

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 863**

21 Número de solicitud: 201430002

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

G01N 21/77 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

G01N 33/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

02.01.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.07.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(50.0%)
Avenida de Séneca, 2
28015 Madrid ES y
MAHOU, S.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MORENO BONDI, María Cruz;
BENITO PEÑA, María Elena;
GONZÁLEZ DE VALLEJO RODRÍGUEZ, María
Victoria;
RICO YUSTE, Alberto;
PEÑA BAHAMONDE, Janire;
FITÉ LUIS, Benet y
LLUÍS TARTERA, Jaume**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Membrana polimérica, procedimiento de obtención, usos de la misma y método de detección de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural**

57 Resumen:

Membrana polimérica, procedimiento de obtención, usos de la misma y método de detección de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural.

La presente invención se refiere a una membrana polimérica de tipo acrilato y/o metacrilato que comprende anilina, no sustituida en el grupo amino, o un derivado de la misma, al procedimiento para la obtención de la membrana, y a los usos dados a la misma.

La presente invención se refiere a la detección de compuestos marcadores de la frescura de los alimentos, como son el furfural y el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Más específicamente la presente invención describe un método para detectar furfural y/o 5-HMF en una muestra mediante la detección de un cambio de color, en una membrana polimérica que comprende anilina.

ES 2 539 863 A1

DESCRIPCIÓN

Membrana polimérica, procedimiento de obtención, usos de la misma y método de detección de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una membrana polimérica de tipo acrilato y/o metacrilato que comprende anilina, no sustituida en el grupo amino, o un derivado de la misma; al procedimiento para la obtención de la membrana y a los usos dados a la misma.

10

La presente invención también se refiere a la detección de compuestos marcadores de la frescura de los alimentos, como son el furfural y el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Más específicamente la presente invención describe un método para detectar furfural y/o 5-HMF en una muestra mediante la detección de un cambio de color, en una membrana polimérica que comprende anilina.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El desarrollo de métodos sensibles, selectivos, rápidos, portátiles, económicos y fáciles de usar para la detección de marcadores de frescura es una necesidad creciente para el control de calidad de los alimentos.

20

Los procesos de fabricación de algunos alimentos, junto con la composición química de sus materias primas, pueden facilitar la formación de algunos productos de la reacción de Maillard con características organolépticas indeseables y efectos que, en algunos casos pueden ser nocivos.

25

En particular, se considera que la generación de aldehídos volátiles es una de las principales causas del deterioro del sabor y color durante la fabricación y almacenamiento de alimentos. Entre estos aldehídos, algunos de los derivados más empleados como marcadores de frescura son el furfural y el 5-HMF debido a que su concentración puede aumentar linealmente con el envejecimiento y la degradación paulatina del sabor y color de los alimentos.

30

35

Actualmente, la detección de furfural y 5-HMF en muestras alimentarias se suele realizar mediante métodos cromatográficos tales como cromatografía de gases, cromatografía de intercambio iónico o cromatografía de líquidos de alta eficacia.

- 5 Debido a la inestabilidad que presentan estos aldehídos volátiles y a la presencia de interferentes en las muestras, se suele llevar a cabo una etapa previa de derivatización del analito para facilitar su posterior detección y cuantificación. En la mayoría de los casos, se emplea como agente derivatizante una hidracina que reacciona con el grupo carbonilo, dando como producto de condensación una hidrazona coloreada o fluorescente.

10

La hidracina más ampliamente utilizada en la derivatización de aldehídos es la 2,4-dinitrofenilhidracina, conociéndose ejemplos aplicados a todo tipo de alimentos como miel, pan, bebidas alcohólicas y no alcohólicas entre otros.

- 15 El principal problema de estas técnicas, tanto si se lleva a cabo una derivatización como si no, reside en la preparación de las muestras. Normalmente, es necesario un pretratamiento de las mismas para extraer tanto los aldehídos como los productos de derivatización correspondientes. Se han utilizado distintos métodos para extraer furfural y 5-HMF de matrices complejas, como por ejemplo extracción líquido-líquido, extracción en fase sólida, 20 microextracción en fase sólida en espacio de cabeza o extracción con fluidos supercríticos.

Estos métodos implican generalmente etapas tediosas, tiempos de preparación elevados, uso de disolventes orgánicos y grandes volúmenes de muestra. Además, en la mayoría de estos procesos, es necesario alcanzar temperaturas elevadas, lo que puede producir 25 variaciones en la concentración de estos aldehídos.

Dentro de los métodos de detección de aldehídos mediante derivatización precolumna, existe uno específico para furfural basado en la reacción de Stenhouse.

- 30 Este ensayo clásico y ampliamente utilizado se basa en la determinación colorimétrica del producto, de un llamativo color rosa-púrpura, formado por condensación de furfural con anilina en medio ácido. Esta reacción se ha utilizado para determinar la presencia de furfural en matrices diversas, tales como zumos de frutas, bebidas alcohólicas o aceites. Aunque se siguen utilizando en la actualidad, estos métodos sólo llegan a detectar concentraciones 35 superiores a 100 µg/L.

Con el fin de determinar adecuadamente furfural mediante el método basado en la reacción de Stenhouse, se han desarrollado diversos métodos, que conducen principalmente, a reducir los problemas asociados a la manipulación de reactivos y muestras por personal no cualificado.

5

En el documento US4514503 se describe un ensayo colorimétrico para detectar la presencia de furfural en derivados del petróleo. Dicho método consiste en una extracción líquido-líquido, donde se añade una mezcla de dos componentes que constituyen el reactivo específico para la detección de furfural. El primer componente de la mezcla consiste en una amina primaria, que puede ser anilina o un derivado (meta-aminofenol, para-anisidina, meta-toluidina o para-toluidina), disuelta en dietilenglicol/etanol con un 1-2 % de un antioxidante. El segundo componente es un ácido (cítrico, láctico, fórmico o fosfórico) disuelto también en dietilenglicol/etanol. El producto de condensación, formado por combinación de estos componentes y el furfural, presenta la ventaja de ser coloreado (absorción en la región del rojo) e insoluble en la fase constituida por los derivados del petróleo. En la otra fase, basada en dietilenglicol/etanol, se aísla el derivado de anilina-furfural. Con este método se alcanzan límites de detección en torno a 250 µg/L.

El documento US6235532 describe un sensor de furfural en aceites aislantes de transformadores eléctricos fabricado a partir de un material sol-gel basado en metiltrimetoxisilano. Dicho material es utilizado como soporte en el que se adsorbe una sustancia indicadora, en este caso acetato de anilina, que forma un complejo coloreado al reaccionar con furfural. La detección se realiza ópticamente, mediante medidas de absorción o fluorescencia, y el límite de detección alcanzado es de 130 µg/L de furfural en dicho aceite. El sensor descrito en el documento patente US6235532 es poco robusto, fundamentalmente, por dos motivos: (a) la sustancia indicadora adsorbida en el soporte sol-gel se lava progresivamente durante su uso (b) la porosidad del soporte sol-gel disminuye acusadamente con el tiempo. Por ello, la respuesta del sensor a la presencia del analito es inestable, imprecisa y decrece con el tiempo hasta llegar a ser nula. Además, resulta difícil encontrar un adecuado balance entre el tamaño de poro y la retención del indicador que evite su lavado a la fase líquida.

Los ejemplos de métodos de análisis de furfural y 5-HMF recogidos en el estado de la técnica, ponen de manifiesto la necesidad de disponer de nuevos métodos de cuantificación de estos marcadores de frescura en alimentos ya que, aunque se encuentran descritos diferentes procedimientos de análisis, en la mayoría de los casos carecen de buenas

características analíticas tales como sensibilidad, reproducibilidad, rapidez de ejecución o facilidad de manejo.

Por ello, por lo que se conoce en el estado de la técnica, se deriva que es necesario y de gran interés el desarrollo de un método de detección de furfural y derivados que sea robusto sensible, selectivo y rápido.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

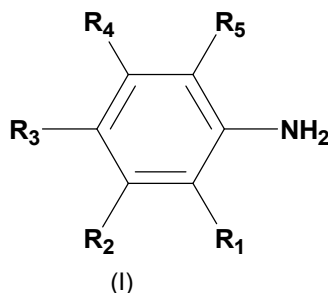
Los inventores han desarrollado un método de detección de furfural y/o de 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF), donde se pone en contacto una muestra, sospechosa de la presencia de furfural y/o 5-HMF, con una membrana polimérica que comprende anilina, o derivados de anilina, como grupo cromogénico para detectar la presencia del furfural o 5-HMF.

Este nuevo método de detección basado en polímeros de anilina, permite detectar colorimétricamente furfural y/o 5-HMF. Si hay un cambio de color en la membrana, dando el color rosa-púrpura que se forma en caso de condensación de furfural y/o 5-HMF con anilina o sus derivados en un medio ácido; el furfural y/o el 5-HMF están presentes en la muestra. El método de la invención presenta múltiples ventajas frente a otros métodos conocidos hasta la fecha con similares aplicaciones analíticas.

Para ello los inventores han desarrollado una nueva membrana sensible a furfural y/o 5-HMF que comprende anilina o sus derivados.

Por lo tanto un primer aspecto de la invención se refiere a:
una membrana polimérica obtenida por la polimerización de al menos:

a) un monómero de anilina o sus derivados según se define en la fórmula (I)



30

donde R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 es de manera independiente en cada uno de los casos: hidrógeno, alquilo C_{1-6} lineal o ramificado, que contiene un enlace doble $-C=C-$; en los que 0, 1, 2, 3, 4 ó 5 grupos de $-CH_2-$ están reemplazado por un grupo seleccionado entre: $-O-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(C_{1-4} \text{ alquil})-$, $-CO-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NH-$, $C(O)N(C_{1-4} \text{ alquil})-$, $-NHC(O)NH-$ o $-NHC(O)O-$ en las posiciones C_2 a C_6 y; donde al menos uno de los sustituyentes R_1 a R_5 deben de presentar el grupo $-CH=CH_2$, en un porcentaje referido al peso total de la membrana polimérica comprendido entre el 1% y el 30%;

b) un monómero de acrilato y/o metacrilato con un grupo etilénicamente insaturado en un porcentaje referido al peso total de membrana polimérica comprendido entre un 40% y un 80%; y

c) un monómero de acrilato y/o metacrilato con al menos dos grupos etilénicamente insaturados en un porcentaje referido al peso total de membrana polimérica comprendido entre un 5% y un 10%;

donde los monómeros a), b) y c) están enlazados covalentemente formando un co-polímero entrecruzado.

De manera ventajosa la unión covalente del monómero de anilina dentro de la membrana polimérica, evita la pérdida de la anilina si la membrana es lavada al utilizarse en un método de detección; esto implica que el método donde se utilice dicha membrana, sea estable. Los inventores también han encontrado que la presencia de monómeros de acrilato y/o metacrilato en la membrana de la invención confiere flexibilidad a la membrana permitiendo que en el caso ponerla en contacto con un medio acuoso se hinche sin alterar sus propiedades mecánicas. Este último aspecto es muy ventajoso en caso de utilizar la membrana en la determinación de muestras acuosas. Además la anilina o derivados de la misma, se encuentra homogéneamente distribuida a lo largo de la membrana polimérica.

La membrana polimérica de la invención sensible a furfural y/o 5-HMF puede obtenerse a través de etapas sencillas en un corto período de tiempo. El procedimiento de obtención de la membrana de la invención es una polimerización térmica por adición vía radicalaria.

Por lo tanto un segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención de la membrana de la invención que comprende las etapas de:

- 5
- a) disolver un compuesto iniciador de la polimerización en un monómero de acrilato y/o metacrilato que comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados;
 - b) disolver el monómero que comprende anilina, no sustituida en el grupo amino, o un derivado de la misma según fórmula (I), en un monómero de acrilato y/o metacrilato con un grupo etilénicamente insaturado;
 - c) mezclar las disoluciones de las etapas a) y b);
 - d) depositar la disolución sobre un soporte y mantener el soporte a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C;
- 10 lavar en medio acuoso las placas a una temperatura comprendida entre los 80 °C y los 120 °C.

Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso de membranas poliméricas según se han descrito arriba para la detección y/o cuantificación de furfural y/o 5-HMF.

- 15
- Por último los inventores han desarrollado un método para detectar furfural y/o 5-HMF de bajo coste; reproducible; de rápida respuesta; de alta sensibilidad; de baja toxicidad; sencillo en el manejo y mediante el cual es posible realizar los ensayos in-situ.

20 Por lo tanto un cuarto aspecto de la invención se refiere a un método de detección de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural en una muestra, que comprende las etapas de:

- a) preparar una disolución ácida de la muestra;
 - b) poner en contacto la membrana polimérica definida en el primer aspecto de la invención con la disolución ácida de la muestra;
 - c) incubar la membrana en la disolución ácida de la muestra;
 - d) determinar el cambio de color producido en la membrana polimérica que indica la presencia del furfural y/o 5-hidroximetilfurfural.
- 25

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

- 30 La Figura 1 muestra la respuesta típica de un disco de polímero en agua:etanol (94,6:5,4; %v/v) dentro del intervalo de concentraciones de 0 a 500 µg/L de furfural, entre 420 y 720 nm. Cada medida corresponde a un disco.

35 En la Figura 2 se representa una curva de calibrado típica obtenida con un espectrómetro comercial (MAYA 2000, Ocean Optics S.A.), utilizando la membrana de la invención,

presente en un simulante alimenticio, agua:etanol (94,6:5,4; %v/v). Se toma el máximo de longitud de onda a 537 nm.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

Como se ha mencionado arriba, un aspecto de la presente invención se refiere a una membrana polimérica que comprende monómeros de anilina y monómeros de acrilato o metacrilato con grupos etilénicamente insaturados.

10 El término "grupo etilénicamente insaturado" es empleado aquí en un sentido amplio y tiene por objeto abarcar a cualquiera de los grupos que contienen un grupo $-C=C-$.

Ejemplos de monómeros de metacrilato o de acrilato son: 2-hidroxiethyl 2-metilprop-2-enoato (HEMA) o 2-(2-metil-acriloiloxi)ethyl 2-metil-acrilato (EDMA).

15

Particularmente el derivado de anilina es 4-vinilanilina.

Preferente el espesor de la membrana se encuentra entre 0,5 mm y 1,2 mm.

20 Preferentemente la muestra es una muestra alimentaria.

En el procedimiento de obtención de la membrana de la invención se utiliza un compuesto iniciador de la polimerización. En la presente invención el "compuesto iniciador de la polimerización" se refiere a un compuesto químico que inicia la reacción de polimerización por vía radicalaria mediante el empleo de energía térmica o con luz UV. Los ejemplos de iniciadores radicalarios adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-azobis (2,4-dimetilpentanenitrilo), 2,2'-azobis (2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrilo), peróxidos tales como peróxido de benzoilo, y similares. Preferentemente el iniciador de la polimerización es 2,2 azobis-(2,4dimetilvaleronitrilo) (ABDV).

30

Además en el procedimiento de obtención de la membrana de la invención, una vez preparadas las disoluciones de los diferentes monómeros, la mezcla de ellos se deposita sobre un soporte. Preferentemente el soporte son dos placas de vidrio y entre ellas se deposita el polímero.

35

El método de la invención además de detectar la presencia de furfural y/o 5-HMF, detecta de manera cuantitativa esta presencia, ya que las propiedades de absorción de luz en la zona visible ($\lambda=420-720$ nm) del polímero varían en función de la concentración de furfural o 5-HMF.

5

Por lo tanto la presente invención también describe un método de detección y cuantificación de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural que comprende las etapas de:

a) preparar una disolución ácida de la muestra;

b) poner en contacto la membrana polimérica definida en la reivindicación 1 con la

10 disolución ácida de la muestra;

c) incubar la membrana en la disolución ácida de la muestra;

d) preparar una curva de calibrado;

e) cuantificar la concentración de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural respecto a la curva de calibrado de la etapa d).

15

El método para detectar el cambio de color en la membrana puede ser visual, mediante fibra óptica acoplada a un espectrofotómetro, directamente en un espectrofotómetro o cualquier otro medio adecuado.

20 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

25 Ejemplo 1. Preparación de la membrana polimérica necesaria para el método de la invención y detección de furfural

Este ejemplo se refiere a la preparación de la membrana polimérica en forma de disco para la determinación colorimétrica de furfural en muestras alimentarias.

30

Para la preparación de la mezcla de monómeros que formará el polímero, se pesaron 4,1 mg de iniciador de la polimerización térmica (2,2-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), ABDV) y se disolvieron en 250 μ L de 2-(2-metil-acrilóiloxi)etil 2-metil-acrilato (EDMA). Por otro lado, se disolvieron 881,5 μ L de 4-vinilanilina en 4,5 mL de 2-hidroxietil 2-metilprop-2-enoato (HEMA). Finalmente se mezclaron ambas disoluciones.

35

Para la formación de la membrana de polímero se depositó la mezcla preparada previamente entre dos placas de vidrio separadas por un marco de silicona de 0,5 mm de grosor.

- 5 Se mantuvo en una estufa de laboratorio durante 24 horas, a 70 °C, para efectuar la polimerización térmica. Pasado ese tiempo las placas de polímero se sumergieron completamente en un baño de agua a 100 °C para eliminar los monómeros no polimerizados y alcanzar una temperatura a la cual el polímero se transforma en un sólido moldeable y fácil de recortar, en este caso, en discos de 3 mm de diámetro.

10

A continuación, se lavaron los discos en agua a 100 °C y en una mezcla de agua:etanol (80:20; %v/v). Tras esto, se secaron separados uno a uno en un papel de filtro y se mantuvieron a 40 °C y a vacío durante 12 horas. Los discos se guardaron protegidos de la luz en la nevera a 4 °C hasta su uso.

15

Las medidas de furfural se llevaron a cabo preparando patrones en agua:etanol (94,6:5,4; %v/v) de 10 mL con distinto contenido en furfural, añadiendo a cada disolución 200 µL de ácido clorhídrico 1,5 M. A continuación se depositó un disco en cada una de las disoluciones y se incubaron durante 1 hora. Pasado este tiempo los discos se secaron sobre papel de

20 filtro y se midieron utilizando una fibra óptica conectada a un espectrofotómetro MAYA 2000 (OceanOptics S.A.), utilizando como fuente de excitación un LED de luz blanca.

En la figura 1 se muestra el perfil de respuesta en señal de absorbancia obtenido con el polímero para un calibrado preparado en el intervalo 0 – 500 µg/L de furfural. Como se

25 indicó anteriormente, al aumentar la concentración de analito presente en la muestra se produce un aumento significativo de la intensidad de señal a 537 nm.

A partir de medidas, como las ejemplificadas en la Figura 1, se prepararon las curvas de calibrado que se ajustaron a una ecuación lineal como se muestra en la Figura 2. En la

30 Figura 2 se muestra que la membrana mostró un aumento de la absorbancia a una longitud de onda de 537 nm, a medida que aumentaba la concentración de furfural en la muestra, viéndose un cambio de color de amarillo a rosa.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que la respuesta de la membrana sensora es

35 muy reproducible en el intervalo de concentración de furfural estudiado (RSD% < 18%, obteniéndose:

$$A = 810 \cdot 10^{-6} [\text{Furfural}] + 22 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Eq. 1})$$

(n = 9, r = 0.9998), donde la absorbancia se expresa en unidades arbitrarias y la concentración de furfural en µg/L.

- 5 El intervalo lineal de la membrana sensora está comprendido entre 39 – 500 µg/L.

El límite de detección (LD), concentración de analito que origina 3 × desviación estándar del blanco (S.D.b), corresponde a un valor de 12 µg/L.

- 10 Además, cabe destacar que es posible evaluar visualmente de modo cualitativo el contenido de furfural, ya que los discos cambian de amarillo a rosa en función del contenido de furfural en la muestra.

Ejemplo 2. Medidas con muestras que tienen diferente contenido de furfural

15

Este ejemplo se refiere a la medida de tres muestras con diferente contenido en furfural.

Las muestras se prepararon adicionando en matraces aforados, volúmenes conocidos de una disolución patrón de furfural enrasando hasta un volumen final de 10 mL con
20 agua:etanol (94,6:5,4; %v:v). Se prepararon cinco réplicas para cada nivel de concentración.

Las medidas se llevaron a cabo tal y como se indica en el ejemplo 1.

A partir del calibrado se calcularon las concentraciones así como las recuperaciones
25 respecto a la cantidad añadida previamente.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| [Furfural] añadido (µg/L) | [Furfural] encontrado (µg/L) | Recuperación (%) | RSD ^(a) (%) |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------|
| 500 | 530 | 106% | 3% |
| 300 | 285 | 95% | 3% |
| 150 | 145 | 97% | 5% |

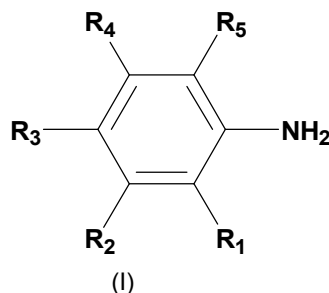
30 (a) n = 5

A la vista de los resultados, se comprueba el buen funcionamiento de los polímeros fabricados logrando recuperaciones cercanas al 100% y RSD inferiores al 5% (n = 5).

REIVINDICACIONES

1. Membrana polimérica obtenida por la polimerización de al menos:
a) un monómero de anilina o sus derivados según se define en la fórmula (I)

5



donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 es de manera independiente en cada uno de los casos: hidrógeno, alquilo C_{1-6} lineal o ramificado, que contiene un enlace doble $-C=C-$; en los que 0, 1, 2, 3, 4 ó 5 grupos de $-CH_2-$ están reemplazado por un grupo seleccionado entre: $-O-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(C_{1-4} \text{ alquil})-$, $-CO-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NH-$, $C(O)N(C_{1-4} \text{ alquil})-$, $-NHC(O)NH-$ o $-NHC(O)O-$ en las posiciones C_2 a C_6 y; donde al menos uno de los sustituyentes R_1 a R_5 deben de presentar el grupo $-CH=CH_2$, en un porcentaje referido al peso total de la membrana polimérica comprendido entre el 1% y el 30%;

15

b) un monómero de acrilato y/o metacrilato con un grupo etilénicamente insaturado en un porcentaje referido al peso total de membrana polimérica comprendido entre un 40% y un 80%; y

20 c) un monómero de acrilato y/o metacrilato con al menos dos grupos etilénicamente insaturados en un porcentaje referido al peso total de membrana polimérica comprendido entre un 5% y un 10%;

donde los monómeros a), b) y c) están enlazados covalentemente formando un co-polímero entrecruzado.

25

2. Membrana polimérica según la reivindicación 1 caracterizada porque los monómeros son: 4-vinilanilina, 2-hidroxietyl 2-metilprop-2-enoato y 2-(2-metil-acriloiloxi)etyl 2-metil-acrilato.

30 3. Membrana polimérica según la reivindicación 1 caracterizada porque presenta un espesor entre 0,5 mm y 1,2 mm.

4. Procedimiento de obtención de la membrana descrita en la reivindicación 1 que comprende las etapas de:
- a) disolver un compuesto iniciador de la polimerización en un monómero de acrilato y/o metacrilato que comprende al menos dos grupos etilénicamente insaturados;
 - 5 b) disolver el monómero que comprende anilina, no sustituida en el grupo amino, o un derivado de la misma según fórmula (I), en un monómero de acrilato y/o metacrilato con un grupo etilénicamente insaturado;
 - c) mezclar las disoluciones de las etapas a) y b);
 - 10 d) depositar la disolución sobre un soporte y mantener el soporte a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C;
 - e) lavar en medio acuoso las placas a una temperatura comprendida entre los 80 °C y los 120 °C.
5. Uso de membranas poliméricas según se describen en la reivindicación 1 para la
15 detección de furfural y 5-hidroximetilfurfural.
6. Uso de las membranas poliméricas según se describen en la reivindicación 1 para la cuantificación de furfural y 5-hidroximetilfurfural.
- 20 7. Método de detección de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural en una muestra, que comprende las etapas de:
- a) Preparar una disolución ácida de la muestra
 - b) Poner en contacto la membrana polimérica definida en la reivindicación 1 con la disolución ácida de la muestra
 - 25 c) incubar la membrana en la disolución ácida de la muestra;
 - d) determinar el cambio de color producido en la membrana polimérica que indica la presencia del furfural y/o 5-hidroximetilfurfural.
8. Método de detección según la reivindicación 7 caracterizado porque tras la etapa c)
30 de incubación se retira el exceso de disolución ácida de la membrana.
9. Método de detección y cuantificación de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural que comprende las etapas de:
- a) preparar una disolución ácida de la muestra;
 - 35 b) poner en contacto la membrana polimérica definida en la reivindicación 1 con la disolución ácida de la muestra;

- c) incubar la membrana en la disolución ácida de la muestra;
- d) preparar una curva de calibrado;
- e) cuantificar la concentración de furfural y/o 5-hidroximetilfurfural respecto a la curva de calibrado de la etapa d).

5

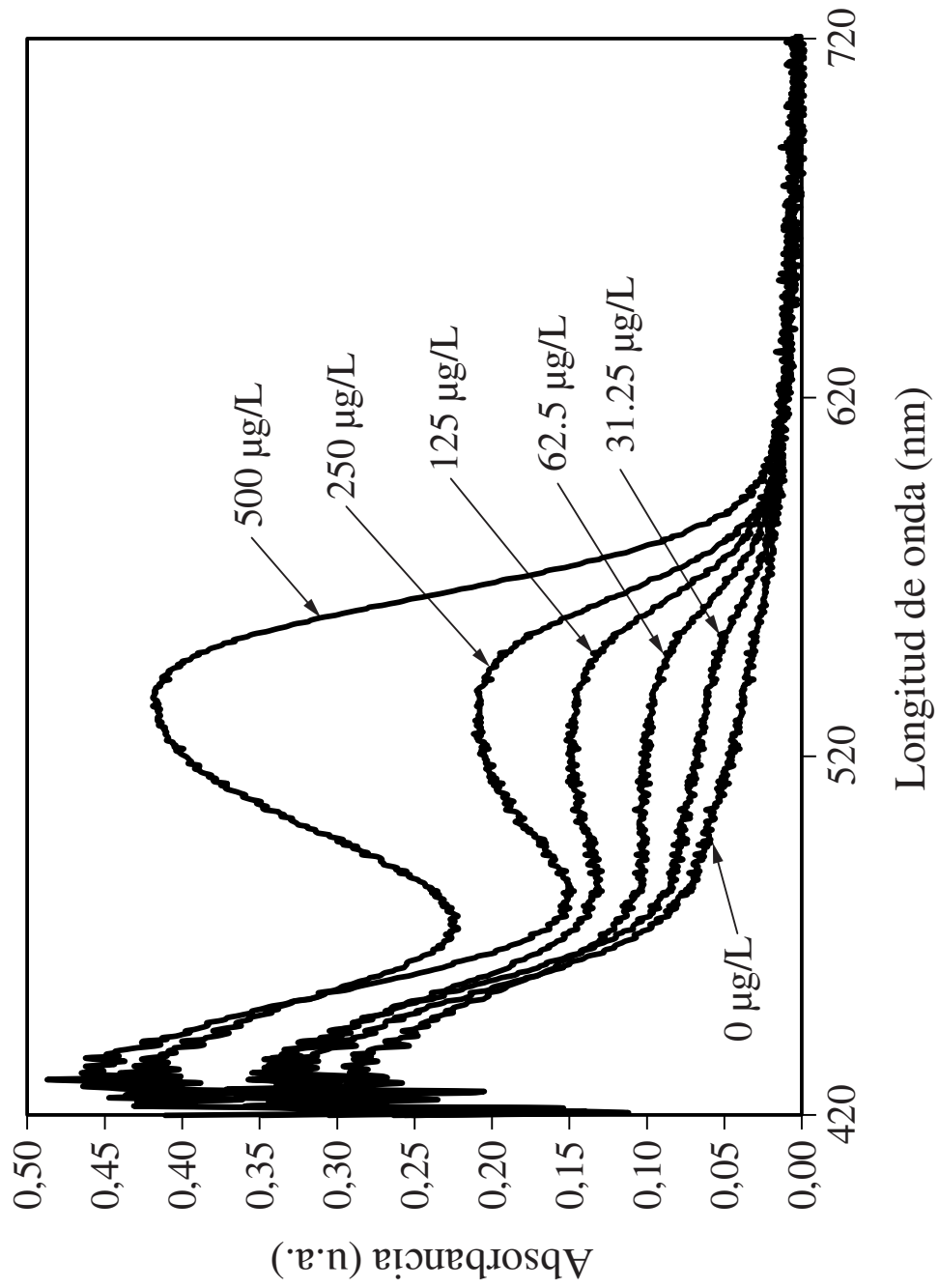


FIG. 1

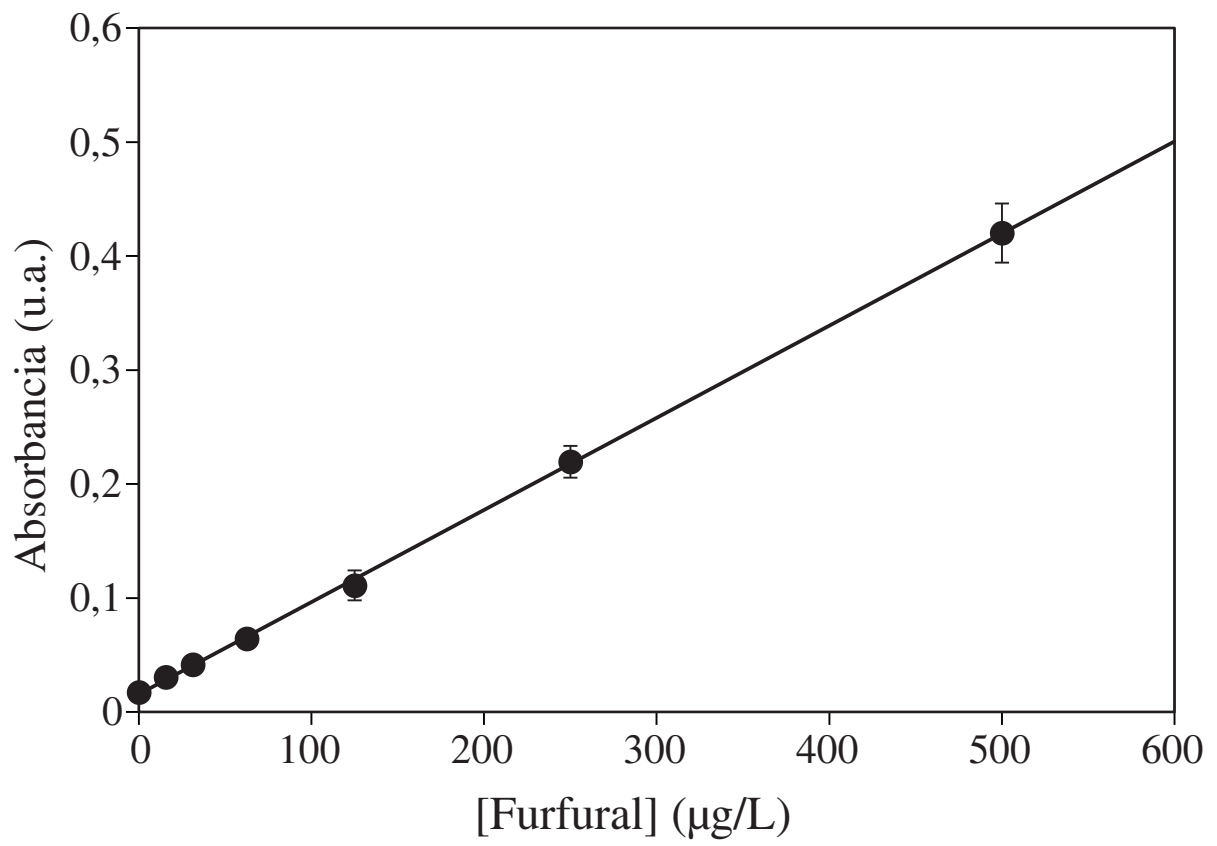


FIG. 2



②¹ N.º solicitud: 201430002

②² Fecha de presentación de la solicitud: 02.01.2014

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤ ⁶ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X | S. PAN et al., "Kinetic characteristics of model reactions involving a cross-linked polymer reagent", <i>Macromolecules</i> , 1980, vol. 13, nº 5, páginas 1157-1162, ver Parte experimental y Tabla III. | 1-4 |
| A | US 2728751 A (W. E. CATLIN et al.) 27.12.1955, columna 3, líneas 17-61; reivindicaciones. | 1-4 |
| A | GB 1051374 A (INST. CHEM. OF POLYMERS AND MONOMERS, ACADEMY OF SCIENCE, UKRAINIAN S.S.R.) 14.12.1966, página 1, líneas 49-79, ejemplo 2; reivindicaciones. | 1-4 |
| A | US 20070287183 A1 (B. WAGNER et al.) 13.12.2007, todo el documento. | 5-9 |
| A | WO 9832012 A1 (UNIVERSITY OF STRATHCLYDE) 23.07.1998, reivindicaciones. | 5-9 |

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
14.10.2014

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F265/06 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

G01N21/77 (2006.01)

G01N31/22 (2006.01)

G01N33/02 (2006.01)

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

G01N, C08F

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, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.10.2014

Declaración

| | | |
|-------------------------------------------------|----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 5-9 | SI |
| | Reivindicaciones 1-4 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 5-9 | SI |
| | Reivindicaciones 1-4 | 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 | S. PAN et al., Macromolecules, 1980, vol. 13, nº 5, pp. 1157-1162 | 1980 |

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 una membrana polimérica obtenida mediante la polimerización de un monómero de anilina de fórmula I (1-30% en peso), un monómero de acrilato/metacrilato con un grupo etilénicamente insaturado (40-80% en peso) y un monómero de acrilato/metacrilato con al menos dos grupos etilénicamente insaturados (5-10% en peso), de manera que forman un copolímero entrecruzado. La invención también se refiere al procedimiento de obtención de dicha membrana polimérica, al uso de la misma para la detección y cuantificación de furfural y de 5-hidroximetilfurfural y al método de detección y cuantificación de furfural y de 5-hidroximetilfurfural con dicha membrana.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga unos copolímeros obtenidos mediante la polimerización de monómeros de acrilato/metacrilato y 4-aminoestireno que se utilizan para un estudio del proceso de acilación de restos amino aromáticos en polímeros lineales y entrecruzados. En D01 se divulgan polímeros lineales obtenidos a partir de la copolimerización de monómeros metilacrilato y metilmetacrilato con 4-aminoestireno (1,8 y 3,4% en moles) en dioxano a 70°C durante 1 hora utilizando AIBN como iniciador, o terpolímeros obtenidos a partir de la polimerización de butilmetacrilato, metilmetacrilato y 4-aminoestireno (0,8% en moles) a 60°C con el mismo iniciador. En D01 también se divulgan polímeros entrecruzados obtenidos a partir de la mezcla de distintos monómeros divinil derivados polimerizados en presencia de un 0,6% en peso de AIBN a 70°C durante 6 horas, obteniéndose láminas poliméricas de 0,4 mm de espesor. En particular, se divulgan copolímeros de metilacrilato-aminoestireno (6% en peso) entrecruzados con los monómeros etilendimetacrilato (1-15% en peso) y hexametilendiácrlato (1% en peso) (ver Parte experimental, páginas 1157-1158, y Tabla III, página 1159).

En consecuencia, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-4 no reúne los requisitos de novedad y actividad inventiva según los Artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Por otra parte, no se han encontrado en el estado de la técnica divulgación ni sugerencia alguna que pudiera dirigir al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones 5-6, que se refieren al uso de membranas poliméricas obtenidas a partir de copolímeros entrecruzados de monómeros derivados de anilina de fórmula I y monómeros de acrilato/metacrilato con uno o varios grupos etilénicamente insaturados para la detección y cuantificación de furfural y 5-hidroximetilfurfural, o hacia la invención recogida en las reivindicaciones 7-9 que se refieren a un método de detección de dichos compuestos utilizando las membranas poliméricas anteriores en las condiciones específicas y con las etapas mencionadas en dichas reivindicaciones.

En consecuencia, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 5-9 reúne los requisitos de novedad y actividad inventiva de acuerdo con los Artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.