

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 718**

21 Número de solicitud: 201730292

51 Int. Cl.:

C08F 285/00 (2006.01)

G01N 21/75 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

06.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.09.2018

Fecha de concesión:

21.01.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

28.01.2019

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/Hospital del rey s/n
09001 Burgos (Burgos) ES**

72 Inventor/es:

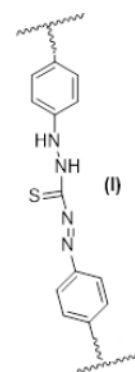
**VALLEJOS CALZADA, Saúl;
GARCÍA PÉREZ, José Miguel;
GARCÍA GARCÍA, Félix;
SERNA ARENAS, Felipe;
TRIGO LÓPEZ, Miriam;
SANJUAN CORTÁZAR, Ana;
REGLERO RUIZ, Jose Antonio;
MENDÍA JALÓN, Aranzazu;
MUÑOZ SANTAMARÍA, Asunción y
PASCUAL PORTAL, Blanca Sol**

54 Título: **Sensores colorimétricos de metales divalentes y/o aniones oxidantes en aguas de consumo, aguas industriales y/o productos alimentarios.**

57 Resumen:

Sensores colorimétricos de metales divalentes y/o aniones oxidantes en aguas de consumo, aguas industriales y/o productos alimentarios.

Copolímeros reticulados en forma de membranas densas o porosas (películas o filmes), así como su aplicación como sensores colorimétricos de metales divalentes y/o aniones oxidantes en medios acuosos, como por ejemplo en aguas potables e industriales, así como en productos alimentarios. La presente invención se refiere a los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I y a los procesos de obtención de los mismos.



ES 2 680 718 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

**SENSORES COLORIMÉTRICOS DE METALES DIVALENTES Y/O ANIONES
OXIDANTES EN AGUAS DE CONSUMO, AGUAS INDUSTRIALES Y/O PRODUCTOS
ALIMENTARIOS.**

5 OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la preparación de nuevos polímeros que actúan como sensores colorimétricos en medios acuosos y/o productos alimentarios de metales divalentes, como el mercurio o el cobre, así como de aniones oxidantes como los nitritos.

10 Los polímeros se presentan en forma de filmes o membranas densas, obtenidas por copolimerización de tres o más monómeros, entre los que se incluyen monómeros polifuncionales, para dar lugar a materiales con buenas propiedades mecánicas, tanto en seco como en hinchado, que se comportan como sensores sólidos colorimétricos.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La necesidad de utilizar sales inorgánicas de metales pesados en zonas de minería para la extracción de metales preciosos y/o minerales de interés ha provocado durante las últimas décadas que se desarrollen métodos de análisis para la determinación y cuantificación de dichos metales pesados. Por ejemplo, el control de la concentración de mercurio es del
20 máximo interés para evitar intoxicaciones en zonas próximas a minas de oro, ya que el mercurio se utiliza como extractante en ese tipo de industria.

El método clásico de determinación de la cantidad de mercurio en agua es la espectroscopia
25 de ultravioleta-visible. Este método requiere de reactivos complejantes de mercurio para formar compuestos coloreados, además de un espectrofotómetro de elevado coste económico para obtener los valores de absorbancia.

También existen los métodos colorimétricos, que por otra parte también requieren de
30 reactivos químicos. Estos procedimientos tienen en la práctica un error considerable, y necesitan la adición de un compuesto solvatocrómico, la obtención previa de una recta de calibrado de cada muestra con el coeficiente de extinción molar del compuesto solvatocrómico y otros parámetros empíricos tediosos de calcular.

Un tercer método de determinación de mercurio ampliamente usado es la espectroscopia de absorción atómica de llama. Éste método es más preciso, pero también requiere de un caro equipo de absorción atómica de llama.

5 Cabe decir que todas estas técnicas son extrapolables a la detección de cobre. Sin embargo, en cuanto a la detección de nitritos, los métodos utilizados se reducen a tiras reactivas (barato, pero con errores debidos a interferentes) y/o análisis de ICP-Masas (muy preciso, pero extremadamente caro y sin selectividad, ya que solo se obtiene el valor de nitrógeno total de la muestra).

10

En este marco, el desarrollo de moléculas que actúan como sensores cromogénicos o fluorogénicos, con el objetivo de facilitar la detección de simplificando el procedimiento y abaratando coste, es un tema de gran actualidad científica y tecnológica (R. Martínez-Mañez, F. Sancenon, Chem. Rev. 2003, 4419-4476; J. Janata, Chem. Rev. 2008, 108, 327-328). Su diseño, síntesis, y puesta a punto como sistema sensor da lugar a nuevas tecnologías de detección de analitos caracterizadas por ser baratas, por poseer elevada sensibilidad, y por su sencilla utilización que posibilita su empleo por personal no especializado. Es más, la preparación de membranas densas hidrofílicas como materiales sensores supone un paso más en el desarrollo de este campo (S. Vallejos, A. Muñoz, S. Ibeas, F. Serna, F. García, J. M. García, J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 15435-15441, S. Vallejos, A. Muñoz, S. Ibeas, F. Serna, F. García, J. M. García, J. Hazard. Mater. 2014, 276, 52-57, S. Vallejos, A. Muñoz, S. Ibeas, F. Serna, F. García, J. M. García, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015, 7, 921-928, J. L. Pablos, S. Vallejos, A. Muñoz, M. J. Rojo, F. Serna, F. C. García, J. M. García, Chem. Eur. J. 2015, 21, 8733-8736, S. Vallejos, A. Muñoz, F. García, R. Colleoni, R. Biesuz, G. Alberti, J. M. García, Sens. Actuators B. 2016, 233, 120-126). Así, la disposición de películas sólidas que se pueden manejar con facilidad, tanto en seco como en húmedo, abre nuevas perspectivas a esta tecnología.

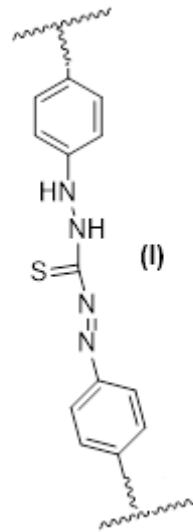
30

DESCRIPCIÓN

La invención hace referencia a nuevos procesos de preparación y modificación de copolímeros, y en particular de materiales acrílicos con comportamiento de gel, para la obtención de copolímeros con estructuras derivadas de dióxido de titanio que actúan a modo de

agente entrecruzante. Asimismo, hace referencia a las aplicaciones que se obtienen de estos materiales en distintos campos.

La invención se refiere a la preparación de nuevos copolímeros reticulados, tanto en forma de membrana densa o porosa, como de gel. Dichos copolímeros son copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I, derivadas de ditizona:



Los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I descritos en la presente invención se presentan en forma de filmes o membranas sólidas. Dichas membranas sólidas pueden ser membranas densas o membranas porosas. La invención se refiere a dichas membranas densas y asimismo a las membranas porosas obtenidas mediante procesos de espumado químicos y/o físicos llevados a cabo a partir de las membranas descritas previamente.

Los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I anteriormente descritos son membranas que actúan como sensores cromogénicos, es decir, son materiales que cambian de color en presencia de determinadas sustancias. Dicho cambio de color ocurre cuando hay cationes metálicos divalentes, y/o aniones oxidantes presentes en el medio.

A efectos de la presente invención son ejemplos no limitantes de metales divalentes, el mercurio [Hg(II)], el cobre [Cu(II)], el zinc [Zn(II)], el plomo [Pb(II)] o el cadmio [Cd(II)]. En

una realización preferente dicho cambio de color ocurre cuando hay cationes de mercurio [Hg(II)] y/o cobre [Cu(II)] presentes en el medio.

5 A efectos de la presente invención son ejemplos no limitantes de aniones oxidantes nitrito (NO_2^-), peryodato (IO_4^-), permanganato (MnO_4^-), hipoclorito (ClO^-) o los peróxidos. En una realización preferente dicho cambio de color ocurre cuando hay nitritos (NO_2^-) presentes en el medio.

10 Este comportamiento específico permite la detección de metales, tales como Hg(II) o Cu(II), y/o aniones oxidantes, tales como los nitritos (NO_2^-), por cambios en el espectro visible de color, de manera que además de con un espectrofotómetro, también se puede valorar a simple vista, así como cuantificar dichos metales y/o aniones oxidantes a través de la definición digital del color (RGB) de una fotografía tomada al material. El cambio de color por la presencia de cationes mercurio, por ejemplo, se observa por la inmersión de las
15 membranas o copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I de la presente invención, en los distintos medios sin ningún tipo de tratamiento previo de la muestra. Por tanto, los copolímeros reticulados de la invención se pueden utilizar como sensores para la detección cualitativa o cuantitativa de los metales y/o aniones oxidantes en cuestión.

20 A efectos de la presente invención, el término copolímero se utiliza de manera equivalente al término membrana, debido a la estructura de membrana de los copolímeros descritos en el presente documento. Así mismo, los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I descritos en la presente invención se denominan indistintamente membrana sensora o sensores cromogénicos debido a las propiedades que presentan, descritas en
25 este documento.

El término polímero se refiere a una molécula que comprende una o más unidades estructurales que se repiten sucesivamente. Dichas unidades se denominan monómeros. Los polímeros se obtienen por la unión repetitiva de dichos monómeros mediante reacción
30 de grupos reactivos (o grupos polimerizables) presentes en cada uno de los monómeros, en un proceso denominado polimerización.

El término copolímero se refiere a un polímero que comprende al menos dos monómeros diferentes.

Se denomina copolímero reticulado, un copolímero que forma una red formada por la unión de diferentes cadenas poliméricas. La formación de dicha red a partir de diferentes cadenas poliméricas se denomina reticulación.

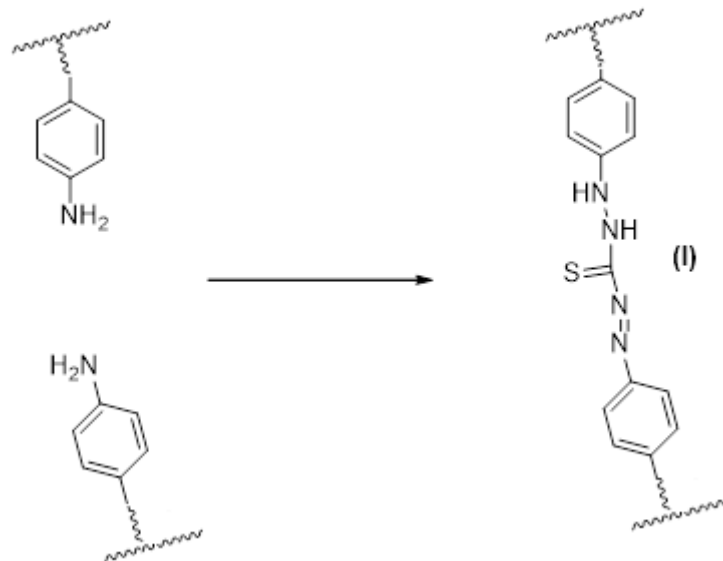
- 5 En los copolímeros de la presente invención la reticulación mediante estructuras de fórmula I se lleva cabo mediante la obtención de dichas estructuras de fórmula I a partir de copolímeros que comprenden grupos R_2 , donde dicho grupo R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 .
- 10 Dicho grupo R_2 se denomina, a efectos de la presente descripción, grupo de anclaje R_2 , dado que dicho grupo es el responsable de la unión o del proceso de reticulación de las diferentes cadenas poliméricas.

El proceso de reticulación se puede esquematizar de acuerdo con el siguiente Esquema 1:

15

20

25



Esquema 1

Dicho Esquema 1 representa gráficamente el proceso de reticulación que se produce cuando dos cadenas de copolímeros que comprenden grupos de anclaje R_2 , se unen formando una red en la que se obtienen copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula (I) derivadas de ditizona.

En una realización de la presente invención, los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I se obtienen, en un proceso, que comprende los siguientes pasos:

(a) obtener un copolímero mediante polimerización de al menos dos monómeros, donde al menos uno de los monómeros comprende un grupo R_2 , y donde dicho grupo R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 ; y donde dicha polimerización se lleva a cabo por reacción directa de grupos polimerizables presentes en cada uno de los monómeros;

5

(b) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (a) en una disolución ácida con un pH entre 1 y 3, que comprende una sal de nitrato y posteriormente en una disolución básica con un pH entre 8 y 12, que comprende nitrometano;

10

(c) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (b) en una disolución acuosa que comprende sulfuro de amonio;

(d) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (c) en una disolución acuosa de una base y posteriormente en una disolución acuosa ácida.

15

A efectos de la presente invención, la realización de una inmersión implica que el copolímero se encuentra totalmente sumergido en la disolución utilizada.

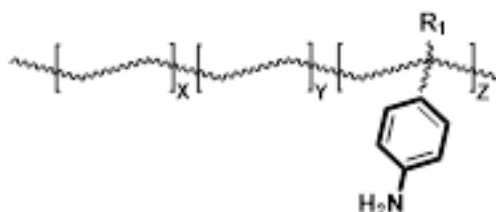
Los copolímeros obtenidos en el paso (a) comprenden grupos de anclaje R_2 y por ello se denominan indistintamente, copolímeros de anclaje o membranas de anclaje a efectos de la presente invención.

20

En una realización preferente el copolímero obtenido en el paso (a) se obtiene en presencia de un iniciador térmico o fotoquímico.

25

En una realización preferente el copolímero obtenido en el paso (a) se obtiene mediante polimerización de 3 monómeros, donde al menos uno de dichos 3 monómeros comprende un grupo R_2 , y donde dicho grupo R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 , siendo el copolímero obtenido en dicho paso (a) un copolímero de fórmula II:



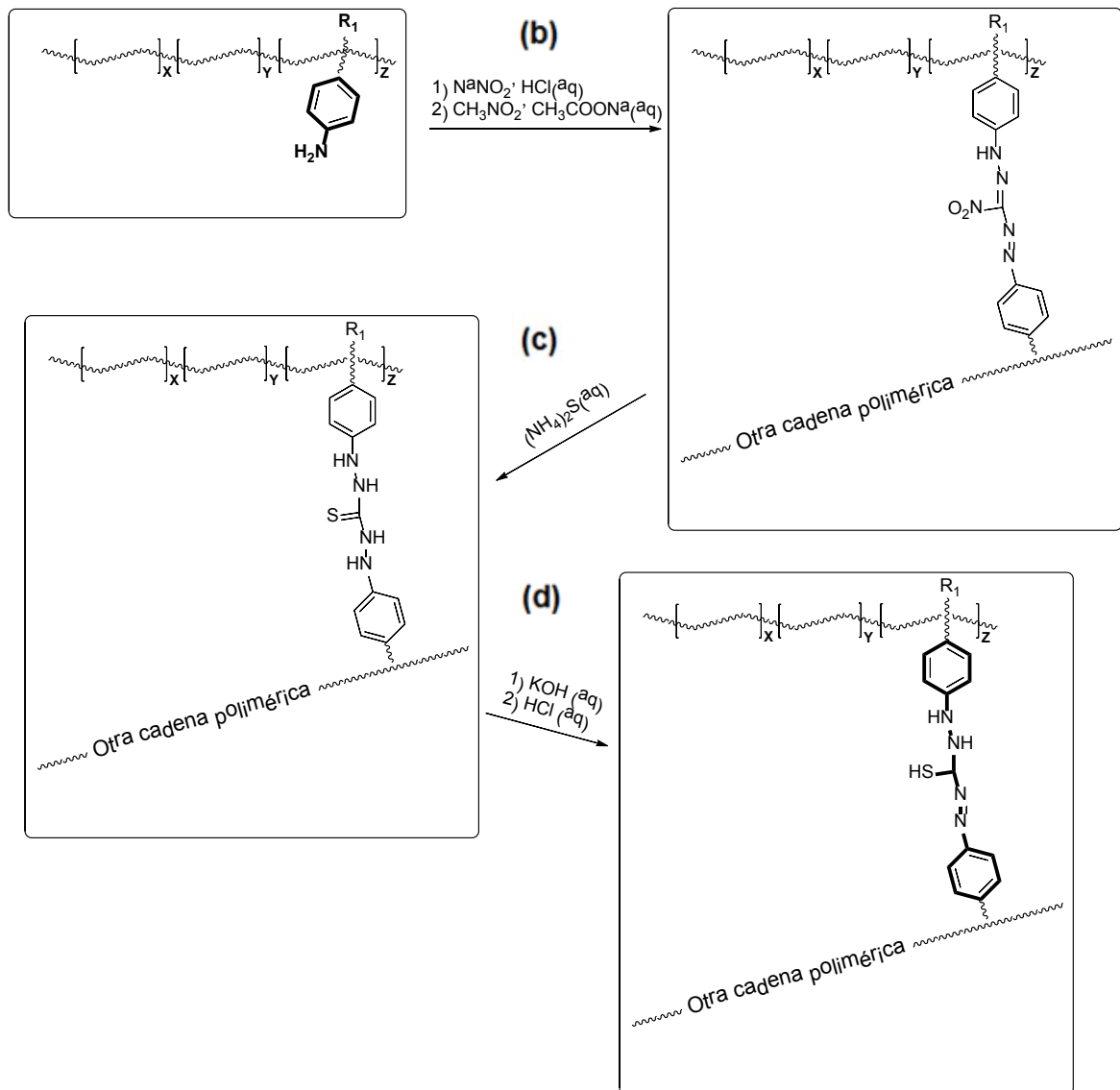
(II)

30

donde R_1 es un grupo H o CH_3 , y donde X, Y y Z representan los porcentajes de los monómeros utilizados, donde Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros, y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

5

El proceso de obtención de los copolímeros reticulados de la invención, anteriormente descrito, se puede representar mediante el Esquema 2 siguiente:



10

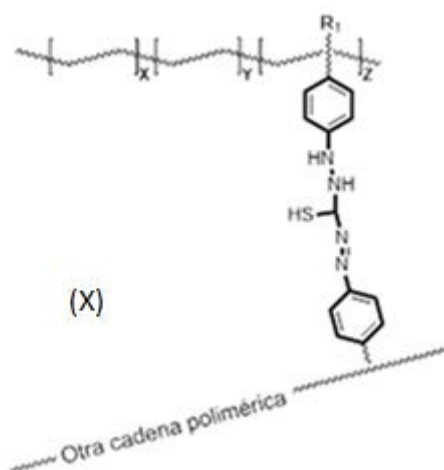
Esquema 2

donde R_1 es un grupo H o CH_3 , y donde X, Y y Z son los porcentajes de los monómeros utilizados, donde Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

5 En una realización preferida la proporción de X respecto a Y es de 1:1. En una realización preferente Z representa 0,25% del número total de monómeros.

En otra realización preferente X es 49.875%, Y es 49.875% y Z es 0.25%.

10 Una realización de los copolímeros reticulados de la invención se refiere a copolímeros de fórmula (X):



donde R_1 es un grupo H o CH_3 , y donde X, Y y Z son los porcentajes de los monómeros utilizados, donde Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

15

En una realización preferida la proporción de X respecto a Y es de 1:1. En una realización preferente Z representa 0,25% del número total de monómeros.

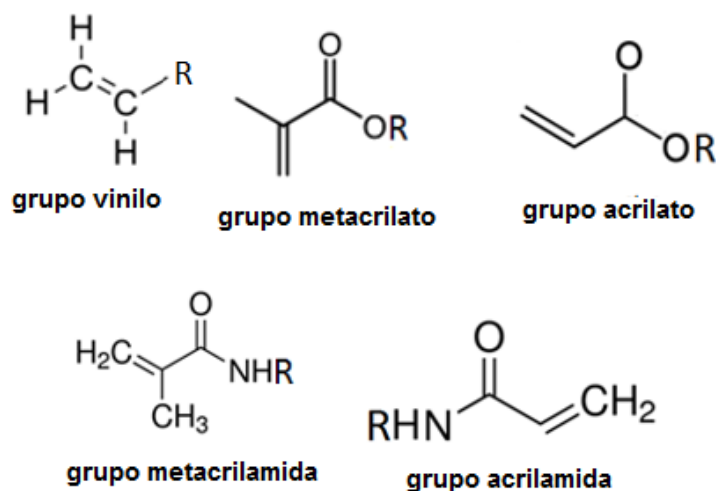
20

En otra realización preferente X es 49.875%, Y es 49.875% y Z es 0.25%.

A efectos de la presente invención los polímeros se obtienen por unión de monómeros donde los monómeros comprenden grupos polimerizables.

25

A efectos de la presente invención son ejemplos no limitantes de grupos polimerizables el grupo vinilo, metacrilato, acrilato, metacrilamida o acrilamida.



(donde R es H o un grupo alquilo, alquenilo o arilo).

5

Los monómeros utilizados en el paso (a) descrito en la presente invención, pueden ser tanto monómeros comerciales como monómeros de síntesis.

10

En una realización preferente de la invención, al menos uno de los monómeros utilizados en el paso (a) seleccionan independiente entre un grupo que consiste en vinil pirrolidona, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, estireno, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acetato de vinilo, ácido metacrilico, anhídrido metacrilico, ácido acrílico, metacrilamida, metacrilato de 2-N,N-dimetilaminoetilo.

15

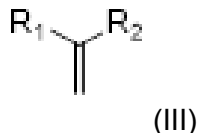
En una realización preferente de la invención, al menos uno de los monómeros utilizados en el paso (a) es vinil pirrolidona.

20

En una realización preferente de la presente invención, al menos uno de los monómeros utilizados en el paso (a) es metacrilato de metilo.

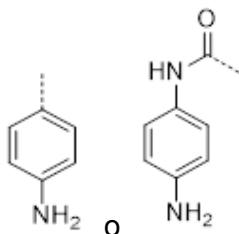
Se denominan monómeros anclaje, a efectos de la presente invención, monómeros utilizados en el paso (a) que comprenden un grupo de anclaje R₂.

En una realización preferente de la presente invención, los monómeros anclaje presentan además un grupo polimerizable vinilo y se denominan monómeros anclaje de fórmula (III):



5 donde R_1 puede ser H o CH_3 y R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 .

En una realización más preferente de la invención, dicho grupo R_2 se selecciona



independientemente entre los grupos

10 En una realización preferente de la invención, la polimerización descrita en el paso (a), se lleva a cabo en disolución o en bloque.

A efectos de la presente invención se denomina polimerización en bloque, o polimerización en masa, a la técnica de polimerización en la cual solamente los monómeros y el iniciador están presentes en el medio de reacción. En el caso de que la polimerización se realice por iniciación térmica sin necesidad de iniciador, solamente están presentes los monómeros en el medio de reacción.

20 A efectos de la presente invención se denomina polimerización en disolución a la técnica de polimerización en la cual además de los monómeros e iniciador, se emplea un disolvente.

Las disoluciones ácidas, del proceso descrito en la presente invención, se preparan mediante la utilización de ácidos inorgánicos entre los que se mencionan, de manera no limitante; ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido perclórico. En una realización preferente de la invención, el ácido utilizado es ácido clorhídrico.

25

Las disoluciones básicas, descritas en la presente invención, se preparan mediante la utilización de bases entre las que se mencionan, de manera no limitante: el acetato de

5 sodio, los hidróxidos de metales alcalinos o alcalino térreos, los bicarbonatos y los carbonatos. En una realización preferente de la presente invención, la base utilizada se selecciona independientemente entre acetato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio o bicarbonato de potasio.

10 En una realización preferente, el paso (b), del proceso descrito en la presente invención, comprende la inmersión en una disolución ácida, con un pH entre 1 y 3, que comprende entre 0,4 g/L y 40 g/L, más preferentemente entre 1 g/L y 10 g/L de una sal de nitrito.

En una realización más preferente del paso (b) de la presente invención, la disolución ácida con un pH entre 1 y 3 comprende 4 g/L de una sal de nitrito.

15 En una realización preferente la sal de nitrito es una sal de un metal alcalino o de un metal alcalino- térreo. En una realización la sal de nitrito es nitrito de sodio, nitrito potásico, nitrito de litio, nitrito de calcio o nitrito de hierro (III). En una realización preferente de la invención la sal de nitrito es nitrito de sodio.

20 En una realización preferente del paso (b) de la presente invención, la inmersión en la disolución ácida se realiza durante al menos 30 minutos.

En una realización preferente del paso (b) de la presente invención, la sal de nitrito es nitrito de sodio.

25 En una realización preferente, la base utilizada en el paso (b) de la presente invención es acetato de sodio.

30 En una realización preferente, el paso (b), del proceso descrito en la presente invención, comprende la inmersión en una disolución básica con un pH entre 8 y 12 que comprende entre 0,4 ml/L y 40 ml/L, más preferentemente entre 1ml/L y 10 ml/L de nitrometano.

En una realización más preferente del paso (b) de la presente invención, la disolución básica con un pH entre 8 y 12 comprende 4 ml/L de nitrometano.

En una realización preferente del paso (b) de la presente invención, la inmersión en la disolución básica se realiza durante al menos 90 minutos.

En una realización preferente descrita en la presente invención, la concentración de sulfuro de amonio en el paso (c) es de 1 a 20 % de concentración en peso. En otra realización preferente la concentración de sulfuro de amonio es de 1 a 10% . En una realización más preferente la concentración de sulfuro de amonio es de 2.15%.

En una realización preferente del paso (c) descrito en la presente invención, la inmersión en la disolución acuosa de sulfuro de amonio se realiza durante al menos 90 minutos.

En una realización preferente de la presente invención la base utilizada en el paso (d) es hidróxido potásico.

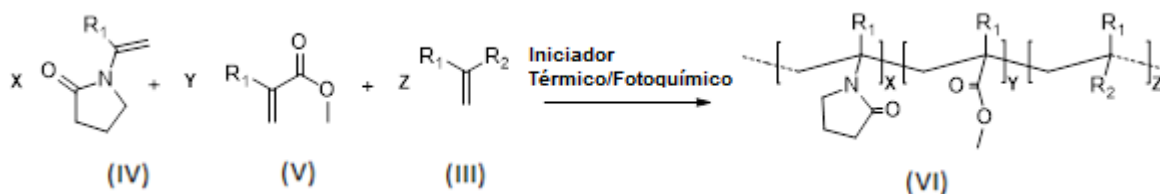
En una realización preferente del paso (d) descrito en la presente invención, la inmersión en una disolución acuosa de una base se realiza durante al menos 30 minutos.

La síntesis de los copolímeros reticulados que comprenden una estructura de fórmula I, descritos en la presente invención, no se puede llevar a cabo por rutas convencionales en química orgánica, es decir, (i) sintetizando un monómero derivado de ditizona, representado en negrita en la primera etapa del Esquema 2 y , (ii) realizando una posterior copolimerización con los otros dos monómeros comerciales, tal y como está descrito en la bibliografía (S. Vallejos, A. Muñoz, S. Ibeas, F. Serna, F. García, J. M. García, J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 15435-15441). Dicho proceso convencional no es posible debido a que el monómero derivado de ditizona no soporta tal proceso de polimerización, y por tanto sería imposible obtener los copolímeros reticulados que comprenden una estructura de fórmula I de la invención por dichas rutas convencionales.

También queda descartada la obtención de materiales que comprendan ditizona, y que actúen como sensores cromogénicos, mediante un proceso de recubrimiento de un primer material soporte con moléculas de ditizona, ya que, aunque se consiga obtener dicho material recubierto con ditizona, éste no es estable durante largos periodos de tiempo (S. Vallejos, A. Muñoz, F. García, R. Colleoni, R. Biesuz, G. Alberti, J. M. García, Sens. Actuators B. 2016, 233, 120-126).

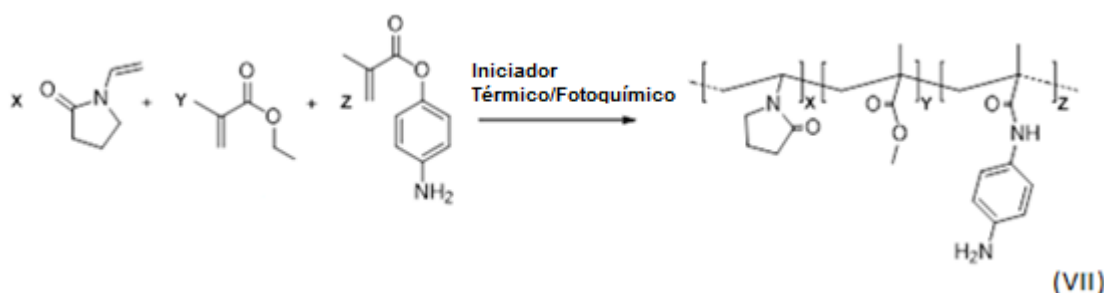
Por otro lado, al realizarse, en el procedimiento descrito en la presente invención, la síntesis de la estructura I derivada de di tizona dentro del propio material polimérico, mediante modificación directamente en las cadenas poliméricas, se consigue obtener un material estable durante años sin ningún tipo de almacenaje ni tratamiento especial. Para ello, se hace imprescindible realizar la polimerización con un monómero anclaje que comprende un grupo R_2 tal como se ha descrito anteriormente.

En una realización preferente del paso (a) descrito en la presente invención, los al menos dos monómeros utilizados son monómeros de fórmula (IV), monómeros de fórmula (V) y monómeros anclaje de fórmula (III), descritos anteriormente, y donde los grupos polimerizables presentes en cada uno de los monómeros, son grupos vinilo:



donde cada R_1 se selecciona independientemente entre H o CH_3 , R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 ; Z representa entre 0,1% a 10 % del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

En una realización preferente, el paso (a) descrito en la presente invención, se lleva a cabo mediante la polimerización de N-(4-aminofenil)metacrilamida, vinil pirrolidona y metacrilato de metilo, y se obtiene un copolímero de fórmula (VII):

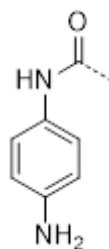


donde Z r epresenta entre 0,1% a 10% del número total de m onómeros, y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

En una realización preferida la proporción de X respecto a Y es de 1:1. En una realización preferente Z representa 0,25% del número total de monómeros.

En otra realización preferente X es 49.875%, Y es 49.875% y Z es 0.25%.

En dicha realización preferente de la presente invención, el monómero anclaje utilizado es



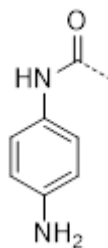
5 N-(4-aminofenil)metacrilamida (R_1 es CH_3 , y R_2 es NH_2), y se utilizan además los monómeros comerciales vinil pirrolidona (donde R_1 es H) y metacrilato de metilo (donde R_1 es CH_3).

10 En general la copolimerización de los monómeros del paso (a) descrito en la presente invención, tanto si comprende monómeros vinílicos comerciales o no, se puede realizar por cualquiera de los procedimientos descritos en la literatura para la polimerización de enlaces múltiples.

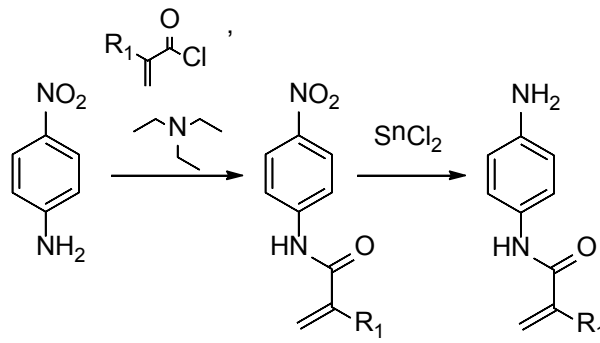
Los monómeros anclaje, de acuerdo con lo descrito en la presente invención, pueden obtenerse comercialmente.

15 En una realización preferente de la presente invención, el monómero anclaje utilizado en el paso (a) es 4-aminoestireno, que puede obtenerse comercialmente.

En otra realización preferente de la presente invención, el monómero anclaje utilizado en el



20 paso (a) es un monómero anclaje donde R_2 es NH_2 y donde R_1 se selecciona independientemente entre H o CH_3 . Dichos monómeros se pueden preparar según el Esquema 3 y de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1:

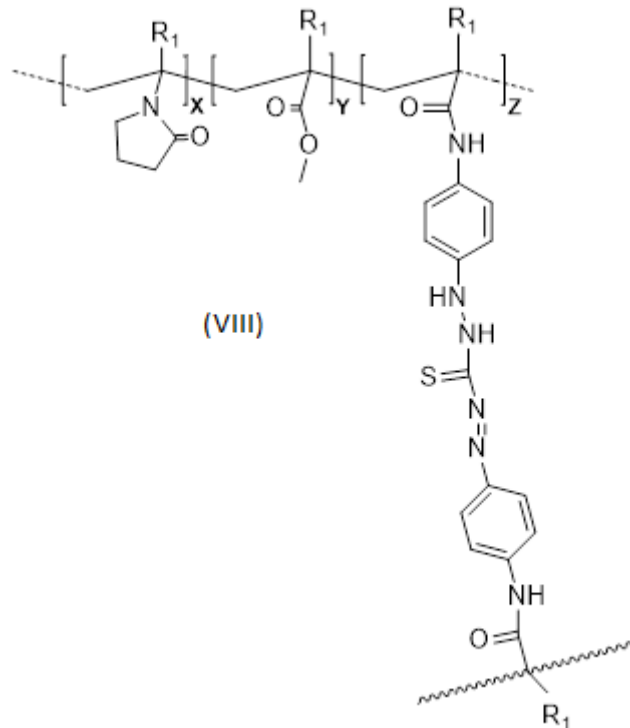


Esquema 3

- 5 En una realización preferente del procedimiento de obtención del monómero anclaje según el Esquema 3 anterior, R_1 es CH_3 .

La síntesis del monómero anclaje se puede llevar a cabo también por otras rutas convencionales en química orgánica.

- 10 Una realización preferente de los copolímeros reticulados de la presente invención son los copolímeros de fórmula (VIII):

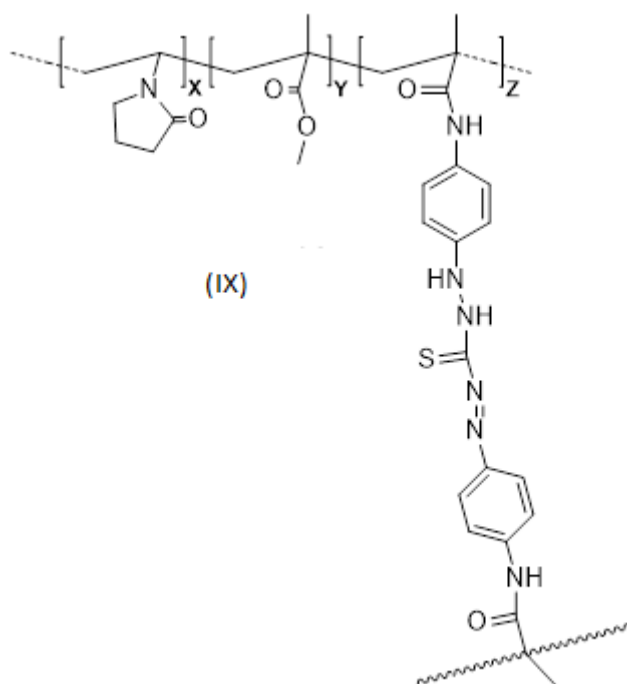


donde cada R_1 se selecciona independientemente entre H o CH_3 ; Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

5 En una realización preferente de la presente invención, la proporción de X respecto a Y es de 1:1. En una realización preferente de la presente invención Z representa 0,25% del número total de monómeros.

10 En otra realización preferente de la presente invención X es 49.875%, Y es 49.875% y Z es 0.25%.

Una realización preferente de los copolímeros reticulados de la presente invención son los copolímeros de fórmula (IX):



15 donde Z r epresenta entre 0,1% a 10% del número total de m onómeros, y donde l a proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

20 En una realización preferente de la presente invención, la proporción de X respecto a Y es de 1:1. En una realización preferente de la invención Z representa 0,25% del número total de monómeros.

En otra realización preferente de la invención X es 49.875%, Y es 49.875% y Z es 0.25%.

5 Los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I descritos en la presente invención, membranas, filmes, recubrimientos y materiales en estado sólido que se obtienen a partir de estos, se caracterizan por una combinación ideal de propiedades mecánicas tanto en seco, como en hinchado, es decir, con agua dentro de la red polimérica. Esto convierte los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I de la presente invención en materiales adecuados para la elaboración de membranas densas que se pueden emplear, entre otros ámbitos, en la detección de cationes metálicos divalentes, como el mercurio (II) o el cobre (II), y/o de aniones oxidantes como los nitritos, en agua y/o en productos alimentarios.

Es decir, los copolímeros reticulados de la invención son sensores colorimétricos de metales divalentes y/o de aniones oxidantes, en agua y/o en productos alimentarios.

15 Una realización se refiere al uso de los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I de acuerdo con la presente invención, en la detección y/o cuantificación de cationes metálicos divalentes en medios acuosos o productos alimentarios mediante al menos un método seleccionado independientemente entre:

- la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- 20 - la utilización de técnicas espectroscópicas.

Una realización preferente se refiere al uso de los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I de acuerdo con la presente invención, donde el catión metálico divalente es mercurio [Hg(II)]. En otra realización preferente el metal es cobre [Cu(II)].

25 Otra realización se refiere al uso de los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I de acuerdo con la presente invención, en la detección y/o cuantificación de aniones oxidantes en medios acuosos o productos alimentarios mediante al menos un método seleccionado independientemente entre:

- 30 - la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- la utilización de técnicas espectroscópicas.

Una realización preferente se refiere al uso de los copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I de acuerdo con la presente invención, donde el anión oxidante detectado y/o cuantificado es el anión nitrito (NO_2^-)

Una realización de la invención se refiere asimismo a las membranas porosas obtenidas mediante procesos de espumado químicos y/o físicos a partir de las membranas sólidas descritas previamente. Como ejemplos de proceso de espumado físico está la disolución de gas a alta presión (CO_2 y/o N_2), y como procesos de espumado químico se incluyen algunos ejemplos no limitantes como la lixiviación a partir de sales o mezclas de polímeros o la utilización de agentes de espumado químicos endotérmicos o exotérmicos que producen la estructura celular por calentamiento y liberación del gas, y en general cualquier proceso de espumado que origine una estructura porosa dentro de la membrana sólida.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Caracterización de la N-(4-nitrofenil)metacrilamida: (a) estructura química; (b) espectro de infrarrojo; (c) resonancia magnética de protón (RMN ^1H); (d) resonancia magnética de carbono (RMN ^{13}C).

Figura 2. Caracterización de la N-(4-aminofenil)metacrilamida: (a) estructura química; (b) espectro de infrarrojo; (c) resonancia magnética de protón (RMN ^1H); (d) resonancia magnética de carbono (RMN ^{13}C).

Figura 3. Membrana sensora preparada según Ejemplo 3 sumergida en agua tamponada a $\text{pH}=2$: adición de entre 0,002 a 10 mg/L de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a trozos de material independientes. La **Figura 3A** muestra el efecto en la desaparición de una banda en el espectro de UV-visible. La gráfica de la **Figura 3B** muestra la relación entre las ppb de mercurio añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, y la gráfica de la **Figura 3C** muestra la relación entre el logaritmo de las ppb de mercurio añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, así como el ajuste a un polinomio de orden 3.

Figura 4. Membranas sensoras preparadas según el Ejemplo 3 después de ser sumergidas en disoluciones con diferentes concentraciones de mercurio (muestras 1 a 6, en las que la escala de grises corresponde a una escala de color donde el gris más oscuro corresponde al color verde y los colores grises más claros corresponden con colores amarillos), y el cambio

de color de dichas membranas traducido. a las componentes principales (CP) de los parámetros R y G obtenidos mediante la cámara fotográfica digital de un teléfono móvil. En la gráfica se representa la relación entre $\log[\text{Hg, ppb}]$ y CP, así como el ajuste a un polinomio de orden 2.

5

Figura 5. Membrana sensora preparada según Ejemplo 3 sumergida en agua tamponada a $\text{pH}=2$: adición de entre 0.0635 a 63.5 mg/L de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a trozos de material independientes y el efecto en la desaparición de una banda en el espectro de UV-visible (**Figura 5A**). La gráfica de la **Figura 5B** muestra la relación entre las ppb de cobre añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, y la gráfica de la **Figura 5C** muestra la relación entre el logaritmo de las ppb de cobre añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, así como el ajuste a un polinomio de orden 2.

10

Figura 6. Membranas sensoras preparadas según el Ejemplo 3 después de ser sumergidas en disoluciones con diferentes concentraciones de cobre (muestras 1 a 6, en las que la escala de grises corresponde a una escala de color donde el gris más oscuro corresponde al color verde y los colores grises más claros corresponden con colores amarillos), y el cambio de color de dichas membranas traducido. a las componentes principales (CP) de los parámetros R y G obtenidos mediante la cámara fotográfica digital de un teléfono móvil. En la gráfica se representa la relación entre $\log[\text{Cu, ppb}]$ y CP, así como el ajuste a un polinomio de orden 2.

15

20

Figura 7. Membrana sensora preparada según Ejemplo 3 sumergida en agua tamponada a $\text{pH}=2$: adición de 0.046 $\mu\text{g/L}$ a 30.36 mg/L de NaNO_2 a trozos de material independientes y el efecto en la desaparición de una banda en el espectro de UV-visible (**Figura 7A**). La gráfica de la **Figura 7B** muestra la relación entre las ppb de nitrito añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, y la gráfica de la **Figura 7C** muestra la relación entre el logaritmo de las ppb de nitrito añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, así como el ajuste a un polinomio de orden 2.

25

30

Figura 8. Membranas sensoras preparadas según el Ejemplo 3 después de ser sumergidas en disoluciones con diferentes concentraciones de nitrito (muestras 1 a 6, en las que la escala de grises corresponde a una escala de color donde el gris más oscuro corresponde al color verde y los colores grises más claros corresponden con colores amarillos), y el cambio

de color de dichas membranas traducido a las componentes principales (CP) de los parámetros R y G obtenidos mediante la cámara fotográfica digital de un teléfono móvil. En la gráfica se representa la relación entre $\log[\text{NO}_2^-]$, ppb] y CP, así como el ajuste a un polinomio de orden 2.

5

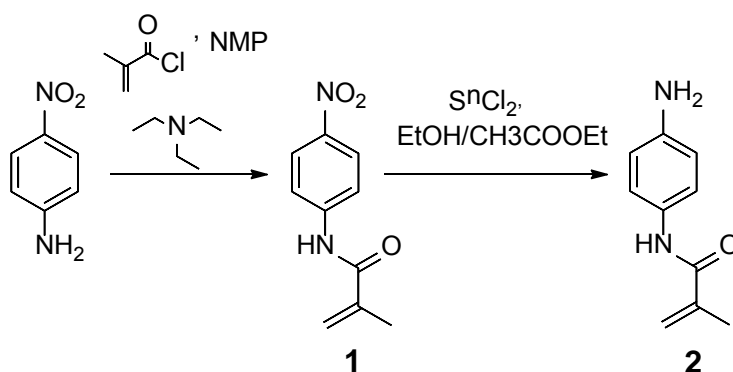
EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustrativos no pretenden ser limitantes y describen: a) la preparación de uno de los monómeros anclaje, N-(4-aminofenil)metacrilamida (Ejemplo 1);
 10 b) la preparación de un copolímero de fórmula (VII), que comprende el monómero anclaje anterior como comonómero (Ejemplo 2); c) la preparación de un copolímero reticulado mediante estructuras de fórmula I (membrana sensora) a partir del copolímero de fórmula VII anterior (Ejemplo 3), d) el comportamiento como sensor colorimétrico de la membrana sensora frente a la presencia de mercurio en agua (Ejemplo 4), e) el comportamiento como
 15 sensor colorimétrico de la membrana sensora frente a la presencia de cobre en agua (Ejemplo 5), y f) el comportamiento como sensor colorimétrico de la membrana sensora frente a la presencia de nitritos en agua (Ejemplo 6).

Ejemplo 1. Síntesis de un monómero anclaje.

20

Este ejemplo ilustra la preparación y caracterización del monómero anclaje N-(4-aminofenil)metacrilamida (**2**), que se llevó a cabo por la siguiente ruta sintética:



25

1.1. Síntesis del N-(4-nitrofenil)metacrilamida (1).

En un matraz a presión que contiene una disolución de 20 ml de N-metilpirrolidona (NMP), 2.16 g (15.64 mmol) de 4-nitroanilina y 3.27 ml (23.46 mmol) de trietilamina, se gotean 1.98 ml (20.33 mmol) de cloruro de metacrililo. La disolución se agita a 50°C durante una noche, y se precipita en una disolución acuosa de HCl al 4%. El sólido amarillo se filtra y se lava con agua. El rendimiento fue del 95%. La caracterización del compuesto obtenido se incluye en la **Figura 1**. La **Figura 1A** muestra la estructura química del compuesto obtenido, la **Figura 1B** es espectro de caracterización de infrarrojos y las **Figuras 1C** y **1D** muestran los espectros de $^1\text{HRMN}$ y de ^{13}C respectivamente.

10 1.2. Síntesis de la N-(4-aminofenil)metacrilamida (2).

Se añaden en un matraz a presión 10 g (48.5 mmol) de N-(4-nitrofenil) metacrilamida (1), 100 ml de etanol absoluto, 140 ml de acetato de etilo y 46 g (242.6 mmol) de cloruro de estaño(II). La disolución se agitó durante 2 horas a 120°C, y posteriormente se eliminó la mezcla de disolventes por evaporación. El aceite marrón se precipitó gota a gota sobre una disolución de 300 ml de agua y 20 gramos de NaOH, para dar una suspensión de un sólido blanco con un pH de 10. El sólido se filtró a vacío y el agua fue eliminada a presión reducida. Finalmente, el compuesto se extrajo en un aparato de soxhlet utilizando acetona como disolvente. El rendimiento fue del 60 %. La caracterización del compuesto obtenido se incluye en la **Figura 2**. La **Figura 2A** muestra la estructura química del compuesto obtenido, la **Figura 2B** es espectro de caracterización de infrarrojos y las **Figuras 2C** y **2D** muestran los espectros de $^1\text{HRMN}$ y de ^{13}C respectivamente.

25 Ejemplo 2. Preparación de un copolímero de fórmula (VII) (o membrana con monómero anclaje).

Mediante copolimerización en bloque se preparó una membrana con la composición que se indica a continuación. Monómeros: vinil pirrolidona, metacrilato de metilo y N-(4-aminofenil)metacrilamida (2), con una relación molar 49.875, 49.875 y 0.25, respectivamente. Iniciador térmico AIBN con un porcentaje en peso del 1%. La disolución resultante se inyectó en un molde de cristales silanizados, de 200 μm de espesor, en ausencia de oxígeno, y se colocó en una estufa a 60°C durante toda una noche.

Ejemplo 3. Preparación de un copolímero reticulado mediante estructuras de fórmula I (o membrana sensora).

5

Para la preparación de la membrana sensora se siguieron las siguientes etapas de forma sucesiva: a) Inmersión durante 30 min de la membrana con el monómero anclaje (copolímero de fórmula VII) en una disolución acida de nitrito de sodio (250 ml de agua + 25 ml de HCl (37%) + 1 gramo de nitrito de sodio), b) inmersión durante una noche de la membrana en una disolución básica de nitrometano (250 ml de agua + 10 g acetato de sodio + 1 ml de nitrometano), c) inmersión durante una noche de la membrana en una disolución acuosa de sulfuro de amonio (250 ml de agua + 30 ml sulfuro de amonio al 20%), d) inmersión durante 30 minutos en una disolución acuosa de hidróxido de potasio (250 ml de agua + 10 g de hidróxido de potasio) a 50°C, y e) inmersión durante 10 segundos en una disolución acuosa de ácido clorhídrico (250 ml de agua + 25 ml de HCl 37%).

15

Ejemplo 4. Comportamiento sensor de la membrana sensora frente a la presencia de mercurio en agua.

Este ejemplo ilustra el comportamiento como sensor colorimétrico de material polimérico con estructura (II), cuya síntesis se ilustra en el Ejemplo 3, hacia la presencia mercurio en medio acuoso. La introducción de la membrana preparada en el ejemplo 3 en agua tamponada a pH=2 dio lugar a un espectro de ultravioleta visible que presentaba una banda desde 550 hasta 750 nm (**Figura 3A**). En dicho espectro podemos ver que el aumento de concentración de mercurio produce disminución de la absorbancia, es decir, la adición de cantidades crecientes de mercurio (de 0,002 a 10 mg/L de $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$) produjo la desaparición de la banda de color tal y como se observa en la **Figura 3A**. La **Figura 3B** muestra la relación entre las ppb de mercurio añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, dando lugar a un límite de detección de 2.3 ppb, y uno de cuantificación de 11.9 ppb, tal como se indica en la **Figura 3C**, donde se muestra la relación entre el logaritmo de las ppb de mercurio añadido y la intensidad del color verde a 650 nm. El ajuste a un polinomio de orden 3 realizado en **Figura 3C** se muestra en la siguiente Tabla 1*:

20
25
30

Tabla 1

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,98328		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	0,85256	0,06535
ABS 650 nm	B1	-0,41738	0,14291
ABS 650 nm	B2	0,11443	0,07495
ABS 650 nm	B3	-0,01567	0,0112

5

*Límite de detección 2,26 ppb/Límite de cuantificación 11,86 ppb

De la misma manera, se fotografiaron varios filmes después de ser sumergidos en disoluciones con diferentes cantidades de mercurio (muestras identificadas en la fotografía de la **Figura 4** como muestras 1 a 6). Una vez obtenidos los parámetros RGB de cada muestra se agruparon las componentes R y G en una sola variable, realizando un análisis multivariante de componentes principales, tal como se muestra en la Tabla 2 para cada una de las muestras 1 a 6:

10

Tabla 2

Muestra	ppb Hg(II)	LOG ppb Hg(II)	R	G	B	PC (R&G)
1	2,00E+00	0,30103	91	131	8	-0,90476
2	1,00E+01	1	95	135	16	-1,31635
3	2,00E+01	1,30103	99	138	14	-1,44587
4	2,00E+02	2,30103	103	142	16	-0,8841
5	2,00E+03	3,30103	125	124	15	0,82586
6	5,00E+03	3,69897	146	116	11	1,57992

15

La inmersión de los filmes en disoluciones con diferentes cantidades de mercurio produce una variación en esas componentes principales que se relaciona con el aumento de la cantidad de mercurio, tal y como se observa gráficamente en la **Figura 4**. El límite de

detección de mercurio alcanzado fue de 1.3 ppb, y el de cuantificación de 2.2 ppb. El ajuste a un polinomio de orden 2 de la relación entre $\log[\text{Hg, ppb}]$ y CP mostrada en la gráfica de la **Figura 4** se muestra en la Tabla 3*:

5

Tabla 3

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,99504		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	-0,56402	0,10708
ABS 650 nm	B1	-1,40446	0,13217
ABS 650 nm	B2	0,52298	0,03141

*Límite de detección 1.3 ppb/ límite de cuantificación 2.2 ppb

Ejemplo 5. Comportamiento sensor de la membrana sensora frente a la presencia de cobre en agua.

10

Este ejemplo ilustra el comportamiento como sensor colorimétrico de material polimérico con estructura (II), cuya síntesis se ilustra en el Ejemplo 3, hacia la presencia cobre en medio acuoso. La introducción de la membrana preparada en el ejemplo 3 en agua tamponada a pH=2 dio lugar a un espectro de ultravioleta visible que presentaba una banda desde 550 hasta 750 nm (**Figura 5A**). La adición de cantidades crecientes de cobre (de 0.0635 mg/L a 63,5 mg/L) produjo la desaparición de esa banda de color tal y como se observa en la **Figura 5A**. La gráfica de la **Figura 5B** muestra la relación entre las ppb de cobre añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, y la gráfica de la **Figura 5C** muestra la relación entre el logaritmo de las ppb de cobre añadido y la intensidad del color verde a 650 nm. El ajuste a un polinomio de orden 2, dando lugar a un límite de detección de 1.4 ppb, y el de cuantificación de 3.0 ppb, se muestra en la Tabla 4*:

25

Tabla 4

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,99565		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	0,9738	0,053
ABS 650 nm	B1	-0,24723	0,03351
ABS 650 nm	B2	0,01398	0,00492

*Límite detección 1,44 ppb/Límite cuantificación 3,03 ppb

5

De la misma manera, se fotografiaron varios filmes después de ser sumergidos en disoluciones con diferentes cantidades de cobre (muestras identificadas en la fotografía de la **Figura 6** como muestras 1 a 8). Una vez obtenidos los parámetros RGB de cada muestra se agruparon las componentes R y G en una sola variable, realizando un análisis multivariante de componentes principales tal como se muestra en la Tabla 5 para cada una de las muestras 1 a 8:

10

Tabla 5

Muestra	ppb Cu(II)	LOG ppb Cu(II)	R	G	B	CP (R&G)
1	6.35	0.80	82	130	12	-1.18
2	63.50	1.80	89	130	6	-1.36
3	104.78	2.02	95	136	14	-1.27
4	209.55	2.32	106	134	13	-1.07
5	419.10	2.62	108	136	14	-0.76
6	2095.51	3.32	104	136	17	0,02
7	4191.02	3.62	121	127	15	0,53
8	20955.11	4.32	142	126	14	1.57

15 La inmersión de los filmes en disoluciones con diferentes cantidades de cobre produce una variación en esas componentes principales que se relaciona con el aumento de la cantidad de cobre, tal y como se observa gráficamente en la **Figura 6**. El límite de detección alcanzado fue de 1.8 ppb, y el de cuantificación de 5.8 ppb. El ajuste a un polinomio de

orden 2 de la relación entre el logaritmo de las ppb de cobre añadido y la intensidad del color verde a 650 nm mostrada en la gráfica de la **Figura 6** se muestra en la Tabla 6*:

Tabla 6

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,99243		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	-0,71613	0,17623
ABS 650 nm	B1	-0,93339	0,14442
ABS 650 nm	B2	0,34336	0,02714

5

*Límite detección 1,79/Límite cuantificación 5,83 ppb

Ejemplo 6. Comportamiento sensor de la membrana sensora frente a la presencia de nitritos en agua.

10 Este ejemplo ilustra el comportamiento como sensor colorimétrico de material polimérico con estructura (II), cuya síntesis se ilustra en el Ejemplo 3, hacia la presencia nitritos en medio acuoso. La introducción de la membrana preparada en el ejemplo 3 en agua tamponada a pH=2 dio lugar a un espectro de ultravioleta visible que presentaba una banda desde 550 hasta 750 nm (**Figura 7A**). La adición de cantidades crecientes de nitritos (de 0.046 µg/L a

15 30,36 mg/L) produjo la desaparición de esa banda de color tal y como se observa en la **Figura 7A**. La gráfica de la **Figura 7B** muestra la relación entre las ppb de nitrito añadido y la intensidad del color verde a 650 nm, y la gráfica de la **Figura 7C** muestra la relación entre el logaritmo de las ppb de nitrito añadido y la intensidad del color verde a 650 nm. El ajuste a un polinomio de orden 2, dando lugar a un límite de detección de 1.5 ppb, y el de

20 cuantificación de 3.4 ppb, se muestra en las siguientes Tablas 7(1) y 7(2). Los ajustes se realizaron separadamente para dos rangos diferentes de cantidad de nitrito añadido marcados en la **Figura 7C** como (1), en la Tabla 7(1) y (2), en la Tabla 7(2):

Tabla 7(1)

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,99356		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	0,74493	0,12896

ABS 650 nm	B1	-0,3015	0,06597
ABS 650 nm	B2	0,03108	0,00827

Tabla 7(2)

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,98186		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	0,4208	0,00402
ABS 650 nm	B1	0,0312	0,00244
ABS 650 nm	B2	-0,0229	0,00156

Límite detección 1,49 ppb/Límite cuantificación 3,38 ppb

- 5 De la misma manera, se fotografiaron varios filmes después de ser sumergidos en disoluciones con diferentes cantidades de nitritos (muestras identificadas en la fotografía de la **Figura 8** como muestras 1 a 7). Una vez obtenidos los parámetros RGB de cada muestra se agruparon las componentes R y G en una sola variable, realizando un análisis multivariante de componentes principales, tal como se muestra en la Tabla 8 para cada una
- 10 de las muestras 1 a 7:

Tabla 8

Muestra	ppb NO ₂ ⁻	LOG ppb NO ₂ ⁻	R	G	B	CP (R&G)
1	0.46	-0.34	76	115	21	-1.26
2	46.00	1.66	72	119	21	-1.19
3	151.80	2.18	78	125	21	-0.91
4	303.60	2.48	88	129	21	-0.64
5	1840.00	3.26	138	132	21	0.16
6	30360.01	4.48	189	162	15	1.84
7	46000.02	4.66	192	166	17	2.01

- 15 La inmersión de los filmes en disoluciones con diferentes cantidades de nitritos produce una variación en esas componentes principales que se relaciona con el aumento de la cantidad de nitritos, tal y como se observa gráficamente en la **Figura 8**. El límite de detección alcanzado fue de 2.8 ppb, y el de cuantificación de 23.2 ppb. El ajuste a un polinomio de

orden 2 de la relación entre $\log[\text{NO}_2^-]$, ppb] y CP mostrada en la gráfica de la **Figura 8** se muestra en la Tabla 9:

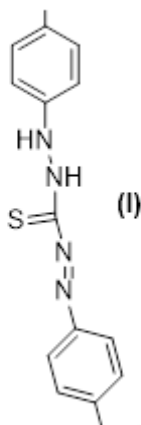
Tabla 9

Modelo	Polinomial		
Ajuste R2	0,99828		
		Valor	Error estándar
ABS 650 nm	Intersección	-1,37386	0,04686
ABS 650 nm	B1	-0,22215	0,03888
ABS 650 nm	B2	0,20664	0,00794

*Límite detección 2,82 ppb/Límite cuantificación 23,18 ppb

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I:



5 donde dicho procedimiento comprende los siguientes pasos:

(a) obtener un copolímero mediante polimerización de al menos dos monómeros, donde al menos uno de los monómeros comprende un grupo R_2 , donde dicho grupo R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 , y donde dicha polimerización se lleva a cabo por reacción directa de grupos polimerizables presentes en cada uno de los monómeros;

10

(b) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (a) en una disolución ácida con un pH entre 1 y 3, que comprende una sal de nitrito y posteriormente en una disolución básica con un pH entre 8 y 12, que comprende nitrometano;

15

(c) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (b) en una disolución acuosa que comprende sulfuro de amonio;

(d) realizar una inmersión del copolímero obtenido en el paso (c) en una disolución acuosa de una base y posteriormente en una disolución acuosa ácida.

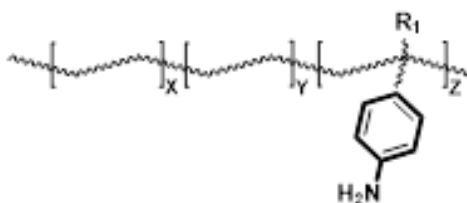
20

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (b) la disolución ácida con un pH entre 1 y 3 comprende entre 0,4 g/L y 40 g/L de una sal de nitrito.

3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde en el paso (b) la disolución básica con un pH entre 8 y 12 comprende entre 0,4 ml/L y 40 ml/L de nitrometano.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde en el paso (c) la disolución acuosa comprende entre 1% y 20% en peso de sulfuro de amonio.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el copolímero obtenido en el paso (a) se obtiene mediante polimerización de 3 monómeros, donde al menos uno de dichos 3 monómeros comprende un grupo R_2 , y donde dicho grupo R_2 comprende un anillo aromático sustituido con al menos un grupo NH_2 ; siendo el copolímero obtenido en dicho paso (a) un copolímero de fórmula II:



10

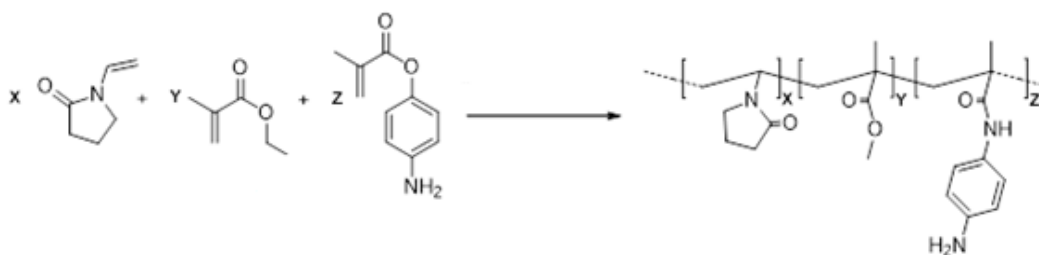
(II)

donde R_1 es un grupo H o CH_3 , donde Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

15 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde los grupos polimerizables presentes en cada uno de los monómeros se seleccionan independientemente entre los grupos vinilo, metacrilato, acrilato, metacrilamida o acrilamida.

20 7. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la polimerización del paso (a) se lleva a cabo en disolución o en bloque.

8. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde en el paso (a) los al menos dos monómeros son N-(4-aminofenil)metacrilamida, vinil pirrolidona y metacrilato de metilo; y se obtiene un copolímero de fórmula (VII):

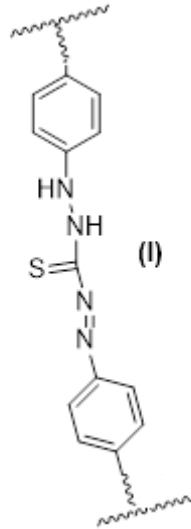


25

(VII)

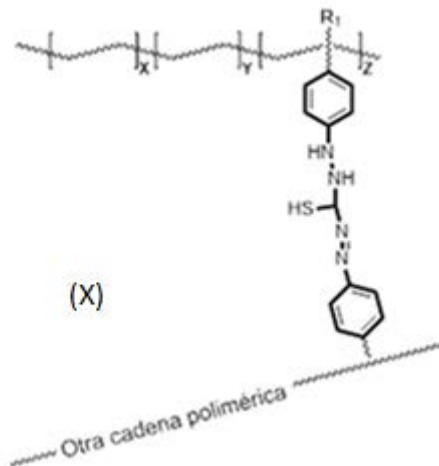
donde Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

9. Copolímeros reticulados mediante estructuras de fórmula I:



5

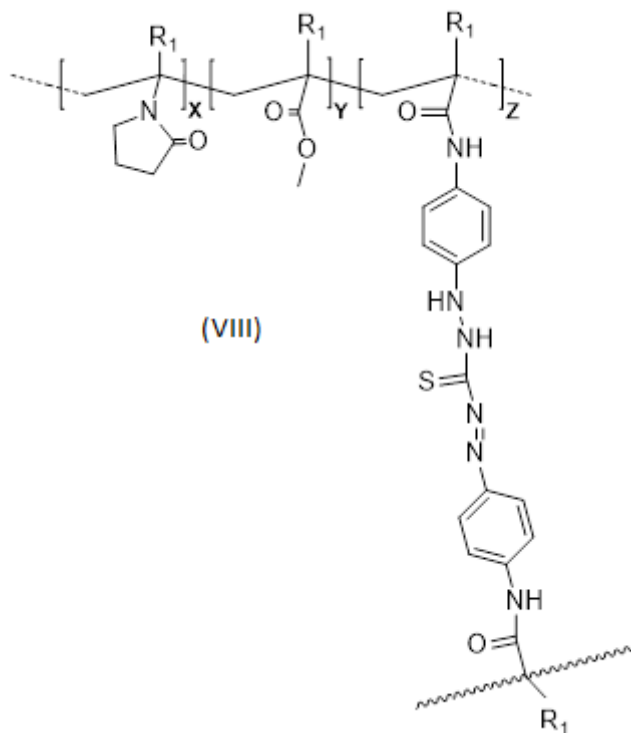
10. Copolímeros reticulados de acuerdo con la reivindicación 9, donde dichos copolímeros son copolímeros de fórmula (X):



10

donde R_1 es un grupo H o CH_3 , y donde X, Y y Z son los porcentajes de los monómeros utilizados, donde Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros; y donde la proporción de X respecto a Y es de 1:3 hasta 3:1.

11. Copolímeros reticulados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, donde dichos copolímeros son copolímeros de fórmula (VIII):



en donde:

- 5
- cada R_1 se selecciona independientemente entre H o CH_3 ,
 - Z representa entre 0,1% a 10% del número total de monómeros, y
 - la proporción de X respecto a Y es de al menos 1:3 y de hasta 3:1.

12. Uso de los copolímeros reticulados de las reivindicaciones 9 a 11, o de los copolímeros
10 obtenidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la detección y/o cuantificación de cationes metálicos divalentes en medios acuosos o productos alimentarios, mediante, al menos, un método seleccionado independientemente entre:

- la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- la utilización de técnicas espectroscópicas.

15

13. Uso de los copolímeros reticulados de acuerdo con la reivindicación 12, donde el catión metálico divalente es mercurio [Hg(II)] o cobre [Cu(II)].

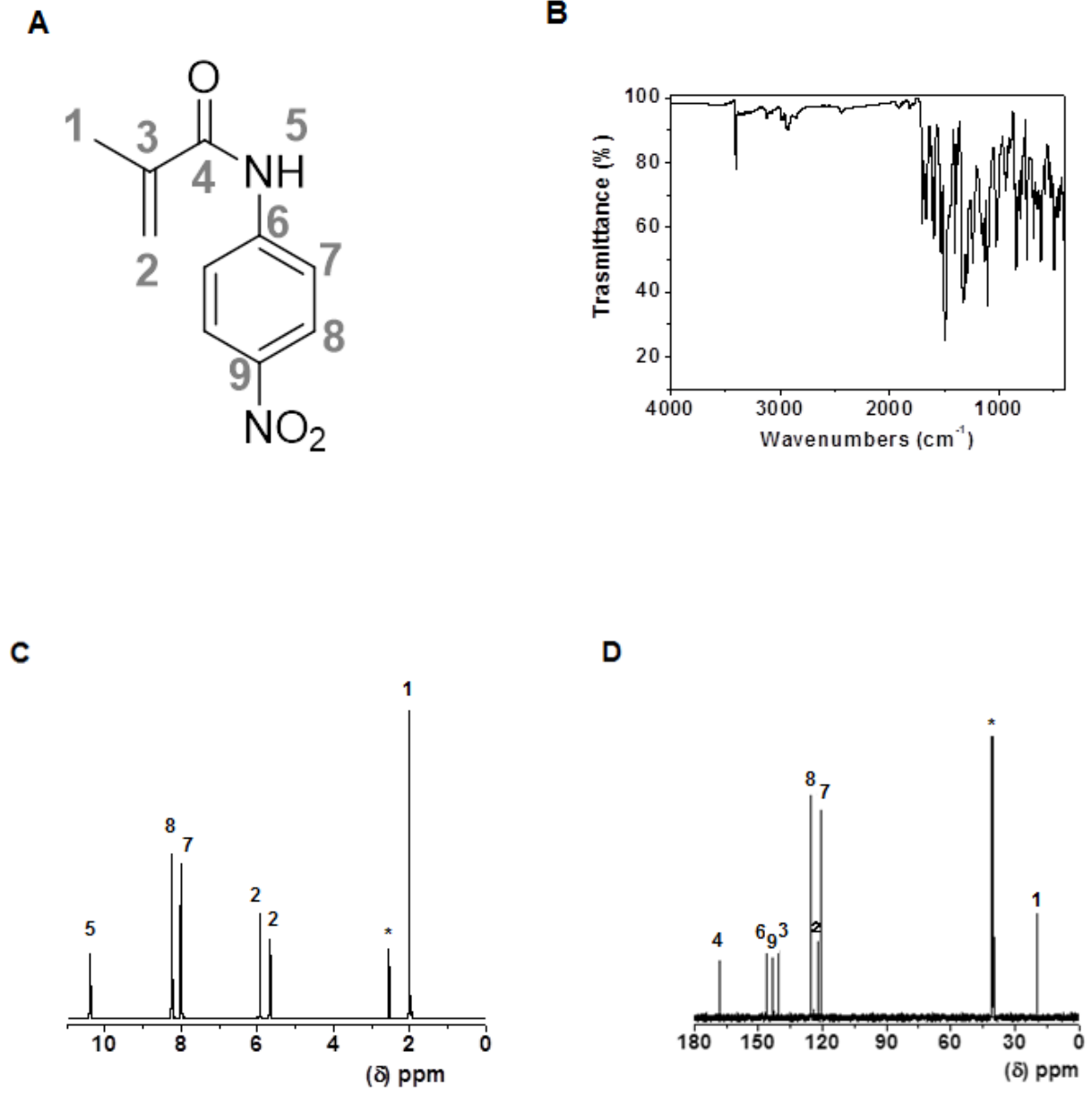
14. Uso de los copolímeros reticulados de las reivindicaciones 9 a 11, o de los copolímeros obtenidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la detección y/o cuantificación de aniones oxidantes en medios acuosos o productos alimentarios, mediante, al menos, un método seleccionado independientemente entre:

- 5
- la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
 - la utilización de técnicas espectroscópicas.

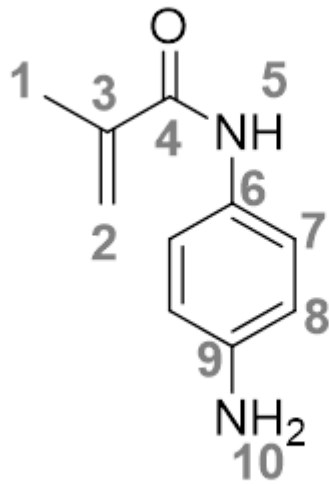
15. Uso de los copolímeros reticulados de acuerdo con la reivindicación 14, donde el anión oxidante a detectar y/o cuantificar es el nitrito (NO_2^-)

10

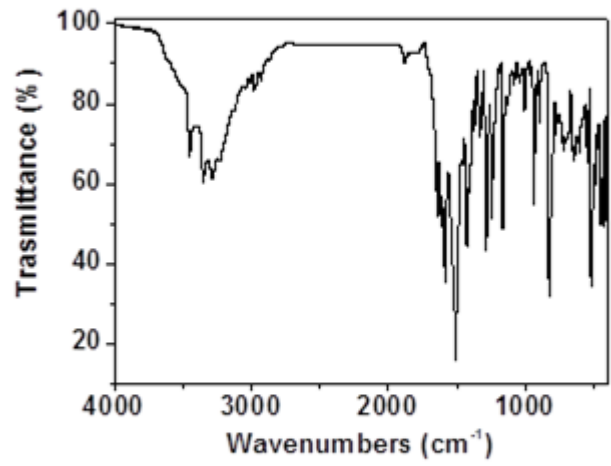
Figura 1



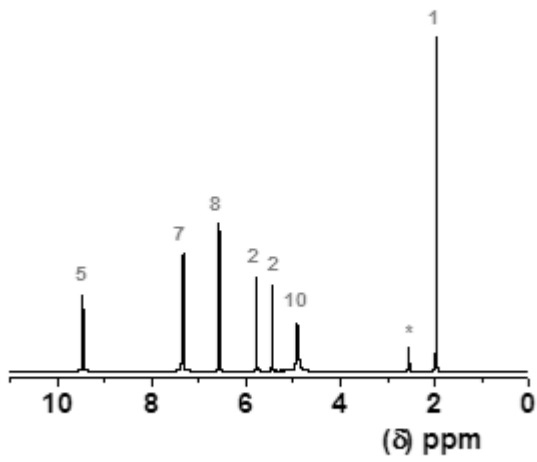
A



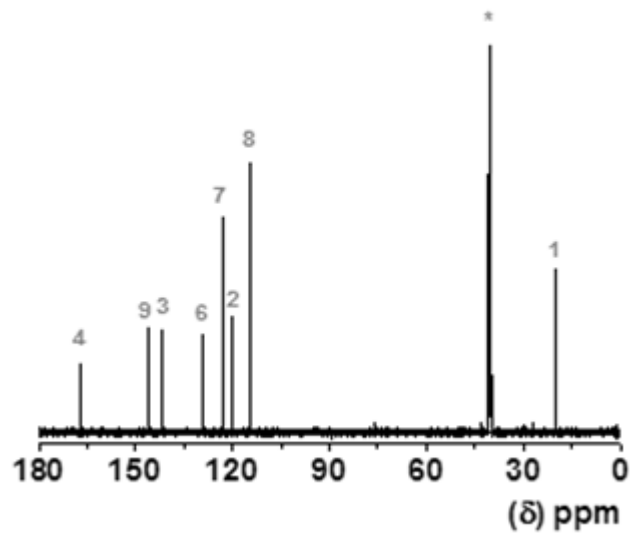
B



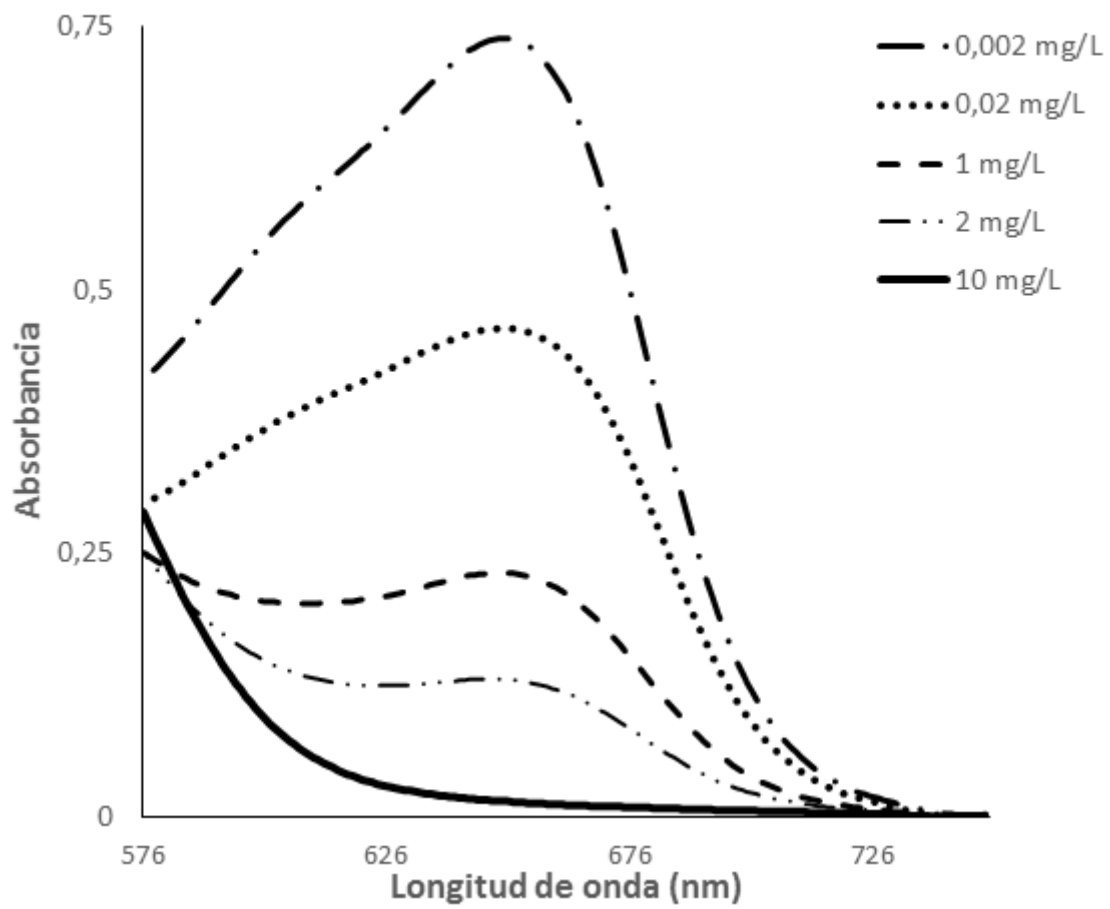
C



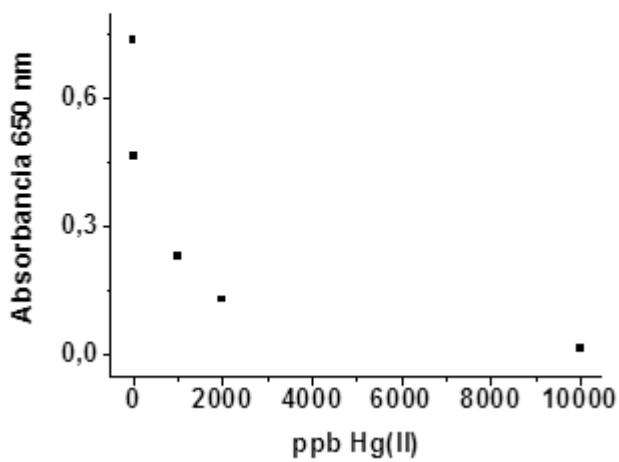
D



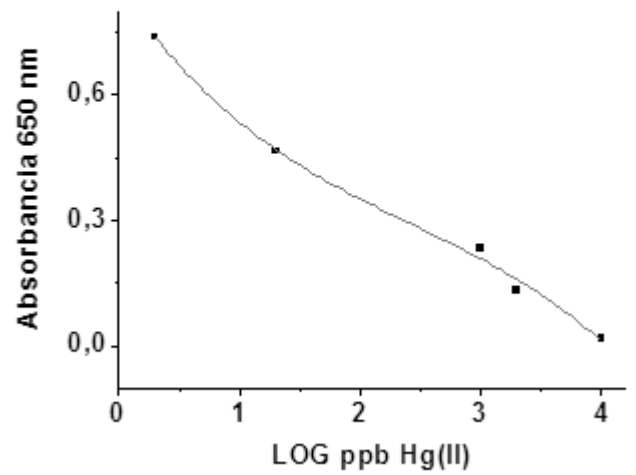
A

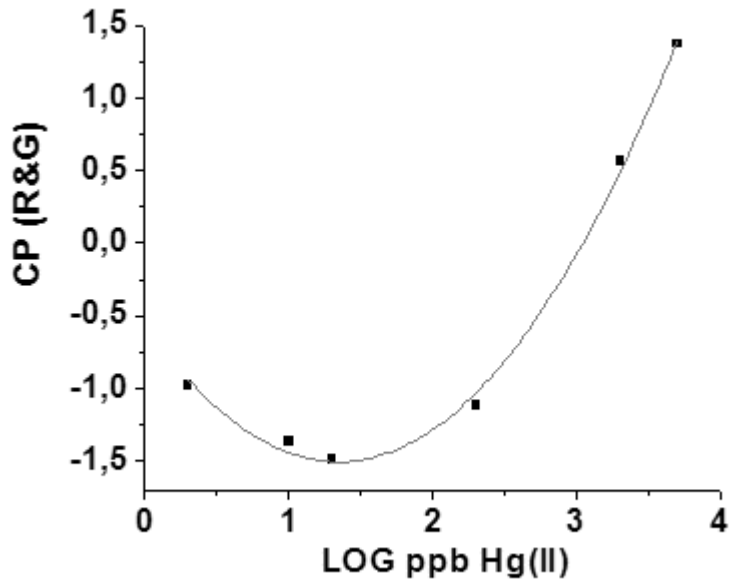
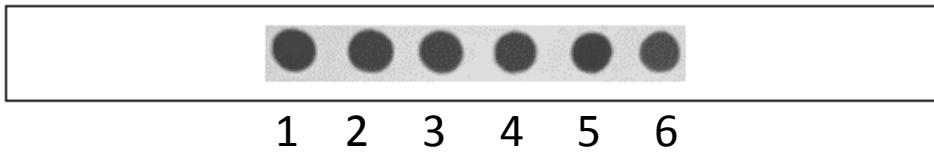


B

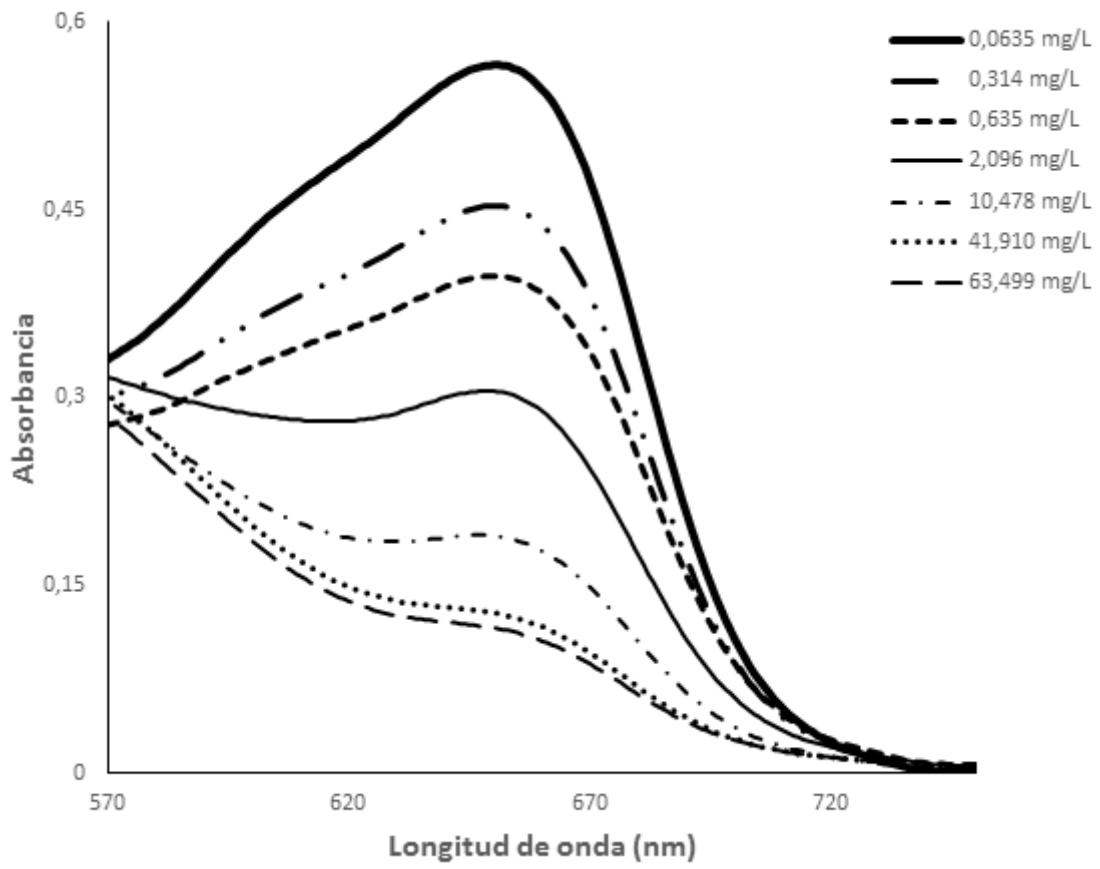


C

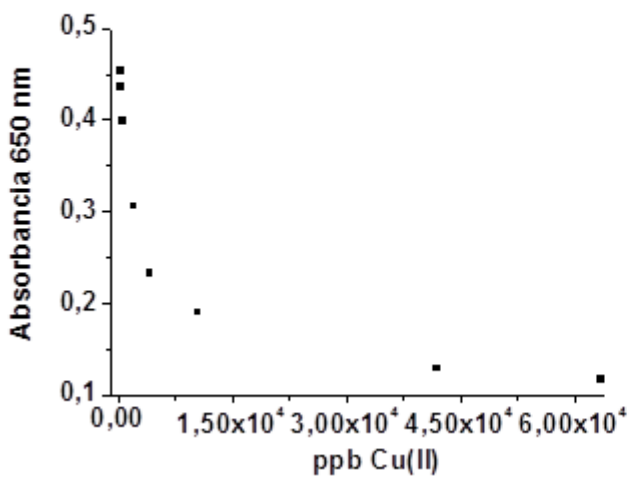




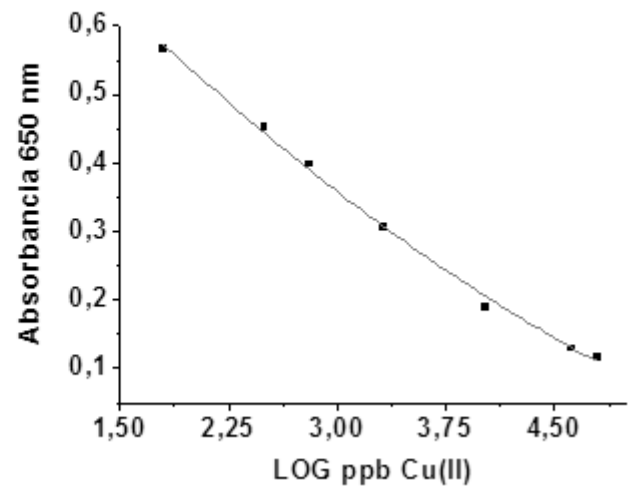
A

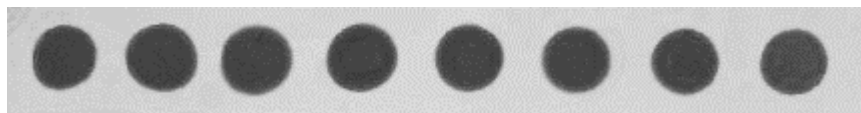


B

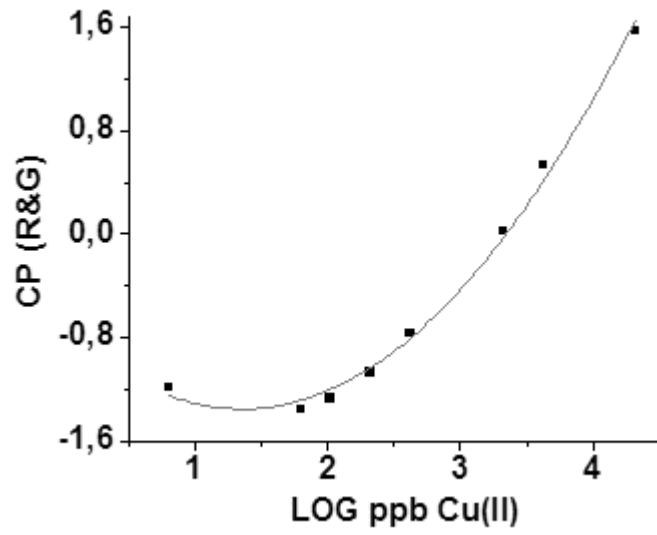


C





1 2 3 4 5 6 7 8



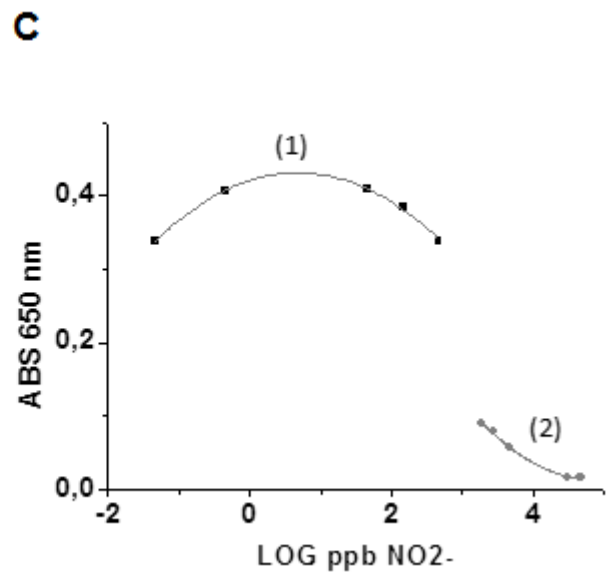
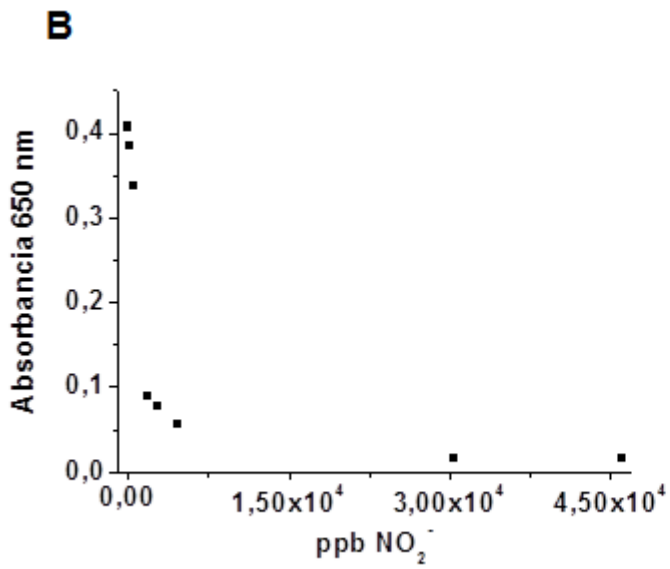
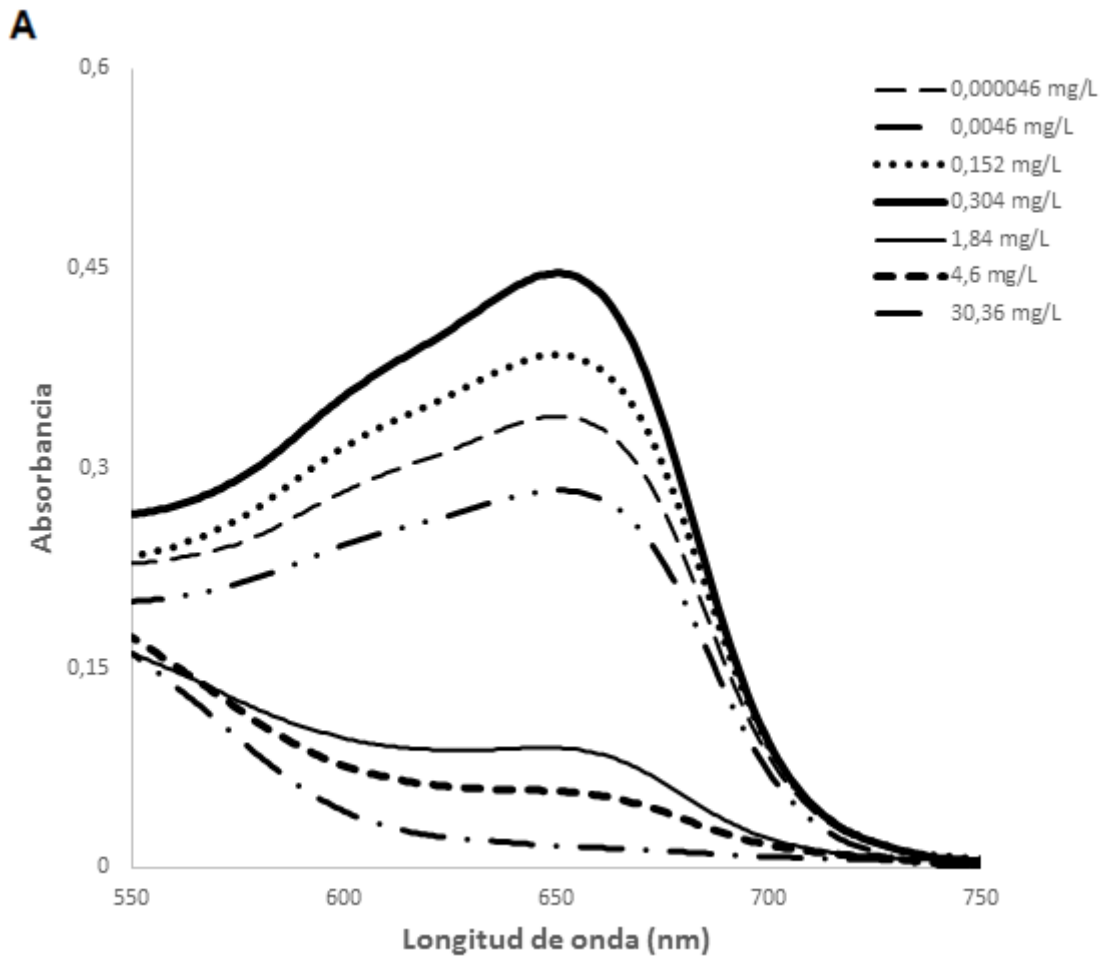
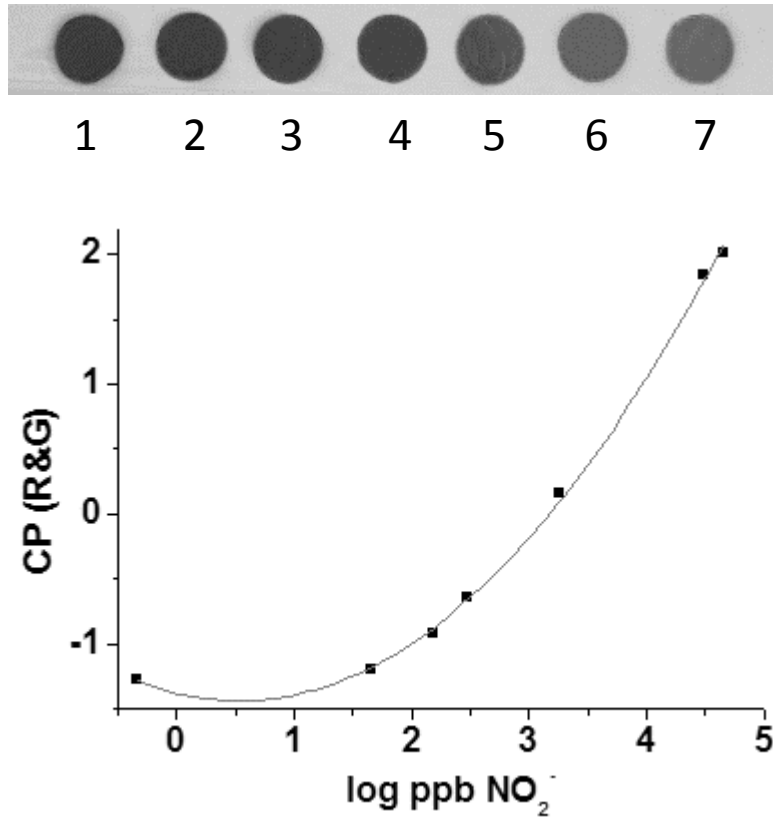


Figura 8





②① N.º solicitud: 201730292

②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.03.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C08F285/00** (2006.01)
G01N21/75 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 101381426 A (UNIV NANJING) 11/03/2009, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 12/07/2017] DW 200937, N° de acceso 2009-G46884.	1-15
A	CN 103801271 A (UNIV CHANGAN) 21/05/2014, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 12/07/2017] DW 201621, 201447, N° de acceso 2014-N21032.	1-15
A	Salih Bekir et al. "Determination of inorganic and organic mercury compounds by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after preconcentration on dithizone-anchored poly(ethylene glycol dimethacrylate-hydroxyethylmethacrylate) microbeads". 05/10/1998. Analitica Chimica Acta, 1998, Vol. 371, Páginas 177-185, ISSN 0003-2670. Ver resumen; apartado 2.2.	1-15
A	Ray A et al. "Construction of metal template polymer with covalently bound dithizone". 30/09/2001. Journal of the Indian Chemical Society, 2001, Vol. 78, Páginas 663 - 665, ISSN 0019-4522. Ver resumen; experimental.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
12.07.2017

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/5



②¹ N.º solicitud: 201730292

②² Fecha de presentación de la solicitud: 06.03.2017

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C08F285/00** (2006.01)
G01N21/75 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Shah R et al. "Preconcentration of mercury(II) on dithizone anchored poly(vinyl pyridine) support". 01/08/1996. Reactive & Functional Polymers, 1996, Vol. 31, Páginas 1 - 9, ISSN 1381-5148, <DOI: doi:10.1016/1381-5148(96)00029-6>. Ver resumen; apartado 2.2.3.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
12.07.2017

Examinador
N. Martín Laso

Página
2/5

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

C08F, G01N

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

INVENES, EPODOC, WPI, DB-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.07.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CN 101381426 A (UNIV NANJING)	11.03.2009
D02	CN 103801271 A (UNIV CHANGAN)	21.05.2014
D03	Salih Bekir et al. "Determination of inorganic and organic mercury compounds by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after preconcentration on dithizone-anchored poly(ethylene glycol dimethacrylate hydroxyethylmethacrylate) microbeads". 05/10/1998. <i>Analitica Chimica Acta</i> , 1998, Vol. 371, Páginas 177-185, ISSN 0003-2670.	05.10.1998
D04	Ray A et al. "Construction of metal template polymer with covalently bound dithizone". 30/09/2001. <i>Journal of the Indian Chemical Society</i> , 2001, Vol. 78, Páginas 663 - 665, ISSN 0019-4522.	30.09.2001
D05	Shah R et al. "Preconcentration of mercury(ii) on dithizone anchored poly(vinyl pyridine) support". 01/08/1996. <i>Reactive & Functional Polymers</i> , 1996, Vol. 31, Páginas 1 - 9, ISSN 1381-5148, <DOI: doi:10.1016/1381-5148(96)00029-6>.	01.08.1996

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

La solicitud se refiere a copolímeros reticulados mediante un grupo ditizona, a un método de obtención de dichos copolímeros y a su uso en la detección y cuantificación de cationes metálicos.

El documento D01 divulga un copolímero reticulado de estireno-divinilbenceno funcionalizado con grupos ditizona donde el divinilbenceno actúa como agente entrecruzante. Dicho polímero se preparó mediante síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno, reacción de nitrificación, diazotación y posterior reacción con ditizona. Dichos polímeros se utilizan para el análisis de trazas de metales pesados (resumen).

El documento D02 divulga un gel de poliacrilamida injertado con ditizona. Dicho gel se obtuvo a partir de la reacción de poliacrilamida, formaldehído y ditizona. El gel polimérico se utiliza en el procesamiento de mercurio en muestras de aguas residuales (resumen).

El documento D03 divulga microesferas de poli(etilenglicol metacrilato-hidroxietilmetacrilato) (EGDMA-HEMA) que incorporan grupos ditizona anclados a dichas esferas. Para su síntesis en primer lugar se preparan las microesferas de EGDMA-HEMA y posteriormente se adicionó la ditizona junto a hidróxido sódico. Dicho compuesto se utilizó en la determinación de mercurio (resumen; apartado 2.2.).

El documento D04 divulga resinas quelantes de metales formadas por un copolímero estireno y ácido acrílico funcionalizado con ditizona. La resina se obtiene mediante preparación de un cloruro de ácido del copolímero de estireno-ácido acrílico, seguido de tratamiento con el complejo ditizona-metal y adición de etilenglicol como agente reticulante (resumen; experimental).

El documento D05 divulga copolímeros de poli(vinil piridina) que incorporan grupos ditizona anclados a dicho polímero. Los polímeros se sintetizaron mediante reacción de poli(vinil piridina) clorometilada con dehidroditizona. El grupo ditizona se incorpora como grupo sensible a mercurio (resumen; apartado 2.2.3.).

La diferencia entre la invención definida en la solicitud y lo divulgado en el estado de la técnica (documentos D01-D05), reside en que el grupo ditizona complejante de metales que incorporan los polímeros se encuentra como agente reticulante entre las cadenas poliméricas y no simplemente anclado. Se considera que no existen indicios en el estado de la técnica que orienten a un experto en la materia hacia la preparación de polímeros reticulados que incorporen el grupo ditizona como agente de entrecruzado, donde dicha forma de incorporación del grupo ditizona confiere a los polímeros una estabilidad mejorada como sensores cromogénicos respecto a los polímeros donde la ditizona se encuentra simplemente anclada.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-15 de la solicitud referente a los polímeros reticulados con grupo ditizona así como a su método de preparación y su uso en la detección y cuantificación de cationes metálicos es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1-15 satisfacen los requisitos de patentabilidad establecidos en el art. 4.1 LP 11/1986.