

G01M 3/40 (2006.01)
G01M 3/16 (2006.01)
G01N 27/04 (2006.01)
G01N 27/12 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

(19)
 ČESKÁ
 REPUBLIKA



ÚŘAD
 PRŮMYSLOVÉHO
 VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-80**
 (22) Přihlášeno: **21.02.2022**
 (40) Zveřejněno: **25.01.2023**
(Věstník č. 4/2023)
 (47) Uděleno: **19.12.2022**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **25.01.2023**
(Věstník č. 4/2023)

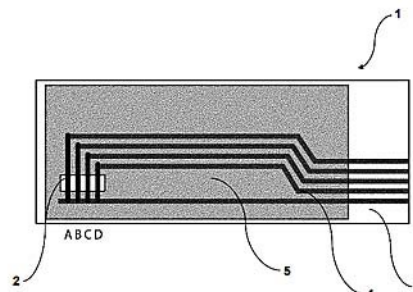
(56) Relevantní dokumenty:
 Shamitha Dissanayake, Christopher Vanlangenberg, Sanjay V.Patel, Todd Mlsna. Conducting absorbent composite for parallel plate chemicapacitive microsensors with improved selectivity. Sensors and Actuators B: Chemical. ELSEVIER, 30.09.2014, 2015, Vol. 206, ISSN https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.069, str. 548 až 554.
 WO 2019159015 A2; US 8900516 B2; CZ 308247 B6; WO 2015054784 A1.

(73) Majitel patentu:
 Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ
 Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň, Jižní
 Předměstí, CZ
 TESLA BLATNÁ, a.s., Blatná, CZ

(72) Původce:
 doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D., Mostek, CZ
 Ing. Michal Bodnár, Ph.D., Protivín, CZ
 Ing. Pavol Ozaňák, Vráž, CZ
 Ing. Silvan Pretl, Ph.D., Plzeň, Východní
 Předměstí, CZ
 doc. Ing. Tomáš Blecha, Ph.D., Pňovany, CZ
 Ing. Jiří Čengery, Ph.D., Žinkovy, CZ
 Ing. Jan Bělohoubek, Starý Plzenec, CZ
 doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D., Chotěšov, CZ
 Ing. Martin Janda, Plzeň, Severní Předměstí, CZ

(74) Zástupce:
 PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
 2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
 3

skupiny: voda, oleje, kyseliny, zásady, protická rozpouštědla, aprotická rozpouštědla, polární rozpouštědla, nepolární rozpouštědla, alkoholy, ketony, aldehydy, ethery. Dále jsou popsány i způsoby vyhodnocení detekce kapalin tímto senzorem.



(54) Název vynálezu:
Elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin

(57) Anotace:
 Elektronický senzor (1) pro selektivní detekci kapalin zahrnuje alespoň dva senzorové elementy (2) tvořené tiskovou vrstvou nebo nánosovou vrstvou, která obsahuje polymerní matici a vodivé částice ze skupiny mikročástic nebo nanočástic kovu nebo uhlíku vázané v polymerní matici. Senzorové elementy (2) jsou odděleně uspořádány na společném nosném podkladu (3) a ke každému senzorovému elementu (2) je přivedena alespoň jedna vodivá dráha (4) uspořádaná na společném nosném podkladu (3). Každý senzorový element (2) má odlišné složení tiskové vrstvy nebo nánosové vrstvy od jiného senzorového elementu (2) na společném nosném podkladu (3), zejména má odlišné složení polymerní matrice. Konkrétní složení tiskové vrstvy nebo nánosové vrstvy každého senzorového elementu má odlišnou senzorickou odezvu na kontakt s kapalinou vybranou ze

Elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin

Oblast techniky

5

Vynález se týká oblasti detekce úniku průmyslových kapalin, hlavně olejů, elektrolytů, kyselin, zásad a jiných kapalin nebezpečných pro životní prostředí, konkrétně se týká elektronického senzoru pro selektivní detekci kapalin a rozpoznání jejich úniku jako i typu unikající kapaliny.

10

Dosavadní stav techniky

V současnosti se únik olejů a dalších průmyslových kapalin detekuje různými způsoby. V průmyslu i v běžném životě jsou úniky a průsaky olejů, či jiných průmyslových kapalin velkým problémem. Je tedy nezbytné těmto událostem zabránit, a to nejlépe ve stavu příznaků blížící se závady nebo bezprostředně po vzniku závady či havarijního stavu. Vedle detekce samotné látky, jejíž únik se v určitém místě nebo provozu očekává, je velmi důležité i v případě havárie a úniku neznámé kapaliny rychle v terénu rozeznat její charakter. A to zejména jestli se jedná o oleje, ropné produkty, kyseliny, zásady, protická nebo aprotická rozpouštědla, elektrolyty aj. Tím by se mohl učinit patřičný rychlý zásah, než bude provedena precizní analýza dané kapaliny. V současnosti je vyvinuta řada řešení pro detekci úniku specifických kapalin, zejména olejů, vody aj.

Pro detekci úniků ropných produktů a olejů se široce používají kabelové senzory opatřené izolačním materiálem schopným interakce s detekovanou kapalinou. V dokumentu WO 2017213381 A1 takový materiál interaguje s detekovanou kapalinou pomocí absorpce nebo rozpuštění. Vlivem toho dochází k detekovatelné změně elektrického odporu mezi snímacími vodiči. Takové uspořádání nachází komerční realizaci. Dané senzory jsou často charakteru kabelu nebo silného vlákna s průměrem v řádu mm. Dalším přístupem jsou optické senzory založené na vyhodnocení indexu lomu přítomné kapaliny. Pro detekci úniků ropných produktů a olejů se dále používají plovákové senzory nebo vibrační senzory, přičemž přítomnost kapaliny se projeví změnou rezonanční frekvence. Tyto senzory reagují obecně na přítomnost jakékoliv kapaliny, takže pro zpřesnění se dále kombinují s vodivostním senzorem pro odlišení vodivých kapalin, jako je voda, a nevodivých kapalin, jako jsou oleje. Přesto nelze dosáhnout zcela selektivní detekce pouze olejů oproti jiným nevodivým typům kapalin. Další nevýhodou takového řešení je, že výše uvedené elektronické senzory nejsou dostupné v dostatečně tenkém a mechanicky ohebném provedení, které je potřebné pro jejich přímou aplikaci v úzkých prostorech, otvorech a dutinách, jaké jsou typické, např. pro konstrukční prvky dopravních prostředků a strojních zařízení, potrubí a kapalinové rozvody.

V jiných dokumentech jsou popsány senzory pro detekci olejů a dalších kapalin založené na principu elektricky vodivých vrstev, jejichž elektrická funkce je např. narušena přítomností kapaliny. Jedná se zejména o dokumenty KR 101467200 B1, JP 5904386 B2, WO 2019046961 A1, KR 102205502 B1. Dané senzory jsou založeny na směsích vodivých částic vhodných polymerů, které jsou kapalinami rozpouštěny. Nevýhodou takového řešení je zejména neselektivní detekce přítomnosti různých druhů kapalin a také nemožnost přímého nanášení elektronického senzoru bez nosného substrátu na různé povrchy, jako jsou 2D, strukturované 2,5D nebo 3D povrchy.

Patent CZ 308247 B6 popisuje lineární sensorový systém, který zahrnuje senzor reagující při průniku kapaliny změnou jeho plošného odporu. Senzor je tvořen jako vodivá tisková vrstva zahrnující nevodivou polymerní matici, ve které jsou vodivé mikročástice nebo nanočástice kovu či uhlíku, přičemž jejich koncentrace je vyšší, než je perkolační práh. Nevýhodou takového řešení je, že systém není schopen detekovat druh kapaliny, jelikož je k detekci průniku kapaliny využívána změna elektrického odporu, kdy vodivá tisková vrstva senzoru je rozpuštěna v případě

přítomnosti jakékoliv kapaliny schopné narušit nevodivou polymerní matici. To je ostatně nevýhoda v podstatě všech známých řešení sensorů na bázi rozpustných detekčních elementů.

Úkolem vynálezu proto je připravit takový elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin, který by poskytoval možnosti rozpoznání úniku více druhů kapalin, a provedl by detekci, o jaký specifický druh olejů, kyselin, zásad, rozpouštědel a dalších procesních kapalin se jedná. Dalším úkolem vynálezu je připravit takový elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin, který by umožňoval výrobu v tenké formě v řádu mikrometrů a který by bylo možné nanést jak na flexibilní polymerní substrát, tak na vláknitý porézní substrát, jako je papír, textilie nebo netkaná textilie. Dalším úkolem vynálezu je připravit takový elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin, který by bylo možné připravit v libovolné délce, či plošných rozměrech, čímž by bylo umožněno vytvářet uzavřené sensorové smyčky kolem různých objektů, konstrukcí, výrobních zařízení, potrubí nebo rezervoárů. Dalším úkolem vynálezu je připravit takový elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin, který by bylo možné natisknout na libovolný povrch, včetně planárních 2D, strukturovaných 2,5D, či 3D povrchů, což umožní vytvářet elektronické senzory přímo na součástech dílů, karosérií, či jiných částí zařízení, vozidel, či předmětů.

Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen pomocí elektronického senzoru pro selektivní detekci kapalin zahrnujícího alespoň dva sensorové elementy. Sensorové elementy jsou tvořené tiskovou vrstvou nebo nánosovou vrstvou obsahující polymerní matici a vodivé částice ze skupiny mikročástic nebo nanočástic kovu nebo uhlíku vázané v polymerní matici. Podstata vynálezu spočívá v tom, že sensorové elementy jsou odděleně uspořádány na společném nosném podkladu. A dále je ke každému sensorovému elementu přivedena alespoň jedna vodivá dráha uspořádaná na společném nosném podkladu. Každý sensorový element má odlišné složení tiskové vrstvy nebo nánosové vrstvy od dalších sensorových elementů na společném nosném podkladu, zejména má odlišné složení polymerní matrice. Konkrétní složení tiskové vrstvy nebo nánosové vrstvy každého sensorového elementu má odlišnou sensorickou odezvu na kontakt s kapalinou vybranou ze skupiny: voda, oleje, kyseliny, zásady, protická rozpouštědla, aprotická rozpouštědla, polární rozpouštědla, nepolární rozpouštědla, alkoholy, ketony, aldehydy, ethery aj. Takové řešení poskytuje možnost selektivního rozpoznání úniku různých druhů kapalin, přičemž vrstvy je možno nanést na společný nosný podklad v tenké vrstvě, zejména v řádu nanometrů až jednotek mm, nebo je lze aplikovat přímo na vybraný povrch. Dané sensorové elementy je tak následně možné aplikovat i na prostorově méně dostupné části zařízení, vozidel či na jiné díly. Sensorové elementy na tenkých flexibilních nosičích lze snadno omotat kolem objektů, konformně umístit ve tvarově složitých prostorech, jako jsou rohy, prohlubně, otvory apod., nebo je zasunout do úzkých prostor. Při přímém tisku lze tiskové vrstvy aplikovat na povrch vybraných prvků, které v konečném uspořádání tvoří tvarově složitou sestavu, do níž by jinak bylo obtížné nebo nemožné umístit senzor na samostatném nosiči až po jejím sestavení.

Pod pojmem „sensorový element“ se pro popis tohoto vynálezu rozumí realizace senzitivní vrstvy v definované geometrii.

Ve výhodném provedení je celková tloušťka elektronického senzoru v rozmezí od 20 nm do 3000 μm . Taková tloušťka je dosažena pomocí vybrané techniky tisku, či nánosování, které umožňují připravit elektronické senzory v libovolné délce či plošných rozměrech. Také zabezpečuje možnost umístění, či přímé natištění nebo aplikaci elektronického senzoru do stísněných, málo přístupných míst, jako jsou motory, dutiny karosérií a jiné komponenty u automobilů nebo jiných dopravních prostředků a pracovních strojů, či u různých zařízení, konstrukcí, infrastrukturních prvků a instalací, kde je potřebná detekce úniku kapalin.

V dalším výhodném provedení je společným nosným podkladem nesavý substrát, který může být ve formě planární folie nebo 3D povrchu, nebo savý substrát, či porézní 3D povrch.

V dalším výhodném provedení jsou vodivé dráhy sensorových elementů tvořené vrstvami vodivých tiskových formulací na bázi kovů nebo uhlíkových materiálů s nevodivými, či vodivými polymery.

5

Ve výhodném provedení je elektrická vodivost vodivých drah vyšší než 100 S/cm. V jiném výhodném provedení je elektrická vodivost vodivých drah vyšší než 1 S/cm v případě použití větší tloušťky tiskových vrstev nebo nánosových vrstev.

10

V dalším výhodném provedení jsou alespoň některé sensorové elementy a vodivé dráhy na společném nosném podkladu překryté ochrannou vrstvou, s výjimkou detekčních částí sensorových elementů. Takové uspořádání má za úkol chránit vodivé dráhy před degradací, zejména vlivem podmínek okolního prostředí. V případě přítomnosti kapaliny dojde k porušení integrity sensorické vrstvy, která se projeví změnou elektrické odezvy sensorového elementu daného elektronického senzoru.

15

Polymerní matrice sensorového elementu je s výhodou rozpustná ve vybrané skupině kapalin, jako je voda, oleje, kyseliny, zásady, protická rozpouštědla, aprotická rozpouštědla, polární rozpouštědla, napolární rozpouštědla, alkoholy, ketony, aldehydy nebo ethery, a je realizována z materiálů vybraných zejména ze skupiny:

20

- a) Pro detekci vody: hydroxyetylcelulóza, hydroxypropylcelulóza, polyakrylamid, polyakrylát sodný, poly(*N*-vinylimidazol), poly(*N*-isopropylakrylamid), karboxymetyl celulóza, poly(etylglykol), xantanová guma, alginát sodný, polysacharidy, poly(vinylalkohol); PEDOT:PSS neboli poly(3,4-etylendioxythiofen) dopovaný polystyrenulfonátem, PANI:HCl neboli polyanilin dopovaný kyselinou chlorovodíkovou, PPY:HCl neboli polypyrol dopovaný kyselinou chlorovodíkovou;
- b) Pro detekci alkoholů: poly(2-hydroxyethylmethakrylát), poly(2-propylakrylát), poly(2-vinylpyridin), poly(4-vinylpyridin), poly(vinylfenol), polyvinylpyrrolidon, kopolymery polyvinylpyrrolidonu, poly(*N*-vinylimidazol), poly(4-vinylbenzoát), polypropylenglykol, etylcelulóza, metylcelulóza, nitrocelulóza;
- c) Pro detekci ketonů, etherů: PVC neboli polyvinylchlorid, poly(styren), poly(naftalen), PEVA neboli polyetylenvinylacetát, PMMA neboli polymethylmetakrylát, poly(metylakrylát), poly(glycidylmethakrylát), poly(1-vinylanthracen), poly(2-vinylpyridin), poly(4-vinylpyridin), poly(vinylbenzylchlorid), PLA neboli polymer kyseliny mléčné, polykaprolakton, polykarbonát, poly(*N*-vinylkarbazol);
- d) Pro detekci napolárních rozpouštědel a olejů: poly(styren), kopolymery poly(styrenu), poly(naftalen), PMMA neboli polymethylmetakrylát, poly(metylakrylát), PVDC neboli polyvinylidenchlorid, poly(*N*-vinylkarbazol), poly(vinylacetát), polykaprolakton, etylcelulóza, alkydy, vosky, polyisobutylem;
- e) Pro detekci aprotických rozpouštědel: poly(styren), kopolymery poly(styrenu), poly(naftalen), PMMA neboli polymethylmetakrylát, poly(metylakrylát), PVDC neboli polyvinylidenchlorid, poly(*N*-vinylkarbazol), poly(vinylacetát), polykaprolakton, PVDF neboli polyvinylidenfluorid, poly(urethany), PANI neboli polyanilin.

45

50

Ve výhodném provedení elektronický senzor obsahuje alespoň dva sensorové elementy tvořené tiskovou elektricky vodivou vrstvou nebo nánosovou elektricky vodivou vrstvou obsahující polymerní matrici, přičemž vodivé částice jsou v polymerní matrici v koncentraci vyšší, než je percolační práh, což zapříčiňuje nárůst elektrického odporu či impedance v případě styku elektronického senzoru s vhodnou kapalinou, a to i o několik řádů, nicméně nárůst je nižší v případě použití vodivé polymerní matrice.

55

V jiném výhodném provedení elektronický senzor obsahuje alespoň dva senzorové elementy tvořené tiskovou elektricky nevodivou vrstvou nebo nánosovou elektricky nevodivou vrstvou obsahující polymerní matici, přičemž vodivé částice jsou v polymerní matici v koncentraci nižší, než je perkolační práh. V takovém případě dochází k snížení elektrického odporu či impedance v případě styku elektronického senzoru s vhodnou kapalinou, která naruší polymerní matici a společně s vodivými částicemi umožní průchod elektrického proudu. Mezi vhodné kapaliny lze zařadit například elektrolyty, nebo obecně roztoky iontových sloučenin, které díky iontové vodivosti umožní průchod elektrického proudu přes detekční část senzoru.

Podstata vynálezu dále spočívá také ve specifickém způsobu vyhodnocení detekce kapalin elektronickým senzorem vytvořeným podle tohoto vynálezu, kdy se elektronický senzor vystaví působení kapaliny a následně se vyhodnocuje změna elektrického odporu všech senzorových elementů, přičemž na základě změny elektrického odporu konkrétního senzorového elementu nebo na základě celkové kombinace změn elektrických odporů všech senzorových elementů se určí typ kapaliny.

V dalším výhodném provedení způsobu vyhodnocení detekce kapalin elektronickým senzorem vytvořeným podle tohoto vynálezu se elektronický senzor vystaví působení kapaliny a následně se vyhodnocuje změna elektrické vodivosti všech senzorových elementů, přičemž na základě změny elektrické vodivosti konkrétního senzorového elementu nebo na základě celkové kombinace změn elektrických vodivostí všech senzorových elementů se určí typ kapaliny.

V dalším výhodném provedení způsobu vyhodnocení detekce kapalin elektronickým senzorem vytvořeným podle tohoto vynálezu se elektronický senzor vystaví působení kapaliny a následně se vyhodnocuje změna frekvenčně impedanční charakteristiky, k níž dochází v přítomnosti kapaliny. Takové vyhodnocení je podmíněno fyzikálně chemickými změnami v případě styku kapaliny s polymerní maticí, kdy dochází k narušení struktury elektricky vodivé tiskové vrstvy nebo elektricky vodivé nánosové vrstvy. Takové vyhodnocení poskytuje možnost jednoznačného určení třídy kapalin v případě vyššího stupně optimalizace. Také i specifické určování jednotlivých kapalin v případě použití hlubší analýzy pomocí impedanční spektroskopie, či sledování kinetiky průběhu změny elektrických veličin.

Hlavní výhodou elektronického senzoru podle tohoto vynálezu spočívá zejména v tom, že umožňuje detekovat únik více druhů kapalin, nejen olejů, kyselin, zásad, vody aj., a zároveň rozpoznat, o jaký specifický druh detekované kapaliny se jedná. Elektronický senzor podle tohoto vynálezu dále poskytuje výhodu v přípravě senzorů tiskem nebo nánosovou technikou umožňující realizaci funkčních vrstev s velmi malou tloušťkou v řádů desítek nanometrů až jednotek mm. Díky tomu lze dosáhnout velmi tenkého provedení senzorů jak na flexibilních polymerních substrátech, které mohou zároveň zabránit dalšímu úniku kapalin, tak i na vláknitých a porézních substrátech, jako je papír, textilie, netkaná textilie. Vedle daných 2D a 2,5D substrátů lze senzor připravit pomocí tisku či nánosování na libovolný rigidní 3D předmět či díl. Další výhodou elektronického senzoru podle tohoto vynálezu je, že přípravou pomocí tisku nebo nánosováním je možné připravit senzory v libovolné délce, plošných rozměrech i 3D tvarech, které umožní vytvářet, např. uzavřené senzorové smyčky kolem různých konstrukčních prvků, rozvodů, výrobních zařízení nebo rezervoárů.

Z hlediska tiskových technik lze pro přípravu tiskem na planární 2D a 2,5D povrchy použít tiskové techniky offset, sítotisk, hlubotisk, flexotisk, inkjet, risografie, mikrodensing, aerosol jet printing, termotransfer, tampónový tisk aj. Z pohledu nánosovacích technik pak sprejování, štěrbínové nánosování, ponor, spincoating. Pro přípravu senzorů na 3D povrch lze použít tiskové techniky sítotisk, flexotisk, inkjet, mikrodensing, aerosol jet printing, termotransfer, tampónový tisk aj., nebo nánosovací techniky sprejování, štěrbínové nánosování, ponor, spincoating, ale i 3D tisk ve svých různých realizacích, jako je FDM neboli modelování tavené depozice nebo SLS neboli selektivní laserové sintrování.

Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

5

obr. 1 zobrazuje schéma elektronického senzoru, obsahujícího natištěné sensorové elementy A–D, které reagují na různé typy kapalin;

10

obr. 2 zobrazuje sensorickou odezvu ve smyslu změny elektrického odporu jednotlivých sensorových elementů elektronického senzoru podle obrázku 1 při kontaktu s danými typy kapalin (bílá: žádná, či nevýznamná změna odporu, černá: významná změna odporu);

15

obr. 3 zobrazuje schéma elektronického senzoru, obsahujícího natištěné sensorové elementy A–H, které reagují na různé typy kapalin;

20

obr. 4 zobrazuje elektronický senzor se dvěma sensorovými elementy natištěnými na 3D povrchu; a

obr. 5 zobrazuje elektronický senzor se dvěma sensorovými elementy natištěnými na 3D povrchu s ochrannou vrstvou vymezující rezervoár pro kapalinu kolem sensorových elementů.

Příklady uskutečnění vynálezu

25

Příklad 1

30

35

Pomocí tisku byl připraven sensorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s hydraulickým olejem a vybraným typem aprotického rozpouštědla 1. Byla připravena tisková formulace, která se sestávala z 25 % hmotn. grafitu, 5 % hmotn. sazí a 15 % hmotn. nepolárního kopolymeru rozpuštěného v nepolárním rozpouštědle. Pomocí tiskové techniky sítotisku byly natištěny aktivní vrstvy sensorového elementu 2 o šířce 5 mm a délce 70 mm. Ty byly následně vysušeny při 90 °C po dobu 15 minut. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné sensorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 µl hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1, aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1921; 1; 84; 1, 1. Z výsledků je patrné, že sensorový element 2 reagoval na hydraulický olej změnou odporu o více než 3 řády a na aprotické rozpouštědlo 1 změnou odporu o téměř dva řády.

40

Příklad 2

45

50

Pomocí tisku byl připraven sensorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s vodou, alkoholy nebo aprotickými rozpouštědly. Byla připravena tisková formulace, která se sestávala z 20 % hmotn. grafitu, 6 % hmotn. sazí a 15 % hmotn. vodou rozpustného polymeru rozpuštěného ve vodě. Pomocí tiskové techniky sítotisk byly natištěny aktivní vrstvy sensorového elementu 2 o šířce 5 mm a délce 70 mm. Ty byly následně vysušeny při 90 °C po dobu 15 minut. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné sensorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 µl hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1, aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 2002; 6244; 3696; 867. Z výsledků je patrné, že sensorový element 2 reagoval na řadu použitých rozpouštědel změnou odporu o více než 2 až 3 řády, naopak nereagoval na přítomnost oleje.

Příklad 3

Pomocí tisku byl připraven senzorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s vodou. Byla připravena tisková formulace, která se sestávala z 25 % hmotn. grafitu, 2 % hmotn. sazí a 5 % hmotn. vodou rozpustného polymeru rozpuštěného ve vodě. Pomocí tiskové techniky sítotisk byly natištěny aktivní vrstvy senzorového elementu 2 o šířce 5 mm a délce 70 mm. Ty byly následně vysušeny při 90 °C po dobu 15 minut. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné senzorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 µl hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1, aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 2158; 1,4; 1,1; 1. Z výsledků je patrné, že senzorový element 2 reagoval výrazně pouze na přítomnost vody změnou odporu o více než 3 řády, naopak nereagoval na přítomnost oleje, aprotických rozpouštědel, ethanolu.

15

Příklad 4

Pomocí tisku byl připraven senzorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s vybraným typem aprotického rozpouštědla 1. Byla připravena tisková formulace, která se sestávala z 20 % hmotn. grafitu, 2 % hmotn. sazí a 10 % hmotn. fluorovaného polymeru rozpuštěného v aprotickém rozpouštědle. Pomocí tiskové techniky sítotisk byly natištěny aktivní vrstvy senzorového elementu 2 o šířce 5 mm a délce 70 mm. Ty byly následně vysušeny při 110 °C po dobu 20 minut. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné senzorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 µl hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1, aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 1; 16706; 1; 1. Z výsledků je patrné, že senzorový element 2 reagoval výrazně pouze na přítomnost aprotického rozpouštědla 1 změnou odporu o více než 4 řády, naopak nereagoval na přítomnost vody, oleje, aprotického rozpouštědla 2, ethanolu.

20

25

30

Příklad 5

Pomocí tiskových formulací z příkladů 1 až 4 byl vytištěn kombinovaný elektronický senzor 1, který obsahoval na společném nosném podkladu 3 celkem 4 senzorové elementy 2 s různými aktivními vrstvami. K těmto aktivním vrstvám byly vytištěny i vodivé dráhy 4 na bázi stříbrného kompozitu, zobrazeny na obr. 1. Následně byl kombinovaný elektronický senzor 1 přetištěn ochrannou vrstvou 5 v podobě UV tvrditelného dielektrika, které chránilo mechanicky i chemicky stříbrné vodivé dráhy 4 a zároveň vymezovalo aktivní část kombinovaného elektronického senzoru 1. Aktivní vrstvy A až D senzorových elementů 2 podle obrázku 1 disponovaly různou citlivostí k různým kapalinám, jak bylo uvedeno v příkladech 1 až 4. Jejich senzorická odezva se v souvislosti s významnou změnou elektrického odporu řídila podle aplikované kapaliny schématem uvedeným v obrázku 2, kde černá barva značí významnou změnu elektrického odporu, bílá nevýznamnou změnu elektrického odporu.

35

40

45

Příklad 6

Na plastový díl z polypropylenu byl za užití tiskových formulací z příkladů 1 až 3 vytištěn pomocí techniky mikrodispenzingu neboli mikrodávkování kombinovaný elektronický senzor 1, který obsahoval 3 senzorové elementy 2 s různými senzitivními vrstvami. Mikrodispenzingu díky naprogramované x, y, z trajektorii pohybu umožnil natisknout daný kombinovaný elektronický senzor 1 na 3D tvar plastového dílu. K těmto senzitivním vrstvám byly vytištěny i vodivé dráhy 4 na bázi stříbrného kompozitu. Následně byl kombinovaný elektronický senzor 1 mikrodispenzingu přetištěn ochrannou vrstvou 5 pomocí UV tvrditelného dielektrika, které chránilo mechanicky i chemicky stříbrné vodivé dráhy 4 a zároveň vymezovalo aktivní část kombinovaného elektronického senzoru 1. Senzitivní vrstvy A až C senzorových elementů 2 měly

50

55

různou citlivost k různým kapalinám, jak bylo uvedeno v příkladech 1 až 3. Jejich senzorická odezva se v souvislosti s významnou změnou elektrického odporu řídila podle aplikované kapaliny schématem uvedeným v obrázku 2, kde černá barva značí významnou změnu elektrického odporu, bílá žádnou, či nevýznamnou změnu elektrického odporu.

5

Pod pojmem „mikrodispenzing“ se pro účely popisu tohoto vynálezu rozumí technika realizace dávek kapalného média v objemech menších než 1 μ l.

Příklad 7

10

Na 3D plastový díl 6 z kopolymeru polypropylenu byl vytištěn elektronický senzor 1 pomocí 3D FDM tisku, který je zobrazen na obrázku 4 a obrázku 5. Daný elektronický senzor 1 obsahoval dva senzorové elementy 2, reagující na různé kapaliny. První senzorový element 2 sloužil pro detekci aprotických rozpouštědel, jež jsou součástí elektrolytů, či součástí výrob baterií. Druhý senzorový element 2 sloužil pro detekci vody. Povrch 3D plastového dílu 6 byl ošetřen pomocí plazmy pro lepší adhezi následně tištěných vrstev. K tisku kontaktních plošek a přívodních elektricky vodivých drah 4 byla použita tisková struna na bázi polylaktidových polymerů kyseliny mléčné neboli PLA plněná stříbrnými částicemi, které zajišťovaly nízký elektrický odpor. K tisku prvního senzorového elementu 2 byla pomocí extruze vytvořena struna, kdy v rámci opakovaného průchodu extrudérem byla homogenizována směs polystyrenu a grafitu, kde obsah grafitu byl 10 % hmotn. První senzorový element 2 byl tvořen pěti těsně vedle sebe natištěnými vodivými drahami 4, které tvořily objekt cca 1 mm široký, 0,2 mm vysoký a 15 mm dlouhý. Druhý senzorový element 2 byl vytištěn na bázi kompozitu PVA a grafitu a sazí, kde podíl uhlíkových částic byl 12 % hmotn. Geometrie druhého senzorového elementu 2 pro detekci vody byla podobná, jako u prvního senzorového elementu 2 pro detekci aprotických rozpouštědel. Jako poslední byla natištěna ochranná vrstva 5 z PET, která překrývala stříbrné vodivé dráhy 4 a i oba senzorové elementy 2 z rozpustných uhlíkových kompozitů, vyjma detekční oblasti senzorových elementů 2.

Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné senzorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 μ l hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1 a aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu prvního senzorového elementu 2 citlivého na aprotická rozpouštědla vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 1; 1561; 2340, 1. Změna elektrického odporu druhého senzorového elementu 2 citlivého na vodu vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 2632; 52; 2, 6.

35

Příklad 8

Pomocí techniky sprejování přes masku byl připraven senzorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s hydraulickým olejem a vybraným typem aprotického rozpouštědla 1. Daný senzorový element 2 v podobě senzitivní vrstvy byl připraven na vnitřní část vany, která má zabránit úniku oleje do okolí v situaci, kdy dojde k úniku oleje z převodové skříňové stroje. Byla připravena sprejová formulace, která se sestávala z 15 % hmotn. grafitu, 1 % hmotn. sazí a 6 % hmotn. nepolárního kopolymeru rozpuštěného v nepolárních rozpouštědlech. Pomocí samolepící masky, která byla aplikována po celé délce vany, včetně stěn vany až po její okraj, bylo pomocí sprejování nejprve vytvořeno paralelně vedle sebe celkem 5 senzorových elementů 2, které byly široké 10 mm a dlouhé 540 mm. Po vysušení v horkovzdušné sušárně při 100 °C po dobu 20 minut byla aplikována maska pro sprejování kontaktních ploch na bázi stříbrného kompozitu. Následně proběhlo sušení masky za stejných podmínek, jako proběhlo sušení senzorového elementu 2. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné senzorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 μ l hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1 a aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R0 byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1423; 1; 51; 1, 1. Z výsledků je patrné, že senzorový element 2 reagoval na hydraulický olej změnou odporu o více než 3 řády a na aprotické rozpouštědlo 1 změnou odporu o téměř dva řády.

55

Příklad 9

Pomocí tisku byl připraven senzorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s vybraným typem aprotického rozpouštědla 1. Byla připravena tisková formulace, která se sestávala z 0,2 % hmotn. sazí a 10 % hmotn. fluorovaného polymeru rozpuštěného v aprotickém rozpouštědle. Pomocí tiskové techniky sítotisk byly natištěny aktivní vrstvy o šířce 5 mm a délce 70 mm. Ty byly následně vysušeny při 110 °C po dobu 20 minut. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné senzorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 µl hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1 s LiClO₄, aprotického rozpouštědla 2 s LiClO₄ a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R₀ byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 1; 0,32; 1; 1. Z výsledků je patrné, že senzorový element 2 reagoval pouze na přítomnost aprotického rozpouštědla 1 s LiClO₄ změnou odporu cca 3násobným poklesem, naopak nereagoval na přítomnost vody, oleje, aprotického rozpouštědla 2 s LiClO₄, ethanolu.

Příklad 10

Pomocí tisku byl připraven senzorový element 2 vykazující změnu elektrického odporu při kontaktu s vodou a aprotickým rozpouštědlem 1. Byla připravena tisková formulace, která sestávala z 10 % hmotn. grafitu, 3 % hmotn. sazí a 3 % hmotn. vodivého polymeru PEDOT:PSS neboli poly(3,4-etylendioxythiofen) dopovaný polystyren sulfonátem ve vodě.

Pomocí tiskové techniky sítotisk byly natištěny aktivní vrstvy senzorového elementu 2 o šířce 5 mm a délce 30 mm. Ty byly následně vysušeny při 90 °C po dobu 15 minut. Při testu citlivosti na vybrané kapaliny bylo na samostatné senzorové elementy 2 nakápnuto mikrometrickou pipetou 100 µl hydraulického oleje, vody, aprotického rozpouštědla 1, aprotického rozpouštědla 2 a ethanolu. Změna elektrického odporu vyjádřená jako poměr R/R₀ byla pak pro dané kapaliny po 5 minutách po nakápnutí 1; 2; 1.5; 1; 1. Z výsledků je patrné, že senzorový element 2 reagoval na vodu a aprotické rozpouštědlo 1 malou změnou odporu, naopak nereagoval na přítomnost oleje.

Příklad 11

Příprava na 3D plastový díl 6 byla stejná jako v příkladu 7, přičemž byly natištěny dva senzorové elementy 2, kolem kterých bylo pomocí FDM a PET materiálu natištěno dielektrikum tvořící mechanickou bariéru o výšce 2 mm. Ta určovala úroveň, při jakém množství kapaliny uniklé do objemu 3D plastového dílu 6 byla detekována kapalina. Tím bylo možné nastavit citlivost daného elektronického senzoru 1 k úniku kapaliny ze zařízení, a tak například vyloučit drobný únik, který by mohl být přirozený a akceptovatelný pro určitou činnost zařízení.

Průmyslová využitelnost

Elektronický senzor pro selektivní detekci kapalin podle tohoto vynálezu lze využít pro detekci úniku kapalin, a/nebo detekci typu uniklých kapalin. Elektronický senzor lze dále využít pro detekci kontaminace kapalin, jako je únik olejů do vodních toků nebo nádrží. Elektronický senzor lze dále užít k detekci úniků kapalin, kdy bude na společném nosném podkladu aplikován do detekční oblasti – zemina, vodní tok, podlaha aj., nebo bude umístěn na libovolnou část stroje, zařízení, vozidla, a/nebo bude přímo natištěn na některý ze zmiňovaných povrchů.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Elektronický senzor (1) pro selektivní detekci kapalin, zahrnující alespoň dva senzorové elementy (2) tvořené tiskovou vrstvou nebo nánosovou vrstvou, obsahující polymerní matici a vodivé částice ze skupiny mikročástic nebo nanočástic kovu nebo uhlíku vázané v polymerní matici, **vyznačující se tím**, že senzorové elementy (2) jsou odděleně uspořádány na společném nosném podkladu (3) a ke každému senzorovému elementu (2) je přivedena alespoň jedna vodivá dráha (4) uspořádaná na společném nosném podkladu (3), přičemž každý senzorový element (2) má odlišné složení tiskové vrstvy nebo nánosové vrstvy od jiného senzorového elementu (2) na společném nosném podkladu (3), zejména má odlišné složení polymerní matrice, a má odlišnou senzoricou odezvu na kontakt s kapalinou vybranou ze skupiny: voda, oleje, kyseliny, zásady, protická rozpouštědla, aprotická rozpouštědla, polární rozpouštědla, nepolární rozpouštědla, alkoholy, ketony, aldehydy, ethery.
- 10 2. Elektronický senzor (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že celková tloušťka senzorového elementu (2) je v rozmezí od 20 nm do 3000 μm .
- 15 3. Elektronický senzor (1) podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že společný nosný podklad (3) je tvořen nesavým substrátem nebo savým substrátem.
4. Elektronický senzor (1) podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že společný nosný podklad (3) je tvořen planárním 2D substrátem, 2,5D substrátem či 3D substrátem.
- 20 5. Elektronický senzor (1) podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že vodivé dráhy (4) senzorových elementů (2) sestávají z vrstev vodivých tiskových formulací na bázi kovů nebo uhlíkových materiálů.
6. Elektronický senzor (1) podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že elektrická vodivost vodivých drah (4) je vyšší než 100 S/cm.
- 25 7. Elektronický senzor (1) podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že elektrická vodivost vodivých drah (4) je vyšší než 1 S/cm.
8. Elektronický senzor (1) podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že alespoň některé senzorové elementy (2) a vodivé dráhy (4) na společném nosném podkladu (3) jsou překryté ochrannou vrstvou (5), s výjimkou detekčních částí senzorových elementů (2).
- 30 9. Elektronický senzor (1) podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že polymerní matrice je rozpustná v kapalině ze skupiny: voda, oleje, kyseliny, zásady, protická rozpouštědla, aprotická rozpouštědla, polární rozpouštědla, nepolární rozpouštědla, alkoholy, ketony, aldehydy, ethery.
- 35 10. Elektronický senzor (1) podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že polymerní matrice je tvořena látkou/monomerem vybraným ze skupiny: hydroxyetylcelulóza, hydroxypropylcelulóza, polyakrylamid, polyakrylát sodný, poly(*N*-vinyl imidazol), poly(*N*-isopropylakrylamid), karboxymetylcelulóza, poly(etylen glykol), xantanová guma, alginát sodný, polysacharidy, poly(vinylalkohol), poly(2-hydroxyethylmethakrylát), poly(2-propylakrylát), poly(2-vinylpyridin), poly(4-vinylpyridin), poly(vinylfenol), polyvinylpyrrolidon, kopolymery polyvinylpyrrolidonu, poly(*N*-vinylimidazol), poly(4-vinylbenzoát), polypropylenglykol, etylcelulóza, metylcelulóza, nitrocelulóza, PVC, poly(styren), poly(naftalen), PEVA, PMMA, poly(metylakrylát), poly(glycidylmethakrylát), poly(1-vinylanthracen), poly(2-vinylpyridin), poly(4-vinylpyridin), poly(vinylbenzylchlorid), PLA, polykaprolakton, polykarbonát, poly(*N*-vinylkarbazol), poly(styren), kopolymery poly(styrenu), poly(naftalen), PMMA, poly(metylakrylát), PVDC, poly(*N*-vinylkarbazol), poly(vinylacetát), polykaprolakton, etylcelulóza, alkydy, vosky, polyisobutylen, PEDOT, PANI, PPY.
- 45

11. Elektronický senzor (1) podle některého z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň dva senzorové elementy (2) tvořené tiskovou elektricky vodivou vrstvou nebo nánosovou elektricky vodivou vrstvou obsahující polymerní matici a vodivé částice, které jsou v polymerní matici v koncentraci vyšší, než je perkolační práh.

5 12. Elektronický senzor (1) podle některého z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň dva senzorové elementy (2) tvořené tiskovou elektricky nevodivou vrstvou nebo nánosovou elektricky nevodivou vrstvou obsahující polymerní matici a vodivé částice, které vodivé částice jsou v polymerní matici v koncentraci nižší, než je perkolační práh.

10 13. Způsob vyhodnocení detekce kapalin elektronickým senzorem (1) vytvořeným podle některého z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že se elektronický senzor (1) vystaví působení kapaliny a následně se vyhodnocuje změna elektrického odporu všech senzorových elementů (2), přičemž na základě změny elektrického odporu konkrétního senzorového elementu (2) nebo na základě celkové kombinace změn elektrických odporů všech senzorových elementů (2) se určí typ kapaliny.

15 14. Způsob vyhodnocení detekce kapalin elektronickým senzorem (1) vytvořeným podle některého z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že se vyhodnocuje změna elektrické vodivosti všech senzorových elementů (2), přičemž na základě změny elektrické vodivosti konkrétního senzorového elementu (2) nebo na základě celkové kombinace změn elektrických vodivostí všech senzorových elementů (2) se určí typ kapaliny.

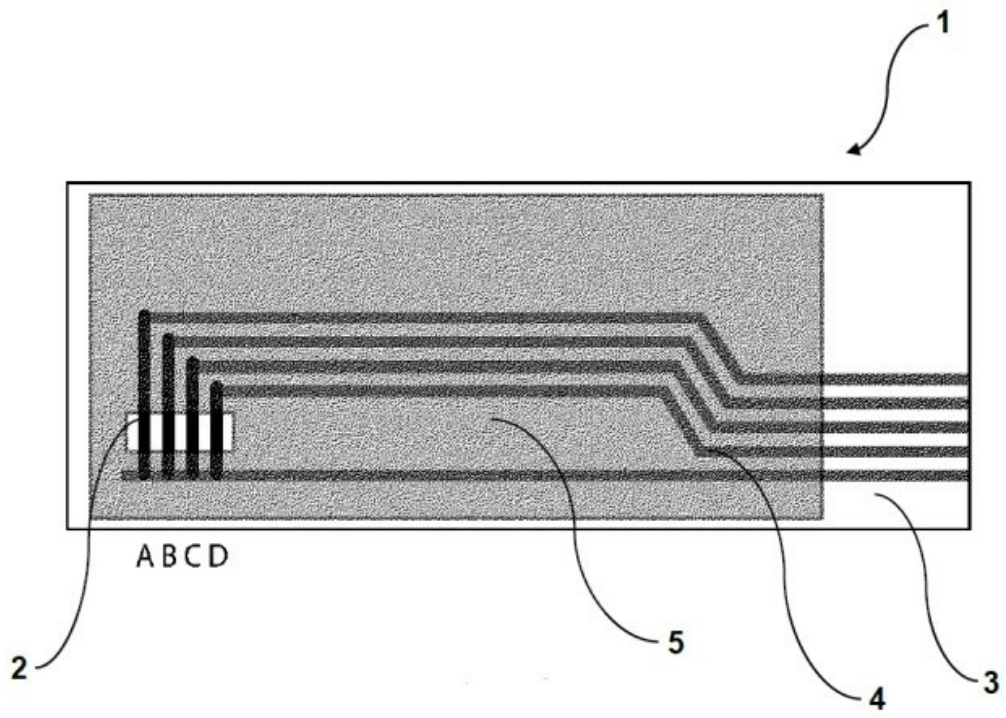
20 15. Způsob vyhodnocení detekce kapalin elektronickým senzorem (1) vytvořeným podle některého z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že se vyhodnocuje změna impedance všech senzorových elementů (2), či její frekvenční závislost, přičemž na základě změny impedance nebo její frekvenční závislosti konkrétního senzorového elementu (2) nebo na základě celkové kombinace změn impedancí nebo frekvenčních závislostí impedancí všech senzorových elementů (2) se určí typ kapaliny.

25

3 výkresy

Seznam vztahových značek:

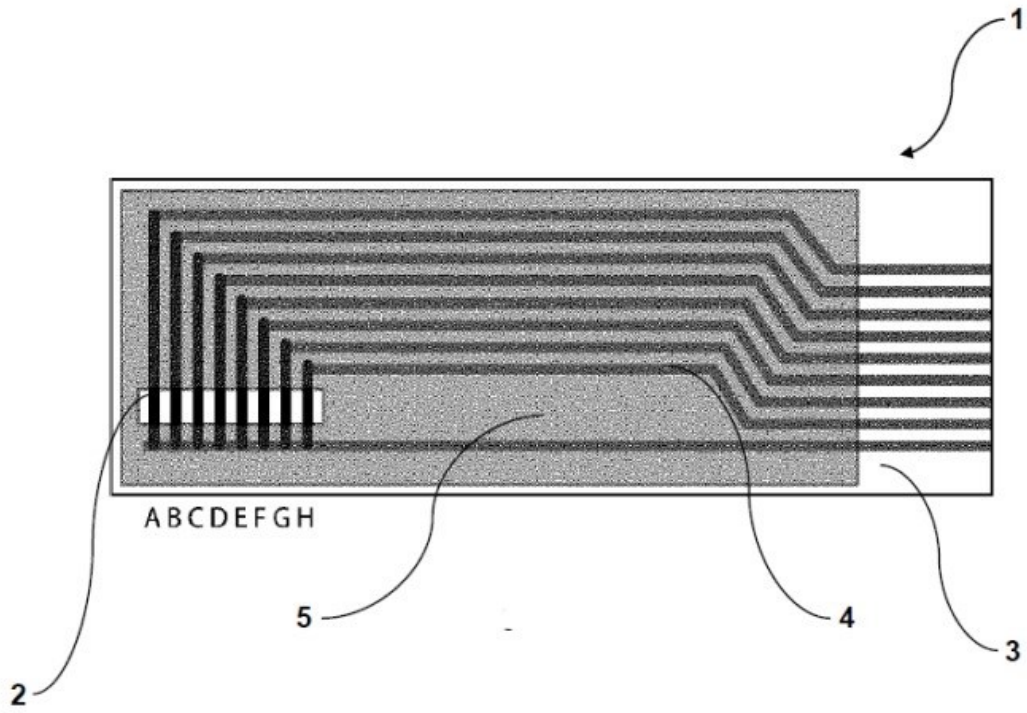
- 1 elektronický senzor
- 2 senzorový element
- 3 nosný podklad
- 4 vodivá dráha
- 5 ochranná vrstva
- 6 3D plastový díl



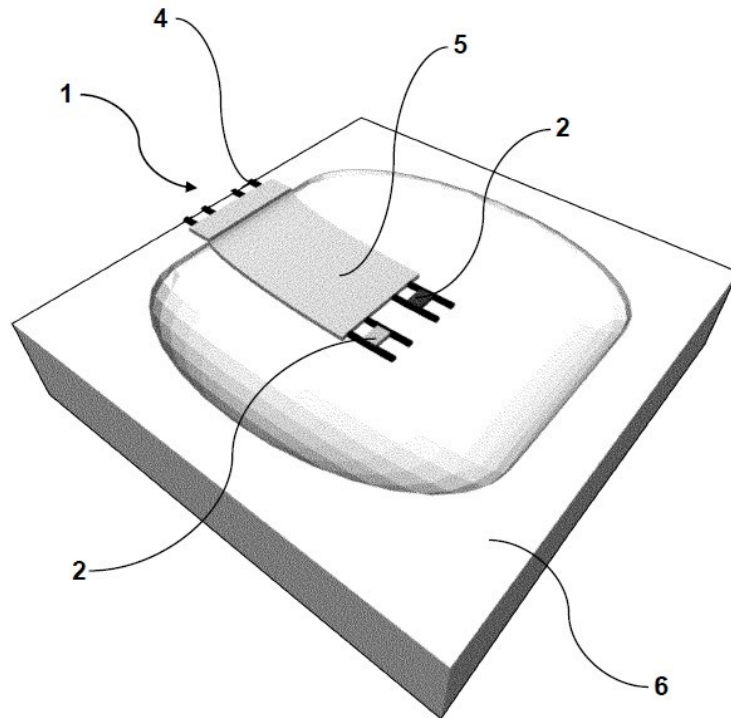
Obr. 1

Analyt	Typ senzoro­vého elementu			
	A	B	C	D
H ₂ O				
Aprotické rozp. 1				
Aprotické rozp. 2				
Hydraulický olej				
Etanol				

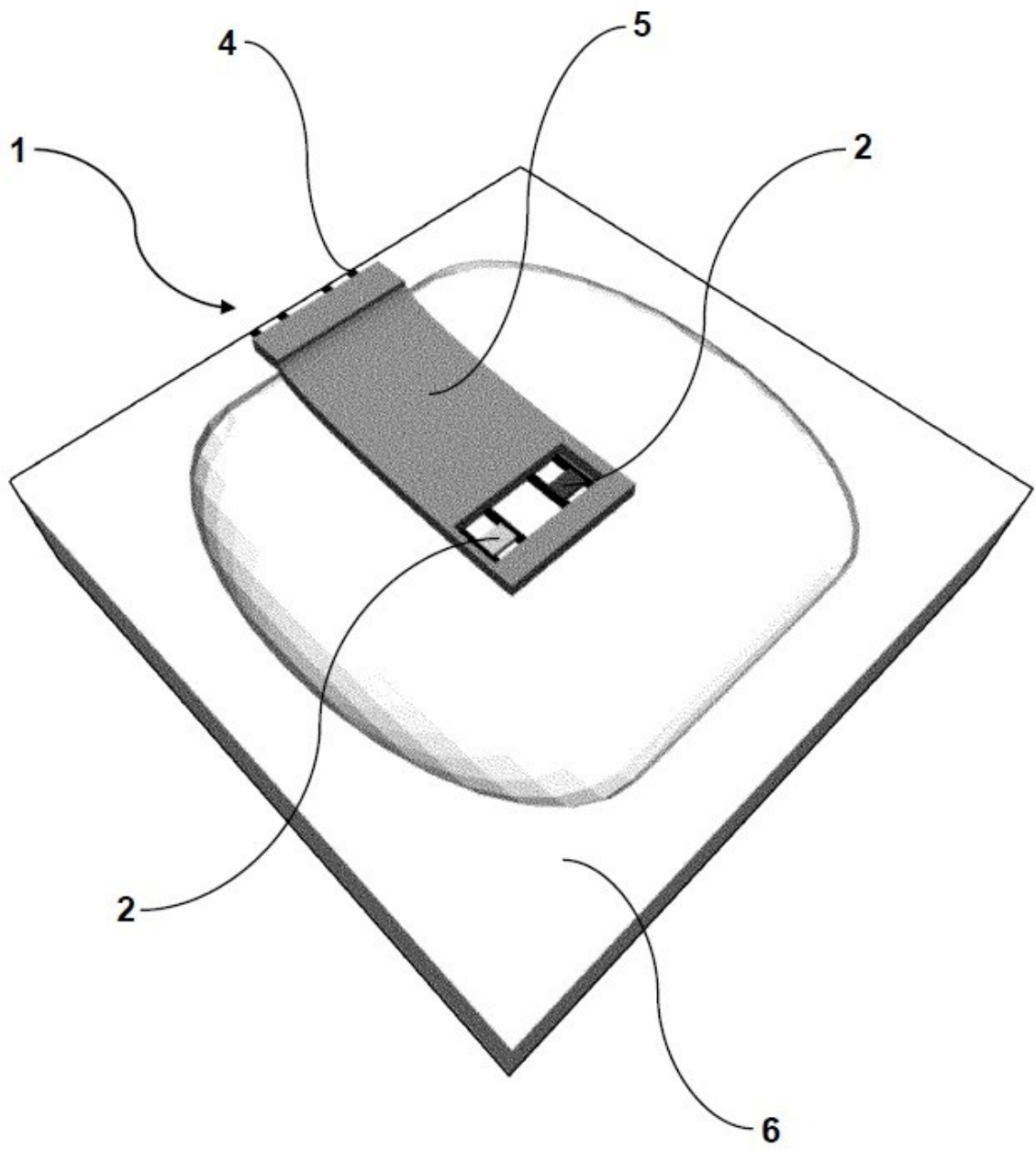
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5