(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 950 877**

(21) Número de solicitud: 202230191

(51) Int. CI.:

G01B 11/16 (2006.01)
G01L 1/24 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

09.03.2022

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.10.2023

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco
Calle Einstein 3
28049 Madrid (Madrid) ES

(72) Inventor/es:

RAMADAN, Rehab;
TORRES COSTA, Vicente y
MARTÍN PALMA, Raúl José

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

(54) Título: **MATERIAL COMPUESTO CON PROPIEDADES ÓPTICAS REGULABLES Y MÉTODO DE FABRICACIÓN**

(57) Resumen:

Material compuesto con propiedades ópticas regulables y método de fabricación.

La presente invención está dirigida a un método de fabricación de un material compuesto, con al menos una propiedad óptica regulable, que comprende las siguientes etapas: proporcionar un sustrato deformable elásticamente; proporcionar un patrón sobre al menos una porción del sustrato; proporcionar al menos sobre el patrón una capa activa en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

ES 2 950 877 A1

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO CON PROPIEDADES ÓPTICAS REGULABLES Y MÉTODO DE FABRICACIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales que alteran la radiación electromagnética incidente. Más en particular, la presente invención está dirigida a un material compuesto cuyas propiedades ópticas varían en función del grado de deformación del material, así como a un método de fabricación de dicho material.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La manipulación de la intensidad de la radiación electromagnética incidente resulta muy útil en una amplia variedad de aplicaciones de detección, filtrado y emisión ópticas y térmicas. Además, el control térmico en dispositivos portátiles y componentes electrónicos es una cuestión crucial para su óptimo funcionamiento.

En la industria se han desarrollado diferentes dispositivos electrocrómicos en los que las propiedades ópticas se controlan mediante la aplicación de una señal eléctrica, que requieren una sintonización espectral muy precisa y el desarrollo de compuestos con nanoestructuras complejas para lograr funcionalidad y estabilidad.

Otros desarrollos de materiales permiten modular espacialmente la emisividad de una superficie a través del dopaje con portadores fotogenerados, pero requieren el uso de luz ultravioleta para su activación, temperaturas de trabajo elevadas para un contraste adecuado y presentan, además, tiempos de recuperación prolongados.

Para diferentes procesos de camuflaje térmico, los desarrollos de la industria en general consisten en la modificación de la firma infrarroja de objetos manipulando el flujo de calor en los alrededores, pero precisan de gradientes de temperatura significativos y exigen la inmersión completa del objeto, lo que restringe su implementación.

Finalmente, otros ejemplos de soluciones técnicas implementadas en la industria para alterar las propiedades ópticas de un dispositivo, así como su firma térmica, utilizan fluidos

inyectados a presión, los cuales requieren de un flujo continuo de diferentes fluidos específicos y tienen tiempos de respuesta lentos dependientes de la velocidad de inyección y de las conductividades térmicas de los fluidos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención propone un método de fabricación de un material compuesto con al menos una propiedad óptica regulable según la reivindicación 1, un material compuesto con al menos una propiedad óptica regulable según la reivindicación 23, y un dispositivo sensor según la reivindicación 39. En las reivindicaciones dependientes se definen realizaciones preferidas de la invención.

En un primer aspecto inventivo se define un método de fabricación de un material compuesto, con al menos una propiedad óptica regulable, que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar un sustrato deformable elásticamente;

b) proporcionar un patrón sobre al menos una porción del sustrato;

c) proporcionar, al menos sobre el patrón, una capa activa en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

En cuanto a la nomenclatura utilizada, a lo largo del texto se hace referencia a al menos una propiedad óptica del material compuesto, modificable por medio de una deformación elástica a la que se somete dicho material compuesto. En una realización, dicha propiedad óptica es la emisividad, la reflectancia, la absorbancia y/o la transmitancia. Para un material compuesto, puede ser regulable una única propiedad óptica o más de una propiedad óptica.

La emisividad es la proporción de radiación térmica emitida por una superficie u objeto debido a las propiedades de su superficie, composición material y temperatura, respecto a un radiador ideal o radiador de cuerpo negro. En particular, se entenderá como la medida de la capacidad del material compuesto de la invención de emitir radiación infrarroja.

La absorbancia se entenderá como la medida de la atenuación de la radiación al atravesar una sustancia.

La reflectancia, a su vez, se entenderá como la medida de la capacidad de un material de reflejar la radiación electromagnética incidente, y también dependerá de las propiedades de la superficie, la temperatura y la composición material.

Finalmente, la transmitancia se entenderá como la medida de la capacidad de un material de transmitir, es decir, de ser permeable a la radiación electromagnética incidente. En general, dependerá del tipo y grosor del material.

En cuanto al término 'infrarrojo térmico' se entenderá como la región del espectro electromagnético comprendida en el rango de longitudes de onda que va desde 3 µm hasta 15 µm.

En cuanto a la propiedad del sustrato 'deformable elásticamente', se entenderá como la capacidad de dicho sustrato para recuperar sus dimensiones originales, una vez que cesa una fuerza mecánica aplicada que provoca la deformación de dicho sustrato.

En una realización, el sustrato está compuesto por un elastómero.

Finalmente, por 'capa activa' se entenderá una capa compuesta por al menos un material que varía su comportamiento, y más en particular, su comportamiento óptico al interactuar con la radiación electromagnética, en función de las condiciones o estímulos bajo los que se encuentre. Según la invención, dicha capa es activa en una región del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico. Sin embargo, la capa puede ser activa en una región más amplia del espectro electromagnético.

En vista de lo anterior, el método de la invención, proporcionando un sustrato deformable elásticamente, proporcionando un patrón sobre al menos una porción del sustrato, y proporcionando sobre el patrón una capa activa en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico, permite obtener un material compuesto elástico que muestra un cambio en al menos una propiedad óptica al ser deformado mecánicamente.

En varias realizaciones, la capa activa se puede configurar para proporcionar una respuesta óptica activa para longitudes de onda determinadas, para intervalos específicos y/o para todo el espectro visible y/o el espectro infrarrojo.

En particular, ante la aplicación de una tensión mecánica que produzca la extensión/elongación o compresión/acortamiento del material compuesto producido mediante el método de la invención, debido a la consiguiente alteración de las características y/o geometría del patrón y de la capa activa dispuesta sobre él, la transmitancia, reflectancia, emisividad y/o absorbancia de dicho material compuesto son alteradas.

Ventajosamente, el método de fabricación propuesto por la invención es una técnica sencilla, que no comprende un elevado número de etapas ni de gran complejidad para la fabricación de materiales compuestos con funcionalidad al menos en el espectro infrarrojo térmico y/o el espectro visible.

La sencillez del método se traduce también en una gran flexibilidad para producir materiales compuestos de diferentes tamaños con propiedades ópticas, y más concretamente, con emisividad, transmisión, absorción y/o reflexión regulables en regiones específicas del espectro electromagnético, como por ejemplo membranas elásticas de grandes dimensiones para ventanas inteligentes; así como en la posibilidad de emplear diferentes materiales en su producción, adecuados para diferentes aplicaciones.

Así, los materiales compuestos producidos mediante el método de fabricación de la invención pueden ser usados en diversas aplicaciones. Esto se debe a la versatilidad que les confiere el poder ser actuados mecánicamente para alterar sus propiedades ópticas, sin la necesidad de proveer ningún tipo de alimentación eléctrica externa, únicamente mediante la aplicación de una tensión mecánica. Posibles aplicaciones del material compuesto producido por el método de fabricación de la invención son las siguientes:

- Control y/o monitorización de tensión mecánica y detección de deformación mecánica, que puede emplearse para desarrollar sensores ópticos de deformación. Por ejemplo, se podría ver a simple vista la deformación o las tensiones en un puente o en el ala de un avión.
- Control térmico activo de dispositivos electrónicos, mediante la implementación de elementos para regular la disipación de calor en transistores o circuitos electrónicos.
- Camuflaje visible e/o infrarrojo dinámico, tal como dispositivos que puedan controlar la “firma térmica” de vehículos militares, o cambiar su color con fines de ocultación.
- Control activo de la emisividad, que puede emplearse para desarrollar sistemas que permitan regular la emisión de calor, con posible aplicación en satélites o sistemas de captación de energía solar, por ejemplo.
- Control activo del flujo de calor radiante.

- Termorregulación activa, que puede emplearse para desarrollar sistemas que permitan regular la emisión o absorción de calor, con posible aplicación en satélites o sistemas de captación de energía solar, por ejemplo.
- Apantallamiento térmico dinámico.
- Filtro óptico visible y/o infrarrojo dinámico.
- Ventanas inteligentes mecanocrómicas.

En una realización, la etapa b) de proporcionar el patrón sobre al menos una porción del sustrato se realiza mediante microlitografía, nanolitografía, texturizado mediante tratamiento láser y/o litografía de impresión.

Se entenderá por ‘microlitografía’ y ‘nanolitografía’ procesos que comprenden transferir un determinado patrón a un sustrato. En el caso de la fotolitografía, el patrón se trasfiere mediante luz desde una máscara (o “fotomáscara”) o retícula. Otros ejemplos de procesos de microlitografía o nanolitografía incluyen, entre otros: la litografía por haz de electrones, que utiliza un haz de electrones orientable, y la nanoimpresión, proceso que permite producir características a nanoescala. Otras opciones para transferir un patrón en un sustrato son el texturizado mediante tratamiento láser y la litografía de impresión. Mediante cualquiera de estos procesos se pueden transferir patrones con una geometría previamente definida de tamaño micro o nanométrico.

En una realización, el sustrato deformable elásticamente es transparente, al menos parcialmente, en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

Se entenderá que el término ‘parcialmente transparente’, hace referencia a que sólo una parte del espectro electromagnético es capaz de atravesar un material. El ‘grado de transparencia’ hace referencia a la facilidad con la que esa parte del espectro electromagnético atraviesa dicho material, considerándose transparente si la radiación lo atraviesa fácilmente sin sufrir distorsión, y traslúcido si la radiación atraviesa dicho material siendo distorsionada. Así, el sustrato proporcionado de acuerdo a una realización de la invención podrá presentar un comportamiento traslúcido dentro de un rango del espectro electromagnético que abarca al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

En una realización, el método comprende, tras la etapa c), aplicar una tensión compresiva o extensiva a lo largo de al menos una dirección, de tal manera que el sustrato sufre una

elongación o un acortamiento, respectivamente, a lo largo de la dirección de aplicación de la tensión.

Ventajosamente, el comportamiento y propiedades ópticas del material compuesto en su conjunto pueden ser controlados mecánicamente, sin la necesidad de proveer ningún tipo de alimentación eléctrica externa. En particular, la transmisión, emisividad, absorción y/o reflexión de luz visible e infrarroja pueden ser controladas mediante la extensión o la compresión elásticas del material compuesto debido a la alteración de las características de la capa activa, es decir, de su distribución y geometría sobre el patrón.

En una realización, la tensión aplicada se selecciona para producir una variación predeterminada de al menos una propiedad óptica del material compuesto en base a una relación entre la tensión aplicada y la variación de dicha propiedad óptica.

En una realización, la relación entre la tensión aplicada y la variación de dicha propiedad óptica se determina mediante un proceso de calibración que comprende:

- determinar un valor de referencia de dicha propiedad óptica para el material compuesto en ausencia de tensión;
- determinar la variación de dicha propiedad óptica respecto a dicho valor de referencia en función de la tensión aplicada; y
- establecer la relación entre la tensión aplicada y la variación de dicha propiedad óptica.

Se entenderá que las etapas de calibración previa dan lugar a relaciones entre los valores de una propiedad óptica de un material compuesto, y más concretamente, entre la emisividad, reflexión, absorción y/o transmisión, y la tensión mecánica aplicada (o de manera equivalente el grado de deformación elástica (elongación o acortamiento) de dicho material compuesto resultado de la aplicación de dicha tensión mecánica (extensiva o compresiva)).

Dicha calibración se traduce en la obtención de una relación entre la tensión aplicada/grado de deformación y la variación de la propiedad óptica que, *a posteriori,* permite seleccionar la tensión mecánica/deformación elástica necesaria para obtener un valor deseado de una propiedad óptica. Esta relación puede estar expresada mediante una ecuación o sistema de ecuaciones matemáticas, mediante una o varias gráficas y/o mediante una tabla de resultados experimentales que relacionan dichas variables. Así, una vez determinada dicha relación para un material compuesto con unas características dadas, es posible usar la relación para el

mismo tipo de material compuesto sin necesidad de realizar de nuevo el proceso de calibración.

En una realización, el método comprende proporcionar un soporte rígido extensible y/o comprimible a lo largo de al menos una dirección; acoplar el material compuesto al soporte rígido extensible y/o comprimible; y fijar, por medio del soporte rígido extensible y/o comprimible, al menos una dimensión del material compuesto tras haber aplicado la tensión.

En una realización, en la etapa c) el espesor de la capa activa se selecciona para obtener un valor predeterminado de una propiedad óptica del material compuesto, en base a una relación entre dicha propiedad óptica y el espesor de la capa activa.

En una realización, el sustrato es una membrana que comprende al menos un polímero o composición polimérica, por ejemplo estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

El SEBS es un copolímero de bloques de base de estireno y elastómero de butadieno, en el que la fase elastomérica es modificada por hidrogenación. Gracias a la ausencia del doble enlace, tienen una excelente resistencia a la oxidación y se puede agregar con plastificantes y carga. Combina las ventajas típicas de las gomas y de los materiales plásticos. Es particularmente resistente a la acción de los rayos UV y a la intemperie, por lo que resulta especialmente útil para aplicaciones de exteriores que requieren una alta resistencia a agentes oxidantes.

En una realización, al menos una parte del sustrato tiene un coeficiente de Poisson negativo, de tal manera que: ante la aplicación de una tensión extensiva el sustrato adquiere una elongación a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión, y ante la aplicación de una tensión compresiva, el sustrato adquiere un acortamiento a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión.

Las estructuras auxéticas (también denominadas augéticas) se caracterizan por tener coeficientes de Poisson negativos, de modo que se deforman en un mismo sentido (de estiramiento o de contracción a lo largo y transversalmente a la dirección de una fuerza aplicada. Es decir, bajo una fuerza aplicada longitudinalmente que tiende a contraer (o extender) el material, se contraen (respectivamente, se extienden) en una dirección transversal.

Según una realización de la invención, al menos una parte del sustrato elásticamente deformable es auxético con un coeficiente de Poisson negativo, es decir, esta parte del sustrato tiene una estructura auxética o está fabricada con un material auxético permitiendo así un comportamiento auxético. Por ejemplo, la aplicación de una fuerza de tracción unidireccional en una de las direcciones contenidas en la superficie del sustrato da como resultado un aumento de tamaño en esa dirección y también un aumento de tamaño en la dirección perpendicular contenida en la superficie. Por otro lado, la aplicación de una fuerza de compresión unidireccional en una de las direcciones contenidas en la superficie da como resultado una disminución de tamaño en esa dirección y también una disminución de tamaño en la dirección perpendicular contenida en la superficie. En ambos casos la porción auxética recupera su forma original cuando cesa la aplicación de fuerza.

La relación de Poisson para materiales auxéticos puede alcanzar hasta -1 o valores próximos. En ese caso, la reducción o el aumento de tamaño en la dirección transversal es de la misma magnitud que en la dirección en la que se aplica la carga.

En una realización, el espesor del sustrato está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

En una realización, el patrón proporcionado en la etapa b) es un texturizado micrométrico y/o nanométrico.

En una realización, el patrón está configurado para proporcionar una respuesta óptica activa al menos en parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

Se entenderá que una respuesta óptica activa consiste en la variación de alguna de las propiedades ópticas, tales como la emisividad, la reflectancia, la absorbancia y/o la transmitancia, en respuesta a un estímulo externo, tal como una deformación mecánica experimentada bajo la aplicación, por ejemplo, de una tensión mecánica.

En varias realizaciones, el patrón se puede configurar para proporcionar una respuesta óptica activa para longitudes de onda determinadas, para intervalos específicos y/o para todo el espectro visible y/o el espectro infrarrojo.

En una realización, el patrón es un patrón 1D (unidimensional) o 2D (bidimensional).

En una realización, el patrón es un patrón 1D que comprende una pluralidad de líneas paralelas o una pluralidad de estructuras columnares. En una realización, el patrón es un patrón 2D, tal como un patrón cuadrado, una retícula y/o una distribución periódica de agujeros. Sin embargo, los patrones pueden tener cualquier forma que produzca una respuesta óptica al menos en parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico. Dependiendo de la periodicidad en el patrón (preferentemente, entre 100 nanómetros y 10 micras), se obtendrá una respuesta definida en el visible y/o en el infrarrojo térmico.

En una realización, el tamaño del patrón está comprendido en el intervalo de 100 nm a 50 µm.

Se entenderá que el tamaño del patrón hace referencia al orden de magnitud de la distancia típica de la geometría o motivo que se proporciona sobre el substrato. Por ejemplo, en una realización en el que el patrón es un patrón 2D que comprende una retícula y/o una distribución periódica de agujeros red, dicha distancia correspondería al espaciado entre los elementos de dicho patrón, es decir, la distancia entra bandas de la retícula y/o entre los agujeros.

En una realización, la capa activa proporcionada en la etapa c) comprende una lámina, micropartículas, nanopartículas, microestructuras y/o nanoestructuras.

En una realización, la capa activa comprende una pluralidad de nanopartículas y/o micropartículas distribuidas aleatoriamente o de acuerdo a una ordenación 1D o 2D. Las nanopartículas y/o micropartículas pueden tener cualquier geometría. De manera preferida, el material de las nanopartículas y/o micropartículas es un metal o un semiconductor dopado.

En una realización, la capa activa está compuesta por al menos uno de entre los siguientes materiales: un metal, un semiconductor o un material reflectante. En una realización, la capa activa está compuesta por un metal noble.

En una realización, la capa activa proporcionada en la etapa c) comprende al menos una capa de oro. En virtud de las diferentes configuraciones que se plantean para proporcionar la capa activa en la etapa c), se entenderá que dicha capa de oro puede implementarse, a modo de ejemplo, como una lámina metálica, o como una película que comprenda micropartículas o nanopartículas de oro, entre otras opciones.

En una realización particular, la capa activa se proporciona mediante pulverización catódica.

En una realización preferida, el proceso de pulverización catódica se realiza con magnetrón de corriente continua (CC).

La pulverización catódica es un proceso en el que se produce la vaporización de los átomos de un material objetivo, o "blanco", mediante el bombardeo de iones, los cuales se emplean para proporcionar recubrimientos en forma de películas sobre un sustrato. Sin embargo, el proceso de deposición por pulverización catódica genera partículas de muy baja energía, lo que resulta en una baja tasa de deposición de átomos de material objetivo sobre el sustrato, en forma de película o recubrimiento.

Ventajosamente, los magnetrones utilizan fuertes campos eléctricos y magnéticos para confinar las partículas de plasma cargadas cerca de la superficie del objetivo de la pulverización catódica. En un campo magnético, los electrones siguen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo magnético, sufriendo más colisiones ionizantes cerca de la superficie del objetivo lo que mejora la tasa de deposición de átomos de material objetivo sobre el sustrato.

En una realización, la capa activa proporcionada en la etapa c) comprende al menos una capa de aluminio. En virtud de las diferentes configuraciones que se plantean para proporcionar la capa activa en la etapa c), se entenderá que dicha capa de aluminio puede implementarse, a modo de ejemplo, como una lámina metálica, o como una película que comprenda micropartículas o nanopartículas de aluminio, entre otras opciones.

En una realización particular, las partículas metálicas se proporcionan por evaporación mediante cañón de electrones. En particular, la capa activa se proporciona mediante el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. Dicho haz de electrones se genera mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica de electrones producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones emitidos, en forma de corriente eléctrica, son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial elevada. El ánodo, por ejemplo, puede ser la propia fuente de evaporación de material activo. Gracias al potencial de concentración o focalización de los electrones es posible obtener un calentamiento muy localizado sobre el material activo que se desea evaporar, y con una elevada densidad de potencia de evaporación, lo cual permite controlar con precisión la tasa o velocidad de evaporación, desde valores bajos hasta muy altos y, sobre todo, la posibilidad de depositar metales de alto punto de fusión.

En una realización, el espesor de la capa activa está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

En un segundo aspecto inventivo se define un material compuesto con al menos una propiedad óptica regulable que comprende:

- un sustrato deformable elásticamente;
- un patrón dispuesto sobre al menos una porción del sustrato; y
- una capa activa en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico dispuesta sobre el patrón.

El material compuesto según el segundo aspecto inventivo, combinando un sustrato elástico con una capa activa dispuesta sobre un patrón, permite, mediante la deformación elástica del mismo, aplicando una tensión compresiva o extensiva, controlar de forma dinámica las propiedades de transmisión, emisividad, absorción y/o reflexión de, al menos, la radiación infrarroja térmica y/o visible.

Gracias a esta capacidad de variar y controlar determinadas propiedades ópticas, de manera reversible, mediante la aplicación de una tensión mecánica, el material compuesto de la invención puede ser usado en diversas aplicaciones:

- Control y/o monitorización de tensión mecánica y detección de deformación mecánica, que puede emplearse para desarrollar sensores ópticos de deformación. Por ejemplo, se podría ver a simple vista la deformación o las tensiones en un puente o en el ala de un avión.
- Control térmico activo de dispositivos electrónicos, mediante la implementación de elementos para regular la disipación de calor en transistores o circuitos electrónicos.
- Camuflaje visible e/o infrarrojo dinámico, tal como dispositivos que puedan controlar la “firma térmica” de vehículos militares, o cambiar su color con fines de ocultación.
- Control activo de la emisividad, que puede emplearse para desarrollar sistemas que permitan regular la emisión de calor, con posible aplicación en satélites o sistemas de captación de energía solar, por ejemplo.
- Control activo del flujo de calor radiante.
- Termorregulación activa, que puede emplearse para desarrollar sistemas que permitan regular la emisión o absorción de calor, con posible aplicación en satélites o sistemas de captación de energía solar, por ejemplo.
- Apantallamiento térmico dinámico.
- Filtro óptico visible y/o infrarrojo dinámico.
- Ventanas inteligentes mecanocrómicas.

En una realización, el sustrato deformable elásticamente es transparente, al menos parcialmente, en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

En una realización, el sustrato es una membrana que comprende al menos una composición polimérica, preferiblemente estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

En una realización, al menos una parte del sustrato comprende un coeficiente de Poisson negativo, de tal manera que: ante la aplicación de una tensión extensiva el sustrato adquiere una elongación a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión, y ante la aplicación de una tensión compresiva, el sustrato adquiere un acortamiento a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión.

En una realización, el espesor del sustrato está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

En una realización, el patrón es un texturizado micrométrico y/o nanométrico.

En una realización, el patrón está configurado para proporcionar una respuesta óptica activa al menos en parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

En una realización, el patrón es un patrón 1D (unidimensional) o 2D (bidimensional).

En una realización, el patrón es un patrón 1D que comprende una pluralidad de líneas paralelas o una pluralidad de estructuras columnares. En una realización, el patrón es un patrón 2D, tal como un patrón cuadrado, una retícula y/o una distribución periódica de agujeros. Sin embargo, los patrones pueden tener cualquier forma que produzca una respuesta óptica al menos en parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico. Dependiendo de la periodicidad en el patrón (preferentemente, entre 100 nanómetros y 10 micras), se obtendrá una respuesta definida en el visible y/o en el infrarrojo térmico.

En una realización, el tamaño del patrón está comprendido en el intervalo de 100 nm a 50 µm.

En una realización, la capa activa comprende una lámina, micropartículas, nanopartículas, microestructuras y/o nanoestructuras.

En una realización, la capa activa comprende una pluralidad de nanopartículas y/o micropartículas distribuidas aleatoriamente o de acuerdo a una ordenación 1D o 2D. Las nanopartículas y/o micropartículas pueden tener cualquier geometría. De manera preferida, el material de las nanopartículas y/o micropartículas es un metal o un semiconductor dopado.

En una realización, la capa activa está compuesta por al menos uno de entre los siguientes materiales: un metal (por ejemplo un metal noble), un semiconductor o un material reflectante.

En una realización, la capa activa comprende al menos una capa de oro o de aluminio.

En una realización, el espesor de la capa activa está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

En una realización, el material compuesto del segundo aspecto inventivo está fabricado mediante un método según una realización del primer aspecto inventivo.

En un tercer aspecto inventivo, se define un dispositivo sensor flexible que comprende un material compuesto según el segundo aspecto inventivo.

En una realización, el dispositivo sensor flexible comprende un soporte rígido extensible y/o comprimible a lo largo de al menos una dirección, en donde el material compuesto está acoplado al soporte rígido extensible y/o comprimible.

Todas las características y/o las etapas de métodos descritas en esta memoria (incluyendo las reivindicaciones, descripción y dibujos) pueden combinarse en cualquier combinación, exceptuando las combinaciones de tales características mutuamente excluyentes.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Estas y otras características y ventajas de la invención, se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción detallada que sigue de una forma preferida de realización, dada únicamente a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras que se acompañan.

Figura 1 En esta figura se muestra un gráfico donde se representa la variación de la reflexión óptica en función de la tensión mecánica aplicada en un material

según una realización de la invención, que utiliza una película que comprende nanopartículas de oro como capa activa.

Figura 2 En esta figura se muestra un gráfico donde se representa la variación de la reflexión óptica en función de la tensión mecánica aplicada, cuando se utiliza como capa activa una película que comprende nanopartículas de oro de mayor espesor que la utilizada en el ejemplo de la Figura 1.

Figura 3 En esta figura se muestra un gráfico donde se representa la variación de la transmisión óptica con la tensión mecánica aplicada en un material según una realización de la invención, que utiliza una película que comprende nanopartículas de oro como capa activa.

Figura 4 En esta figura se muestra un gráfico donde se representa la variación de la transmisión óptica con la tensión mecánica aplicada, cuando se utiliza como capa activa una película que comprende nanopartículas de oro de mayor espesor que la utilizada en el ejemplo de la Figura 3.

Figura 5a-d En estas figuras se muestra la variación en la morfología del micropatrón proporcionado sobre un sustrato cubierto por una capa activa de oro, según una realización de la invención.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un método de fabricación de un material compuesto con al menos una propiedad óptica regulable, que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar un sustrato deformable elásticamente;

b) proporcionar un patrón sobre al menos una porción del sustrato;

c) proporcionar, al menos sobre el patrón, una capa activa en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

La emisividad, transmisión, absorción y/o reflexión de luz visible e infrarroja del material compuesto obtenido mediante dicho método pueden ser controladas mediante la deformación elástica del material debido a la alteración de las características de la capa activa del mismo.

Para obtener de manera experimental los gráficos que se proporcionan en las figuras 1 a 5, se usó un sustrato en forma de membrana polimérica elástica preparada a partir del elastómero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). A continuación se grabó sobre dicha membrana de SEBS un patrón micrométrico mediante un proceso fotolitográfico. La capa activa se depositó sobre el micropatrón de la membrana de SEBS. Como capa activa se utilizaron láminas de oro) depositadas mediante pulverización catódica con magnetrón en corriente continua.

Para las figuras 1 a 4, las propiedades ópticas de las membranas obtenidas (transmisión y reflexión) fueron estudiadas mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) en el intervalo de números de onda (*K* en el eje de abscisas) entre 650 y 4000 cm^{-1}. Debido al cambio en la morfología y tamaño de la capa activa al deformar elásticamente la membrana, las propiedades de reflexión y transmisión de radiación visible e infrarroja cambian notablemente.

En particular, en la Figura 1 se muestra un gráfico donde se representa la variación de la reflexión óptica en función de la tensión mecánica aplicada en el material compuesto que se utilizó para los experimentos. En particular, se utilizó un material compuesto con una capa activa de espesor 100 nm y compuesta por una película que comprende nanopartículas de oro.

En el gráfico mostrado, cada una de las curvas mostradas en diferentes tonos de grises corresponde a un valor diferente de tensión (St) aplicada, siendo ésta mayor, tal y como indica el sentido de la flecha, en el sentido descendente del eje de las ordenadas. Por tanto, dicho gráfico muestra de qué manera varía la reflexión con el número de onda (*K*) y cómo dichos valores de reflexión son menores con valores crecientes de tensión aplicada y, por lo tanto, de deformación elástica.

En la Figura 2, se muestra un gráfico donde se representa la variación de la reflexión óptica en función de la tensión mecánica aplicada, cuando se utiliza como capa activa una película que comprende nanopartículas de oro de mayor espesor que la utilizada en el ejemplo de la Figura 1. Concretamente, una capa activa de espesor 200nm, es decir, el doble de la utilizada en el ejemplo de la Figura 1.

Como se puede comprobar, el resultado de modificar el material compuesto utilizado para la Figura 1, incrementando el espesor de la película de oro, es decir, de la capa activa proporcionada sobre el patrón, se traduce en una mayor variación de los valores de reflexión

en función del estiramiento (tensión mecánica extensiva), tal y como se puede comprobar por la mayor distancia entre curvas, así como un mayor rango de valores cubierto en el eje de las ordenadas. En particular, se comprueba que se alcanzan valores de variación porcentual de hasta el 55% para la reflexión.

Se comprueba, así, que la posibilidad de manipular la radiación, y más concretamente el valor de la reflexión, puede optimizarse fácilmente ajustando el espesor de la capa activa del material compuesto.

En cuanto a la Figura 3, se muestra un gráfico donde se representa la variación de la transmisión óptica con la tensión mecánica aplicada en el material compuesto del ejemplo de la Figura 1.

En el gráfico mostrado, cada una de las curvas mostradas en diferentes tonos de grises corresponde a un valor diferente de tensión (St) aplicada, siendo ésta mayor, tal y como indica el sentido de la flecha, en el sentido ascendente del eje de las ordenadas. Por tanto, dicho gráfico muestra de qué manera varía la transmisión con el número de onda (*K*) y cómo dichos valores de transmisión son mayores con valores crecientes de tensión aplicada y, por lo tanto, de deformación elástica. En particular, se comprueba que se alcanzan valores de variación porcentual de hasta el 40% para la transmisión.

En la Figura 4 se muestra un gráfico donde se representa la variación de la transmisión óptica con la tensión mecánica aplicada, cuando se utiliza como capa activa una película que comprende nanopartículas de oro de mayor espesor que la utilizada en el ejemplo de la Figura 3, y más concretamente, con el mismo espesor que el material compuesto del ejemplo de la Figura 2.

Como se puede comprobar, el resultado de modificar el material compuesto utilizado para el ejemplo de la Figura 3, incrementando el espesor de la película de oro, es decir, de la capa activa proporcionada sobre el patrón, se traduce en una menor variación de los valores de transmisión en función del estiramiento (tensión mecánica extensiva), tal y como se puede comprobar por la mayor distancia entre curvas, así como un mayor rango de valores cubierto en el eje de las ordenadas.

Se comprueba, así, que la posibilidad de manipular la radiación óptica o térmica, y más concretamente el valor de la transmisión, puede optimizarse fácilmente ajustando el espesor de la capa activa del material compuesto.

Finalmente, en relación con las Figuras 5a-d, la morfología de la membrana se estudió, tanto en extensión como en reposo mediante microscopía electrónica de barrido, técnica que permitió obtener las imágenes mostradas.

En particular, en las Figuras 5a-d se muestra la variación en la morfología del micropatrón proporcionado sobre el sustrato en el material compuesto que se utilizó para los experimentos.

Así, en la Figura 5a se muestra una imagen ampliada de una porción de la membrana elastomérica del ensayo sobre la que se grabó un patrón micrométrico mediante un proceso fotolitográfico, para posteriormente depositar una capa activa compuesta de láminas de oro. En este ejemplo el patrón comprende una pluralidad de líneas o bandas paralelas. En la imagen mostrada en la Figura 5a no se ha aplicado ningún tipo de tensión mecánica ni, por lo tanto, presenta ningún grado de deformación elástica.

Sin embargo, en el caso de la Figura 5b se ha aplicado una tensión mecánica extensiva que se traduce en un estiramiento de la membrana de ensayo, alterando las características geométricas del patrón y la capa activa, lo cual tiene repercusión en el comportamiento y propiedades ópticas del material compuesto en su conjunto. En particular, se aprecia que, tras el estiramiento, existe una mayor distancia entre las líneas o bandas del patrón.

En la Figura 5c se aprecia el resultado de aplicar una mayor tensión mecánica extensiva que la aplicada en la figura 5b, lo que se traduce en un incremento de la separación entre las líneas o bandas del patrón, así como un ensanchamiento de las mismas.

Finalmente, en la Figura 5d se aprecia el resultado de cesar en la aplicación de tensión sobre la membrana de ensayo. Se comprueba que, ante la desaparición de dicha tensión, la membrana vuelve a un estado de relajación donde recupera la estructura inicial que presentaba en la figura 5a, sin presentar deformación elástica permanente. La membrana recupera, por tanto, los valores iniciales de transmisión y reflexión ópticas.

REIVINDICACIONES

1.- Método de fabricación de un material compuesto, con al menos una propiedad óptica regulable, que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar un sustrato deformable elásticamente;

b) proporcionar un patrón sobre al menos una porción del sustrato;

c) proporcionar al menos sobre el patrón una capa activa en un rango del espectro electromagnético que comprende al menos parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

2.- El método de la reivindicación 1, que además comprende, tras la etapa c), aplicar una tensión compresiva o extensiva a lo largo de al menos una dirección, de tal manera que el sustrato sufre una elongación o un acortamiento, respectivamente, a lo largo de la dirección de aplicación de la tensión.

3.- El método de la reivindicación 2, en donde la tensión aplicada se selecciona para producir una variación predeterminada de al menos una propiedad óptica del material compuesto, en base a una relación entre la tensión aplicada y la variación de dicha propiedad óptica.

4.- El método de la reivindicación 3, en donde la relación entre la tensión aplicada y la variación de dicha propiedad óptica se determina mediante un proceso de calibración que comprende:

- determinar un valor de referencia de la propiedad óptica del material compuesto en ausencia de tensión;
- determinar la variación de dicha propiedad óptica respecto a dicho valor de referencia en función de la tensión aplicada; y
- establecer la relación entre la tensión aplicada y la variación de dicha propiedad óptica.

5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 - 4, que además comprende:

- proporcionar un soporte rígido extensible y/o comprimible a lo largo de al menos una dirección;
- acoplar el material compuesto al soporte rígido extensible y/o comprimible; y
- fijar, por medio del soporte rígido extensible y/o comprimible, al menos una dimensión del material compuesto tras haber aplicado la tensión.

6.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa b) el patrón se proporciona mediante microlitografía, nanolitografía, texturizado mediante tratamiento láser y/o litografía de impresión.

7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa c) el espesor de la capa activa se selecciona para obtener un valor predeterminado de una propiedad óptica del material compuesto, en base a una relación entre dicha propiedad óptica y el espesor de la capa activa.

8.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato es una membrana que comprende al menos una composición polimérica, preferiblemente estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una parte del sustrato comprende un coeficiente de Poisson negativo, de tal manera que: ante la aplicación de una tensión extensiva el sustrato adquiere una elongación a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión, y ante la aplicación de una tensión compresiva, el sustrato adquiere un acortamiento a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión.

10.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el espesor del sustrato está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

11.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el patrón proporcionado en la etapa b) es un texturizado micrométrico y/o nanométrico.

12.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el patrón está configurado para proporcionar una respuesta óptica activa al menos en parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

13.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el patrón es un patrón unidimensional o bidimensional.

14.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el patrón comprende una pluralidad de líneas paralelas y/o una pluralidad de estructuras columnares, y/o en donde el patrón es un patrón cuadrado, una retícula y/o una distribución periódica de agujeros.

15.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el patrón tiene una periodicidad comprendida entre 100 nm y 10 µm.

16.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño del patrón está comprendido en el intervalo de 100 nm a 50 µm.

17.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa activa comprende una lámina, micropartículas, nanopartículas, microestructuras y/o nanoestructuras.

18.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa activa comprende una pluralidad de nanopartículas y/o micropartículas distribuidas aleatoriamente o de acuerdo a una ordenación 1D o 2D.

19.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa activa está compuesta por al menos uno de entre los siguientes materiales: un metal, un semiconductor o un material reflectante.

20.- El método de la reivindicación 19, en donde la capa activa comprende al menos una capa de oro o de aluminio.

21.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa activa se proporciona mediante pulverización catódica o mediante evaporación mediante cañón de electrones.

22.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el espesor de la capa activa está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

23.- Material compuesto con al menos una propiedad óptica regulable, que comprende:

- un sustrato deformable elásticamente;
- un patrón dispuesto sobre al menos una porción del sustrato; y
- una capa activa en un rango del espectro electromagnético que abarca al menos parte del espectro visible y/o parte del espectro infrarrojo térmico dispuesta sobre el patrón.

24.- El material compuesto de la reivindicación 23, en donde el sustrato es una membrana que comprende al menos una composición polimérica, preferiblemente estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

25.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 o 24, en donde al menos una parte del sustrato comprende un coeficiente de Poisson negativo, de tal manera que: ante la aplicación de una tensión extensiva el sustrato adquiere una elongación a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión, y ante la aplicación de una tensión compresiva, el sustrato adquiere un acortamiento a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la tensión.

26.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, en donde el espesor del sustrato está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

27.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en donde el patrón es un texturizado micrométrico y/o nanométrico.

28.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, en donde el patrón está configurado para proporcionar una respuesta óptica activa al menos en parte del espectro visible y/o del espectro infrarrojo térmico.

29.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 28, en donde el patrón es un patrón unidimensional o bidimensional.

30.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 29, en donde el patrón comprende una pluralidad de líneas paralelas y/o una pluralidad de estructuras columnares, y/o en donde el patrón es un patrón cuadrado, una retícula y/o una distribución periódica de agujeros.

31.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 30, en donde el patrón tiene una periodicidad comprendida entre 100 nm y 10 µm.

32.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 31, en donde el tamaño del patrón está comprendido en el intervalo de 100 nm a 50 µm.

33.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 32, en donde la capa activa comprende una lámina, micropartículas, nanopartículas, microestructuras y/o nanoestructuras.

34.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 33, en donde la capa activa comprende una pluralidad de nanopartículas y/o micropartículas distribuidas aleatoriamente o de acuerdo a una ordenación 1D o 2D.

35.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 34, en donde la capa activa está compuesta por al menos uno de entre los siguientes materiales: un metal, un semiconductor o un material reflectante.

36.- El material compuesto de la reivindicación 35, en donde la capa activa comprende al menos una capa de oro o de aluminio.

37.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 36, en donde el espesor de la capa activa está comprendido en el intervalo de 100 nm a 2 mm.

38.- El material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 23 a 37, fabricado por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

39.- Dispositivo sensor que comprende un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 38.

40.- El dispositivo sensor de la reivindicación 39, que comprende adicionalmente un soporte rígido extensible y/o comprimible a lo largo de al menos una dirección, en donde el material compuesto está acoplado al soporte rígido extensible y/o comprimible.

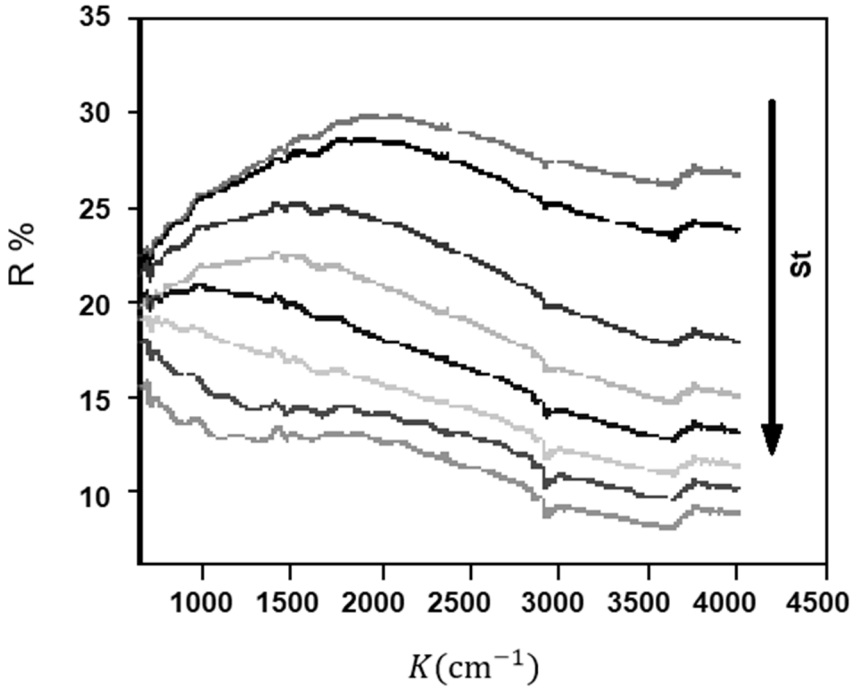

35
30
25
20
15
10
R %
St
1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500
$K(\mathrm{cm}^{-1})$

FIG. 1

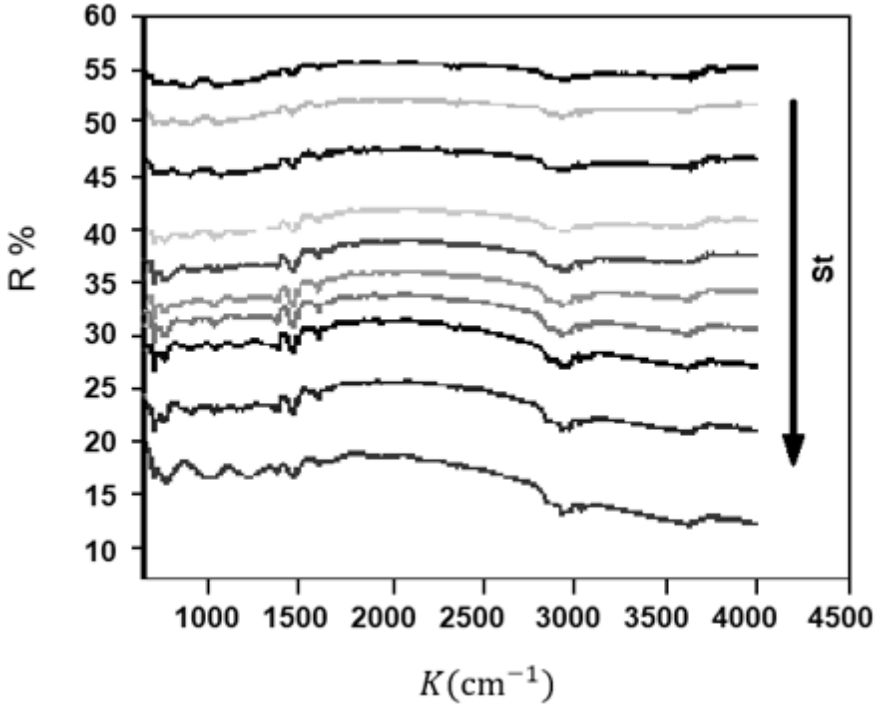

60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
R %
St
1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500
$K(\mathrm{cm}^{-1})$

FIG. 2

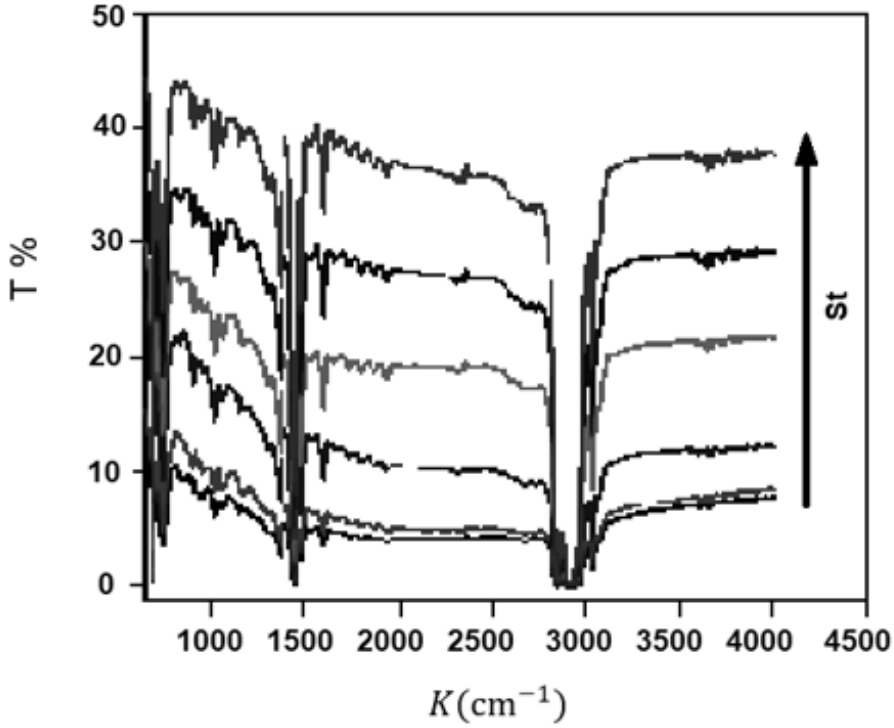

50
40
30
20
10
0
T %
St
1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500
$K(\mathrm{cm}^{-1})$

FIG. 3

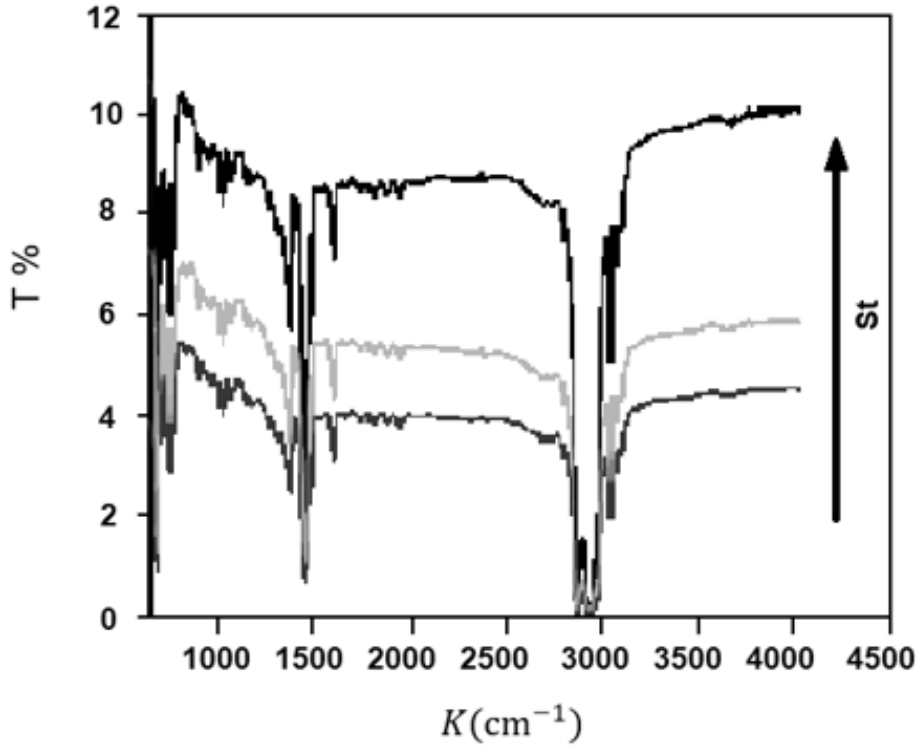

12
10
8
6
4
2
0
T %
St
1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 4500
$K(\mathrm{cm}^{-1})$

FIG. 4

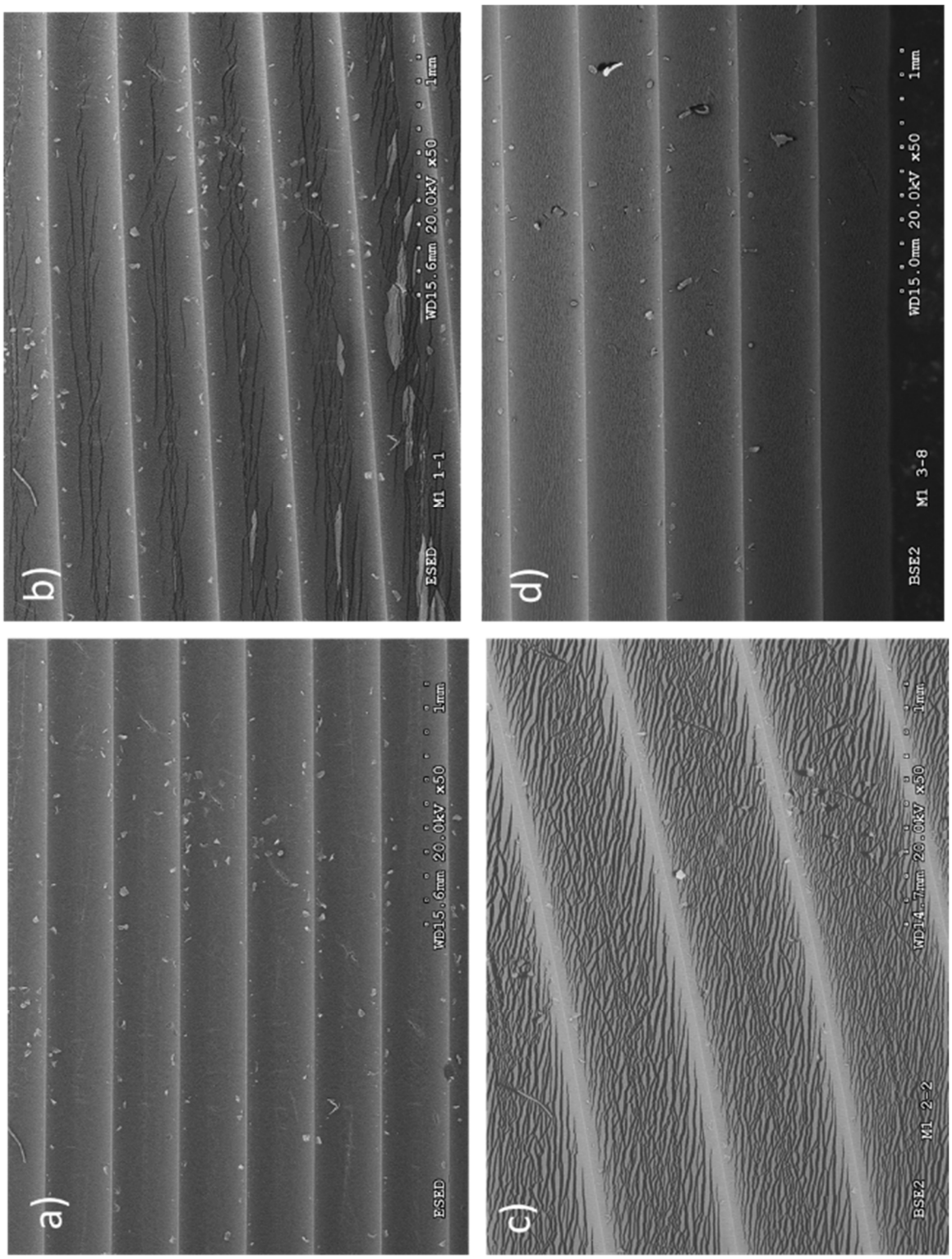

a)
WD15.6mm 20.0kV x50 1mm
ESED
b)
WD15.6mm 20.0kV x50 1mm
ESED M1 1-1
c)
WD14.7mm 20.0kV x50 1mm
BSE2 M1 2-2
d)
WD15.0mm 20.0kV x50 1mm
BSE2 M1 3-8

FIG. 5

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202230191

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 09.03.2022

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. CI.: ***G01B11/16*** (2006.01)
G01L1/24 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2018066937 A1 (IKEDA et al) 08/03/2018, todo el documento.	1-40
A	WO 2015154063 A1 (UNIV CALIFORNIA) 08/10/2015, todo el documento.	1-40
A	US 2010050788 A1 (SHIM YOUNGTACK) 04/03/2010, todo el documento.	1-40
A	US 2015267107 A1 (ZHU JIAHUA et al.) 24/09/2015, todo el documento.	1-40

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	Examinador	Página
17.05.2022	J. Botella Maldonado	1/2

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

G01L, G01B

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, NPL, XPESP, XPAIP, XPI3E, INSPEC.