

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 302**

51 Int. Cl.:

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 33/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2005 PCT/FR2005/050222**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.0005 WO05103653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2005 E 05746923 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 1733210**

54 Título: **Detectores químicos que comprenden polímeros conjugados fluorescentes como materiales sensibles, y su utilización para la detección o la dosificación de compuestos nitrados**

30 Prioridad:

09.04.2004 FR 0450719

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.08.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**HAIRAUT, LIONEL;
PASQUINET, ERIC;
MONTMEAT, PIERRE;
MOREAU, JOËL;
LERE-PORTE, JEAN-PIERRE;
WAKIM, SALEM y
SEREIN-SPIRAU, FRANÇOISE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 629 302 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Detectores químicos que comprenden polímeros conjugados fluorescentes como materiales sensibles, y su utilización para la detección o la dosificación de compuestos nitrados

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a la utilización de detectores químicos que comprenden polímeros conjugados fluorescentes como materiales sensibles, para detectar o dosificar compuestos nitrados, en particular compuestos nitroaromáticos como nitrobenzenu (NB), dinitrobenzenu (DNB), trinitrobenzenu (TNB), nitrotolueno (NT), dinitrotolueno (DNT), 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) y análogos, así como a detectores químicos particulares.

15 Estos detectores son útiles para la detección de explosivos, ya sea con el fin de asegurar la seguridad de lugares públicos como aeropuertos, controlar la legalidad de los objetos en circulación sobre un territorio, luchar contra el terrorismo, proceder a operaciones de desarme, localizar minas antipersona o incluso descontaminar lugares industriales o militares.

20 Son igualmente útiles para la protección del medioambiente, en particular para el control y el seguimiento de la contaminación atmosférica y la calidad de ambientes más o menos cerrados así como para el seguimiento con fines de seguridad de lugares industriales que fabrican, almacena y/o manipulan compuestos nitrados.

Estado de la técnica anterior

25 La detección de explosivos es un problema de interés crucial, particularmente en el campo de la seguridad civil.

30 En la actualidad, se utilizan diversos métodos para detectar vapores de compuestos nitrados que entran en la constitución de los explosivos, como el empleo de perros "olfateadores" criados y adiestrados para estos fines, el análisis en laboratorio, por ejemplo, mediante cromatografía acoplada a un espectómetro de masas o un detector de captura de electrones, muestras tomadas en el lugar o incluso la detección infrarrojos.

35 Estos métodos han mostrado, de forma general, una gran sensibilidad, lo que es primordial en el campo de detección de explosivos teniendo en cuenta la concentración muy baja de vapores de compuestos nitrados que existe en las proximidades de un explosivo. No obstante, no proporcionan una satisfacción total.

40 Por tanto, la utilización de perros "olfateadores" presenta el inconveniente de necesitar una larga formación de los perros y sus adiestradores y de estar inadaptable para operaciones prolongadas ya que la duración de la atención de los perros es limitada.

45 En cuanto a otros métodos, la voluminosidad de las instalaciones que utilizan, su consumo de energía y sus costes de funcionamiento se oponen al desarrollo de sistemas de detección fácilmente transportables y autónomos y, en consecuencia, adecuados para ser utilizados en todo tipo de lugares.

50 Desde hace algunos años, ha estado en auge el desarrollo de detectores capaces de detectar en tiempo real especies químicas. El funcionamiento de estos detectores está basado en la utilización de una película de material sensible, es decir, un material en el que al menos una propiedad física es modificada por contacto con moléculas buscadas, que reviste un sistema adecuado para medir en tiempo real cualquier variación de esta propiedad física y poner así de manifiesto la presencia de moléculas gaseosas buscadas.

55 Las ventajas de los detectores químicos con respecto a los métodos anteriormente citados son múltiples: resultados instantáneos, posibilidad de miniaturización y, por tanto, portabilidad, manejabilidad y autonomía considerables, bajos costes de fabricación y explotación, etc.

60 No obstante, es evidente que sus rendimientos son extremadamente variables según la naturaleza del material sensible utilizado.

65 Para la detección de compuestos nitrados y, en particular, compuestos nitroaromáticos, se han propuesto diferentes familias de compuestos para funcionar como materiales sensibles en los detectores, como polisiloxanos, polietilenglicoles, aminas, ftalocianinas, ciclodextrinas, adsorbentes como carbón y compuestos fluorescentes.

En lo que se refiere a estos últimos, los trabajos efectuados hasta ahora se agrupan esencialmente en dos campos de investigación diferentes, a saber, por una parte, el desarrollo de detectores basados en silicio poroso nanoestructurado (M.J. Sailor et al., SPIE Proceeding, The International Society of Optical Engineering, 3713, 1999, 54-65 [1]) o sílice asociada a un colorante orgánico (K.J. Albert y D.R. Walt, Anal. Chem., 72, 2000, 1947 [2]) y, por otra parte, la realización de detectores que utilizan moléculas orgánicas de conjugación considerable.

Se sabe particularmente que los polímeros conjugados en π presentan, de forma general, una gran sensibilidad con

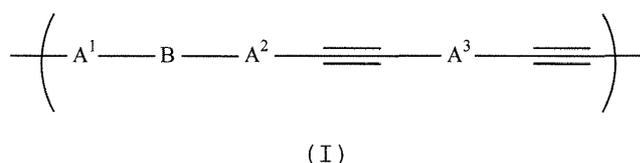
respecto a los compuestos nitrados y, particularmente, los compuestos nitroaromáticos.

No obstante, para poder funcionar como materiales sensibles en detectores químicos, conviene que estos polímeros conjugados en π presenten, además, excelentes propiedades de permeabilidad, de afinidad química y de selectividad con respecto a compuestos nitrados, así como un rendimiento de fluorescencia elevado. Además conviene que estas propiedades sean estables con el tiempo de forma que se confiera a los detectores un tiempo de vida satisfactorio, es decir, en la práctica de varias semanas o incluso de varios meses.

La presente invención se dirige precisamente a suministrar un detector químico que comprende polímeros conjugados en π fluorescentes que satisfacen todos estos criterios, como materiales sensibles.

Exposición de la invención

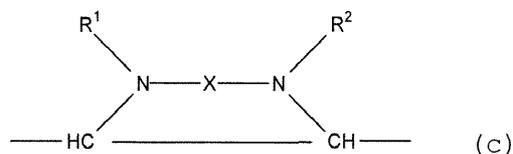
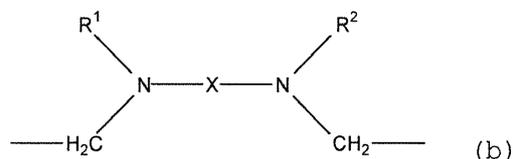
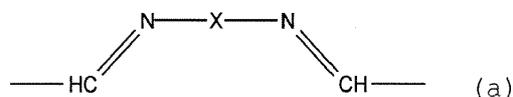
Por tanto, la presente invención tiene por objeto, en primer lugar, la utilización de un detector químico que comprende, como material sensible, al menos un polímero que comprende al menos un resto repetido que responde a la fórmula general (I) siguiente:



en la cual:

A^1 , A^2 y A^3 representan, independientemente unos de otros, un grupo fenilo o un grupo tienilo sustituido o no sustituido; y

B representa un grupo quiral de simetría C_2 , sustituido o no sustituido, o bien un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c) siguientes



en las cuales:

X representa un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos;

R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;

- un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso

- una función química que comprende al menos un heteroátomo;

para la detección o la dosificación de uno o varios compuestos nitrados.

- 5 En lo que antecede y en lo que sigue, se entiende por “heteroátomo”, cualquier átomo distinto de carbono o hidrógeno como, por ejemplo, un átomo de oxígeno, azufre, nitrógeno, flúor, cloro, fósforo, boro o incluso silicio, siendo preferidos los átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno.

10 Se entiende por “función química que comprende al menos un heteroátomo” cualquier función química que comprende uno o varios átomos distintos de carbono o hidrógeno y, particularmente, una función química que comprende uno o varios átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno y/o halógeno. Esta función química puede ser escogida, en particular, entre las funciones -COOH, -COOR³, -CHO, -CO-, -OH, -OR³, -SH, -SR, -SO₂R³, -NH₂, -NHR³, -NR³R⁴, -CONH₂, -CONHR³, -CONR³R⁴, -C(Hal)₃, -OC(Hal)₃, -C(O)Hal, -CN, -COOCHO, -COOCOR³ y fenol, en las cuales:

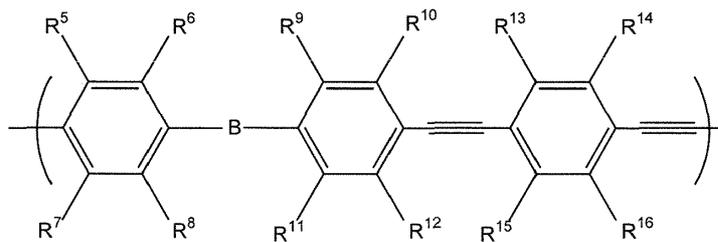
15 • R³ representa un grupo hidrocarbonado, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, un enlace covalente en el caso de que la función química forme un puente en un grupo hidrocarbonado de C₂ a C₁₀₀;

20 • R⁴ representa un grupo hidrocarbonado, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo ser este grupo igual o diferente al grupo hidrocarbonado representado por R³; mientras que

25 • Hal representa un átomo de halógeno, por ejemplo, un átomo de flúor, cloro o bromo.

Además, se entiende por “grupo aromático” cualquier grupo mono- o poli-cíclico que satisface la regla de Hückel, es decir que presenta un número de electrones π deslocalizados igual a (4n + 2) y mediante “grupo heteroaromático” cualquier grupo mono- o poli-cíclico como se acaba de definir pero que comprende, en el ciclo o al menos uno de los ciclos que lo constituyen, uno o varios heteroátomos. Como ejemplos de grupo aromático susceptible de ser utilizado se pueden citar los grupos ciclopentadienilo, fenilo, bencilo, bifenilo, fenil-acetileno, pirenilo o antracenilo, mientras que como ejemplos de grupo heteroaromático se puede citar los grupos furanilo, pirrolilo, tienilo, oxazolilo, pirazolilo, tiazolilo, imazolilo, triazolilo, piridinilo, piranilo, quinolinilo, pirazinilo y pirimidinilo. Según la invención, este grupo aromático o heteroaromático puede estar sustituido, particularmente, con una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, como las mencionadas con anterioridad.

35 Según una primera realización preferida de la invención, en la fórmula general (I), A¹, A² y A³ son cada uno un grupo fenilo, en el que el resto repetido de fórmula general (I) responde, preferentemente, a la fórmula particular (I-A) siguiente:



(I - A)

40

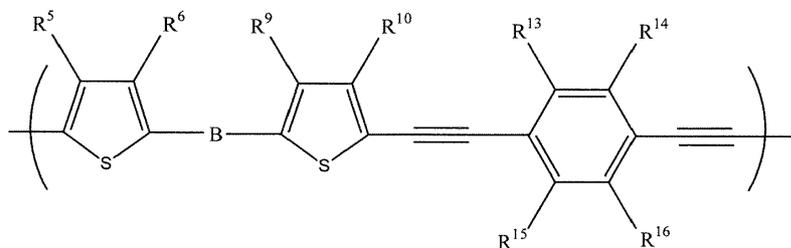
en la cual:

45 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ representan independientemente unos de otros:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;
- un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso
- una función química que comprende al menos un heteroátomo; y

B tiene el mismo significado que anteriormente.

- 5 Según otra realización preferida de la invención, en la fórmula general (I), A^1 y A^2 son cada uno un grupo tienilo, mientras que A^3 es un grupo fenilo, en cuyo caso, el resto repetido de fórmula general (I) responde, preferentemente, a la fórmula particular (I-B) siguiente:



(I-B)

- 10 en la cual:

R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} representan independientemente unos de otros:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;
- un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso
- una función química que comprende al menos un heteroátomo; y

25 B tiene el mismo significado que anteriormente.

No obstante, pueden ser igualmente previstos restos repetidos distintos de los que responden a las fórmulas particulares (I-A) y (I-B) como, por ejemplo, restos repetidos de fórmula general (I) en la que A^1 , A^2 y A^3 son cada uno un grupo tienilo.

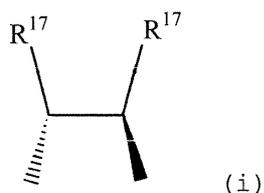
- 30 Se apreciará que cuando R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} y/o R^{16} representan, en las fórmulas particulares (I-A) y (I-B), un grupo hidrocarbonado que comprende dos átomos de carbono o más y que este grupo comprende uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas y/o uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, entonces este (estos) heteroátomo(s), esta(s) función(es) química(s) y este (estos) grupo(s) aromático(s) o heteroaromático(s) pueden formar también un puente en el interior de este grupo hidrocarbonado o bien ser portados lateralmente por el mismo o incluso situarse en su extremo.

40 De forma similar, cuando X , R^1 y/o R^2 representan, en las fórmulas (a), (b) y (c) un grupo hidrocarbonado que comprende dos átomos de carbono y este grupo comprende uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas y/o uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, entonces este (estos) heteroátomo(s), esta(s) función(es) química(s) y este (estos) grupo(s) aromático(s) o heteroaromático(s) pueden formar también un puente en el interior de este grupo hidrocarbonado o bien ser portados lateralmente por el mismo o incluso situarse en su extremo.

45 Se apreciará igualmente que si los grupos hidrocarbonados susceptibles de ser representados por R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} y/o R^{16} en las fórmulas particulares (I-A) y (I-B), y por X , R^1 y/o R^2 en las fórmulas (a), (b) y (c) pueden comprender hasta 100 átomos de carbono, se prefiere generalmente que no comprendan más de 50 átomos de carbono y, mejor todavía, no más de 30 átomos de carbono. Esto es igualmente cierto para todos los otros grupos hidrocarbonados de C_1 a C_{100} previstos en el ámbito de la presente invención.

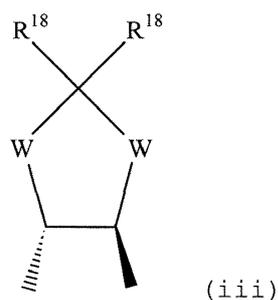
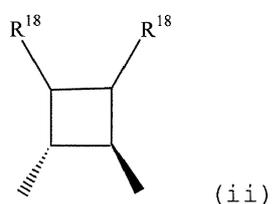
- 50 Como se mencionó anteriormente, B puede representar, en la fórmula general (I), un grupo quiral de simetría C_2 , en cuyo caso puede ser particularmente:

un grupo hidrocarbonado alifático como, por ejemplo, un grupo que responde a la fórmula (i) siguiente:

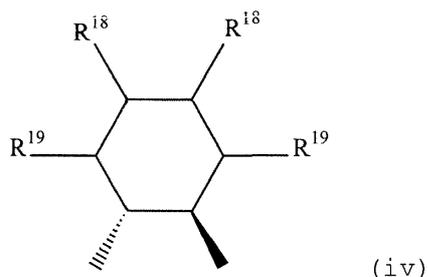


5 en la que R¹⁷ representa un átomo de halógeno; un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo;

10 un grupo cíclico con ciclo saturado como, por ejemplo, un grupo que responde a una de las fórmulas (ii), (iii) y (iv) siguientes:



15



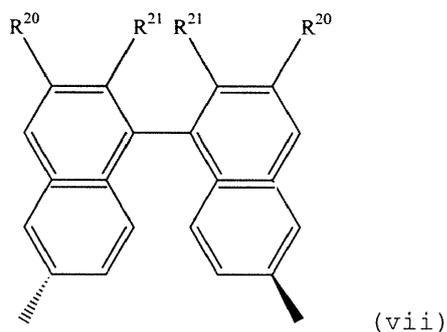
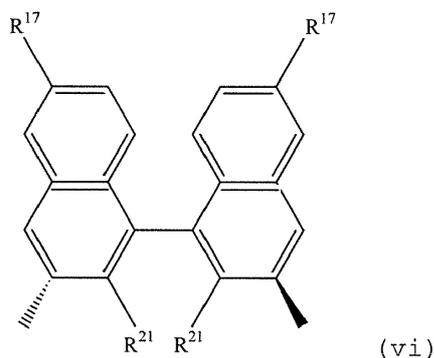
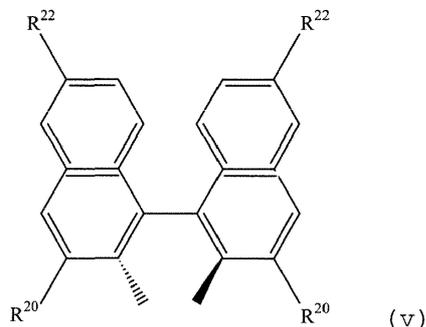
20 en las cuales:

20 • R¹⁸ y R¹⁹ representan, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o de halógeno; un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pueden ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo;

25 • W representa un átomo de oxígeno, un grupo -NH o un grupo -CH₂, eventualmente sustituido con un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo;

35 un grupo aromático como, por ejemplo, un grupo derivado de 1,1'-binaftilo, que responde a una de las fórmulas (v),

(vi) y (vii) siguientes:



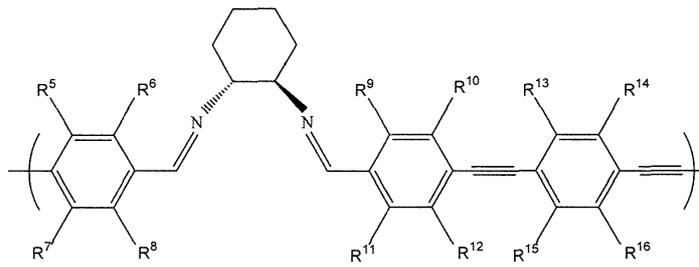
10 en las que R^{20} , R^{21} y R^{22} representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o de halógeno; un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo.

15 No obstante, se prefiere que B sea un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c) como se definieron anteriormente y, particularmente, que B sea un grupo de fórmula (a), (b) o (c) en la que X es un grupo hidrocarbonado quiral de simetría C₂, en que la asociación entre la funcionalidad diimina o diamina presente en estos grupos y una quiralidad de simetría de tipo C₂ está encaminada, en efecto, a conducir a una optimización a la vez de la afinidad química del polímero respecto a compuestos nitrados, de su rendimiento de fluorescencia y de la porosidad de las películas delgadas o de las películas monolíticas preparadas a partir de este polímero.

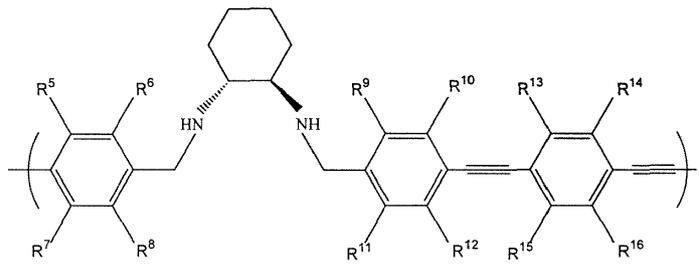
20 En particular, se prefieren los polímeros que comprenden al menos un resto repetido de fórmula general (I) en la que B representa un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c) en las que C es un grupo hidrocarbonado quiral de simetría C₂ escogido entre los grupos que responden a las fórmulas (i) a (vii) como se definieron anteriormente.

Entre estos polímeros se prefieren muy particularmente:

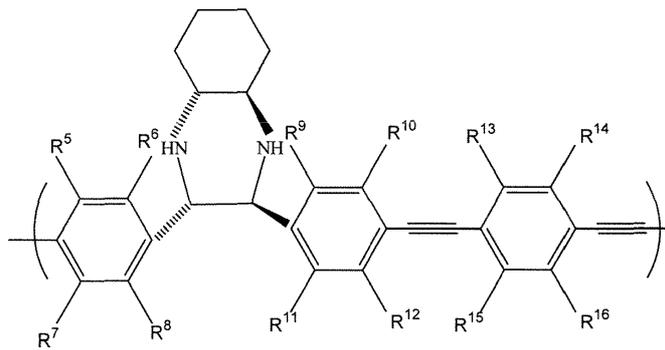
30 - los que comprenden al menos un resto repetido que responde a una de las fórmulas particulares (I-A-a), (I-A-b) y (I-A-c) siguientes:



(I-A-a)

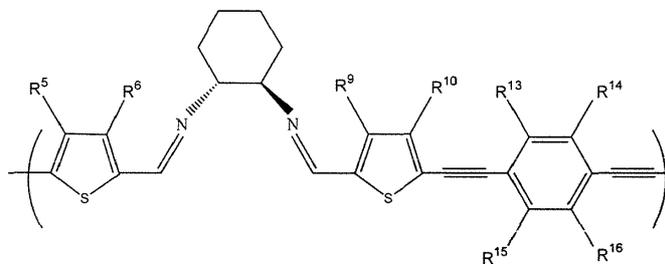


(I-A-b)

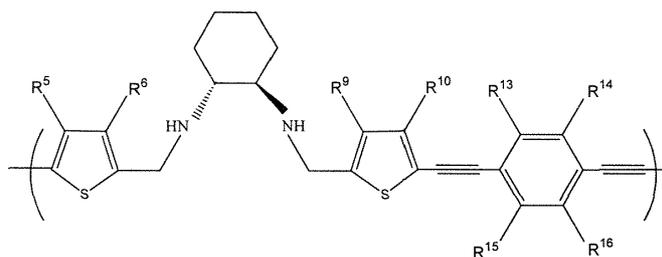


(I-A-c)

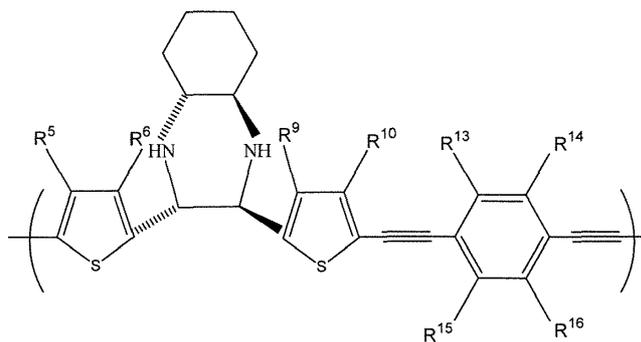
- 5 en las que R⁵ a R¹⁶ son como se definieron anteriormente; y
- 10 - las que comprenden al menos un resto repetido que responde a una de las fórmulas particulares (I-B-a), (I-B-b) y (I-B-c) siguientes:



(I-B-a)



(I-B-b)



(I-B-c)

5 en las que R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} y R^{13} a R^{16} son como se definieron anteriormente.

Según incluso otra realización preferida de la invención, en la fórmula particular (I-A), al menos uno de R^5 a R^{16} representa un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C^1 a C^{20} , aquel o aquellos de R^5 a R^{16} que no representa(n) un grupo alcoxi, representa(n) entonces, preferentemente, un átomo de hidrógeno.

10 De forma análoga, se prefiere que en la fórmula particular (I-B), al menos uno de R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} y R^{13} a R^{16} represente un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} y, mejor todavía, de C_5 a C_{10} , aquel o aquellos de R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} y R^{13} a R^{16} que no representan un grupo alcoxi, representan entonces un átomo de hidrógeno.

15 Por tanto, es posible, haciendo variar el número de grupos alcoxi portados por los grupos fenilos y/o tienilos así como el número de átomos de carbono presentes en estos grupos alcoxi, modular la solubilidad del polímero en los disolventes orgánicos.

20 Según una realización particularmente preferida de la invención, el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-A-a), (I-A-b) o (I-A-c) en las que R^{14} y R^{15} representan un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} y, mejor todavía, de C_5 a C_{10} , mientras que R^5 a R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

25 Este polímero puede ser particularmente un polímero que tiene un resto repetido, el resto de fórmula particular (I-A-a) o (I-A-b) en el que R^{14} y R^{15} representan un grupo octoxi y R^5 a R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

Según otra realización particularmente preferida de la invención, el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-b-a), (I-B-b) o (I-B-c) en las que R^{14} y R^{15} representan un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} , e mejor todavía de C_5 a C_{10} , mientras R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

30 Este polímero puede ser particularmente un polímero que tiene un resto repetido, resto repetido de forma particular (I-B-a) en la que R^{14} y R^{15} representan un grupo octoxi, mientras R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

35 Según la invención, el polímero es preferentemente un homopolímero, es decir, que está constituido por la repetición de un solo resto repetido de fórmula general (I), pudiendo estar repetido este resto hasta 10.000 veces.

No obstante, de forma alternativa, el polímero puede ser igualmente un copolímero, en cuyo caso puede estar también constituido por diferentes restos repetidos que responden todos a la fórmula general (I), que comprende uno o varios repetidos de fórmula general (I) y uno o varios restos repetidos que no responden a esta fórmula.

40 En efecto, puede ser útil, por ejemplo, incluir en el polímero restos repetidos procedentes de un monómero de tipo

siloxano con el fin de aumentar incluso su resistencia al envejecimiento, o un monómero de tipo dietinil-dibromobenceno o dietinil-diiodobenceno para conferirle una resistencia mecánica superior.

5 Según incluso otra realización preferida de la invención, el polímero está presente en el detector en la forma de película delgada que recubre una o las dos caras de un sustrato, teniendo esta película delgada un grosor de 10 angströms a 100 micrómetros.

10 No obstante, puede estar presente igualmente en forma de un monolito como, por ejemplo, un cilindro que presente una cierta porosidad de forma que se haga accesible al conjunto de las moléculas que forman el polímero los compuestos que van a ser detectados o dosificados.

Esta película puede ser obtenida mediante una cualquiera de las técnicas propuestas hasta la fecha para realizar una película delgada sobre la superficie de un sustrato, por ejemplo:

15 • mediante pulverización, mediante dispositivo giratorio ("spin coating") o mediante depósito a la gota ("drop coating") sobre el sustrato de una solución que contiene el polímero o el material compuesto;

20 • mediante inmersión-retirada ("dip coating") del sustrato en una solución que contiene el polímero o el material compuesto;

• mediante la técnica de Langmuir- Blodgett;

• mediante depósito electroquímico; o incluso

25 • mediante polimerización in situ, es decir, directamente sobre la superficie del sustrato, de un monómero precursor del polímero.

30 El sustrato así como el sistema de medición del detector se escogen en función de la propiedad física del polímero cuyas variaciones inducidas por la presencia de los compuestos que van a ser detectados o dosificados están destinadas a ser medidas por el detector.

35 En el caso examinado, las variaciones de dos propiedades físicas han demostrado ser particularmente interesantes de medir: se trata, por una parte, de las variaciones de la intensidad de la fluorescencia emitida por el polímero y, por otra parte, las variaciones del peso de este polímero.

También, el detector es, preferentemente, un detector óptico cuyo funcionamiento está basado en la medición de las variaciones de la intensidad de la fluorescencia emitida por el polímero, o un detector gravimétrico cuyo funcionamiento está basado en la medición de las vibraciones del peso del polímero.

40 El principio de funcionamiento de los detectores ópticos basado en fluorescencia ha sido descrito particularmente por B. Valeur en la publicación *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2002, Ed. WILEY VCH, New York [3]. Generalmente, estos detectores comprenden un sustrato de vidrio de calidad óptica en los que una de las caras está revestida con una película delgada del material sensible. La intensidad de la fluorescencia emitida por el material sensible puede ser medida sobre el conjunto del espectro de emisión de este material. No obstante, es preferible efectuar las mediciones de la intensidad de la fluorescencia en la longitud de onda de emisión que proporcione los valores de intensidad máximos para la longitud de onda de excitación que conduce, por su parte, a una mejor relación de señal/ruido para la adquisición de las intensidades de la fluorescencia.

50 Como ejemplos de detectores gravimétricos, se pueden citar los detectores de tipo de microbalanza de cuarzo, los detectores de ondas superficiales, más conocidos con las siglas en inglés SAW ("Surface Acoustic Wave"), como los detectores de ondas de Love y los detectores de ondas de Lamb, así como las micropalanca.

55 Entre los detectores gravimétricos, se prefieren particularmente los detectores de tipo de microbalanza de cuarzo. Este tipo de detectores, cuyo principio y funcionamiento ha sido descrito por J.A.O. Sánchez-Pedrono et al. En la publicación *Anal. Chem. Acta*, 182, 1986, 285 [4], comprende, esquemáticamente, un sustrato piezoeléctrico (o resonador), generalmente un cristal de cuarzo recubierto en sus dos caras por una capa metálica, por ejemplo de oro o de platino, que sirve de electrodo. En el material sensible que reviste una o las dos caras del sustrato, cualquier variación de peso de este material se plasma en una variación de la frecuencia de vibración del sustrato.

60 Naturalmente, es posible igualmente utilizar un polímero como se definió anteriormente, como material sensible en detectores concebidos para medir vibraciones de una propiedad física distinta de la intensidad de fluorescencia y el peso como, por ejemplo, vibraciones de una propiedad eléctrica como la conductividad o una propiedad óptica distinta de la fluorescencia como, por ejemplo, la absorbancia.

65 Según la invención, el detector puede ser de tipo multidetector, es decir, puede estar constituido por varios

detectores elementales que comprenden sensibles diferentes unos de otros, o provistos de sustratos y sistemas de medición diferentes unos de otros como, por ejemplo, uno o varios detectores basados en la fluorescencia y/o uno o varios detectores gravimétricos, siendo esencial que al menos uno de estos detectores elementales comprenda un polímero como se definió anteriormente, como material sensible.

5 Los detectores que comprenden un polímero como se definió anteriormente, como material sensible, han demostrado presentar numerosas ventajas, particularmente:

10 • una capacidad para detectar específicamente los compuestos nitrados y, en particular, los compuestos nitroaromáticos, con una gran sensibilidad ya que son capaces de detectar su presencia a concentraciones inferiores ppm (partes por millón) e incluso a una décima parte de ppm, así como una especificidad respecto a estos compuestos,

15 • una rapidez de respuesta y de carácter reproducible a esta respuesta,

• una estabilidad de los rendimientos en el tiempo y, consecuentemente, un tiempo de vida muy satisfactorio,

• una capacidad de funcionar en continuo,

20 • un coste de fabricación compatible con una producción de detectores en serie, siendo necesaria una cantidad muy baja de polímero (es decir, en la práctica algunos mg) para la fabricación de un detector, y

• la posibilidad de ser miniaturizados y, por tanto, de ser fácilmente transportables y manipulables en cualquier tipo de lugares.

25 Los compuestos nitrados pueden presentarse también en forma sólida, líquida o gaseosa (vapores), pero preferentemente están en forma gaseosa.

30 De acuerdo con la invención, el o los compuestos nitrados destinados a ser detectados o dosificados se escogen entre compuestos nitroaromáticos, nitraminas, nitrosaminas y ésteres nítricos.

35 Como ejemplos de compuestos nitroaromáticos se pueden citar el nitrobenzono, dinitrobenzono, trinitrobenzono, nitrotolueno, dinitrotolueno, trinitrotolueno, dinitrofluorobenzono, dinitrotrifluorometoxibenzono, amino-dinitrotolueno, dinitrotrifluorometilbenzono, clorodinitrotrifluorometilbenzono, hexanitroestilbeno o incluso el trinitrofenol (o ácido pícrico).

40 Las nitraminas son, por ejemplo, ciclotetrametilenotetranitramina (u octogeno), ciclotrimetilenotrintriamina (o hexogeno) y trinitrofenilmetilnitramina (o tetrilo), mientras que las nitrosaminas son, por ejemplo, la nitrosodimetilamina.

En cuanto a los ésteres nítricos se trata, por ejemplo, de pentrita, dinitrato de etilenglicol, dinitrato de dietilenglicol, nitroglicerina o nitroguanidina.

45 Según incluso otra realización preferida de la invención, el detector es utilizado para la detección o dosificación de explosivos.

La invención tiene igualmente por objeto un detector químico como se define en las reivindicaciones 23 a 28.

50 Otras características y ventajas de la invención se apreciarán mejor mediante la lectura del resto de la descripción que sigue, que se refiere a ejemplos de detectores y la demostración de sus propiedades, y que se refiere a los dibujos anejos.

Naturalmente, estos ejemplos solo se proporcionan con carácter ilustrativo del objeto de la invención y no constituyen en caso alguno un limitación de este objeto.

55 **Breve descripción de los dibujos**

60 La figura 1 representa la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por un primer ejemplo de detector ($\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm) cuando este detector es expuesto alternativamente a nitrógeno puro y a mezclas de nitrógeno y 2,4-dinitrotrifluorometoxi-benceno (DNTFMB).

65 La figura 2 representa la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por el primer ejemplo de detector ($\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm) cuando este detector es expuesto alternativamente a nitrógeno puro y a mezclas de nitrógeno y, respectivamente, DNTFMB, diclorometano, ciclohexano, metiletilcetona, tolueno, metilisobutilcetona, acetato de etilo y nuevamente DNTFMB.

La figura 3 representa la variación de la intensidad de la fluorescencia emitida por el primero ejemplo de detector ($\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm) cuando este detector es expuesto a una serie de exposiciones a una mezcla de nitrógeno y de DNTFMB de 10 minutos cada una, repartidas en un periodo de 96 días.

5 La figura 4 representa la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por un segundo ejemplo de detector ($\lambda_{\text{emisión}}$: 500 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$ = 397 nm) cuando este detector es expuesto alternativamente a nitrógeno puro y a mezclas de nitrógeno y DNTFMB.

10 La figura 5 representa la frecuencia de vibración del cuarzo de un tercer ejemplo de detector cuando este detector es expuesto alternativamente al aire ambiental y a mezclas de aire ambiental y vapores DNTFMB.

La figura 6 representa la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por un cuarto ejemplo de detector ($\lambda_{\text{emisión}}$: 491 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$ = 397 nm) cuando este detector es expuesto alternativamente a nitrógeno puro y a una
15 mezcla de nitrógeno y DNTFMB.

Exposición detallada de modos de realización particulares

20 En los ejemplos que sigue, se utiliza 2,4-dinitrotrifluorometoxibenceno (DNTFMB) como compuesto nitrado debido a su gran similitud con el dinitrotolueno (DNT) que es el derivado nitrado más presente en la firma química de las minas basadas en trinitrotolueno (TNT).

Además, en los ejemplos 1 a 4 y 6, las mediciones de la intensidad de la fluorescencia se realizaron por medio de fluorímetro FluoroMax-3 de la empresa JOBIN YVON, en un régimen dinámico en una celda de barrido a 20 l/h.
25 Estas mediciones se efectuaron utilizando la longitud de onda de excitación del material sensible que conducen a una mejor relación de señal/ruido para la adquisición de las intensidades de la fluorescencia y a la longitud de onda de emisión que proporciona intensidades de fluorescencia máximas para esta longitud de onda de excitación. Las longitudes de onda de emisión y de excitación así retenidas se detallan en cada ejemplo.

30 Ejemplo 1: detección de DNTFMB mediante un primer ejemplo de detector

En este ejemplo, se realiza un detector cuyo funcionamiento está basado en la variación de la intensidad de la fluorescencia emitida por el material sensible que comprende este detector en presencia de un compuesto nitrado.

35 En el caso considerado, el material sensible está constituido por un polímero con un resto repetido de fórmula particular (I-A-a) en la que R^5 a R^{13} y R^{16} = H, R^{14} y R^{15} = OC_8H_{17} , en forma de una película delgada que recubre una de las caras de un sustrato de vidrio de calidad óptica.

40 Para hacer esto, el polímero es sintetizado a partir de (1R,2R)-diaminociclohexano y de 4-bromo-benzaldehído como se describe por J.P. Lère-Porte et al. en la referencia [5], seguidamente es depositado sobre el sustrato de vidrio procediendo a tres pulverizaciones de 0,2 segundos cada una de una solución de dicho polímero en cloroformo, de concentración igual a 1,5 g/l.

45 La película delgada así obtenida presenta una intensidad de fluorescencia de $2 \cdot 10^7$ cps (recuentos/segundo; $\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm).

El detector es expuesto sucesivamente a:

- 50 • nitrógeno puro durante 30 minutos,
- DNTFMB a una concentración de 0,5 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 60 minutos,
- 55 • DNTFMB a una concentración de 0,1 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 50 minutos,
- DNTFMB a una concentración de 0,03 ppm en nitrógeno durante 10 minutos, y finalmente
- 60 • nitrógeno puro durante 15 minutos, nitrógeno y DNTFMB que está, en todos los casos, en forma gaseosa y a temperatura ambiente.

65 La figura 1 ilustra la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por el detector en el transcurso de estas exposiciones ($\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm).

En esta figura, la curva A representa los valores de la intensidad de fluorescencia (I), expresados en cps, en función del tiempo (t), expresado en segundos, mientras que la curva B representa los valores de la concentración de DNTFMB (C), expresados en ppm, igualmente en función del tiempo.

5 Ejemplo 2: demostración de la selectividad del primer ejemplo de detector para compuestos nitrados respecto a disolventes

En este ejemplo, se realiza un detector igual al descrito en el Ejemplo 1.

10 Se expone este detector sucesivamente a:

- nitrógeno puro durante 90 minutos,
- 15 • DNTFMB a una concentración de 1 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 30 minutos,
- diclorometano a una concentración de 675 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- 20 • nitrógeno puro durante 30 minutos,
- ciclohexano a una concentración de 540 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- 25 • nitrógeno puro durante 30 minutos,
- metiletilcetona a una concentración de 360 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 80 minutos,
- 30 • tolueno a una concentración de 180 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 25 minutos,
- 35 • metilisobutilcetona a una concentración de 90 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 30 minutos,
- acetato de etilo a una concentración de 720 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- 40 • nitrógeno puro durante 25 minutos, y finalmente
- DNTFMB a una concentración de 1 ppm en nitrógeno durante 6 minutos,
- 45 estando el nitrógeno, el DNTFMB y los otros disolventes, en todos los casos en forma gaseosa y a temperatura ambiente.

50 La figura 2 ilustra la evolución de la intensidad de la fluorescencia (I), expresada en cps ($\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm), como es emitida por el detector en función del tiempo (t), expresada en segundos. La flecha f1 indica el comienzo de la primera exposición a la mezcla de nitrógeno/DNTFMB; la flecha f2 indica el comienzo de la exposición a la mezcla de nitrógeno/diclorometano; la flecha f3 indica el fin de la exposición a la mezcla de nitrógeno/acetato de etilo, mientras que la flecha f4 indica el comienzo de la segunda exposición a la mezcla de nitrógeno/DNTFMB.

55 Esta figura muestra que la exposición del detector a los disolventes como diclorometano, ciclohexano, metiletilcetona o tolueno, no provoca respuesta del detector comparable a la obtenida cuando este último es expuesto a un compuesto nitrado. Además, la respuesta del detector obtenida durante su segunda exposición a DNTFMB indica que los disolventes no afectaron a los rendimientos del detector con respecto a estos compuestos nitrados.

60 Ejemplo 3: demostración del mantenimiento con el tiempo de las propiedades de detección del primer ejemplo de detector

En este ejemplo se utiliza un detector igual al descrito en el Ejemplo 1.

65 Este detector es sometido a una serie de exposiciones a DNTFMB a una concentración de 1 ppm en nitrógeno y de

10 minutos cada una, teniendo lugar la primera exposición el día del depósito de la película delgada de polímero sobre el sustrato de vidrio (J0) y las siguientes a intervalos de tiempo durante un periodo de 96 horas. Entre dos exposiciones a DNTFMB, el detector es conservado en el aire ambiental.

5 La figura 3 ilustra los valores de las variaciones de la intensidad de la fluorescencia (ΔI) emitida por el detector durante exposiciones a una mezcla de aire ambiental/DNTFMB efectuadas a J0, J8, J42 y J96 ($\lambda_{\text{emisión}}$: 507 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 404 nm), siendo determinados estos valores para cada exposición como sigue:

10 ΔI = intensidad de la fluorescencia emitida en el tiempo t_0 de una exposición - intensidad de la fluorescencia emitida en un tiempo $t_{10\text{min}}$ de esta misma exposición

15 Esta figura muestra que, aunque la variación de la intensidad de la fluorescencia emitida por el detector tiende a caer a lo largo del tiempo, este último es siempre adecuado para detectar DNTFMB a una concentración de 1 ppm, 96 días después del depósito de la película delgada de polímero.

Ejemplo 4: detección de DNTFMB por un segundo ejemplo de detector

20 En este ejemplo, se realiza un detector cuyo funcionamiento está basado igualmente en la variación de la intensidad de la fluorescencia emitida por el material sensible de este detector en presencia de un compuesto nitrado y en que el material sensible está constituido por un polímero de un resto repetido de fórmula (I-A-b) en la que R^5 a R^{13} y R^{16} = H, R^{14} y R^{15} = OC_8H_{17} , en forma de una película delgada que reviste una de las caras de un sustrato de vidrio de calidad óptica.

25 El polímero es sintetizado a partir de (1R,2R)-diaminociclohexano y 4-bromo-benzaldehído como se describe por J.P. Lère-Porte et al. en la referencia [6], seguido del depósito sobre el sustrato de vidrio mediante depósito a la gota de una solución de dicho polímero en cloruro de metileno, de concentración igual a 1,0 g/l.

30 La evaporación del disolvente se realiza a temperatura ambiente bajo presión atmosférica de forma que se obtenga una película delgada que presenta una intensidad de fluorescencia de $3,5 \cdot 10^6$ cps ($\lambda_{\text{emisión}}$: 500 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 397 nm).

El detector es expuesto sucesivamente a:

- 35 • nitrógeno puro durante 45 minutos,
- DNTFMB a una concentración de 1 ppm en nitrógeno durante 10 minutos,
- nitrógeno puro durante 60 minutos,
- 40 • DNTFMB a una concentración de 0,1 ppm en nitrógeno durante 10 minutos, y finalmente
- nitrógeno puro durante 40 minutos, estando el nitrógeno y el DNTFMB, en todos los casos, en forma gaseosa y a temperatura ambiente.

45 La figura 4 ilustra la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por el detector en el transcurso de estas exposiciones ($\lambda_{\text{emisión}}$: 500 nm; $\lambda_{\text{excitación}}$: 397 nm).

50 En esta figura, la curva A representa los valores de la intensidad de la fluorescencia (I), expresada en cps, en función del tiempo (t), expresado en segundos, mientras que la curva B representa los valores de la variación de la concentración de DNTFMB (C), expresados en ppm, igualmente en función del tiempo.

Ejemplo 5: detección de DNTFMB mediante un tercer ejemplo de detector.

55 En este ejemplo se realiza un detector de microbalanza de cuarzo.

60 Para hacer esto, se recubren las dos caras de un cuarzo de corte AT de vibración de 9 MHz provisto con dos electrodos de medición circulares de oro (modelo QA9RA-50, AMETEK PRECISION INSTRUMENTS) de una película delgada de un polímero con un resto repetido de fórmula particular (I-A-a) en la que R^5 a R^{13} y R^{16} = H, R^{14} y R^{15} = OC_8H_{17} .

Esta película delgada se obtiene aplicando sobre cada cara del cuarzo cinco pulverizaciones de 0,2 segundos cada una de una solución de dicho polímero en cloroformo, de concentración igual a 1,5 g/l. La formación de esta película se manifiesta por una variación de la frecuencia de vibración del cuarzo de 0,6 kHz.

65 El detector es expuesto sucesivamente a:

- aire ambiental durante 9 minutos,
- 5 • DNTFMB a una concentración de 3 ppm en aire ambiental, durante 10 minutos,
- aire ambiental durante 38 minutos,
- DNTFMB a una concentración de 3 ppm en aire ambiental, durante 10 minutos, y finalmente
- 10 • aire ambiental durante 15 minutos.

La figura 5 ilustra la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo en el transcurso de estas exposiciones.

15 En esta figura, la curva A representa los valores de la frecuencia de vibración (F), expresados en Hz (hercios), en función del tiempo (t), expresado en segundos, mientras que la curva B representa los valores de la concentración de DNTFMB (C), expresados en ppm, igualmente en función del tiempo.

Ejemplo 6: detección de DNTFMB mediante un cuarto ejemplo de detector

20 En este ejemplo, se realiza un detector cuyo funcionamiento está basado en la variación de la intensidad de la fluorescencia emitida por el material sensible de este detector en presencia de un compuesto nitrado y en que el material sensible está constituido por polímero de un resto repetido de fórmula (I-B-a) en la que R⁵, R⁶, R⁹, R¹⁰, R¹³ y R¹⁶ = H, R¹⁴ y R¹⁵ = OC₈H₁₇, en forma de una película delgada que reviste una de las caras de un sustrato de vidrio de calidad óptica.

25 El polímero es sintetizado a partir de (1R,2R)-diaminociclohexano y 5-bromo-tiofeno-2-carboxaldehído como se describe por J.P. Lère-Porte et al. en la referencia [5], seguidamente es depositado sobre el sustrato de vidrio procediendo a 4 pulverizaciones de 0,15 segundos cada una de una solución de dicho polímero en tetrahidrofurano, de concentración igual a 3 g/l.

30 La evaporación del disolvente se realiza a temperatura ambiente bajo presión atmosférica de forma que se obtiene una película delgada que presenta una intensidad de fluorescencia de $2 \cdot 10^7$ cps ($\lambda_{\text{emisión}} = 491$ nm; $\lambda_{\text{excitación}} = 397$ nm).

35 El detector es expuesto sucesivamente a:

- nitrógeno puro durante 25 minutos,
- 40 • DNTFMB a una concentración de 400 ppb en nitrógeno durante 5 minutos, y
- nitrógeno puro durante 100 minutos, nitrógeno y DNTFMB, estando en forma gaseosa y a temperatura ambiente.

La figura 6 ilustra la evolución de la intensidad de la fluorescencia emitida por el detector en el transcurso de estas exposiciones ($\lambda_{\text{emisión}}: 491$ nm; $\lambda_{\text{excitación}}: 397$ nm).

45 En esta figura, la curva A representa los valores de la intensidad de la fluorescencia (I), expresados en cps, en función del tiempo (t), expresado en segundos, mientras que la curva B representa los valores de la variación de la concentración de DNTFMB (C), expresados en ppm, igualmente en función del tiempo.

50 **Referencias citadas**

[1] M.J. Sailor et al., SPIE Proceeding, The International Society of Optical Engineering, 3713, 1999, 54-65.

55 [2] K.J. Albert y D.R. Walt, Anal. Chem., 72, 2000, 1947.

[3] B. Valeur en la publicación Molecular Fluorescence: Principles and Applications, 2002, Ed. WILEY VCH, New York.

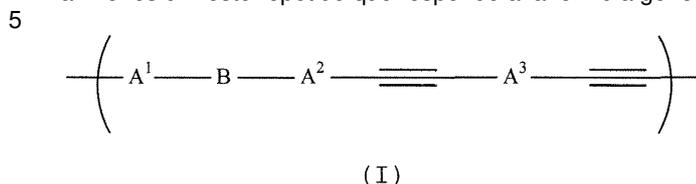
[4] J.A.O. Sánchez-Pedrono et al. En la publicación Anal. Chem. Acta, 182, 1986, 285.

60 [5] J.P. Lère-Porte et al., Chem. Commun., 24, 2002, 3020-3021.

[6] J.P. Lère-Porte et al., Tet. Lett., 42, 2001, 3073-3076.

REIVINDICACIONES

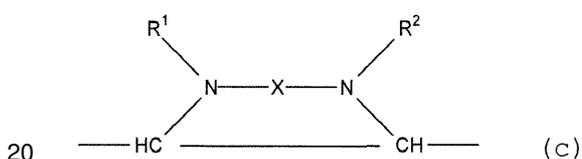
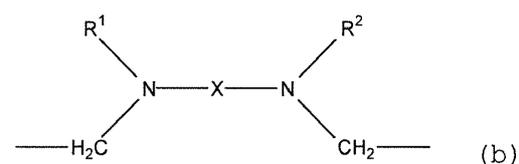
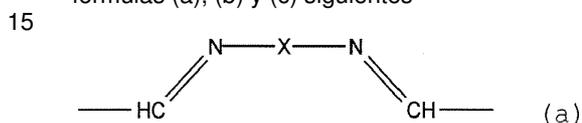
1. Utilización de un detector químico que comprende, como material sensible, al menos un polímero que comprende al menos un resto repetido que responde a la fórmula general (I) siguiente:



en la cual:

10 A^1 , A^2 y A^3 representan, independientemente unos de otros, un grupo fenilo o un grupo tienilo sustituido o no sustituido; y

B representa un grupo quiral de simetría C_2 , sustituido o no sustituido, o bien un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c) siguientes



en las cuales:

25 X representa un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos;

30 R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;

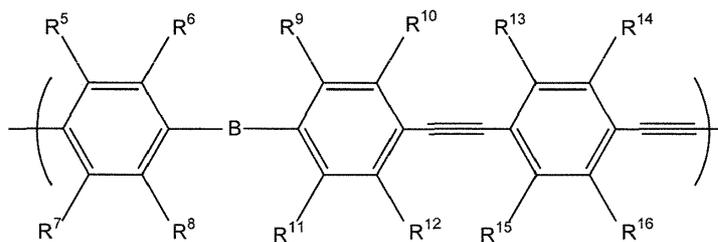
35 • un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso

- una función química que comprende al menos un heteroátomo;

40 para la detección o la dosificación de uno o varios compuestos nitrados.

2. Utilización según la reivindicación 1, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula general (I), en la que A^1 , A^2 y A^3 son cada uno un grupo fenilo.

45 3. Utilización según la reivindicación 2, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido que responde a la fórmula particular (I-A) siguiente:



(I-A)

en la cual:

5 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ y R^{16} representan independientemente unos de otros:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;

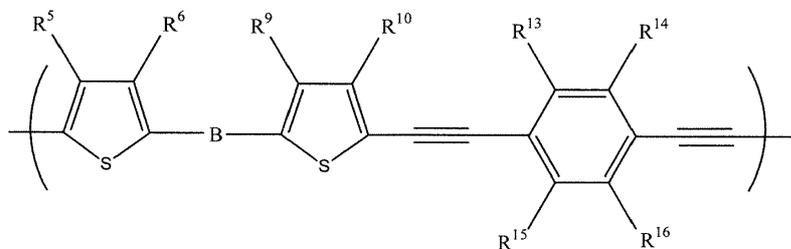
10 • un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso

15 • una función química que comprende al menos un heteroátomo; y

B tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

20 4. Utilización según la reivindicación 1, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula general (I), en la que A^1 y A^2 son cada uno un grupo tienilo y A^3 es un grupo fenilo.

5. Utilización según la reivindicación 4, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido que responde a la fórmula particular (I-B) siguiente:



(I-B)

en la cual:

30 $R^5, R^6, R^9, R^{10}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ y R^{16} representan independientemente unos de otros:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;

35 • un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso

40 • una función química que comprende al menos un heteroátomo; y

B tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.

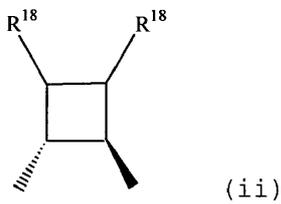
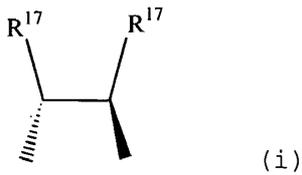
6. Utilización según la reivindicación 1, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula

general (I) en la que B representa un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c).

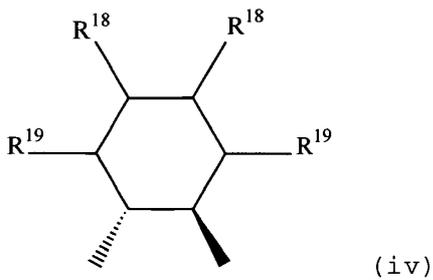
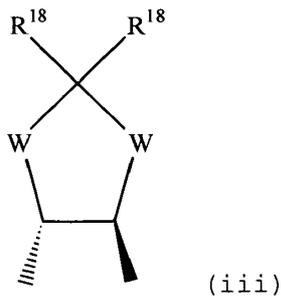
7. Utilización según la reivindicación 6, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula general (I) en la que B representa un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c) en las que X es un grupo hidrocarbonado quiral de simetría C₂.

8. Utilización según la reivindicación 7, en la que el polímero comprende un resto repetido de fórmula general (I) en la que B representa un grupo que responde a una de las fórmulas (a), (b) y (c) en las que X es un grupo hidrocarbonado escogido entre los grupos de fórmulas (i) a (vii) siguientes:

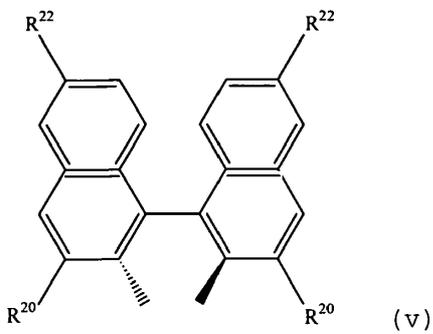
10

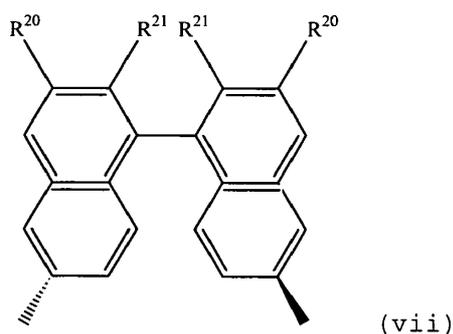
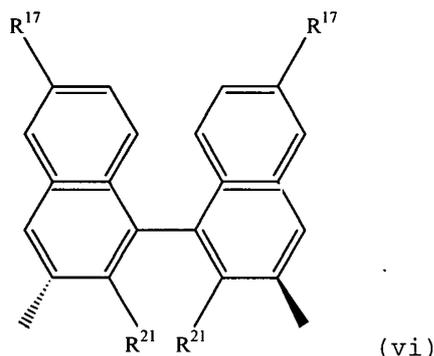


15



20





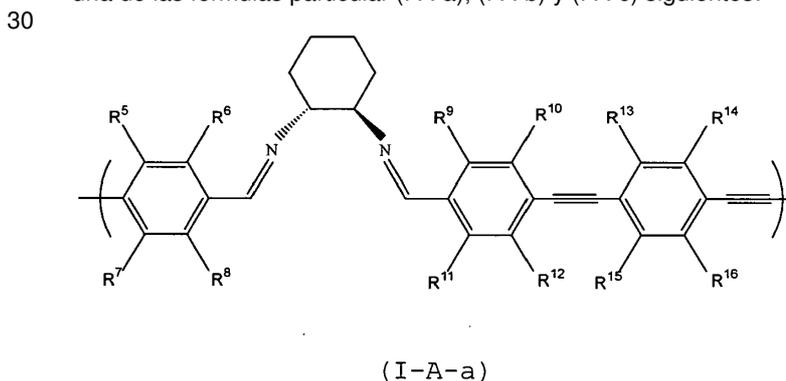
5 en las cuales:

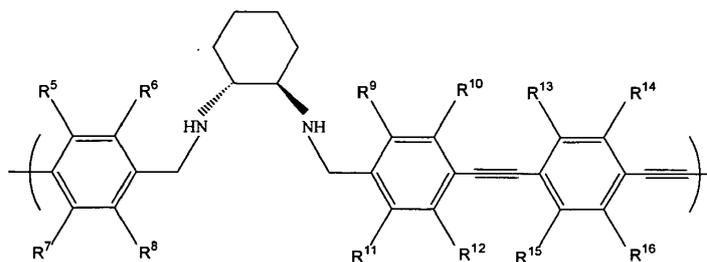
10 • R¹⁷ representa un átomo de halógeno; un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo;

15 • R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ representan independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o de halógeno; un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo;

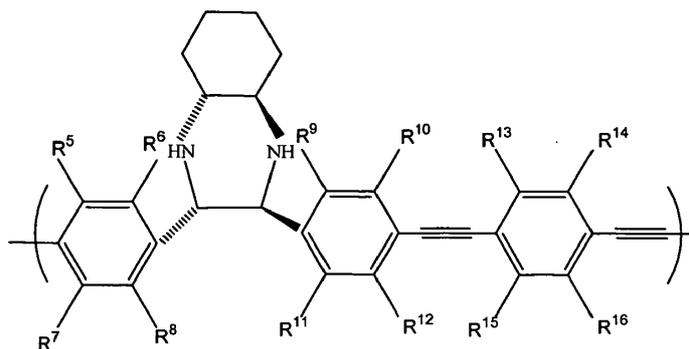
20 • W representa un átomo de oxígeno, un grupo -NH o un grupo -CH₂, eventualmente sustituido con un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o una o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo, y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso una función química que comprende al menos un heteroátomo.

25 9. Utilización según la reivindicación 3, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido que responde a una de las fórmulas particular (I-A-a), (I-A-b) y (I-A-c) siguientes:





(I-A-b)



(I-A-c)

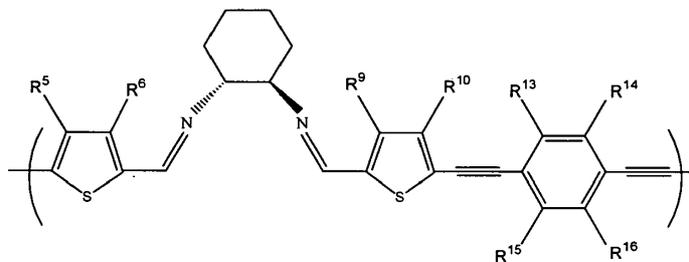
5 en las que R^5 a R^{16} son como se definen en la reivindicación 3.

10. Utilización según la reivindicación 3, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-A) en la que al menos uno de R^5 a R^{16} representa un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} y, mejor todavía, de C_5 a C_{10} , en que aquellos(s) de R^5 a R^{16} que no representan un grupo alcoxi, si los hay, representan entonces un átomo de hidrógeno.

11. Utilización según la reivindicación 9, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-A-a), (I-A-b) o (I-A-c) en la que R^{14} y R^{15} representan un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} y, mejor todavía, de C_5 a C_{10} , mientras que R^5 a R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

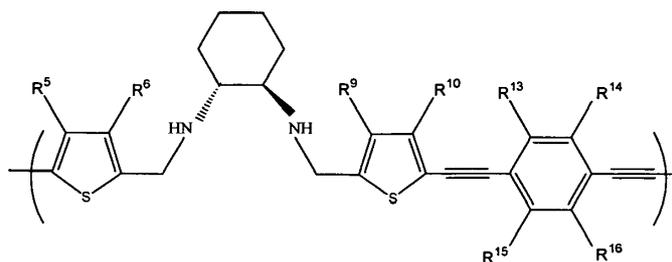
12. Utilización según la reivindicación 11, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-A-a) o (I-A-b) en la que R^{14} y R^{15} representan un grupo octoxi, mientras que R^5 a R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

20 13. Utilización según la reivindicación 5, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido que responde a una de las fórmulas particulares (I-B-a), (I-B-b) y (I-B-c) siguientes:

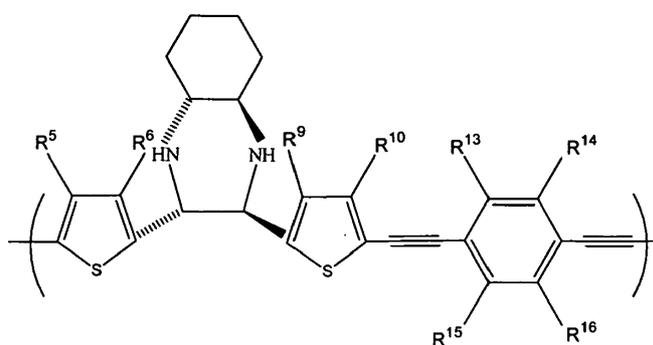


(I-B-a)

25



(I-B-b)



(I-B-c)

5 en las que R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} y R^{13} a R^{16} son como se definen en la reivindicación 5.

14. Utilización según la reivindicación 5, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-B) en la que al menos uno de R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} y R^{13} a R^{16} representa un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} y, todavía mejor, de C_5 a C_{10} , en que aquel o aquellos de R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} y R^{13} a R^{16} que no represente(n) un grupo alcoxi, si lo hay, representa entonces un átomo de hidrógeno.

15. Utilización según la reivindicación 13, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-B-a), (I-B-b) o (I-B-c) en las que R^{14} y R^{15} representan un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C_1 a C_{20} y, todavía mejor, de C_5 a C_{10} , mientras que R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

16. Utilización según la reivindicación 15, en la que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-B-a) en la que R^{14} y R^{15} representan un grupo octoxi, mientras que R^5 , R^6 , R^9 , R^{10} , R^{13} y R^{16} representan un átomo de hidrógeno.

17. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero es un homopolímero.

18. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero está presente en forma de una película delgada que reviste una o las dos caras de un sustrato, midiendo esta película delgada de 10 angströms a 100 micrómetros de grosor.

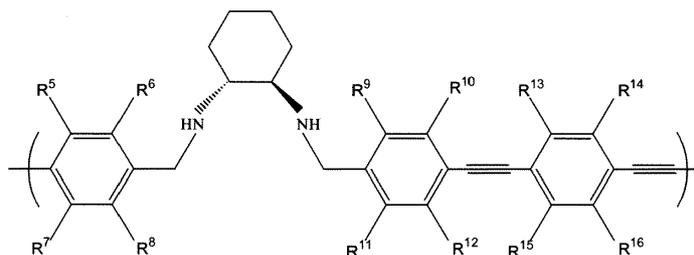
19. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el detector es un detector óptico basado en fluorescencia o un detector gravimétrico.

20. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los compuestos nitrados están en forma gaseosa.

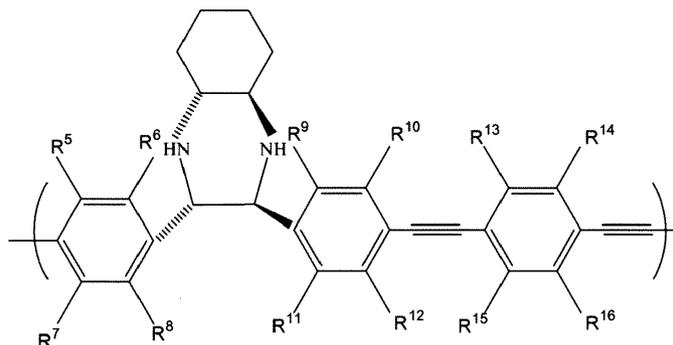
21. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los compuestos nitrados se escogen entre compuestos nitroaromáticos, nitroaminas, nitrosaminas y ésteres nítricos.

22. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la detección de explosivos.

23. Detector químico que comprende, como material sensible, al menos un polímero que comprende al menos un resto repetido que responde a una de las fórmulas particulares (I-A-b) y (I-A-c) siguientes:



(I-A-b)



(I-A-c)

5 en las que R⁵ a R¹⁶ representan independientemente unos de otros:

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;

10 • un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono, pudiendo comprender este grupo hidrocarbonado uno o varios heteroátomos y/o varias funciones químicas que comprenden al menos un heteroátomo y pudiendo ser un grupo aromático o heteroaromático, sustituido o no sustituido, o comprender uno o varios grupos aromáticos o heteroaromáticos, sustituidos o no sustituidos; o incluso

15 • una función química que comprende al menos un heteroátomo.

24. Detector según la reivindicación 23, en el que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-A-b) o (I-A-c) en las que R¹⁴ y R¹⁵ representan un grupo alcoxi, lineal o ramificado, de C₁ a C₂₀ y, mejor todavía, de C₅ a C₁₀, mientras que R⁵ a R¹³ y R¹⁶ representan un átomo de hidrógeno.

20 25. Detector según la reivindicación 23, en el que el polímero comprende al menos un resto repetido de fórmula particular (I-A-b) en la que R¹⁴ y R¹⁵ representan un grupo octoxi, mientras que R⁵ a R¹³ y R¹⁶ representan un átomo de hidrógeno.

25 26. Detector según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, en el que el polímero es un homopolímero.

27. Detector según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en el que el polímero está presente en forma de una película delgada que reviste una o las dos caras de un sustrato, midiendo esta película delgada de 10 angströms a 100 micrómetros de grosor.

30 28. Detector según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, que es un detector óptico basado en fluorescencia o un detector gravimétrico.

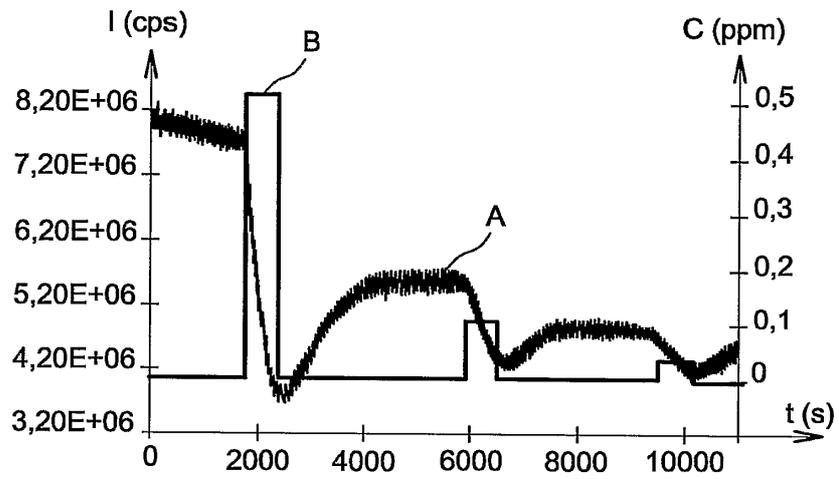


FIG. 1

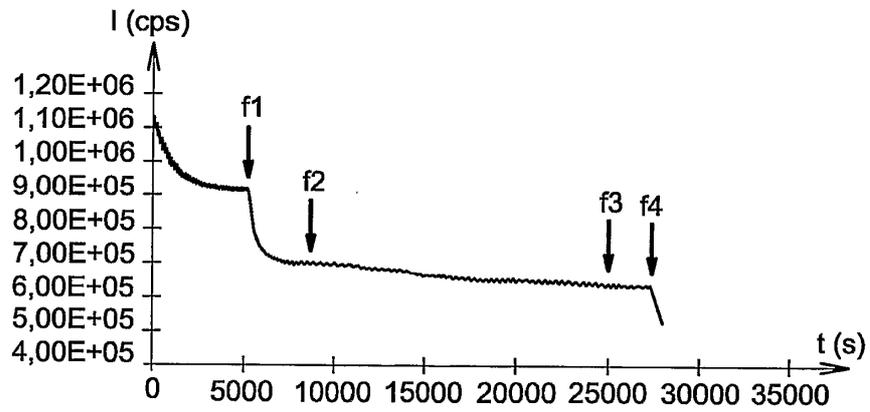


FIG. 2

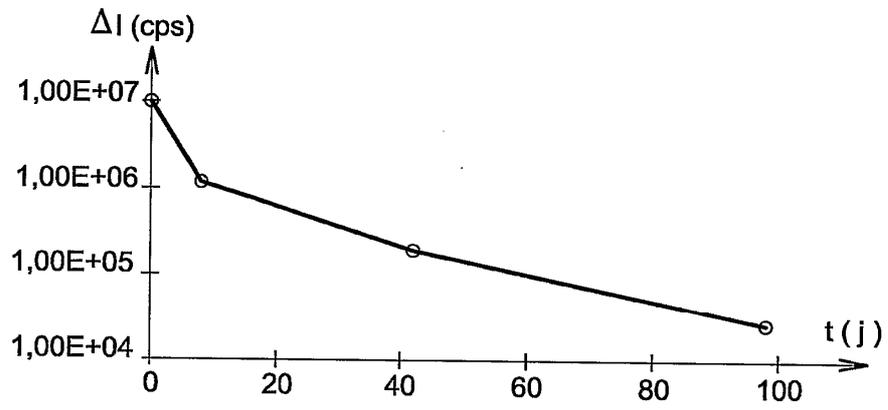


FIG. 3

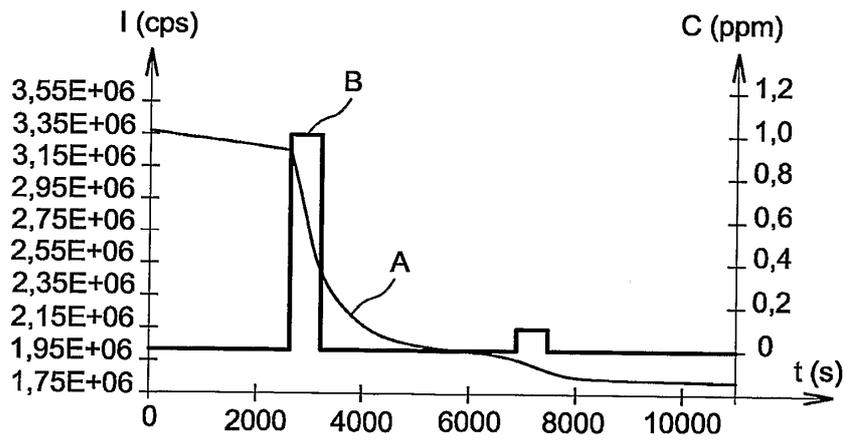


FIG. 4

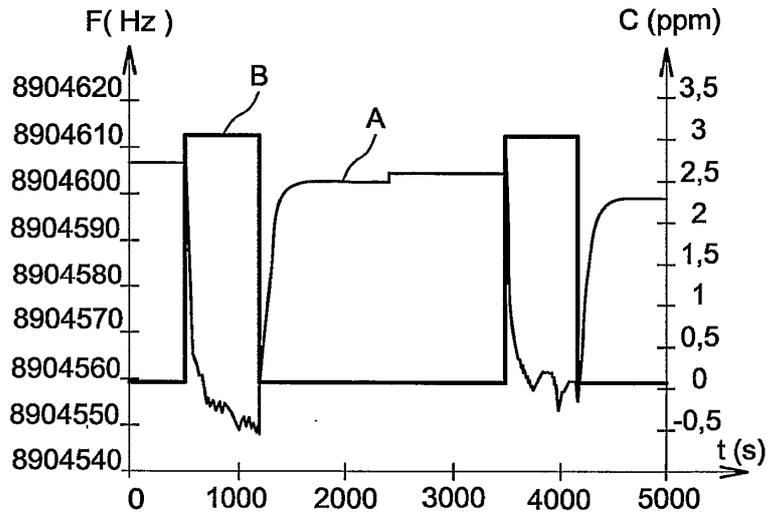


FIG. 5

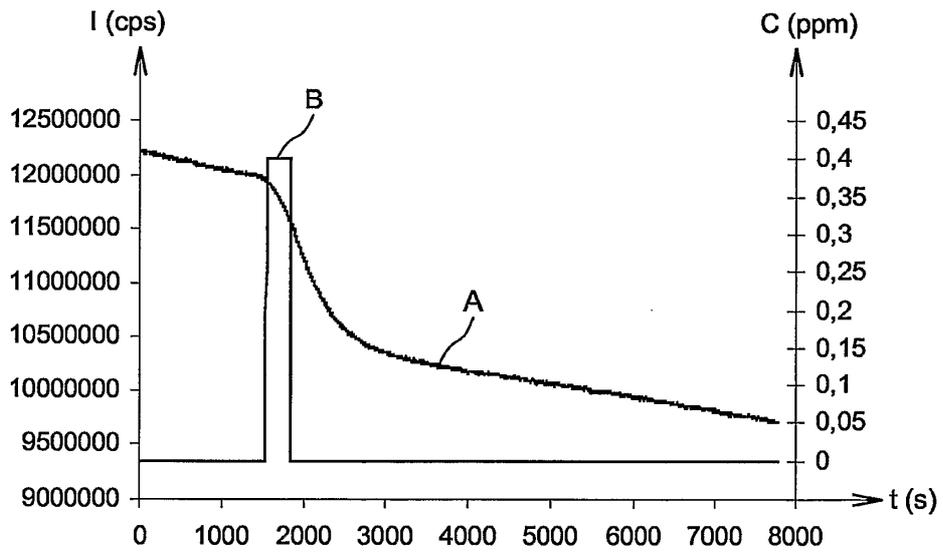


FIG. 6