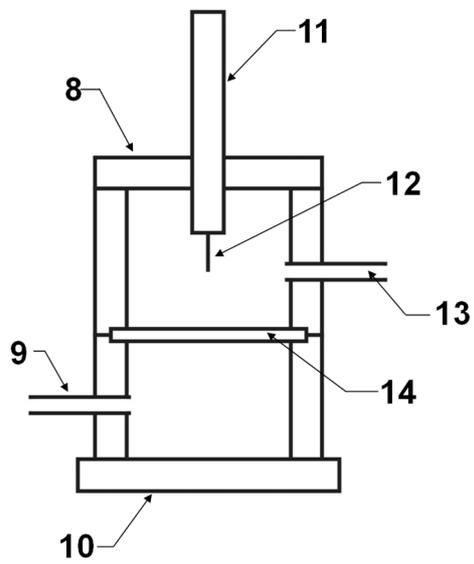


Figura 6

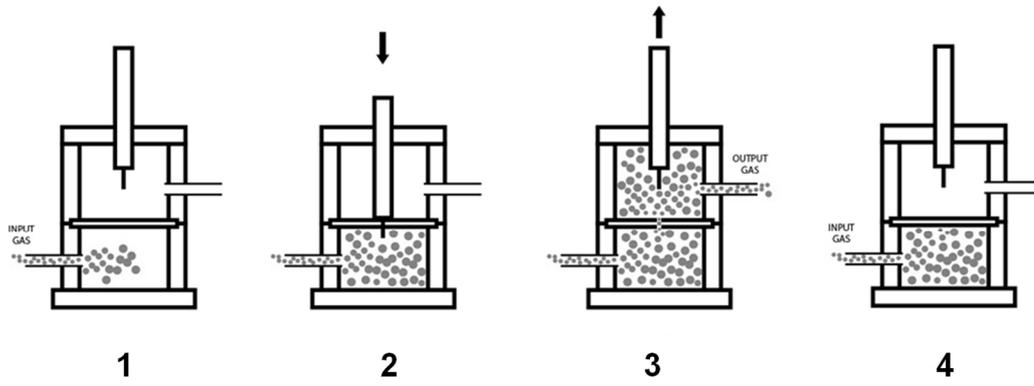


Figura 7

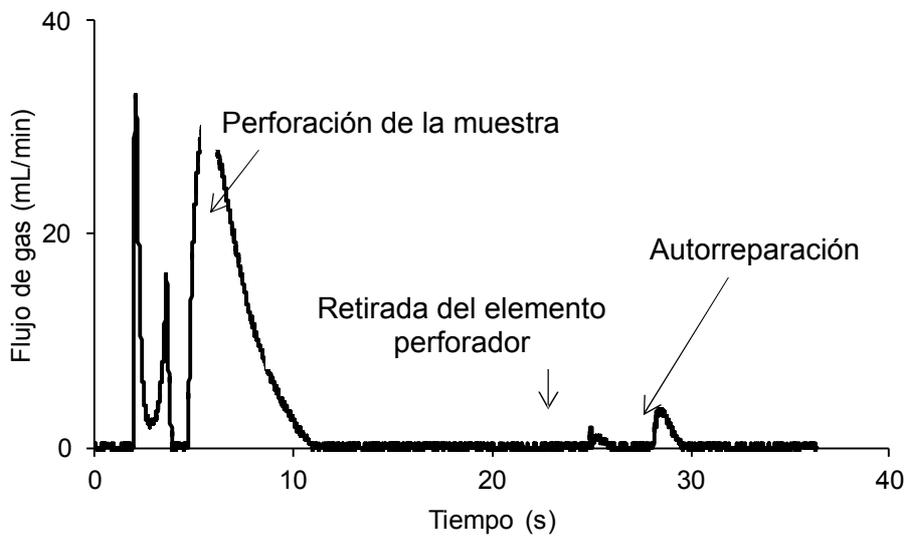


Figura 8

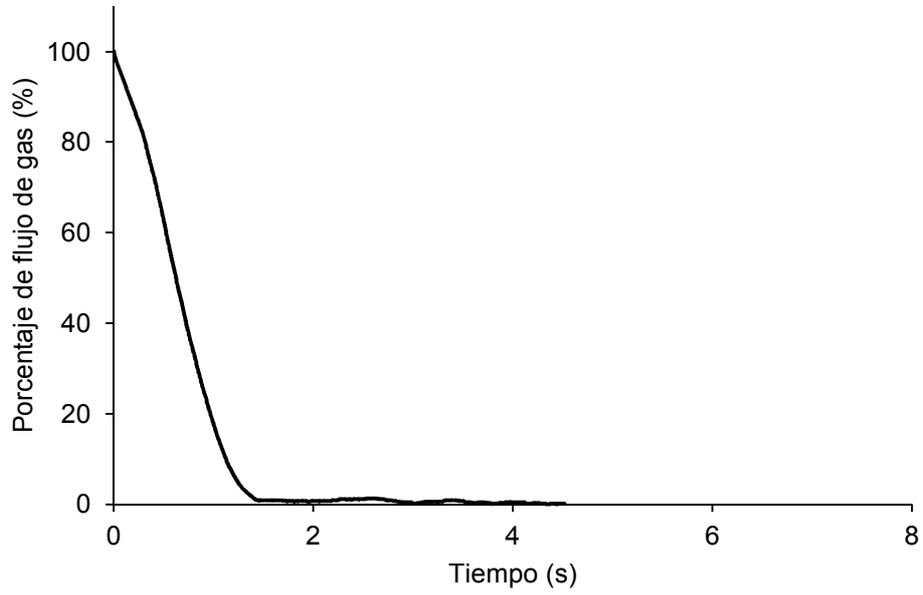


Figura 9

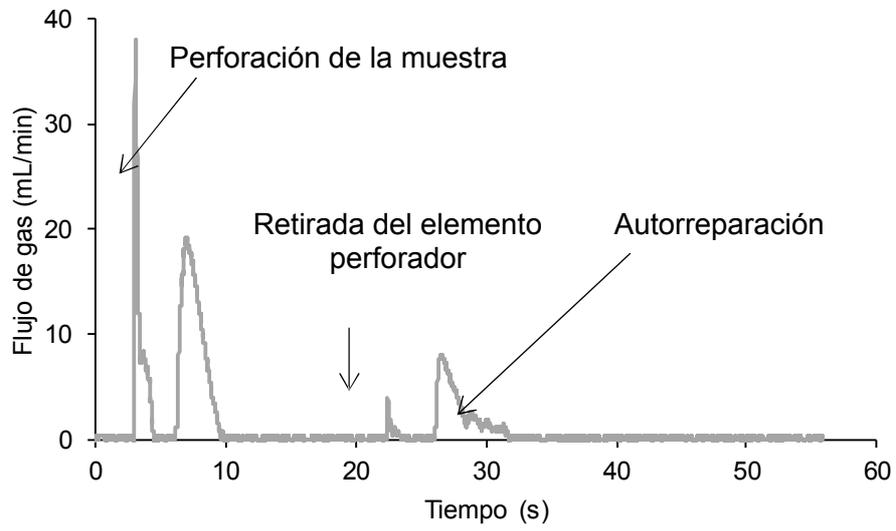


Figura 10

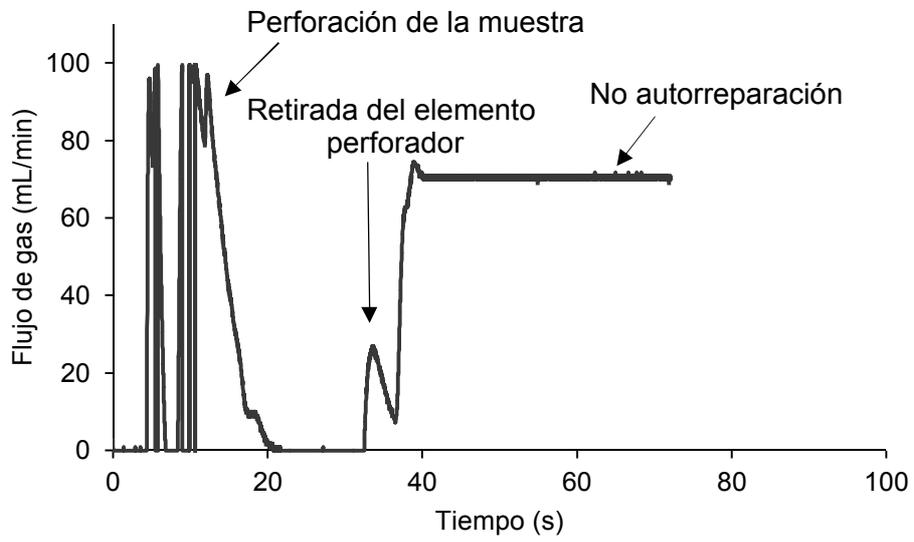


Figura 11

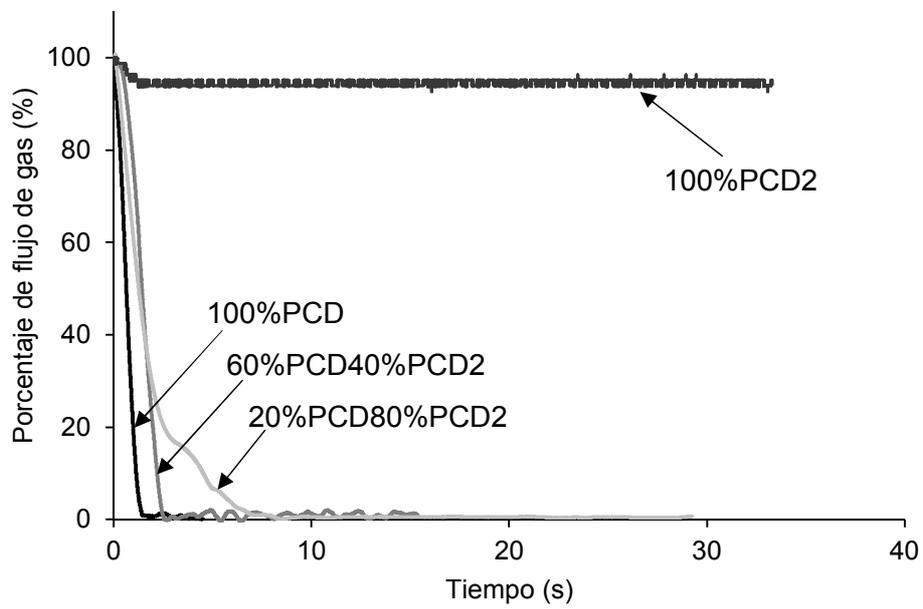


Figura 12

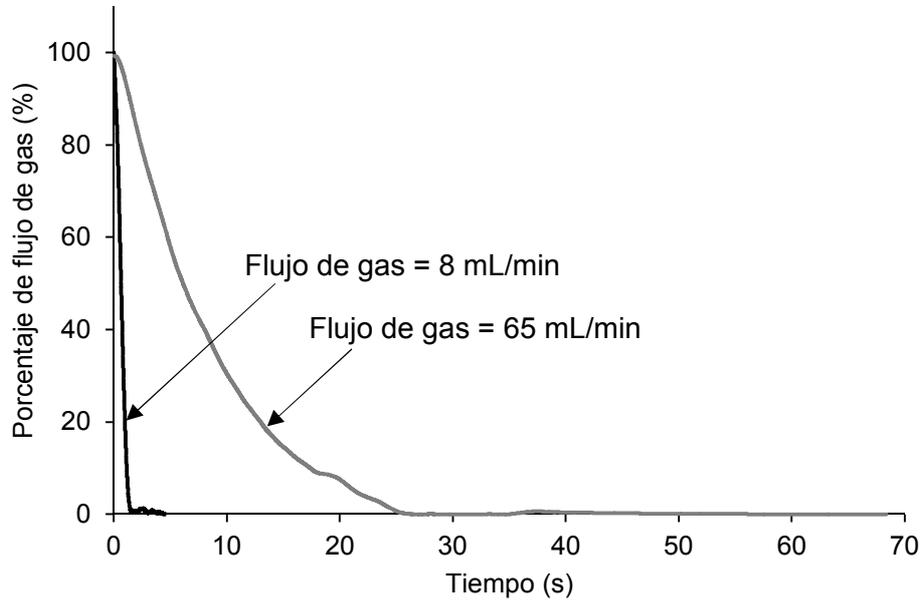


Figura 13

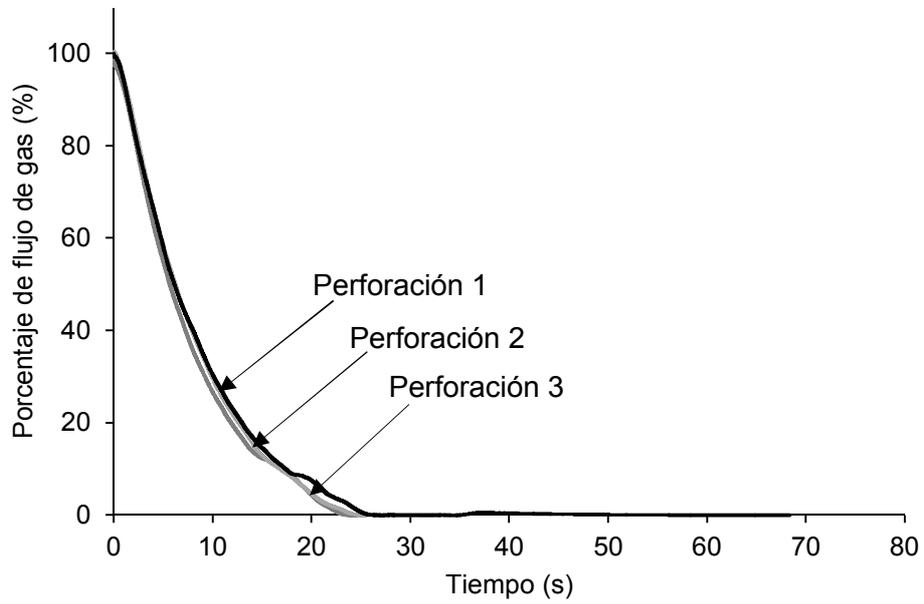


Figura 14



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202330118

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.02.2023

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: **G01N15/08** (2006.01)
G01N33/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2021105239 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY, S.P.A.) 03/06/2021, página 22, párrafo [122] - página 23, párrafo [132]; figura 1.	1-21
A	KR 102105840B B1 (IAC IN NAT UNIV CHUNGNAM; RESEARCH & BUSINESS FOUND SUNGKYUNKWAN UNIV.) 29/04/2020, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE, Figuras 1-4.	1-12, 14, 15
A	BEIERMANN, B. A.; KELLER, M. W.; SOTTOS, N. R.: "Self-healing flexible laminates for resealing of puncture damage". Smart Materials and Structures, 2009, Vol. 18, Página 085001.	1-12, 14, 15
A	MCDONALD, S. A. et al.: "Tracking capsule activation and crack healing in a microcapsule-based self-healing polymer". Scientific reports, 2019, Vol. 9, Página 17773.	1, 14, 15
A	WANG, LU et al.: "In-situ XAFS and SERS study of self-healing of passive film on Ti in Hank's physiological solution". Applied Surface Science, 2019, Vol. 496, Página 143657.	1, 14, 15
A	KR 101783136B B1 (UNIV SUNGKYUNKWAN RES & BUS) 28/09/2017, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE, Figuras 1-7	1, 14, 15

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 n.º:

Fecha de realización del informe
31.03.2023

Examinador
R. San Vicente Domingo

Página
1/2

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

G01N

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

INVENES, EPODOC