

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 885**

21 Número de solicitud: 202231015

51 Int. Cl.:

C08F 12/12 (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 220/52 (2006.01)

G01N 33/52 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.11.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.07.2024

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

GUIRADO MORENO, José Carlos;
CARREIRA BARRAL, Israel;
IBEAS CORTES, Saturnino;
GARCÍA PÉREZ, José Miguel y
VALLEJOS CALZADA, Saul

54 Título: **COPOLÍMERO Y PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN MOSTO O VINO BASADO EN EL MISMO**

57 Resumen:

Copolímero y procedimiento para determinar la concentración de cobre en mosto o vino basado en el mismo.

La invención se refiere a un copolímero cromógeno, en el que uno de sus monómeros es un derivado del ácido bicinconínico (BCA); al procedimiento de síntesis del copolímero cromógeno y a un procedimiento para determinar la concentración de cobre en mosto o vino que comprende incubar el copolímero cromógeno con muestras de mosto o vino y obtener la concentración de cobre a partir de un parámetro de color de una imagen digital del copolímero cromógeno.

ES 2 975 885 A1

DESCRIPCIÓN

COPOLÍMERO Y PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN MOSTO O VINO BASADO EN EL MISMO

SECTOR DE LA TÉCNICA

- 5 La invención se relaciona con procedimientos de determinación de la concentración de cobre en muestras de mosto o vino. El procedimiento de la invención está basado en un copolímero cromógeno, en el que uno de sus monómeros es un derivado del ácido bicinconínico (BCA).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 El control de calidad en el vino, tanto en el producto final como en las etapas intermedias, requiere determinar la concentración de diferentes marcadores relacionados con distintas propiedades, como el color, el sabor, etc.

- 15 En las etapas intermedias de producción, cuando el vino es todavía mosto, contiene 120-250 g/L de azúcar y 2,5-3,5 g/L de sustancias minerales. El cobre es una parte minoritaria de dichas sustancias minerales, por lo que su cantidad es bastante baja. Sin embargo, su presencia es esencial para obtener un vino de calidad, ya que cationes metálicos como el cobre, el potasio, el magnesio, el hierro, el calcio, el cobalto y el zinc son necesarios para la correcta fermentación alcohólica de los azúcares.

- 20 El contacto de los mostos con materiales que contienen metales como el cobre, o los tratamientos antifúngicos de las uvas con sulfato de cobre, pueden producir un aumento no deseado de la concentración de este metal, dando lugar a las llamadas quiebras cúpricas, que se manifiestan como precipitados de color marrón rojizo. La quiebra cúprica es especialmente importante en los vinos blancos y rosados.

- 25 Hay varias técnicas de referencia para medir el cobre en mostos de uva, que incluyen la espectroscopía de absorción atómica por llama (AAS, del inglés "Atomic absorption spectrometry") y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, del inglés "inductively coupled plasma mass spectrometry").

- 30 Ambas técnicas implican el transporte de muestras y el análisis por personal especializado y utilizando equipos de alto coste. Instalar un fotómetro de llama o un espectrómetro de masas

en cada bodega es extremadamente costoso. Además, no todas las bodegas disponen de laboratorios o personal especializado para llevar a cabo los complejos protocolos para llevar a cabo las técnicas de referencia.

- 5 Por ello, existe la necesidad de desarrollar nuevos métodos de análisis del cobre en los mostos de uva que superen los inconvenientes descritos anteriormente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A efectos de la presente invención, un color se puede descomponer en distintos parámetros en función del espacio de color especificado. Entre ellos se encuentra el espacio de color RGB
10 (rojo, del inglés “red” (R), verde, del inglés “green” (G) y azul, del inglés “blue” (B)). Cada parámetro (rojo, verde y azul) es una coordenada en el espacio tridimensional cubico formado por los ejes X,Y,Z (rojo, verde, azul), cuyo rango va desde 0 hasta 255.

A efectos de la presente invención, “copolímero” se refiere a un polímero que se obtiene por
15 polimerización de más de un monómero estructuralmente diferente.

A efectos de la presente invención, “reticulado” se refiere a 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 y los monómeros responsables de
20 la unión de las diferentes cadenas poliméricas, para formar dicha red, se denominan monómeros entrecruzantes o reticulantes.

A efectos de la presente invención, “alquilo” se refiere a una cadena hidrocarbonada alifática saturada. A efectos de la presente invención, “arilo” se refiere a un grupo que puede
25 comprender uno o más anillos aromáticos hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos con otros grupos funcionales. A efectos de la presente invención, “heteroarilo” se refiere a un grupo que puede comprender uno o más anillos aromáticos que comprenden uno o más heteroátomos.

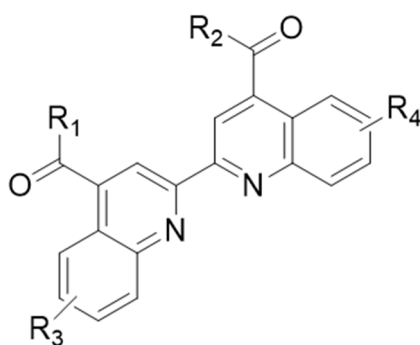
30 A efectos de la presente invención, el término “monómeros que contienen silicio” se refiere a unidades monoméricas que comprenden uno o más átomos de silicio.

El problema técnico a resolver consiste en proporcionar un procedimiento rápido, sencillo, fiable y económico de determinación de la concentración de cobre en mosto o vino.

La invención, tal y como se describe en las reivindicaciones, soluciona dicho problema técnico.

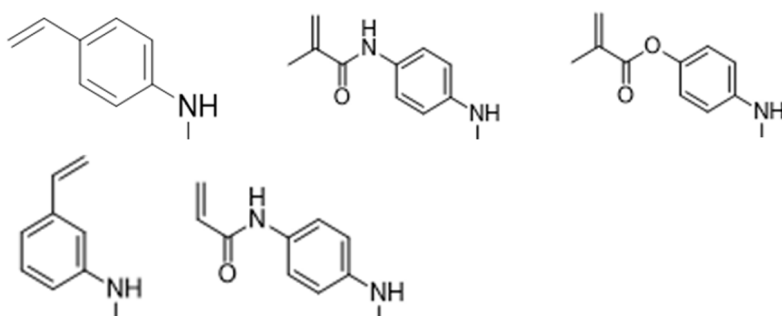
La presente invención proporciona un copolímero que comprende:

- 5 - un primer monómero de Fórmula I:



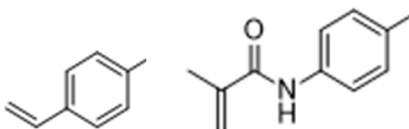
(I)

en el que cada uno de R_1 , R_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: OH, C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-SO_2R_5$, $-OR_5$, $-C(O)R_5$, $-NR_6R_7$, $-C(O)NR_6R_7$, $-C(O)OR_6$,



en el que cada uno de R_5 , R_6 y R_7 se selecciona independientemente de entre H y C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado;

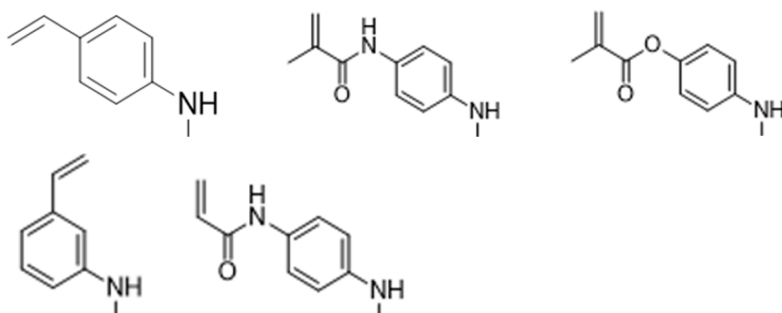
en el que cada uno de R_3 y R_4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: H, C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-SO_2R_5$, $-OR_5$, $-C(O)R_5$, $-NR_6R_7$, $-C(O)NR_6R_7$, $-C(O)OR_6$,



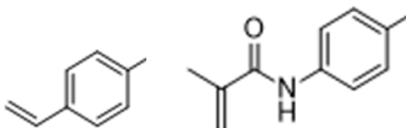
en el que cada uno de R_5 , R_6 y R_7 se selecciona independientemente de entre H y C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado;

o, alternativamente, en el que dos de los grupos R_3 y R_4 se encuentran en carbonos fenólicos consecutivos y se encuentran unidos formando un grupo arilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros;

- 5 en el que cuando R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en: C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{C(O)R}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)OR}_6$,



- 10 R_3 es H y R_4 es H;
y en el que cuando R_3 y R_4 se seleccionan del grupo que consiste en: H, C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{C(O)R}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)OR}_6$,

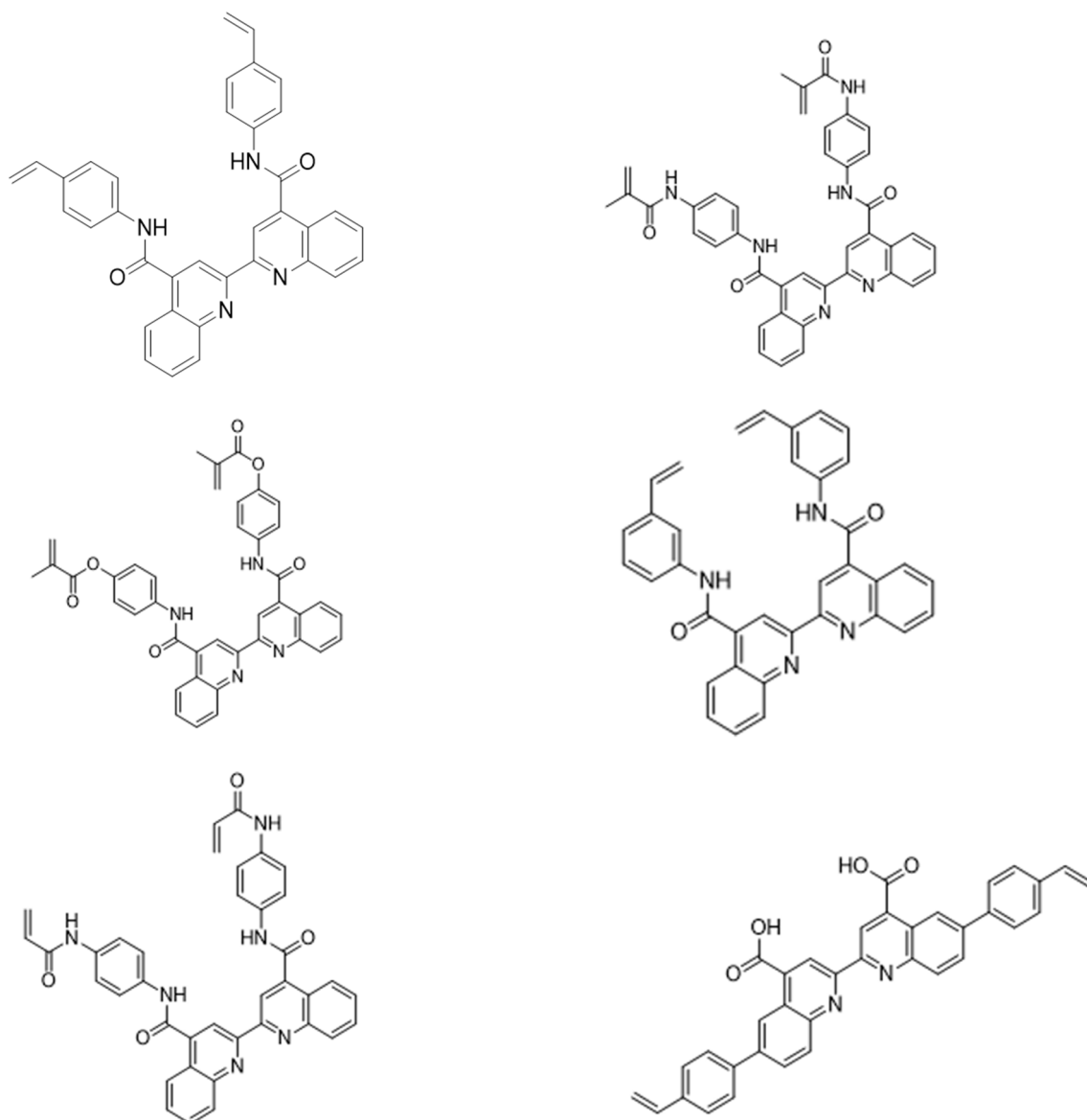


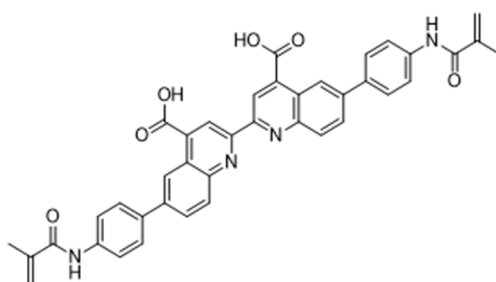
- 15 R_1 es OH y R_2 es OH;
en el que el primer monómero de Fórmula I es cromógeno;
- un segundo monómero o una mezcla de segundos monómeros;
en el que el copolímero se encuentra reticulado; y
en el que el copolímero es también cromógeno.

- 20 Uno de los monómeros del copolímero cromógeno de la invención deriva del ácido biconínico (BCA, ácido [2,2'-biquinolín]-4,4'-dicarboxílico), un receptor cromógeno para el cobre que ha sido modificado químicamente, introduciendo un grupo polimerizable en su estructura. El copolímero cromógeno de la invención es resistente a la manipulación, dado
25 que contiene monómeros que aportan rigidez al copolímero. Gracias a ello, el copolímero cromógeno de la invención puede ser utilizado en las bodegas para un análisis sencillo *in situ* del cobre en los mostos o vinos, incluso por personal no especializado. Esto supone una gran ventaja para las bodegas, ya que reduce los tiempos de espera, reduce el transporte de muestras, aumenta la productividad y reduce el riesgo de grietas cúpricas.

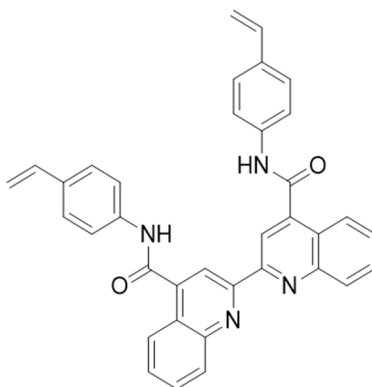
Por otro lado, el copolímero cromógeno de la invención tiene carácter hidrofílico, dado que contiene monómeros que proporcionan dicho carácter hidrofílico, lo que permite que pueda absorber la muestra de mosto (medio acuoso). El copolímero cromógeno de la invención es, además, termoestable, gracias a que se encuentra reticulado por reticulación química.

En una realización preferente del copolímero de la invención, el primer monómero de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en:





Más preferentemente, el primer monómero de Fórmula I es:



5

En otra realización preferente del copolímero de la invención, el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas, alcoholes, monosacáridos, óxidos de vinilo, diácidos carboxílicos, dicloruros de ácido, diésteres, diaminas y monómeros que contienen silicio.

10

En una realización más preferente del copolímero de la invención, el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, metacrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo y metacrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo.

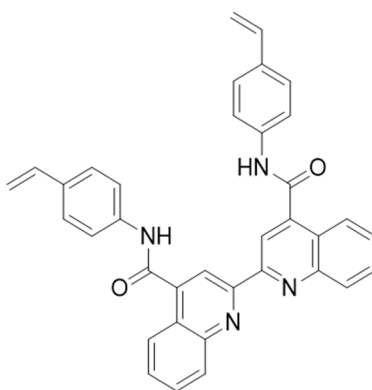
15

En otra realización preferente del copolímero de la invención, el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, vinilpirrolidona y metacrilamida de 2-hidroxietilo. Más preferentemente, el copolímero de la invención comprende una mezcla de segundos monómeros, en los que los segundos monómeros son 1-vinil-2-pirrolidona y metacrilato de metilo.

20

En otra realización preferente, el copolímero de la invención se encuentra reticulado con un reticulante seleccionado del grupo que consiste en: dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de tetrapolietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol y 1,4-divinilbenceno. Más preferentemente, el reticulante es dimetacrilato de etilenglicol.

- 10 En otra realización preferente del copolímero de la invención, el primer monómero de Fórmula I es:



- 15 que comprende una mezcla de segundos monómeros, en los que los segundos monómeros son 1-vinil-2-pirrolidona y metacrilato de metilo y que se encuentra reticulado con el reticulante dimetacrilato de etilenglicol.

- 20 En la realización preferente anterior, el copolímero cromógeno de la invención (i) es resistente a la manipulación, dado que contiene un alto porcentaje de metacrilato de metilo, monómero que aporta gran rigidez; (ii) tiene cierto carácter hidrofílico, proporcionado por el monómero N-vinilpirrolidona; y (iii) es termoestable, gracias a la reticulación química con dimetacrilato de etilenglicol.

La presente invención también proporciona un procedimiento de fabricación del copolímero, que comprende:

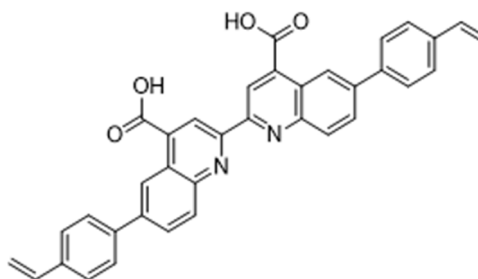
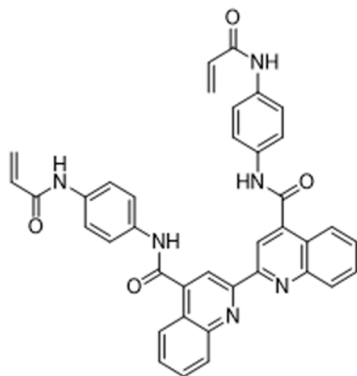
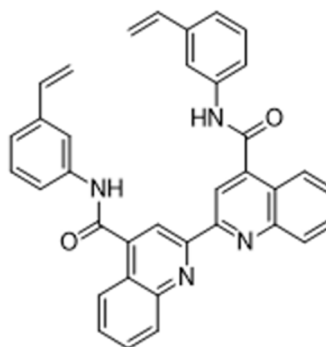
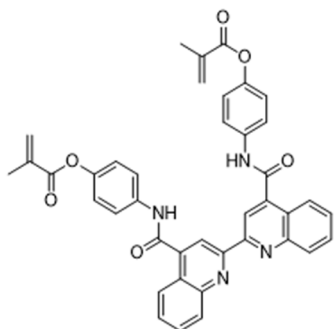
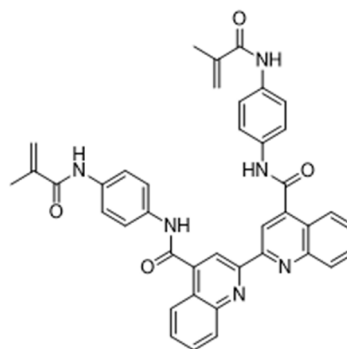
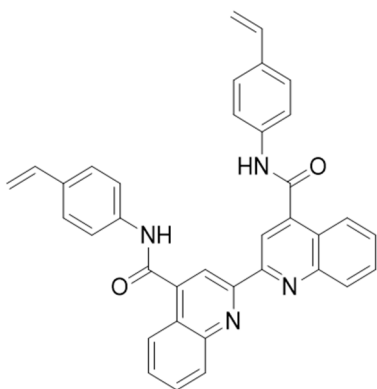
- 25 (a) disolver el primer monómero de Fórmula I, tal como se ha definido previamente, en un disolvente;
- (b) añadir el segundo monómero o la mezcla de segundos monómeros y un reticulante a la disolución resultante de la etapa (a);

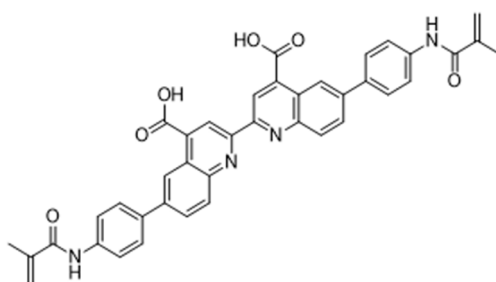
(c) añadir un iniciador; y

(d) someter la mezcla resultante de la etapa (c) a una temperatura entre 0 y 100°C durante un tiempo entre 0,1 y 24 horas.

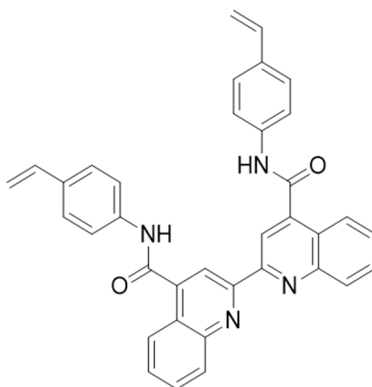
5 En una realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en: dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, metanol, etanol y N-metil-2-pirrolidona. Más preferentemente, el disolvente es dimetilsulfóxido.

10 En una realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el primer monómero de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en:





Más preferentemente, el primer monómero de Fórmula I es:



5 En otra realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas, alcoholes, monosacáridos, óxidos de vinilo, diácidos carboxílicos, dicloruros de ácido, diésteres, diaminas y monómeros que contienen silicio.

10

En una realización más preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, metacrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo y metacrilamidas que

15

En otra realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, vinilpirrolidona y metacrilamida de 2-hidroxietilo. Más preferentemente, el

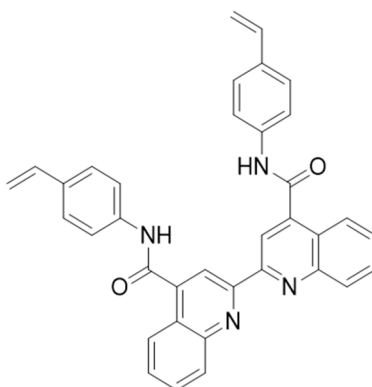
20

copolímero de la invención comprende una mezcla de segundos monómeros, en los que los segundos monómeros son 1-vinil-2-pirrolidona y metacrilato de metilo.

En otra realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el reticulante se selecciona del grupo que consiste en: dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de tetrapolietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol y 1,4-divinilbenceno. Más preferentemente, el reticulante es dimetacrilato de etilenglicol.

En otra realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el iniciador se selecciona del grupo que consiste en: azo-bis-isobutironitrilo, peróxido de benzoilo, fenil-azotrifenilmetano y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona. Más preferentemente, el iniciador es azo-bis-isobutironitrilo.

En otra realización preferente del procedimiento de síntesis de la invención, el primer monómero de Fórmula I es:



en el que el copolímero además comprende una mezcla de segundos monómeros, en los que los segundos monómeros son 1-vinil-2-pirrolidona y metacrilato de metilo y en el que el copolímero se encuentra reticulado con el reticulante dimetacrilato de etilenglicol.

En una realización más preferente del procedimiento de síntesis de la invención, en la etapa (d), la temperatura es entre 30 y 90°C, entre 40 y 80°C, entre 50 y 70°C o entre 55 y 65°C. Más preferentemente, la temperatura es 60°C.

En una realización más preferente del procedimiento de síntesis de la invención, en la etapa (d), el tiempo es entre 4 y 20 horas, entre 6 y 18 horas, entre 8 y 16 horas, entre 10 y 14 horas o entre 11 y 13 horas.

La presente invención también proporciona un copolímero obtenible por el procedimiento de síntesis de la invención.

Adicionalmente, la presente invención proporciona un procedimiento para determinar la concentración de cobre en muestras de mosto o vino, que comprende:

- (a) añadir un compuesto reductor a una muestra de mosto o vino;
- (b) incubar el copolímero de la invención con la muestra de mosto o vino resultante de la etapa (a) durante un tiempo entre 0,1 y 24 horas; y
- (c) obtener la concentración de cobre en dicha muestra a partir de un parámetro de color de una imagen fotográfica digital obtenida del copolímero tras la incubación de la etapa (b), utilizando una ecuación de referencia previamente calculada que relaciona dicho parámetro de color con concentraciones de cobre determinadas con una técnica de referencia.

El procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre se lleva a cabo con el copolímero cromógeno de la invención, que comprende un monómero que deriva del ácido bicinconínico (BCA), receptor cromógeno para el cobre que ha sido modificado químicamente, introduciendo un grupo polimerizable en su estructura. El copolímero cromógeno de la invención puede estar en forma de película, capaz de interactuar con el Cu(I), proporcionando un cambio de color de dicho copolímero cromógeno.

En el procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre, se analiza una imagen fotográfica digital del copolímero cromógeno de la invención y se obtiene un parámetro de color de dicha imagen que se correlaciona con la concentración de cobre en la muestra.

El procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre simplifica los reactivos y equipos necesarios para determinar dicha concentración en mosto o vino.

En una realización preferente del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre, en la etapa (a), el compuesto reductor se selecciona del grupo que consiste en: ácido ascórbico, α -tocoferol, polifenoles y neocuproína. Más preferentemente, el compuesto reductor es ácido ascórbico.

En una realización preferente del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre, el parámetro de color es el parámetro de color G.

En otra realización preferente del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre, la técnica de referencia se selecciona de entre espectroscopía de absorción atómica por llama y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.

5

En otra realización preferente del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre,

la ecuación de referencia es $y = -0,065x + 11,70$, donde “x” es el valor del parámetro de color G e “y” es el valor de la concentración de cobre en ppm; y

10 en el que la técnica de referencia es espectroscopía de absorción atómica por llama.

En otra realización preferente del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre de la invención, la imagen fotográfica digital se obtiene con un teléfono inteligente.

15

En otra realización preferente del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre, en la etapa (b), el tiempo es entre 4 y 20 horas, entre 6 y 18 horas, entre 8 y 16 horas, entre 10 y 14 horas o entre 11 y 13 horas.

20 La presente invención también proporciona el uso del copolímero de la invención para determinar la concentración de cobre en muestras de mosto o vino.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, el término “comprende”, “que comprende” y sus variantes no son de naturaleza limitativa y, por lo tanto, no pretenden excluir otras características técnicas. El término “comprende”, “que comprende” y sus variantes, a lo largo de la descripción y las reivindicaciones, incluye, específicamente, el término “consiste en”, “que consiste en” y sus variantes.

25

Como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones, las formas singulares “el”, “la” incluyen referencias a las formas plurales a menos que el contenido indique claramente lo contrario.

30

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados a lo largo de la descripción y reivindicaciones, tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto en el campo de la invención.

35

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. A. Respuesta colorimétrica de la interacción entre el monómero Mono-BCA y el Cu(I) en medio orgánico (dimetilsulfóxido). B. Representación de la intensidad de la absorbancia frente a la concentración de Cu(I) (M). La curva ajustada se utilizó para el cálculo de la constante de formación del complejo.

Figura 2. A. Fotografías del ensayo para comprobar la respuesta colorimétrica del copolímero Film-BCA con 30 cationes. B. Representación de la concentración de cobre frente al parámetro de color G de imágenes de las láminas cuadradas de 8 mm de lado del copolímero Film-BCA, sumergidas durante 12 horas en soluciones acuosas que contenían 2 mL de Cu(II) (concentraciones entre 0,5 y 10 ppm) y 50 μ L de solución acuosa de ácido ascórbico (0,08 g/mL) tamponada a pH 5. Los datos son medias $\pm$ error estándar de 2 réplicas. Se representan también los datos de la recta de ajuste.

Figura 3. Resumen gráfico del método de la invención para determinar la concentración de cobre en muestras de mosto o vino. En la etapa 1, se sumergieron las láminas cuadradas del copolímero Film-BCA en 2 mL de vino o mosto con 50 μ L de solución acuosa de ácido ascórbico (0,08 g/mL) tamponada a pH 5. Las láminas cuadradas se fotografiaron con un teléfono inteligente y se obtuvo el parámetro de color G de las imágenes digitales obtenidas. En la etapa 2, se correlacionó el parámetro de color G con los valores de concentración de Cu obtenidos por la técnica de referencia (espectroscopía de absorción atómica por llama) frente al parámetro de color G. Los datos son medias $\pm$ error estándar de 2 réplicas. Se representan también los datos de la recta de ajuste.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Materiales y métodos

Reactivos y materiales

Se utilizaron los siguientes materiales y disolventes: 1-vinil-2-pirrolidona (VP) (99%, Aldrich), metacrilato de metilo (MMA) (99%, Aldrich), dimetacrilato de etilenglicol (E) (97,5%, Aldrich), acetona (99%, VWR), nitrato de zinc(II) hexahidratado (98%, Sigma-Aldrich), nitrato de hierro(III) nonahidratado (99%, Sigma-Aldrich), nitrato de manganeso(II) hexahidratado (98%, Alfa Aesar), nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($\geq 99\%$, Labkem), nitrato de calcio

tetrahidratado ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), nitrato de mercurio(II) (98%, Alfa Aesar), nitrato de cadmio tetrahidratado (98,5%, Alfa Aesar), nitrato de potasio (99%, Sigma-Aldrich), nitrato de plomo(II) ($\geq 99\%$, Fluka), sulfato de hierro(II) heptahidratado (99%, Sigma-Aldrich), nitrato de magnesio hexahidratado ($\geq 99\%$, Labkem), sulfato de cobre(II) pentahidratado (98%, Sigma-Aldrich), yoduro de cobre(I) (99%, Riedel-de-Häen), nitrato de níquel(II) hexahidratado (98,5%, Sigma-Aldrich), nitrato de sodio (99%, LabKem), nitrato de cesio(I) ($\geq 99\%$, Fluka), cloruro de bario(II) dihidratado (99%, Labkem), nitrato de amonio ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), nitrato de cromo(III) (98,5%, Alfa Aesar), nitrato de rubidio(I) (99,95%, Sigma-Aldrich), nitrato de disprosio(III) (99,9%, Alfa Aesar), cloruro de litio ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), cloruro de cerio(III) tetrahidratado ($\geq 99,99\%$, Sigma-Aldrich), cloruro de circonio(IV) (98%, Alfa Aesar), nitrato de lantano(III) hexahidratado (99,9%, Alfa Aesar), nitrato de samario(III) (99,9%, Alfa Aesar), nitrato de aluminio(III) ($\geq 98,9\%$, Sigma-Aldrich), nitrato de plata(I) ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich), nitrato de neodimio(III) (99,9%, Alfa Aesar), nitrato de estroncio(II) (99%, Sigma-Aldrich), hidróxido de potasio (99%, VWR-Prolabo), ácido clorhídrico (37%, VWR-prolabo), etanol ($\geq 99,9\%$, VWR), metanol ($\geq 99,8\%$, VWR), tetrahidrofurano (THF) ($\geq 99,9\%$, VWR), acetato de etilo ($\geq 99,9\%$, VWR), dimetilformamida (99,9%, Supelco), 4-aminoestireno ($\geq 98\%$, TCI), N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (99%, Sigma-Aldrich) y sal disódica del ácido bicinónico ($\geq 98\%$, TCI). El compuesto azo-bis-isobutironitrilo (AIBN, Aldrich, 98%) se recrystalizó dos veces a partir de metanol.

Las muestras de mosto fueron proporcionadas por la empresa "Groupe ICV", recogidas a finales del verano de 2021, congeladas y enviadas a la Universidad de Burgos para realizar el análisis de cobre utilizando el material polimérico cromógeno de la invención. Por otro lado, las muestras fueron también enviadas al centro ICV Toulouges para realizar el análisis de cobre por espectroscopía de absorción atómica por llama (AAS). Las muestras de mosto fueron estabilizadas con azida sódica (NaN_3) antes de la congelación, para evitar la formación de sedimentos cuando las muestras de mosto fueran descongeladas.

Instrumentación

La caracterización térmica y mecánica del copolímero Film-BCA se realizó mediante: a) análisis termogravimétrico (analizador Q50 TGA, TA Instruments, New Castle, DE, EE.UU.) con 10-15 mg de muestra bajo atmósfera sintética de aire y nitrógeno a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; b) calorimetría diferencial de barrido, con 10-15 mg de la muestra bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (analizador Q200 DSC, TA Instruments, New Castle, DE, EE.UU.), y c) análisis de las propiedades de tracción de las muestras (5×9 .

44×0,122 mm a 1 mm·min⁻¹) (Shimadzu EZ Test Compact Table-Top Universal Tester, Shimadzu, Kyoto, Japón).

La espectroscopía de absorción atómica por llama (AAS) se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica (Hitachi Z-8200 Polarized Zeeman, Hitachi, Tokio, Japón).

Los espectros UV/Vis se registraron con un espectrofotómetro (Hitachi U-3900, Hitachi, Tokio, Japón). Se utilizó una cubeta rectangular de 10 mm para las mediciones. Todos los datos se midieron a 25°C ± 0,1 °C.

El porcentaje en peso del agua absorbida por las películas al sumergirlas en agua pura a 20 °C hasta alcanzar el equilibrio (porcentaje de hinchamiento de agua, WSP) se obtuvo a partir del peso de una película de muestra seca (ω_d) y su peso hinchado de agua (ω_s) utilizando la siguiente expresión $WSP = 100 \times [(\omega_s - \omega_d)/\omega_d]$.

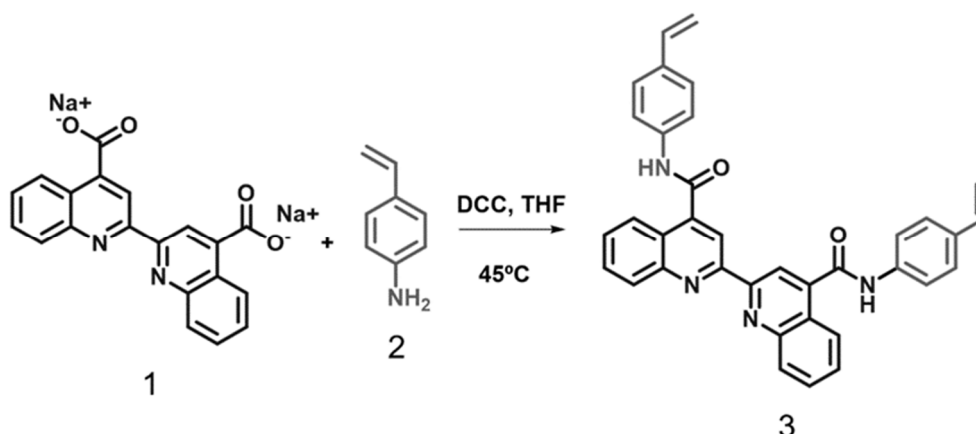
Se tomaron imágenes digitales en una caja de luz casera para reproducir las mismas condiciones de iluminación, utilizando un teléfono inteligente Huawei p30 pro (Huawei, Shenzhen, China). La distancia entre el objeto y el teléfono inteligente era de 13 cm. El parámetro de color G de las imágenes digitales se extrajo utilizando la aplicación para teléfonos inteligentes "Colorimetric Titration".

Límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ)

El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) se calculó mediante las siguientes ecuaciones $LOD=3,3 \times SD/s$ y $LOQ=10 \times SD/s$, respectivamente, donde "SD" es la desviación estándar de la muestra en blanco y "s" es la pendiente de una curva de calibración en la región de bajo contenido de analito (por debajo de 1 ppm).

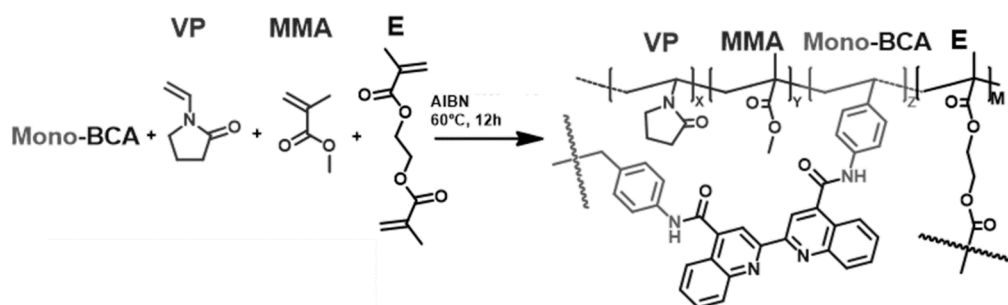
Ejemplo 1. Síntesis del monómero Mono-BCA

Se preparó el monómero Mono-BCA en un solo paso utilizando la sal disódica del ácido bicinconínico como reactivo. La ruta de síntesis de Mono-BCA se muestra abajo (compuesto 1: sal disódica del ácido bicinconínico, compuesto 2: 4-aminoestireno, compuesto 3: Monómero Mono-BCA).



Ejemplo 2. Síntesis y caracterización del copolímero Film-BCA

La ruta de síntesis del copolímero Film-BCA se muestra abajo.



5

Se preparó el copolímero Film-BCA mediante polimerización radical masiva iniciada térmicamente. Así, se mezclaron los monómeros 1-vinil-2-pirrolidona (VP) y metacrilato de metilo (MMA), un reticulante (dimetacrilato de etilenglicol, E), el monómero Mono-BCA y metanol (el mismo volumen que la suma de monómeros) en una proporción molar de 49,75/49,75/0,5//0,1 (VP/MMA/Mono-BCA/E). Además, se añadió el iniciador térmico azo-bis-isobutironitrilo (AIBN, 1% en peso). Se inyectó la mezcla en un molde (de 200 μm de grosor) compuesto por dos vidrios silanizados sellados y se calentó durante toda la noche a 60 $^\circ\text{C}$, donde la polimerización tuvo lugar bajo una atmósfera libre de oxígeno. Finalmente, se lavó el material resultante con agua y metanol, y se cortó con tijeras de plástico en cuadrados de 8 mm de lado. Durante todo el proceso se utilizó material de plástico o de vidrio para evitar la contaminación con cobre.

El copolímero Film-BCA es termoestable y está reticulado químicamente con dimetacrilato de etilenglicol. La relación de reticulación nominal del material polimérico es de 1000, que está directamente relacionada con el porcentaje de hinchamiento en agua del material y alcanza un valor del 75%. El copolímero Film-BCA tenía una temperatura de transición vítrea de

20

142°C, una resistencia térmica, en términos de pérdida de peso del 5% y del 10%, de 351 y 370°C, respectivamente, y un módulo de Young de 299 MPa.

Ejemplo 3. Estudio de la interacción del monómero Mono-BCA con Cu(I)

- 5 Se estudió la interacción entre el monómero Mono-BCA y el Cu(I) siguiendo su respuesta colorimétrica. Una solución del monómero Mono-BCA ($1,04 \times 10^{-4}$ M, dimetilsulfóxido), se valoró con una solución de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \times 5\text{H}_2\text{O}$ (concentraciones que iban de $4,9 \times 10^{-6}$ M a $4,1 \times 10^{-4}$ M, dimetilsulfóxido). La solución de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \times 5\text{H}_2\text{O}$ incluía 0,06 mg/mL de ácido ascórbico, necesario para reducir el Cu(II) a Cu(I) y permitir la formación de complejos con Mono-BCA.
- 10 Los espectros UV-Vis se registraron a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ utilizando las siguientes condiciones: anchura de la rendija = 2 nm; velocidad de barrido = 600 nm/min; paso = 0,5 nm.

Se observó un aumento de la banda colorimétrica centrada en 570 nm (Figura 1A). Representando la absorbancia frente a la concentración de Cu(I), se obtuvo la constante de formación del complejo, $3,6 \times 10^6$ M (Figura 1B).

15

Ejemplo 4. Comportamiento del copolímero Film-BCA en soluciones acuosas

Se realizó un estudio de selectividad para evaluar la respuesta colorimétrica del copolímero Film-BCA con 30 cationes diferentes para comparar la respuesta colorimétrica del sistema y sólo se observó una respuesta colorimétrica con Ag(I) y Cu(I). Las láminas cuadradas se sumergieron en soluciones acuosas de cationes (5×10^{-3} M, agua destilada) durante 12 horas. Finalmente, las láminas cuadradas se lavaron con agua y metanol y se fotografiaron juntos bajo las mismas condiciones de luz.

20

25 Como se muestra en la Figura 2A, la intensidad de color debida a la interacción con Ag(I) es mucho menor que la intensidad de color debida a la interacción con Cu(I). Además, el catión Ag(I) no se encuentra en los mostos y vinos, o se encuentra en concentraciones más bajas que el Cu ya que la concentración de Ag(I) suele oscilar entre 0,5-5 ppb.

30 Se realizó la valoración del copolímero Film-BCA en muestras acuosas con concentraciones crecientes de Cu (de 0,5 a 10 ppm). A continuación, como se muestra en la Figura 2B, se eligió el parámetro de color G para correlacionarlo con las concentraciones de cobre, ya que seguía una tendencia clara. Este experimento se realizó por duplicado.

La recta de ajuste obtenida fue la siguiente:

$$y = -0,17x + 26,51$$

donde “x” es el valor del parámetro de color G e “y” es el valor de la concentración de cobre (ppm).

Finalmente, se realizó otra curva de valoración con concentraciones bajas de Cu (de 0,25 a 1 ppm) por duplicado para calcular los límites de detección y cuantificación del sistema (LOD y LOQ), obteniendo los valores de LOD = 0,08 ppm y LOQ = 0,25 ppm. Estos límites son adecuados para su aplicación en mostos.

Ejemplo 5. Determinación de la concentración de cobre en mostos

Se midieron 18 mostos por duplicado. Se mezclaron 2 mL de mostos y 50 µL de solución acuosa de ácido ascórbico (0,08 g/mL) tamponada a pH 5. A continuación, se sumergieron las láminas cuadradas (de 8 mm de lado) durante 12 horas, y se lavaron con agua (10 mL durante 15 minutos), metanol (10 mL durante 15 minutos) y finalmente con agua de nuevo (10 mL durante 15 minutos). Después, se fotografiaron las láminas cuadradas y se obtuvo el parámetro de color G de las imágenes digitales obtenidas. Los resultados se correlacionaron con los datos de referencia obtenidos por espectroscopía de absorción atómica por llama (AAS), de forma que el parámetro de color G obtenido en las láminas cuadradas de copolímero Film-BCA se representó frente a esos datos de referencia. La recta de ajuste obtenida fue la siguiente:

$$y = -0,065x + 11,7$$

donde “x” es el valor del parámetro de color G e “y” es el valor de la concentración de cobre (ppm).

Finalmente, reintroduciendo el parámetro de color G de cada muestra en esa ecuación de ajuste, se obtienen los datos de concentración de cobre que se muestran en la Tabla 1. Dicha tabla muestra también, a efectos comparativos, los datos de concentración de cobre obtenidos por espectroscopía de absorción atómica por llama (AAS).

No se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas en los datos mostrados en la Tabla 1 obtenidos por ambos métodos.

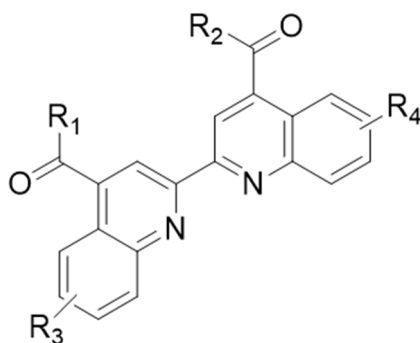
La Tabla 1 muestra la concentración de Cu del mosto medido obtenido por la técnica de referencia (espectroscopía de absorción atómica por llama, AAS) y por una realización del procedimiento de la invención para determinar la concentración de cobre, basada en el uso del copolímero Film-BCA y un teléfono inteligente.

5

Tabla 1			
ID muestra	Origen geográfico	Concentración Cu (ppm) [AAS]	Concentración Cu (ppm) [Método de la invención Film-BCA]
A	Trèbes	0,73	0,89 ± 0,03
B	Trèbes	0,59	1,02 ± 0,03
C	Trèbes	1,3	1,54 ± 0,03
D	Provence	2,08	2,45 ± 0,29
E	Provence	6,08	5,85 ± 0,16
F	Provence	1,09	1,05 ± 0,26
G	Toulouges	1,5	1,87 ± 0,03
H	Beaumes	1,25	1,25 ± 0,26
I	Beaumes	2,17	1,70 ± 0,20
J	Beaumes	0,84	0,49 ± 0,03
K	Beaumes	0,41	0,56 ± 0,10
L	Beaumes	2,22	2,13 ± 0,23
M	Maurin	3,66	3,08 ± 0,13
N	Toulouges	1,1	1,15 ± 0,03
O	Nîmes	2,2	2,78 ± 0,03
P	Nîmes	0,92	0,89 ± 0,16
Q	Toulouges	1,3	0,93 ± 0,07
R	Narbonne	1,77	1,93 ± 0,23

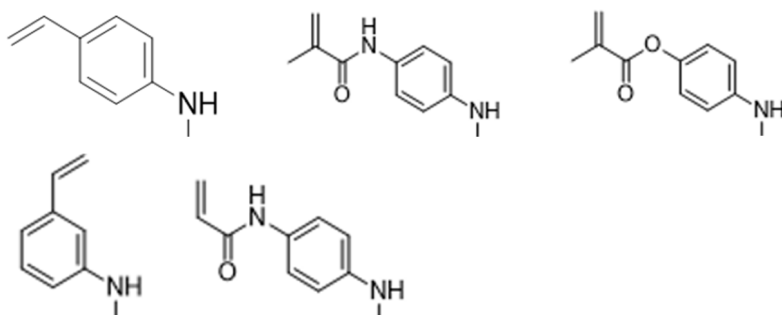
REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que comprende:
- un primer monómero de Fórmula I:



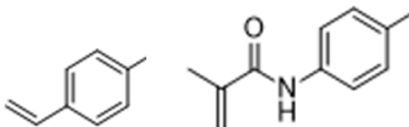
(I)

en el que cada uno de R_1 , R_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: OH, C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-SO_2R_5$, $-OR_5$, $-C(O)R_5$, $-NR_6R_7$, $-C(O)NR_6R_7$, $-C(O)OR_6$,



en el que cada uno de R_5 , R_6 y R_7 se selecciona independientemente de entre H y C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado;

en el que cada uno de R_3 y R_4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en: H, C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-SO_2R_5$, $-OR_5$, $-C(O)R_5$, $-NR_6R_7$, $-C(O)NR_6R_7$, $-C(O)OR_6$,

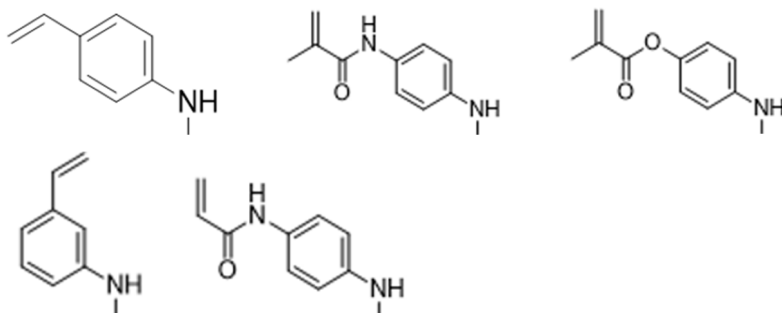


en el que cada uno de R_5 , R_6 y R_7 se selecciona independientemente de entre H y C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado;

o, alternativamente, en el que dos de los grupos R_3 y R_4 se encuentran en carbonos fenólicos consecutivos y se encuentran unidos formando un grupo arilo o heteroarilo de 5 o 6 miembros;

en el que cuando R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en: C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{C(O)R}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)OR}_6$,

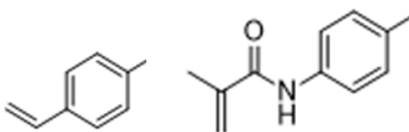
5



R_3 es H y R_4 es H;

y en el que cuando R_3 y R_4 se seleccionan del grupo que consiste en: H, C_1 - C_{12} alquilo lineal o ramificado, halógeno, C_3 - C_{12} cicloalquilo, arilo, heteroarilo, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, $-\text{OR}_5$, $-\text{C(O)R}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C(O)OR}_6$,

10



R_1 es OH y R_2 es OH;

en el que el primer monómero de Fórmula I es cromógeno;

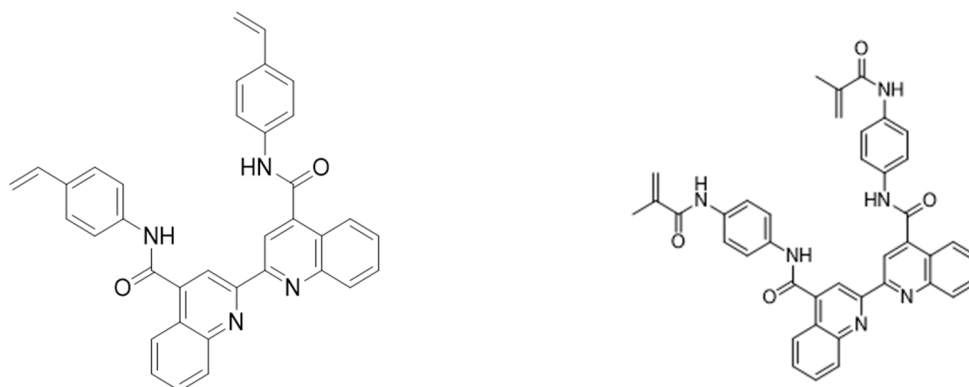
- un segundo monómero o una mezcla de segundos monómeros;

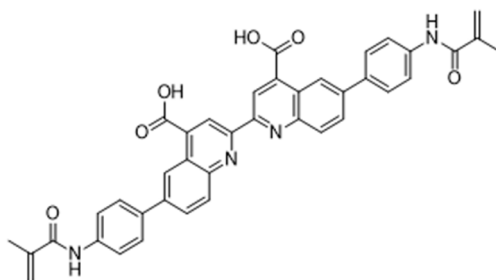
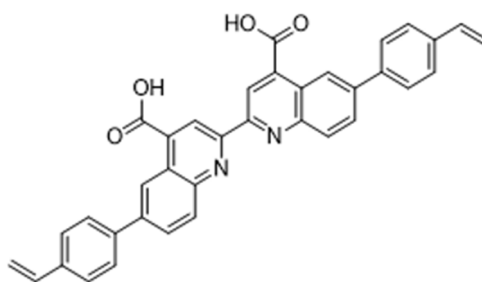
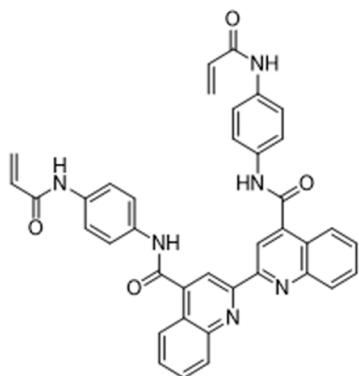
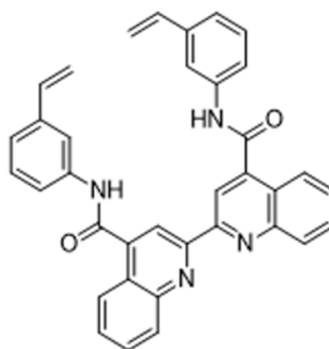
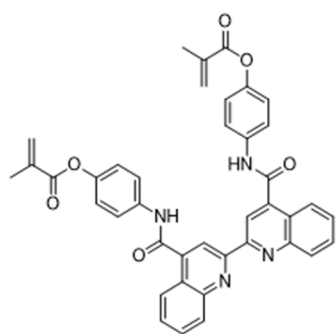
15

en el que el copolímero se encuentra reticulado; y
en el que el copolímero es también cromógeno.

2. El copolímero según la reivindicación 1, en el que el primer monómero de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en:

20





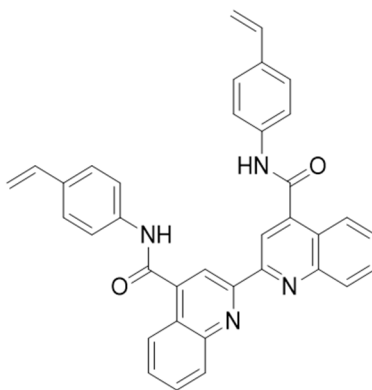
- 5 3. El copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en el que el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas, alcoholes, monosacáridos, óxidos de vinilo, diácidos carboxílicos, dicloruros de ácido, diésteres, diaminas y monómeros que contienen silicio.
- 10 4. El copolímero según la reivindicación 3, en el que el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, metacrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo y metacrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo.

5. El copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, vinilpirrolidona y metacrilamida de 2-hidroxietilo.

5 6. El copolímero según las reivindicaciones 1 a 5 que se encuentra reticulado con un reticulante seleccionado del grupo que consiste en: dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de tetrapolietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol y 1,4-divinilbenceno.

10

7. El copolímero según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el primer monómero de Fórmula I es:



15 que comprende una mezcla de segundos monómeros, en los que los segundos monómeros son 1-vinil-2-pirrolidona y metacrilato de metilo y que se encuentra reticulado con el reticulante dimetacrilato de etilenglicol.

8. Un procedimiento de fabricación del copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

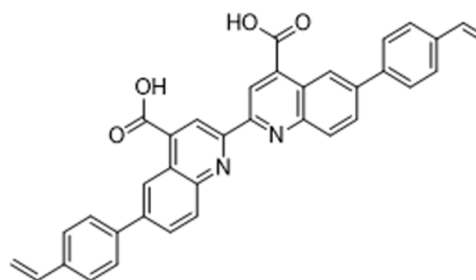
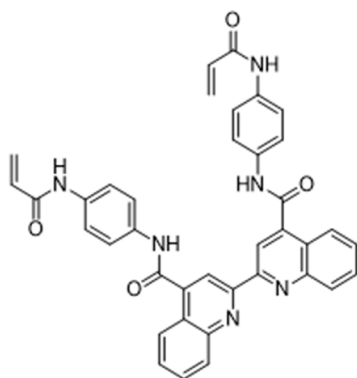
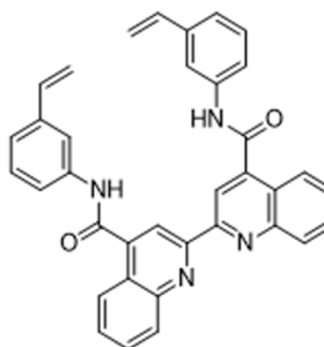
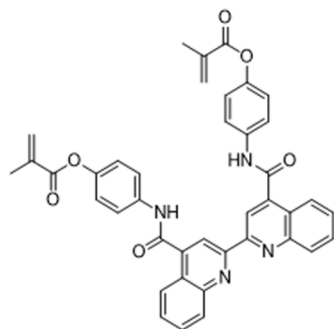
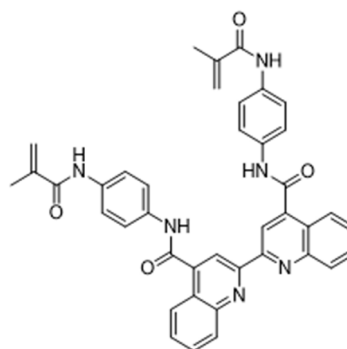
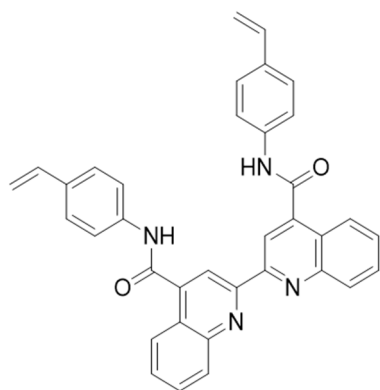
20

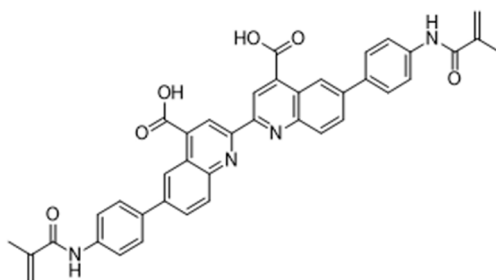
- (a) disolver el primer monómero de Fórmula I en un disolvente, en el que la Fórmula I se define de acuerdo con la reivindicación 1;
 - (b) añadir el segundo monómero o la mezcla de segundos monómeros y un reticulante a la disolución resultante de la etapa (a);
 - (c) añadir un iniciador; y
 - (d) someter la mezcla resultante de la etapa (c) a una temperatura entre 0 y 100°C durante un tiempo entre 0,1 y 24 horas.
- 25

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en: dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, metanol, etanol y N-metil-2-pirrolidona.

5

10. El procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, en el que el primer monómero de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en:





11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas, alcoholes, monosacáridos, óxidos de vinilo, diácidos carboxílicos, dicloruros de ácido, diésteres, diaminas y monómeros que contienen silicio.

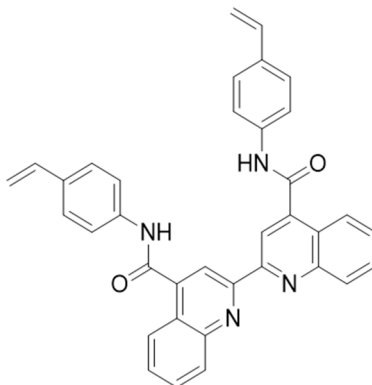
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en: monómeros vinílicos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, metacrilatos que comprenden un grupo hidroxilo, acrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo y metacrilamidas que comprenden un grupo hidroxilo.

13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que el segundo monómero se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, vinilpirrolidona y metacrilamida de 2-hidroxietilo.

14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que el reticulante se selecciona del grupo que consiste en: dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol, dimetacrilato de tetrapolietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol y 1,4-divinilbenceno.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el iniciador se selecciona del grupo que consiste en: azo-bis-isobutironitrilo, peróxido de benzoilo, fenil-azo-trifenilmetano y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, en el que el primer monómero de Fórmula I es:



en el que el copolímero además comprende una mezcla de segundos monómeros, en los que los segundos monómeros son 1-vinil-2-pirrolidona y metacrilato de metilo y en el que el copolímero se encuentra reticulado con el reticulante dimetacrilato de etilenglicol.

17. Un copolímero obtenible por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16.

18. Un procedimiento para determinar la concentración de cobre en muestras de mosto o vino, que comprende:

- (a) añadir un compuesto reductor a una muestra de mosto o vino;
- (b) incubar el copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o de la reivindicación 17 con la muestra de mosto o vino resultante de la etapa (a) durante un tiempo entre 0,1 y 24 horas; y
- (c) obtener la concentración de cobre en dicha muestra a partir de un parámetro de color de una imagen fotográfica digital obtenida del copolímero tras la incubación de la etapa (b), utilizando una ecuación de referencia previamente calculada que relaciona dicho parámetro de color con concentraciones de cobre determinadas con una técnica de referencia.

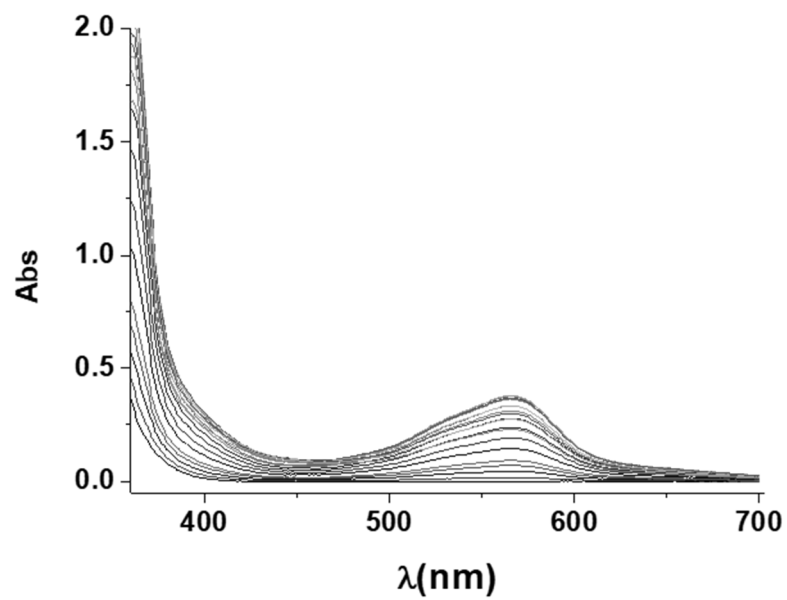
19. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que, en la etapa (a), el compuesto reductor se selecciona del grupo que consiste en: ácido ascórbico, α -tocoferol, polifenoles y neocuproína.

20. El procedimiento según la reivindicación 18 ó 19, en el que el parámetro de color es el parámetro de color G.

21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que la técnica de referencia se selecciona de entre espectroscopía de absorción atómica por llama y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
- 5 22. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que la ecuación de referencia es $y = -0,065x + 11,70$, donde "x" es el valor del parámetro de color G e "y" es el valor de la concentración de cobre en ppm; y en el que la técnica de referencia es espectroscopía de absorción atómica por llama.
- 10 23. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, en el que la imagen fotográfica digital se obtiene con un teléfono inteligente.
24. Uso del copolímero de la reivindicación 1 a 7 o de la reivindicación 17 para determinar la concentración de cobre en muestras de mosto o vino.

FIGURA 1

A



B

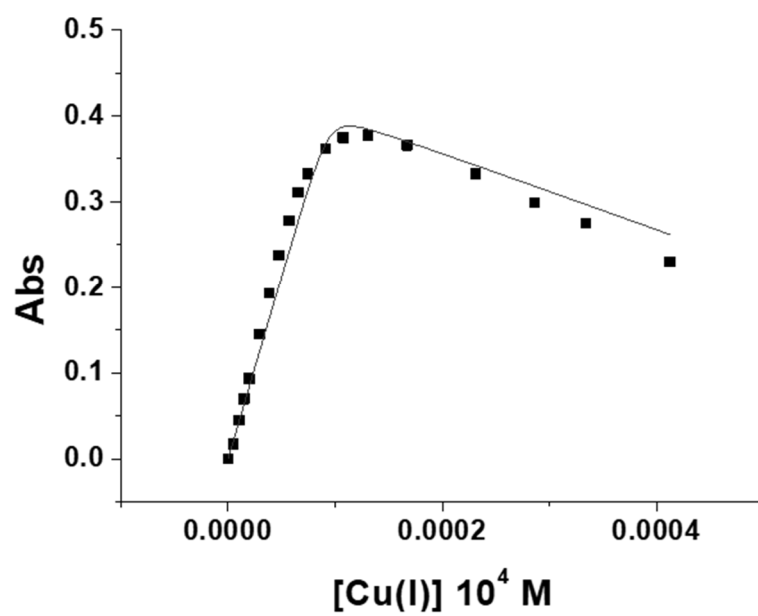
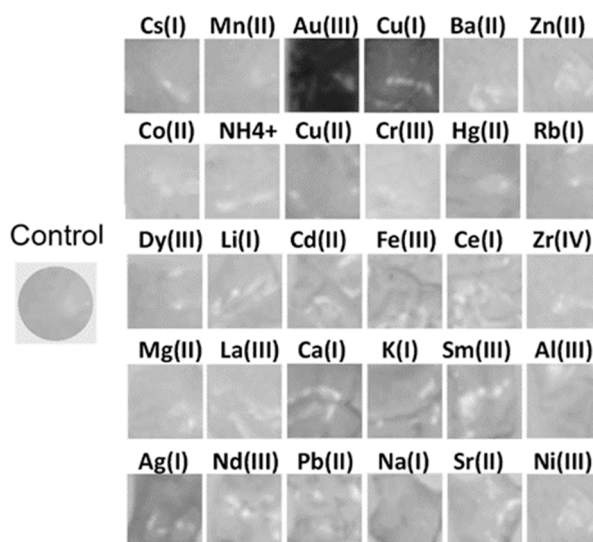


FIGURA 2

A



B

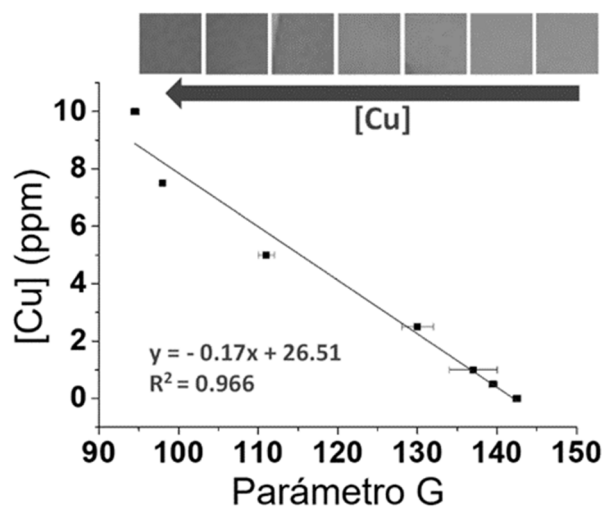
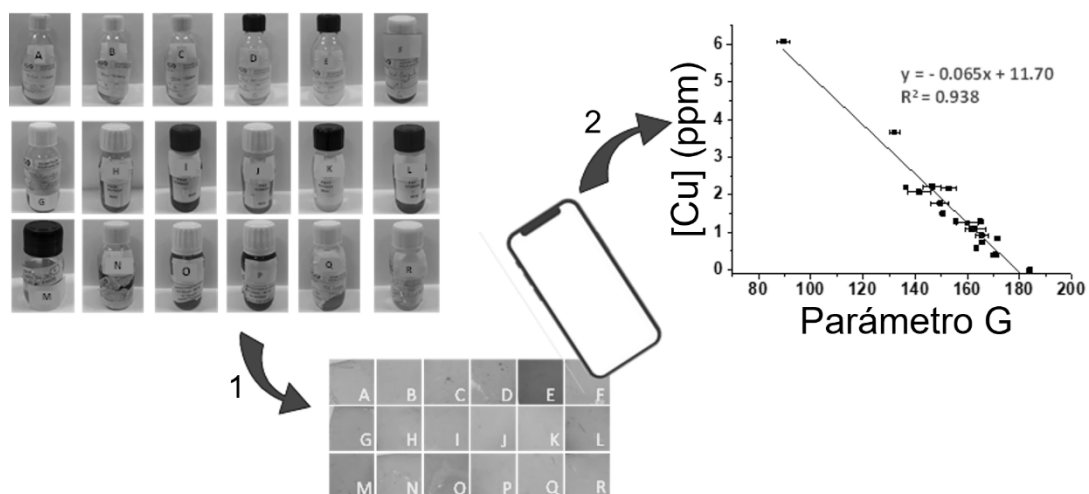


FIGURA 3





- ②① N.º solicitud: 202231015
②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.11.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 104792774 A (SHENZHEN ACADEMY OF ENVIRONMENTAL SCIENCES) 22/07/2015, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 11/09//2023] DW 200951, 201576, N° de acceso 2015-55270T & páginas 4 y 5.	1-24
A	BRENNER A J et al. A "Quantitative Test for Copper Using Bicinchoninic Acid". Analytical Biochemistry, 19950301 Academic Press, Amsterdam, NL. Cudalbu Cristina; Cooper Arthur 01/03/1995, Vol. 226, páginas 80 - 84, ISSN 0003-2697, <DOI: doi:10.1006/abio.1995.1194>. Ver resumen; resultados y discusión.	1-24
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 21.09.2023	Examinador N. Martín Laso	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F12/12 (2006.01)

C08F220/10 (2006.01)

C08F220/52 (2006.01)

G01N33/52 (2006.01)

G01N21/78 (2006.01)

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, TXT-DB, NPL, XPESP, CAS