

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 377 614**

(21) Número de solicitud: 201030764

(51) Int. Cl.:
C08F 265/06 (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **20.05.2010**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2012**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
29.03.2012

(71) Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)
SERRANO 117
28006 MADRID, ES**

(72) Inventor/es:
**GALLARDO RUIZ, ALBERTO;
ELVIRA PUJALTE, CARLOS;
REINECKE, HELMUT;
GÓMEZ TARDAJOS, MYRIAM;
ARANAZ CORRAL, INMACULADA;
NAVARRRO CRESPO, RODRIGO y
PÉREZ PERRINO, MÓNICA**

(74) Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CO-REDES VINÍLICAS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN SECUENCIAL.**

(57) Resumen:

Procedimiento de obtención de co-redes vinílicas mediante polimerización secuencial.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de co-redes vinílicas mediante polimerización secuencial, a las co-redes obtenidas por dicho procedimiento con una elevada conversión y a temperaturas suaves, y los usos de dichas co-redes como membranas para transporte de solutos, soportes para sensores o catálisis.

ES 2 377 614 A1

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CO-REDES VINÍLICAS
MEDIANTE POLIMERIZACIÓN SECUENCIAL**

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de co-
5 redes vinílicas mediante polimerización secuencial, a las co-redes
obtenidas por dicho procedimiento, y los usos de las co-redes como
membranas especiales tales como lentes de contacto, membranas para
transporte de solutos, soportes para sensores o catálisis.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Las *co-redes* son redes de dos componentes (también denominadas “*co-networks*”), es decir, cadenas de dos tipos de polímero (poliA y poliB) interconectadas entre sí (según se describe en el artículo de Erdodi y Kennedy, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1–18). Es una topología de red
15 particular, muy diferente a la de una red de copolímeros estadísticos en la que se conectan cadenas de copolímeros poli(A-co-B), y en cierto sentido alternativa a la red interpenetrada (IPN). Estas diferencias le confieren propiedades y características especiales, en lo referido por ejemplo a las prestaciones mecánicas. Por otra parte, si los dos tipos de cadenas
20 poliméricas son incompatibles, como por ejemplo en las conocidas co-redes anfifílicas mencionadas en el trabajo de Erdodi *et al*, en condiciones adecuadas pueden obtenerse 2 fases co-continuas. Las dos componentes de las *co-redes* pueden segregarse en dimensiones nano pues las conectividades químicas confinan las fases a esta escala.

25 Este tipo de morfología, de gran actualidad, ha revolucionado, entre otras, el área de las lentes de contacto pues la co-continuidad de las fases ha permitido preparar materiales que permiten simultáneamente la hidratación y la comodidad del ojo (asociado a la fase hidrofílica) y el paso apropiado de oxígeno (asociado a la fase hidrofóbica siliconada). Por otra parte, la

altísima área interfacial sumada a la co-continuidad les hace muy atractivos en catálisis como se menciona en N. Bruns, J.C. Tiller, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 45-48. Además se pueden obtener sistemas nanoestructurados que son útiles en muchas áreas como por ejemplo en la preparación de sensores
5 (M. Hanco, et Al, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 6376-6383).

Las co-redes descritas en el estado de la técnica se han preparado mediante el uso, como precursores, de bloques poliméricos -de al menos uno de los componentes- funcionalizados en los extremos de cadena.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de co-redes poliméricas vinílicas mediante polimerización secuencial, a las co-redes obtenidas por dicho procedimiento, y a los usos de las co-redes como membranas especiales tales como lentes de contacto, transporte de
15 solutos, soportes para sensores o catálisis.

En comparación con los procedimientos descritos en el estado de la técnica para la síntesis de co-redes, en la presente invención se propone un procedimiento alternativo que se caracteriza por la sencillez de obtención de co-redes (ver Esquema 1) mediante la combinación de polimerización
20 secuencial y de acoplamiento poco exigentes y ortogonales con respecto al grupo polimerizable.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de co-redes poliméricas vinílicas (a partir de ahora procedimiento de la invención) a temperaturas de entre 20 y 100 °C que
25 comprende las etapas:

- a) formación de un copolímero mediante copolimerización radical a partir de un monómero A y de un monómero de fórmula M_1-F_1 ,

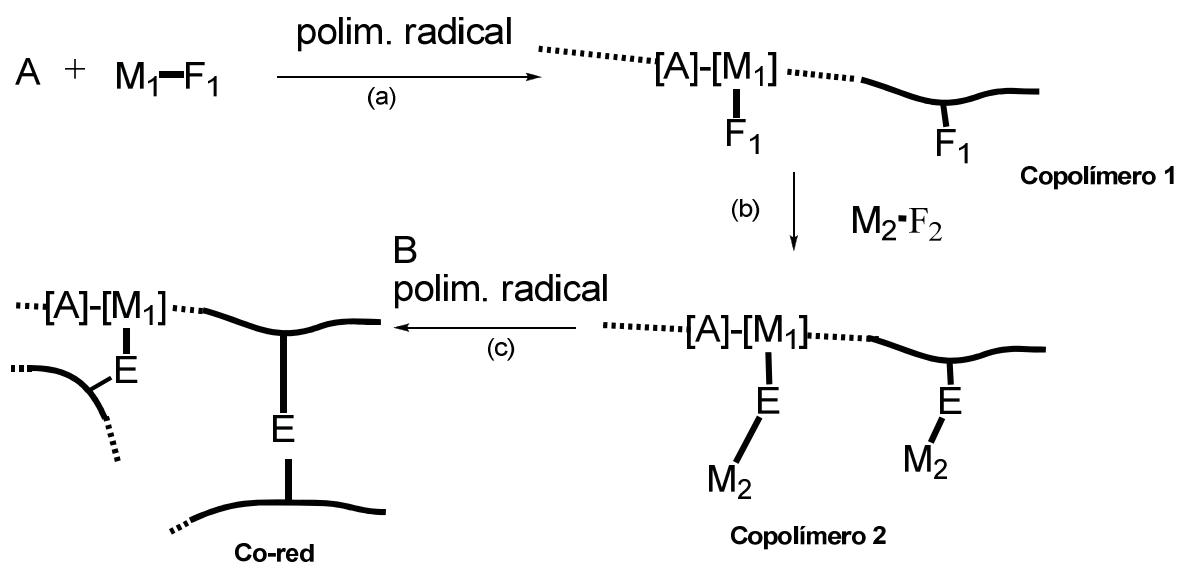
donde M_1 es un resto vinílico polimerizable, y F_1 es un grupo funcional precursor del entrecruzamiento.

b) acoplamiento de un monómero de fórmula M_2-F_2 , a través del grupo F_2 con la funcionalidad F_1 del polímero obtenido en la etapa (a), donde M_2 es un resto vinílico igual o diferente a M_1 , y F_2 un grupo funcional precursor de entrecruzamiento, y

c) polimerización radical del producto obtenido en la etapa (b) con un monómero B.

Los polímeros vinílicos son polímeros obtenidos a partir de *monómeros vinílicos*; es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono.

El procedimiento de la invención da lugar a co-redes en las que los puntos de entrecruzamiento son de cadena lateral, a diferencia de los de extremo de cadena descritos en el estado de la técnica. Las co-redes descritas en la presente invención presentan una distribución estadística de dichos puntos de entrecruzamiento a lo largo de las cadenas.



Esquema 1: Ruta de síntesis de una co-red polimérica. Donde A y B son las unidades monoméricas principales del sistema de dos componentes, y

M_1 y M_2 son los restos vinílicos polimerizables conjugados a las funcionalidades F_1 y F_2 . Donde F_1 reacciona con F_2 para dar E, como se puede observar en algunos ejemplos en la tabla 1.

En la etapa (a), el componente A se copolimeriza con un monómero M_1-F_1 portador de una funcionalidad precursora de entrecruzante. Una vez formado el copolímero estadístico (copolímero 1), el grupo precursor se convierte en la etapa (b) en un grupo polimerizable M_2 mediante el acoplamiento F_1-F_2 , obteniéndose cadenas multifuncionales o macromonómeros de cadena lateral en los que la carga de funcionalidad se controla composicionalmente. En la etapa (c) se copolimerizarán estas cadenas multifuncionales con el monómero B para obtener la co-red pura.

En una realización preferida el disolvente empleado se selecciona de la lista que comprende: dioxano, metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida (DMF) y cualquiera de sus combinaciones.

En una realización preferida la relación molar entre los monómeros A y M_1-F_1 es de entre el 1000:1 y 2:1. En una realización más preferida la relación molar entre los monómeros A y M_1-F_1 es de entre el 100:1 y 10:1

En una realización preferida la relación molar entre los monómeros B y M_2-F_2 es de entre el 1000:1 y 2:1. En una realización más preferida la relación molar entre los monómeros B y M_2-F_2 es de entre el 100:1 y 10:1.

En otra realización preferida la relación entre el monómero A y el monómero B es de entre 5:1 a 1:5.

Preferiblemente A y/o B es un monómero vinílico. Más preferiblemente, el monómero vinílico se selecciona de entre acrílico, estirénico, derivado de vinilpirrolidona o cualquiera de sus combinaciones.

A y M_1 pueden ser el mismo resto polimerizable. Y de forma independiente B y M_2 pueden ser a su vez el mismo resto polimerizable.

En una realización preferida el grupo funcional precursor de entrecruzamiento F_1 y/o F_2 se selecciona de entre: amina primaria, amina secundaria, alcohol, O-succinimida, anhídrido de ácido, cloruro de ácido, isocianato, azida, alquino o cualquiera de sus combinaciones.

- 5 En la tabla se muestran acoplamientos F_1/F_2 que cumplen los requisitos de: simples, preferiblemente con una conversión superior al 95%, más preferiblemente mayor al 99%, que no necesiten condiciones drásticas de preparación, disolvente o temperatura (entre 0 y 60°C) y sean ortogonales con respecto a los grupos vinílicos polimerizables.

10

Acoplamiento F_1-F_2 (ó F_2-F_1)^a	
Amina primaria-secundaria/O-succinimida (temperatura ambiente 20-40 °C)	
Amina primaria-secundaria /anhídrido de ácido (baja temperatura 0–20°C) ^a	
Amina primaria-secundaria ó alcohol/cloruro de ácido (baja temperatura 0- 20°C) ^b	
Amina primaria-secundaria ó alcohol/isocianato (baja temperatura 0-20°C) ^b	
Click chemistry (temperatura ambiente 20-40°C)	

Tabla 1. Notas:

a) Los acoplamientos pueden ir en los dos sentidos. Por ejemplo se puede llegar al mismo entrecruzamiento 1) copolimerizando el metacrilato de etilamina en el primer paso y derivatizando con el acrilato de succinimida en el segundo, o 2) se puede copolimerizar acrilato de succinimida en la primera etapa y derivatizar con el metacrilato de etil amina en la segunda.

b) R=H (amina primaria), ó R= alquilos ó arilos (amina secundaria).

En una realización más preferida, la amina primaria o secundaria se selecciona de entre: metacrilato de etilamina, metacrilamida de propilamina, vinilanilina, derivado de vinilpirrolidona o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización más preferida, el alcohol se selecciona de entre metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, 3-acriloilamino-1-propano, N-acriloilamido-etoxietanol, caprolactona 2-(metacriloiloxi)etil ester, poli(etilenglicol)acrilato, poli(propilenglicol)metacrilato, polietilenglicol)acrilato o alcohol derivado de la vinilpirrolidona.

En una realización más preferida, el isocianato es metacrilato de etilisocianato.

En una realización más preferida, la O-succinimida se selecciona de entre acriloilsuccinimida o metacriloilsuccinimida.

En una realización más preferida, el cloruro de ácido se selecciona de entre cloruro de ácido acrílico, cloruro de ácido metacrílico o cloruro de ácido derivado de vinilpirrolidona.

En una realización más preferida, la azida es metacrilato de propilazida.

En otra realización más preferida, el alquino se selecciona de entre derivado alquínico de vinilpirrolidona o propargil metacrilato.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende además el uso de un iniciador de la reacción de polimerización de la etapa (a) que se

selecciona de la lista que comprende: azo bisisobutiro nitrilo (AIBN),
peróxido de benzoílo, y otros iniciadores térmicos conocidos por un experto
en la materia.

En una realización preferida, la polimerización se realiza en atmósfera
5 inerte con ausencia de oxígeno. En una realización más preferida, la
atmósfera es de nitrógeno.

En otra realización preferida, la polimerización se puede llevar a cabo
usando fotoiniciación y fotoiniciadores conocidos por cualquier experto en la
materia

10 En otra realización preferida la polimerización se puede llevar a cabo
usando iniciación redox y parejas de iniciadores redox conocidos por
cualquier experto en la materia

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una co-red
polimérica vinílica obtenible por el procedimiento de la invención.

15 En base a la naturaleza de los monómeros descritos, los componentes A y
B para los que se pueden formar co-redes con entrecruzamiento apropiado
serían: acrílicos en general (como la co-red descrita en el ejemplo de la
invención), estirénicos, o derivados de vinilpirrolidona (y cualquiera de sus
combinaciones).

20 En una realización preferida, las redes que componen la co-red son de
poli(metacrilato de metilo) y poli(N-isopropilacrilamida).

En una realización preferida, las redes que componen la co-red son de
poli(metacrilato de butilo) y poli(N,N-dimetilacrilamida).

En una realización preferida, las redes que componen la co-red son de
25 poli(metacrilato de metilo) y poli(estireno).

En otra realización preferida, las redes que componen la co-red son de
poli(estireno) y poli(vinilpirrolidona).

En otra realización preferida, las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de metilo) y poli(vinilpirrolidona).

En otra realización preferida, las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de butilo) y poli(vinilpirrolidona).

- 5 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la co-red polimérica vinílica según se ha descrito anteriormente como membranas, preferiblemente las membranas se seleccionan entre lentes de contacto, soportes de catalizadores, sensores o membranas de transporte.

- 10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende
15 que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Muestra el grado de hinchamiento frente a la temperatura para los sistemas 'isoméricos' CR₁ y R_{E1}.

- 20 **Fig. 2.** Muestra el grado de hinchamiento frente a la temperatura para los sistemas CR₁, CR₂, R_{MMA} y R_{NIPA}.

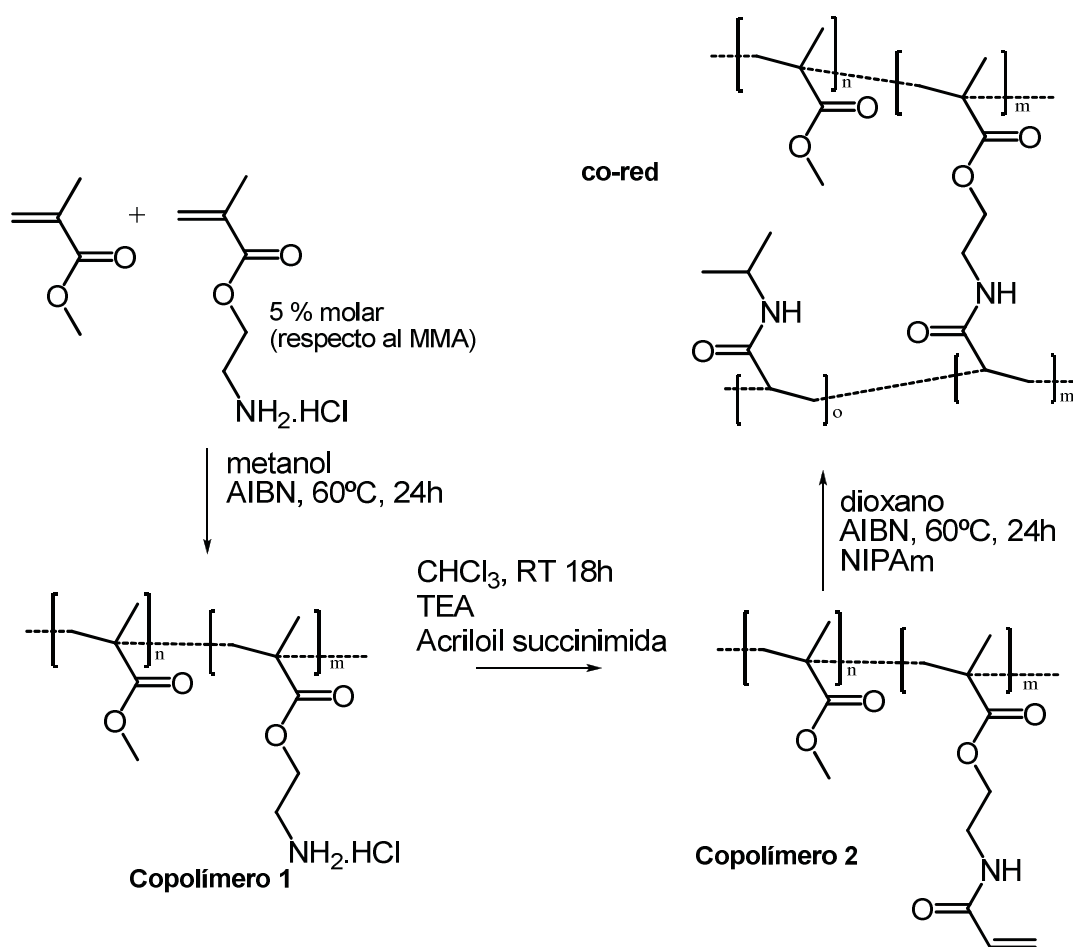
Fig. 3. Muestra los espectros de RMN de protón de los copolímeros 1 (arriba) y 2 (abajo).

Fig. 4. Muestra los espectros ATR de las 5 redes preparadas.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de obtención de co-redes vinílicas.

- 5 Se han desarrollado con éxito un ejemplo del acoplamiento simple amina/succinimida, que requiere condiciones muy suaves (temperaturas de entre 20 y 40 °C y usando monómeros comerciales, para la obtención de co-redes poli-metacrilato de metilo/poli(*N*-isopropilacrilamida), (PMMA-PNIPA) usando para ello química sencilla y acoplamientos
- 10 amina/succinimida. En el diseño del procedimiento sintético (esquema 2, se muestra a continuación), se han conservado la homología estructural entre los dos tipos de funciones polimerizables, metacrilato (MMA y metacrilato de etilamina) y acrilamida (en NIPA y en el copolímero 2), optimizando así la homogeneidad en el entrecruzamiento.
- 15 En el procedimiento sintético seguido en el esquema 2 se ha conservado la homología estructural entre los dos tipos de funciones polimerizables, metacrilato (MMA y metacrilato de etilamina) y acrilamida (en NIPA y en el monómero 2) optimizando así la homogeneidad en el entrecruzamiento.



Esquema 2. Esquema sintético usado en el presente ejemplo. Donde AIBN es Azo bis-isobutiro nitrilo, NIPAm es N-Isopropilacrilamida, RT es temperatura ambiente y TEA es trietilamina.

Se han preparado dos co-redes CR₁ y CR₂, una equimolar y otra con una relación molar NIPA/MMA de 2:1. Para llevar a cabo un análisis comparativo también se han preparado redes de referencia R_{MMA} y R_{NIPA} de un componente y la red estadística R_{E1} 'isomérica' de CR₁ obtenida mediante copolimerización simultánea de MMA y NIPA. En la Tabla 2 se recogen los datos de estas redes.

Etiqueta	Formulación	VPTT (°C) ^{a)}

CR ₁ (Co-red 1-1)	Copolímero 2 + NIPA (relación molar MMA-NIPA 1:1)	29
CR ₂ (Co-red 1-2)	Copolímero 2+ NIPA + bis ^{b)} (relación molar MMA-NIPA 1:2)	31
R _{E1} (Red MMA-NIPA)	MMA+NIPA + 5% de bis (relación molar MMA-NIPA 1:1)	17
R _{MMA} (MMAred)	MMA + 5% de EGDMA	-
R _{NIPA} (NIPared)	NIPA + 5% de bis	32

Tabla 2. Composiciones en alimentación usadas para preparar las diferentes redes y co-redes. Siendo EGDMA etilén-glicol-dimetacrilato y bis bisacrilamida.

- 5 a) VPTT= temperatura de transición de fase de volumen. Es la transición correspondiente a redes de la LCST (temperatura de solución crítica inferior) usada en cadenas lineales solubles. VPTT se puede definir como la temperatura a la que el hidrogel muestra un aumento del 20% de hinchamiento frente a la línea base, estando ésta por encima de la transición. En la figura 1 se observa el grado de hinchamiento frente a la temperatura para los sistemas 'isoméricos' CR₁ y R_{E1}.
- 10
- b) En el caso de la red CR₂ se ha añadido la cantidad necesaria de bis (2,5% molar con respecto al total de monómeros) para alcanzar un
- 15 grado teórico de entrecruzamiento del 5%.

Las co-redes obtenidas han mostrado una termosensibilidad (asociada al componente termosensible NIPA) muy particular, muy diferente de las redes estadísticas convencionales obtenidas mediante copolimerización simultánea de los dos componentes, tal y como se muestra en la Figura 1.

20 Ambos sistemas tienen la misma cantidad de unidades MMA y NIPA (se pueden considerar 'isoméricas' desde este punto de vista), pero sin embargo la topología es completamente diferente, así como la termosensibilidad.

Estos datos 'in vitro' se han obtenido gravimétricamente en función de la temperatura (5-50 °C) tras sumergir las muestras en agua destilada. Las muestras se han dejado equilibrar 1 día a cada temperatura antes de tomar una medida. Ésta se llevó a cabo eliminando cuidadosamente el agua no absorbida usando papel de filtro. El grado de hinchamiento se ha determinado usando la expresión:

$$\text{Grado de hinchamiento } (S, \%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100, \text{ donde } W_t \text{ y } W_0 \text{ son los pesos}$$

de las muestras hinchadas y secas respectivamente.

- La co-red muestra una VPTT 10 grados mayor que la red estadística obtenida por copolimerización simultánea (29 y 17°C respectivamente). El hinchamiento máximo por debajo de la VPTT es muy similar. En la Figura 2 se muestran comparativamente las gráficas de hinchamiento vs temperatura para las redes de referencia de un componente R_{MMA} y R_{NIPA} y para la co-red CR_2 con una relación molar NIPA/MMA de 2:1. Los resultados indican que el hinchamiento por debajo de la transición parece estar controlado por el promedio composicional, mientras que la temperatura de transición está relacionada con la topología. Este comportamiento singular ilustra las posibilidades de esta aproximación para obtener topologías inéditas y redes con propiedades particulares.
- La estrategia usada con éxito para la pareja MMA/NIPA, puede ser extendida fácilmente a otras parejas de interés con componentes genéricos acrílicos, estirénicos, o derivados de vinilpirrolidona.

Preparación experimental y estudio de co-redes PMMA/PNIPA

- Los copolímeros y las redes de la tabla 2 se prepararon mediante polimerización radical convencional, en dioxano, a 60° C durante 24 h y usando 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Para la preparación del copolímero 1 se usó metanol. Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de oxígeno, el cual fue desplazado mediante burbujeo de

N₂ durante 40 minutos antes de cerrar el sistema. Las concentraciones de monómero e iniciador fueron 2 y 0,015 mol/l respectivamente. En el caso de las redes, el contenido molar de entrecruzante fue de 5 % con respecto a los monómeros. El copolímero 1 se precipitó y lavó con agua, y se secó a
5 vacío hasta pesada constante en un desecador de vidrio.

Para sintetizar el copolímero 2, el copolímero 1 se solubilizó en cloroformo a temperatura ambiente. Se añadió, bajo flujo de N₂, una cantidad equimolar de acrilolil-succinimida y un exceso de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente toda la noche. El copolímero
10 2 se aisló mediante precipitación y lavado en éter etílico, seguido de secado a vacío hasta pesada constante. Los espectros de protón de los copolímeros 1 y 2 se muestran en la Figura 3. Se observa la incorporación de los dos metacrilatos en el copolímero y la funcionalización con la acrilamida en el copolímero 2. Las integrales fueron coherentes con el
15 porcentaje nominal del 5% molar.

La etapa c se llevó a cabo en un contenedor de vidrio; las co-redes CR₁ y CR₂ se aislaron rompiendo el contenedor de vidrio. Después se lavaron exhaustivamente con dioxano. Las muestras para ATR (reflectancia total atenuada) se congelaron y liofilizaron. Las muestras para los estudios de
20 termosensibilidad se pasaron a agua mediante un cambio gradual de medio de dioxano a agua a temperatura ambiente.

Se prepararon las redes de referencia R_{E1}, R_{MMA} y R_{NIPA}, siendo las dos últimas las redes de referencia de un componente. La red R_{E1} es un sistema 'isomérico' a la CR₁, es decir, con la misma cantidad nominal de las
25 dos unidades monoméricas, pero sin topología co-red pues son cadenas de copolímeros estadísticas entrecruzadas, obtenidas mediante copolimerización simultánea en presencia de bisacrilamida.

Todas las redes preparadas se analizaron mediante FTIR (Espectrofotómetro de infrarrojo de Transformada de Fourier) usando un
30 Perkin-Elmer Spectrum One acoplado a un dispositivo de ATR. Para cada

espectro, se registraron 4 scans con una resolución de 4 cm^{-1} (Figura 4). Es interesante analizar comparativamente los espectros de la co-red CR₁ y la red 'isomérica' R_{E1} (obtenida mediante copolimerización simultánea en presencia de bisacrilamida). Ambos espectros son iguales, lo cual está de
5 acuerdo con la 'isomería', es decir, la equimolaridad presente en ambos sistemas. La co-red CR₂ es obviamente más rica en NIPA.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de co-redes poliméricas vinílicas a temperaturas de entre 20 y 100 °C que comprende las etapas:
 - 5 a. formación de un copolímero mediante polimerización radical a partir de un monómero A y de un monómero de fórmula M_1-F_1 , donde M_1 es un resto vinílico polimerizable, y F_1 es un grupo funcional precursor de entrecruzamiento,
 - 10 b. acoplamiento de un monómero de fórmula M_2-F_2 , a través del grupo F_2 con la funcionalidad F_1 del polímero obtenido en la etapa (a), donde M_2 es un resto vinílico igual o diferente a M_1 , y F_2 es un grupo funcional precursor de entecruzamiento, y
 - c. polimerización radical del producto obtenido en la etapa (b) con un monómero B.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el disolvente empleado se selecciona de la lista que comprende: dioxano, metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida y cualquiera de sus combinaciones.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la relación molar entre los monómeros A y M_1-F_1 es de entre el 1000:1 y el 2:1.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde la relación molar entre los monómeros A y M_1-F_1 es de entre el 100:1 y el 10:1.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la relación molar entre los monómeros B y M_2-F_2 es de entre el 1000:1 y el 2:1.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera la reivindicación 5, donde la relación molar entre los monómeros B y M_2-F_2 es de entre el 100:1 y el 10:1.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la relación entre el monómero A y el monómero B es de entre 5:1 a 1:5.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde A y/o B son monómeros vinílicos.
- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde los monómeros vinílicos se seleccionan de entre acrílico, estirénico, derivado de vinilpirrolidona o cualquiera de sus combinaciones.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde A y M_1 son el mismo resto polimerizable.
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde B y M_2 son el mismo resto polimerizable.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el grupo funcional precursor de entrecruzamiento F_1 y/o F_2 se selecciona de entre: amina primaria, amina secundaria, alcohol, O-succinamida, 15 anhídrido de ácido, cloruro de ácido, isocianato, azida, alquino o cualquiera de sus combinaciones.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la amina primaria o secundaria se selecciona de entre: metacrilato de etilamina, metacrilamida de propilamina, vinilnilina, derivado de vinilpirrolidona o 20 cualquiera de sus combinaciones.
14. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el alcohol se selecciona de entre metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, 3-acriloilamino-1-propano, N-acriloilamido-etoxietanol, caprolactona 2- 25 (metacriloiloxi)etil ester, poli(etilenglicol)acrilato, poli(propilenglicol)metacrilato, polietilenglicol)acrilato o alcohol derivado de la vinilpirrolidona.

- 15.Procedimiento según la reivindicación 12, donde el isocianato es metacrilato de etilisocianato.
- 16.Procedimiento según la reivindicación 12, donde la O-succinimida se selecciona de entre acrilailsuccinimida o metacrilailsuccinimida.
- 5 17.Procedimiento según la reivindicación 12, donde el cloruro de ácido se selecciona de entre cloruro de ácido acrílico, cloruro de ácido metacrílico o cloruro de ácido derivado de vinilpirrolidona.
- 18.Procedimiento según la reivindicación 12, donde la azida es metacrilato de propil azida.
- 10 19.Procedimiento según la reivindicación 12, donde el alquino se selecciona de entre derivado alquínico de vinilpirrolidona o propargil metacrilato.
- 20.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde además comprende el uso de un iniciador de la reacción de polimerización de la etapa (a) que se selecciona de la lista que comprende: azo bisisobutiro nitrilo y peróxido de benzoílo.
- 15 21.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde la polimerización se realiza en atmósfera inerte.
- 22.Procedimiento según la reivindicación 21, donde la atmósfera es de nitrógeno.
- 20 23.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde la polimerización se lleva a cabo usando fotoiniciación y fotoiniciadores conocidos por un experto en la materia
- 24.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, donde la polimerización se lleva a cabo usando iniciación redox y parejas de iniciadores redox conocidos por un experto en la materia
- 25

25. Co-red polimérica vinílica obtenible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.
26. Co-red según la reivindicación 25, donde las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de metilo) y poli(N-isopropilacrilamida).
- 5 27. Co-red según la reivindicación 25, donde las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de butilo) y poli(N,N-dimetilacrilamida).
28. Co-red según la reivindicación 25, donde las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de metilo) y poli(estireno).
29. Co-red según la reivindicación 25, donde las redes que componen la co-
10 red son de poli(estireno) y poli(vinilpirrolidona).
30. Co-red según la reivindicación 25, donde las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de metilo) y poli(vinilpirrolidona).
31. Co-red según la reivindicación 25, donde las redes que componen la co-red son de poli(metacrilato de butilo) y poli(vinilpirrolidona).
- 15 32. Uso de la co-red polimérica vinílica según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 31, como membranas.
33. Uso según la reivindicación 32. donde la membranas se selecciona de entre lentes de contacto, soportes de catalizadores, sensores o membranas de transporte.

FIG. 1

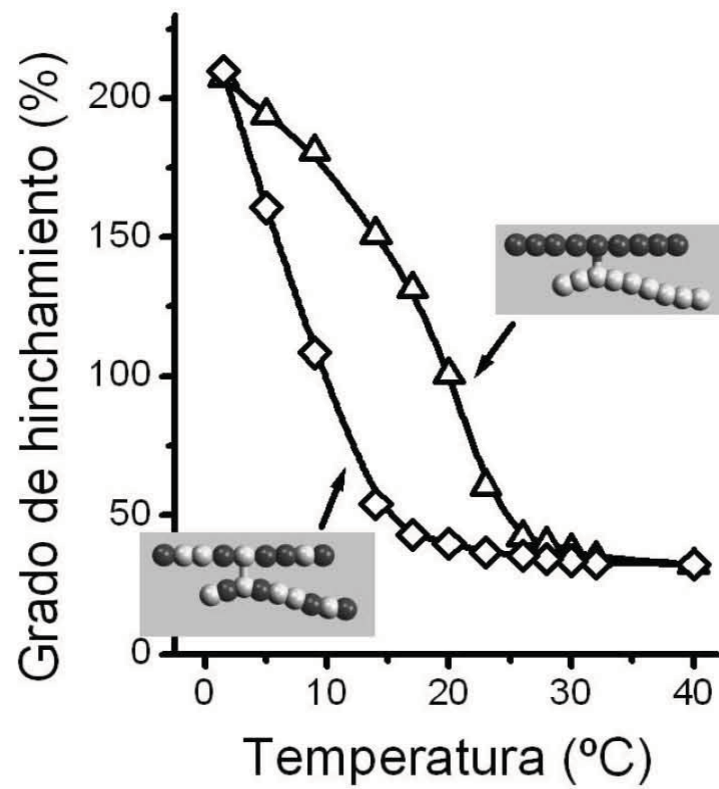


FIG. 2

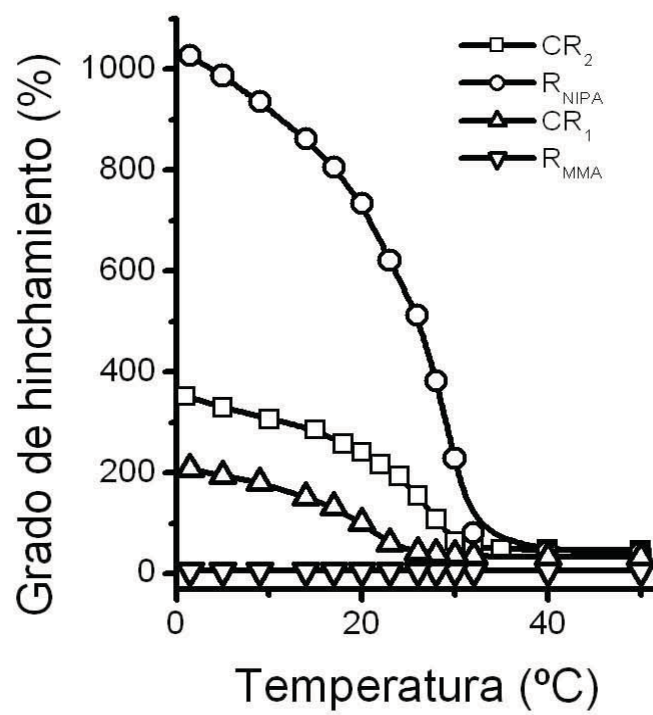


FIG. 3

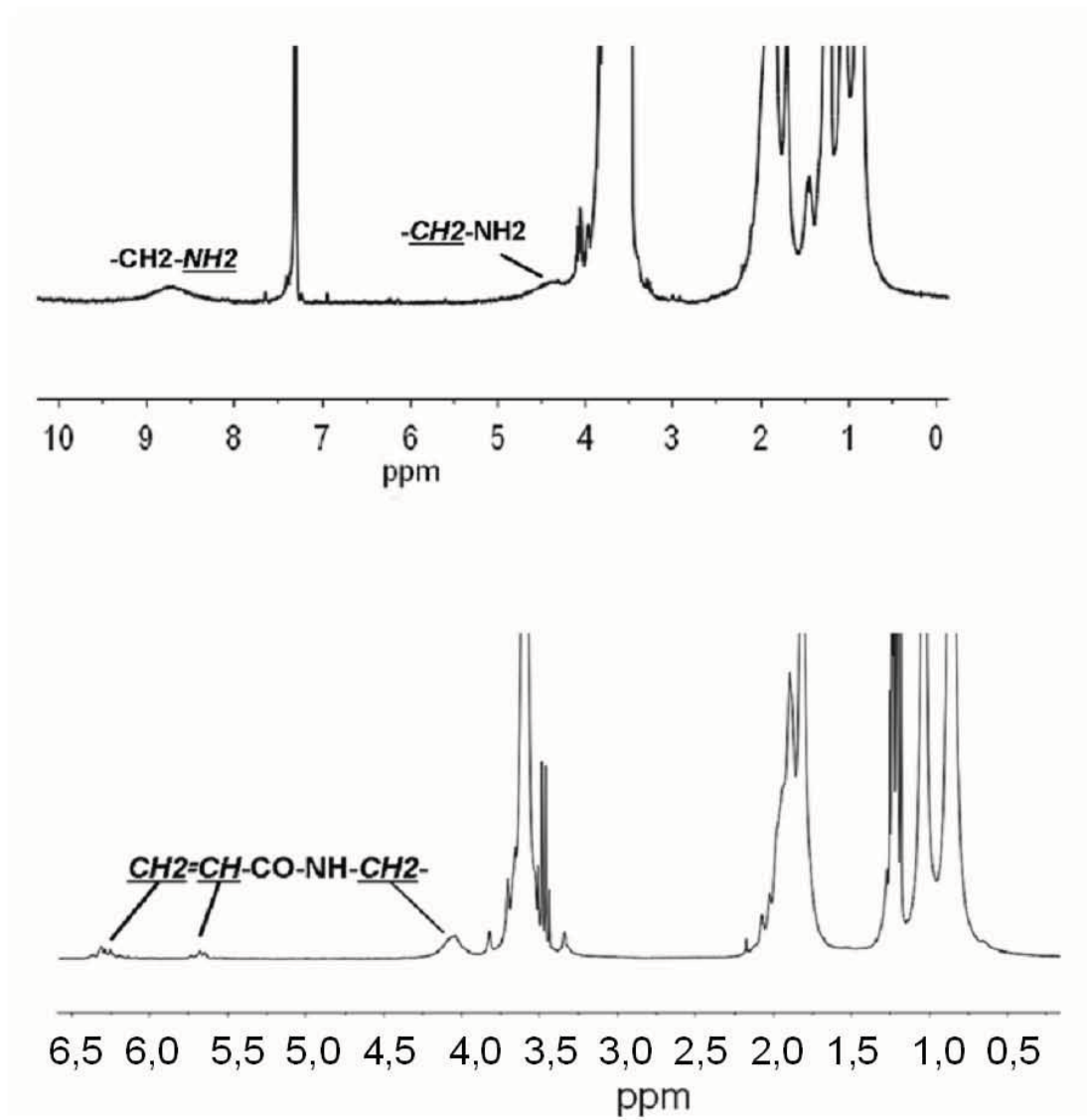
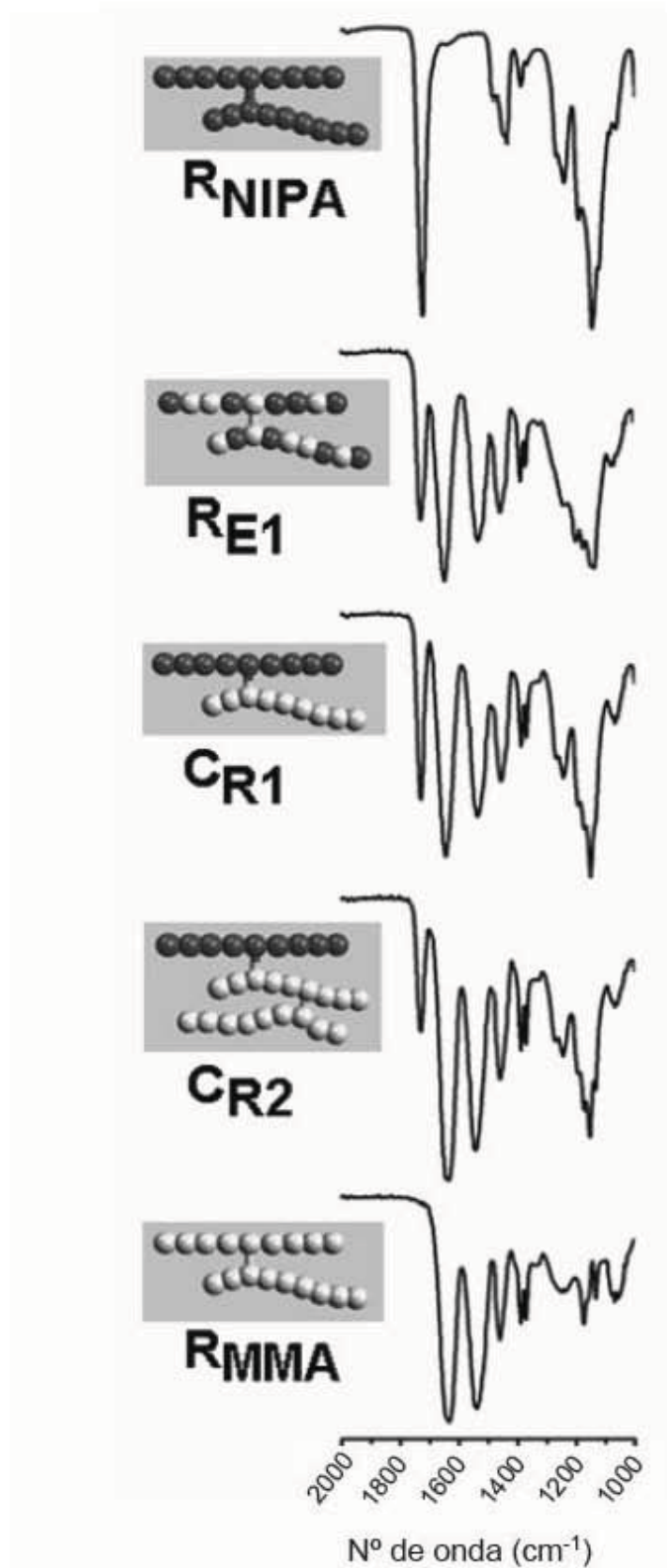


FIG. 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030764

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.05.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C08F265/06** (2006.01)
C08G63/52 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	D. DEMIRGÖZ et al., "Asymmetric bihomologous crosslinkers for bicomponent gels-The way to strongly increased elastic moduli", Journal of Applied Polymer Science, 2010 [accesible en línea 15.09.2009], vol. 115, nº 2, páginas 896-900.	1-12,14,24,25, 26,27
X	H. REINECKE et al., "Symmetric versus asymmetric "homologous" vinylic cross-linkers in two-components networks: Formation of pseudo-conetworks or pseudo-IPNs", Macromolecular Theory and Simulations, 2009, vol. 18, nº 1, páginas 25-29.	1,8,9,10,11,25
X	J. ZHANG et al., "Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymeric networks", Macromolecules, 2000, vol. 33, nº 1, páginas 102-107.	1-12,14,21-23, 25,26,32,33
A	M. VAMVAKAKI et al., "Synthesis and caharacterization of the swelling and nechanical properties of amphiphilic ionizable model co-networks containing n-butyl methacrylate hydrophobic blocks", Soft Matter, 2008, vol. 4, nº 2, páginas 268-276.	1-33
A	J-H. JUNG et al., "Synthesis and physical properties of stimuli-sensitive copolymeric hydrogels (I): Hydrophilic-hydrophobic poly(N-isopropylacrylamide) copolymer systems", Korea Polymer Journal, 1994, vol. 2, nº 2, páginas 85-90.	1-33
A	WO 2009058397 A1 (THE UNIVERSITY OF AKRON) 07.05.2009, todo el documento.	1-33
A	US 2008/0051513 A1 (J. P. KENNEDY et al.) 28.02.2008, todo el documento.	1-33

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
14.03.2012

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

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

C08F, C08G

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, XPESP, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.03.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 13,15-20,28-31

SI

Reivindicaciones 1-12,14,21-27,32,33

NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones

SI

Reivindicaciones 1-33

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	D. DEMIRGÖZ et al., Journal of Applied Polymer Science, 2010, vol. 115, nº 2, pp. 896-900	
D02	H. REINECKE et al., Macromolecular Theory and Simulations, 2009, vol. 18, nº 1, pp. 25-29	
D03	J. ZHANG et al., Macromolecules, 2000, vol. 33, nº 1, pp. 102-107	

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 invención se refiere a un procedimiento de obtención de co-redes poliméricas vinílicas mediante polimerización secuencial radicalica. También se refiere a las co-redes obtenidas por dicho procedimiento y al uso de las mismas como membranas para transporte de solutos, soportes para catalizadores, sensores y lentes de contacto.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de co-redes vinílicas mediante copolimerización radicalica de monómeros 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) y acrilamida (AA) en etanol en presencia de un 5% de los monómeros entrecruzadores simétricos etilenglicoldimetacrilato (EGDMA), y bisacrilamida (BIS) y el asimétrico acrilamida-etilenmetacrilato (METAA); como iniciadores redox se utilizan persulfato sódico y vitamina C. En el documento se indica que utilizando entrecruzadores simétricos el sistema tiende a formar redes interpenetradas IPN mientras que con entrecruzadores asimétricos tiende a formar co-redes vinílicas (ver páginas 897 y 900).

El documento D02 es similar al anterior y divulga la copolimerización radicalica de monómeros heterogéneos hidroxietilmetacrilato y acrilamida entrecruzados con monómeros simétricos "monohomólogos" (EGDMA, BIS, DVB) y monómeros asimétricos "bihomólogos" (metacrilato/AA), para obtener redes interpenetradas o co-redes vinílicas.

El documento D03 divulga la obtención de redes poliméricas vinílicas de poli-N-isopropilacrilamida (PNIPAAm) y poli-metacrilico (PMAA) entrecruzadas con monómeros tetraetilenglicol dimetilacrilato (TEGDMA) mediante polimerización secuencial por radiación UV en presencia de un fotoiniciador 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona. Los hidrogeles así obtenidos se emplean como membranas de transporte de fármacos.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-12,14,21-27,32,33 ya es conocido a la vista de los documentos D01-D03. Por lo tanto, esas reivindicaciones no se considera nuevas ni con actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Respecto a las reivindicaciones 13,15-20,28-31, aunque no se ha encontrado en el estado de la técnica la obtención de co-redes poliméricas vinílicas utilizando un monómero entrecruzador con grupos funcionales amina, isocianato, succinimida, cloruro de ácido, azida o alquino, o procedimientos que den lugar a co-redes poliméricas de poli(met)acrilato con poliestireno o polivinilpirrolidona, se considera dentro del alcance de la práctica habitual seguida por el experto en la materia, especialmente debido a que las ventajas conseguidas se prevén fácilmente, como es el hecho de conseguir co-redes poliméricas formadas por cadenas de dos tipos de polímeros vinílicos interconectadas entre sí. En consecuencia, las reivindicaciones 13,15-20,28-31 carecen de actividad inventiva según el artículo 8.1 LP 11/1986.