(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 660 516**

(21) Número de solicitud: 201631238

(51) Int. Cl.:

H01M 4/88 (2006.01)
G01N 27/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

22.09.2016

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

22.03.2018

(71) Solicitantes:

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

(72) Inventor/es:

ARCOS MARTÍNEZ, Maria Julia;
ALONSO LOMILLO , Maria Asunción;
DOMÍNGUEZ RENEDO , Olga y
BOTÍN SALDAÑA, Abraham

(54) Título: **Dispositivo electródico para la detección de ácido ascórbico, procedimiento de fabricación y uso de dicho dispositivo.**

(57) Resumen:

La presente invención consiste en un dispositivo electródico para la detección de ácido ascórbico, con tres electrodos, obtenidos todos los electrodos por serigrafía, así como su procedimiento de fabricación y su uso en la detección citada.

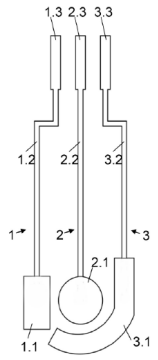

FIG 2

ES 2 660 516 A1

DISPOSITIVO ELECTRÓDICO PARA LA DETECCIÓN DE ÁCIDO ASCÓRBICO, PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y USO DE DICHO DISPOSITIVO

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se enmarca en el campo de la electroquímica aplicada al análisis químico.

Así, la presente invención se refiere a un dispositivo constituido por un sistema electródico para la detección de ácido ascórbico, con tres electrodos, obtenidos todos los electrodos por serigrafía, así como su procedimiento de fabricación y condiciones de uso en la detección citada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El desarrollo de dispositivos reproducibles y sensibles para detección electroquímica de ácido ascórbico antioxidante, que ayuda en la desintoxicación y mejora la absorción de hierro en el organismo (P.J. O'Connell, C. Gormally, M. Pravda, G.G. Guilbault, Development of an amperometric L-ascorbic acid (Vitamin C) sensor based on electropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis, Analytica Chimica Acta, 431 (2001) 239), sigue siendo hoy en día objeto de estudio, como demuestran las más de 10.000 publicaciones científicas que pueden encontrarse en las distintas bases de datos. Se ha demostrado además que la concentración de ácido ascórbico en fluidos biológicos se puede utilizar para evaluar el estrés oxidativo en el metabolismo humano, que se ha relacionado a su vez con enfermedades hepáticas, cáncer

o diabetes (A. Ambrosi, A. Morrin, M.R. Smyth, A.J. Killard, The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid, Analytica Chimica Acta, 609 (2008) 37).

Tradicionalmente se han utilizado métodos espectroscópicos, cromatográficos y electroquímicos para la detección de ácido ascórbico. Estas últimas técnicas se caracterizan por su sencillez, rapidez y portabilidad, lo que hace posible además la detección in situ del analito de interés (C.A. Fuenmayor, S. Benedetti, A. Pellicanò, M.S. Cosio, S. Mannino, Direct In Situ Determination of Ascorbic Acid in Fruits by Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Nylon-6 Nanofibers, Electroanalysis, 26 (2014) 704). Sin embargo, enla detección de ácido ascórbico especialmente en matrices complejas como productos alimentarios o muestras biológicas, se emplean potenciales de trabajo relativamente altos para que se produzca la oxidación electroquímica, lo que se asocia con una pobre selectividad, y desactivación del electrodo de trabajo causado principalmente por la acumulación de productos de reacción en la superficie del electrodo, lo que produce un deterioro progresivo de la sensibilidad del electrodo (P.R. Roy, M.S. Saha, T. Okajima, T. Ohsaka, Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid by [Fe(CN)6]3-/4- redox couple electrostatically trapped in cationic N,N-dimethylaniline polymer film electropolymerized on diamond electrode, Electrochimica Acta, 51 (2006) 4447) (C.A. Fuenmayor, S. Benedetti, A. Pellicanò, M.S. Cosio, S. Mannino, Direct In Situ Determination of Ascorbic Acid in Fruits by Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Nylon-6 Nanofibers, Electroanalysis, 26 (2014) 704.

Estos inconvenientes se han intentado minimizar mediante la utilización de sencillos dispositivos desecha-

bles fabricados mediante serigrafía. Las técnicas de serigrafiado han adquirido gran consideración, ya que permiten la fabricación de electrodos desechables a bajo coste (J.P. Hart, A. Crew, E. Crouch, K.C. Honeychurch, R.M. Pemberton, Some recent designs and developments of screen-printed carbon electrochemical sensors/biosensors for biomedical, environmental, and industrial analyses, Analytical Letters, 37 (2004) 789),(O. Domínguez-Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J. Arcos-Martínez, Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications, Talanta, 73 (2007) 202), (B.C. Janegitz, J. Cancino, V. Zucolotto, Disposable Biosensors for Clinical Diagnosis, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14 (2014) 378) y (S.A. Ozkan, J.-M. Kauffmann, P. Zuman, Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences : Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015), con buena reproducibilidad, flexibilidad de diseño y automatización de procesos (J.M. Cooper, A.E.G. Cass, Biosensors: a practical approach, Oxford University Press, Oxford, 2004).

La serigrafía es un método de impresión directa, también llamado de impresión por penetración. La deposición de tintas se realiza capa a capa sobre un sustrato. La calidad de los sensores químicos así fabricados depende, en gran medida, de los materiales utilizados.

Mediante la tecnología de electrodos serigrafiados es posible la miniaturización de los sensores ofreciendo la ventaja de ser versátiles, pueden ser fabricados con distintas configuraciones de electrodos y con diferentes tintas, y tener bajo coste pudiendo así prestarse para la producción en masa de electrodos desechables Además pueden ser utilizados para análisis

in situ.

La técnica de voltamperometría diferencial de impulsos consiste en la aplicación de un barrido de potencial al sistema electródico, sobre el que superpone, de forma periódica, una serie de impulsos de potencial. La señal que se registra es la diferencia de intensidad después y antes de aplicar el impulso frente al potencial de base. Esta medida diferencial de corriente elimina las intensidades capacitivas y el ruido de fondo, aumentando la sensibilidad del análisis.

En los sistemas electródicos serigrafiados, el electrodo de referencia suele estar constituido por una pasta conductora a base de Ag, por lo que no actúa como una referencia verdadera sino como una pseudoreferencia.

Los métodos electroquímicos indicados anteriormente para la determinación de ácido ascórbico son poco selectivos y no permiten la cuantificación de este compuesto en matrices complejas. La presente invención solventa las desventajas comentadas, y propone un dispositivo que trabaja a un potencial más bajo evitando las interferencias de otros compuestos en muestras complejas. El dispositivo presenta gran simplicidad, bajo coste y corto tiempo de análisis, comparado con el resto de las técnicas habitualmente utilizadas para su determinación, por lo que supone un gran avance en su empleo para esta determinación en distintos tipos de muestras como por ejemplo muestras biológicas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El objeto de la invención es un dispositivo electródico, su procedimiento de fabricación y uso del

mismo para la detección del ácido ascórbico. El problema a resolver es la determinación selectiva del ácido ascórbico con técnicas más simples, con bajo coste y en relativo corto tiempo de análisis en comparación con técnicas conocidas para la determinación de ácido ascórbico.

A la vista de lo anteriormente enunciado, en un aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo electródico para la detección de ácido ascórbico en distintos tipos de muestras líquidas, obtenido por serigrafía caracterizado porque comprende tres electrodos, cada electrodo consta de un contacto, un tramo y un área activa, siendo un electrodo de trabajo, uno auxiliar o contraelectrodo, y otro de referencia, constituidos todos los electrodos por serigrafía de una tinta de materiales conductores sobre una lámina plástica de poliéster. Las vías conductoras constituidas por los contactos también llamados bornes (1.3, 2.3, 3.3) y los tramos (1.2, 2.2, 3.2) se han impreso con una tinta a base de Ag, las áreas activas de los electrodos que constituyen el contraelectrodo (3.1) y el electrodo de trabajo (2.1), se han impreso con una tinta conductora de carbono y el de referencia con una tinta de Ag/AgCl en el área activa.

En otro aspecto, la invención se refiere al procedimiento de fabricación del dispositivo electródico descrito anteriormente, cuya disposición espacial permite el rápido análisis “in situ” de la muestra por técnicas electroquímicas.

El procedimiento de fabricación, serigrafiado del dispositivo se lleva a cabo con la ayuda de una serie de pantallas, también llamados moldes o patrones

de serigrafiado, que permiten definir los distintos electrodos sobre el mismo soporte. El proceso de construcción por serigrafía implica, básicamente, varias etapas consistentes en la deposición secuencial de las diferentes tintas y sus posteriores curados.

Se diseñaron cuatro pantallas diferentes para la fabricación de estos dispositivos, correspondientes a cada nivel de deposición de tintas, como sigue:

- La primera pantalla define las vías conductoras, constituidas por los contactos (1.3, 2.3, 3.3) y los tramos (1.2, 2.2, 3.2) impresas con una tinta a base de Ag.

- La segunda pantalla define la forma y posición del electrodo de referencia.

- La tercera pantalla define el área activa del contraeletrodo (3.1) y el área activa del electrodo de trabajo(2.1)

- La cuarta pantalla está diseñada para la deposición de un material aislante para prevenir el contacto entre la disolución y las vías conductoras, constituidas por los contactos y los tramos.

El conjunto constituye un sensor miniaturizado cuya geometría es óptima para el análisis de muestras reales líquidas de pequeño tamaño. El dispositivo puede introducirse en una celda electroquímica en la que se encuentra en disolución la muestra.

Para poner en funcionamiento el dispositivo, se

unen los contactos o bornes de cada uno de los tres electrodos (1.3, 2.3, 3.3) con los bornes de salida de un potenciostato a través de unas conexiones eléctricas.

La presente invención se refiere en otro aspecto al uso del dispositivo anteriormente mencionado que comprende las siguientes etapas:

- Modificación del electrodo de trabajo con nanopartículas de oro. La deposición de las nanopartículas de oro (AuNPs) sobre el electrodo de trabajo se realiza electroquímicamente depositando en el dispositivo electródico una gota de 100 µL de disolución 0.1 mM de $HAuCl_4$ preparada en H_2SO_4 0.5 M,y aplicando un potencial constante de +0.18 V vs Ag/AgCl SPE durante 50 segundos.

- Introducción del dispositivo en la celda electroquímica.

- Adicción de 5 mL de la muestra en presencia de una disolución tampón 100 mM de KH_2PO_4 y 100 mM de KCl de pH=7.

- Aplicación de un potencial de +0.2 V vs Ag/AgClSPE.

- Realización de las medidas amperométricas registrando la intensidad en los distintos dispositivos serigrafiados.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se complementa la presente memoria descriptiva,

con un juego de figuras, ilustrativas del ejemplo preferente y nunca limitativo de la invención.

La figura 1 muestra un esquema de la reacción electródica.

La figura 2 representa una vista en alzado de los electrodos sin aislante.

La figura 3 representa una vista en alzado de los electrodos con aislante.

La figura 4 muestra un amperograma tipo obtenido en la determinación de ácido ascórbico.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la realización aquí detallada, la invención se refiere a un dispositivo electródico para la detección de ácido ascórbico, con tres electrodos (1, 2, 3), obtenidos todos los electrodos por serigrafía, así como su procedimiento de fabricación, y su uso en la detección citada.

Como la técnica serigráfica implica el uso de materiales concretos y da lugar a la configuración geométrica concreta del dispositivo, la exposición de dicha técnica de fabricación sirve asimismo de explicación de la configuración del dispositivo, pudiendo ir ligadas ambas, configuración y técnica o procedimiento de fabricación, durante la presente exposición detallada de la invención.

El mecanismo de reacción transcurre de acuerdo con el esquema mostrado en la figura 1. El ácido Ascórbico

se oxida a ácido dehidroascórbico, siendo los electrones cedidos al electrodo en el que transcurre la reacción.

La invención se refiere al dispositivo, procedimiento de fabricación y uso de un dispositivo de tres electrodos (1, 2, 3) desechables, serigrafiados en un soporte de poliéster, en concreto politereftalato de etileno (PET), cuya disposición espacial permita el rápido análisis “in situ” de pequeños volúmenes de muestra por técnicas electroquímicas.

El dispositivo consta de tres electrodos serigrafiados (1, 2, 3): electrodo de referencia (1), electrodo de trabajo (2) y electrodo auxiliar (3) o contraelectrodo.

Los electrodos tienen tres zonas o partes diferenciadas: los contactos (1.3, 2.3, 3.3) o bornes, para su conexión a un potenciostato de los conocidos; las áreas activas (1.1, 2.1, 3.1), en contacto directo con la muestra a analizar y los tramos (1.2, 2.2, 3.2), como unión entre contactos (1.3, 2.3, 3.3) y las áreas activas (1.1, 2.1, 3.1). Siendo el conjunto de los contactos (1.3, 2.3, 3.3) y los tramos (1.2, 2.2, 3.2) las vías conductoras.

El procedimiento de fabricación, serigrafiado, del dispositivo se lleva a cabo con la ayuda de una serie de pantallas, moldes o patrones de serigrafiado en las que aparece, en una superficie porosa, el esquema del motivo a imprimir que definirá el dispositivo.

- La primera pantalla o patrón se utiliza para formar, serigrafiando con pasta comercial conductora de Ag las vías conductoras constituidas por los contactos (1,3), (2,3),(3,3) y los tramos (1,2), (2,2), (3,2) de

los electrodos (1, 2, 3). Es decir, se crea la base conductora eléctrica del dispositivo. Después de su aplicación esta capa debe curarse durante 30 minutos a 120 ºC.

- La segunda pantalla o patrón está diseñada para la obtención del área activa (1.1) del electrodo de referencia (1). Para su formación se imprime, utilizando esta segunda pantalla, un producto comercial a base de Ag/AgCl sobre la base conductora en la zona del área activa de dicho electrodo, que posteriormente se somete a un proceso de curación en las mismas condiciones, 20 minutos a 120 ºC.

- La tercera pantalla o patrón está diseñada para imprimir conjuntamente las áreas activas del contraelectrodo (3.1) y el electrodo de trabajo (2.1) usando tinta de carbono.

- La cuarta pantalla o patrón, está diseñada para imprimir la capa de aislante que cubre el dispositivo, dejando libre los contactos (1.3, 2.3, 3.3) y áreas activas (1.1, 2.1, 3.1) de los electrodos, utilizando una tinta aislante. La correcta formación de esta capa aislante exige la curación a 80ºC durante 30 minutos.

En esta realización, el área activa del electrodo de referencia es de geometría rectangular, el de trabajo circular y el contralectrodo tiene forma arqueada envolvente de los otros dos electrodos. Las mejores dimensiones del área activa (1.1) del electrodo de referencia del dispositivo corresponden a 2 mm de anchura por 4 mm de longitud.

Para el electrodo de trabajo (2) la mejor dimensión probada de su área activa (2.1) corresponde a un círculo de 4.5 mm de diámetro.

Para poner en funcionamiento el dispositivo, se unen las partes superiores conductoras (1.3, 2.3, 3.3) de cada uno de los electrodos (1, 2, 3) con los bornes de salida de un potenciostato a través de unas conexiones eléctricas.

Se depositan en el dispositivo electródico 100 microlitros de una sal de oro, y se somete a un potencial de 0.18 V para permitir la modificación de la superficie del electrodo de trabajo con nanopartículas de oro. A continuación, se sumerge el dispositivo electródico en una celda con la solución a analizar y de acuerdo con la técnica seleccionada para llevar a cabo la determinación amperométrica, se somete al dispositivo electródico a una diferencia de potencial de 0.2 V, registrándose la intensidad que se origina en el circuito debido a las reacciones electroquímicas que la perturbación de potencial provoca, en el analito ácido ascórbico.

Para llevar a cabo la determinación de una muestra problema de ácido ascórbico,se adiciona a la celda donde se ha introducido el dispositivo electródico, la muestra de ácido ascórbico en presencia de una solución tampón de fosfato de pH=7.0 y se somete a la disolución a una velocidad de agitación constante. A continuación se hacen sucesivas adiciones, de disoluciones patrón de ácido ascórbico y se miden las intensidades registradas tras cada adición.

Se obtiene la recta de calibración correspon-

diente y la concentración de ácido ascórbico en la muestra problema se calculapor extrapolación, de acuerdo con el procedimiento de adición estándar, midiendo en el eje de abscisas de la representación el valor de la concentración para un valor de y=0.

El proceso tiene una reproducibilidad del 4.6 % (n=3) calculada como la desviación de las pendientes de las rectas de calibrado obtenidas.

La capacidad de detección es de 2.3 ± 0.9 μM y el rango de concentraciones de medida está comprendido entre 1.9 - 16.6 μM.

REIVINDICACIONES

1.– Dispositivo electródico para la detección de ácido ascórbico obtenido por serigrafía caracterizado porque comprende tres electrodos (1, 2, 3), cada electrodo consta de un contacto o borne (1.3, 2.3, 3.3),un tramo (1.2, 2.2, 3.2) y un área activa (1.1, 2.1, 3.1), siendo uno de referencia (1), otro electrodo de trabajo (2), y otro auxiliar o contraelectrodo (3), constituidos los bornes y los tramos con una tinta de plata, las áreas activas del contraelectrodo y del electrodo de trabajo con un tinta de carbono y el área activa del electrodo de referencia con una tinta de plata/cloruro de plata.

2.- Dispositivo electródico según la reivindicación 1 caracterizado porque los contactos (1.3, 2.3, 3.3), los tramos (1.2, 2.2, 3.2) y el área activa del electrodo de referencia (1,1) tienen forma rectangular.

3.- Dispositivo electródico según la reivindicación 2 caracterizado porque el área activa (1.1) del electrodo de referencia tiene forma rectangular de 2 mm de anchura por 4 mm de longitud.

4.Dispositivo electródico según la reivindicación 1 caracterizado porque el área activa (2.1) del electrodo de trabajo (2) es un círculo de 4.5 mm .de diámetro.

5.Dispositivo electródico según la reivindicación 1 caracterizado porque el área activa (3.1) del electrodo auxiliar o contraelectrodo (3) tiene una forma de arco.

6.–Proceso de fabricación del dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

-serigrafiado de una lámina de poliéster con tinta de plata con las formas de los contactos (1.3, 2.3, 3.3),y los tramos (1.2, 2.2, 3.2) de los tres electrodos (1, 2, 3).

-serigrafiado de las superficies activas del electrodo de trabajo (2.1) y del contraelectrodo (3. 1) con tinta de carbono.

-serigrafiado del área activa del electrodo de referencia(1.1) con Ag/AgCl.

-serigrafiado de un aislante cubriendo el dispositivo excepto las áreas activas (1.1, 2.1, 3.1) de los electrodos y de los contactos (1.2, 2.2, 3.2) de los electrodos.

7.Uso del dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- unión de los contactos (1.3, 2.3, 3.3) de los electrodos (1, 2, 3) a un potenciostato para aplicar el potencial adecuado al sistema electródico.

- modificación del electrodo de trabajo con nanopartículas de oro. La deposición de las nanopartículas de oro (AuNPs) sobre el electrodo de trabajo se realiza electroquímicamente depositando en el dispositivo electródico una gota de 100 µL de disolución 0.1 mM de $HAuCl_4$ preparada en H_2SO_4 0.5 M,y aplicando un potencial constante de +0.18 V vs Ag/AgCl SPE durante 50 segundos.

- introducción del dispositivo electródico en la celda electroquímica.

- adicción de 5 mL de la muestra de ácido ascórbico en presencia de una disolución tampón 100 mM de KH_2PO_4 y 100 mM de KCl de pH=7, sometiendo la disolución a una velocidad de agitación constante.

- aplicación de un potencial de +0.2 V vs Ag/AgClSPE.

- realización de sucesivas adicciones de disoluciones patrón de ácido ascórbico midiendo las intensidades registradas tras cada adición.

- representación de las intensidades frente las concentraciones de ascórbico para construir la recta de calibrado.

- cálculo de la concentración de la muestra de ácido ascórbico problema midiendo en el eje de abscisas de la representación el valor de la concentración para un valor de y=0 de acuerdo con el método de adición estándar conocido.

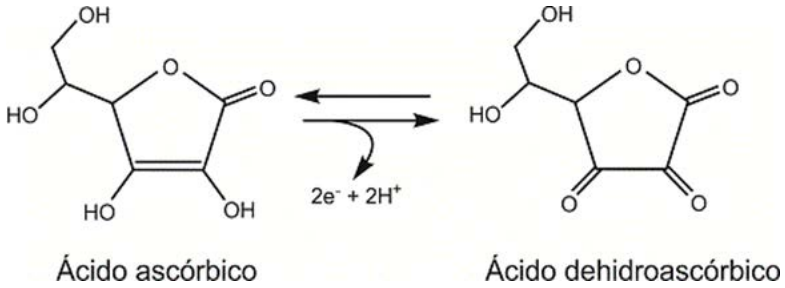
OH
HO
O
O
HO
OH
2e⁻ + 2H⁺
OH
HO
O
O
O
O
Ácido ascórbico
Ácido dehidroascórbico

FIG.1

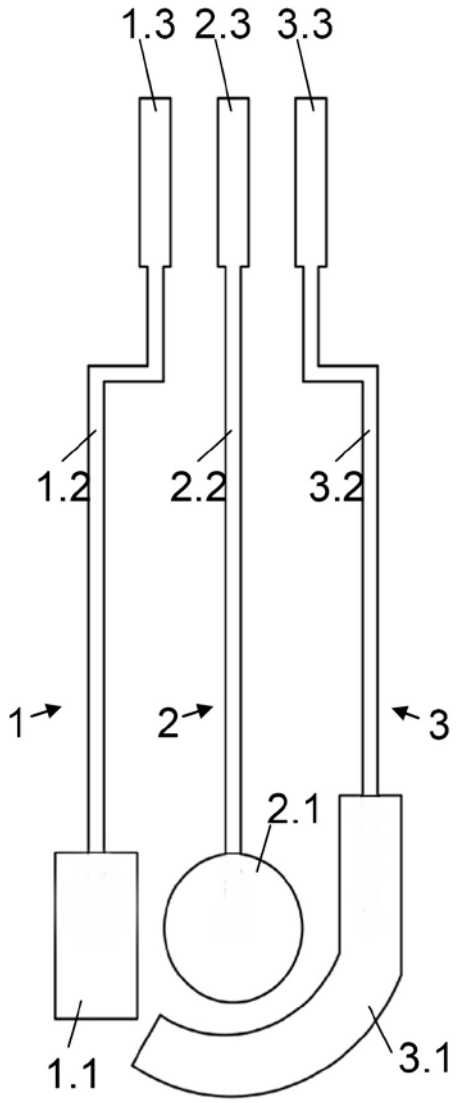
1.3
2.3
3.3
1.2
2.2
3.2
1
2
3
2.1
1.1
3.1

FIG 2

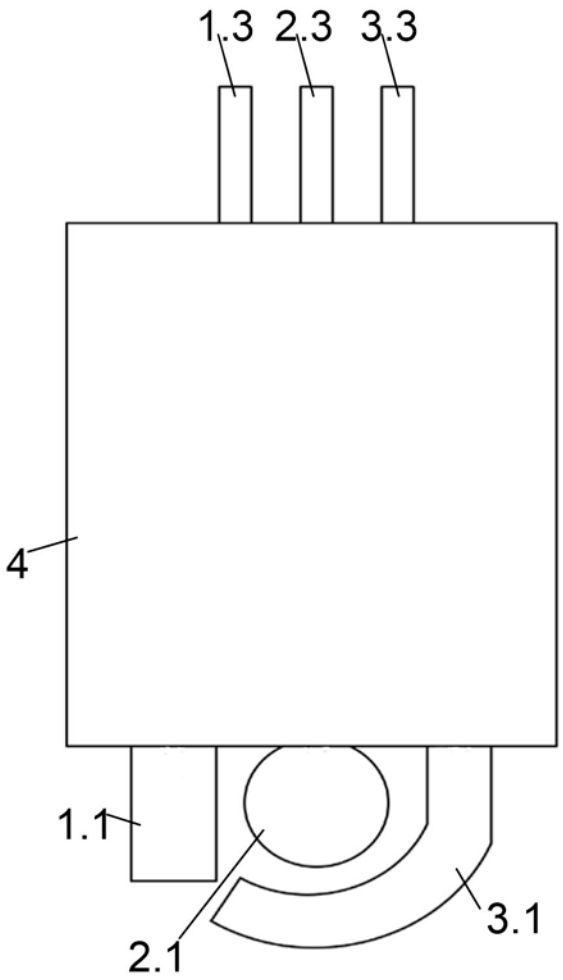

FIG 3

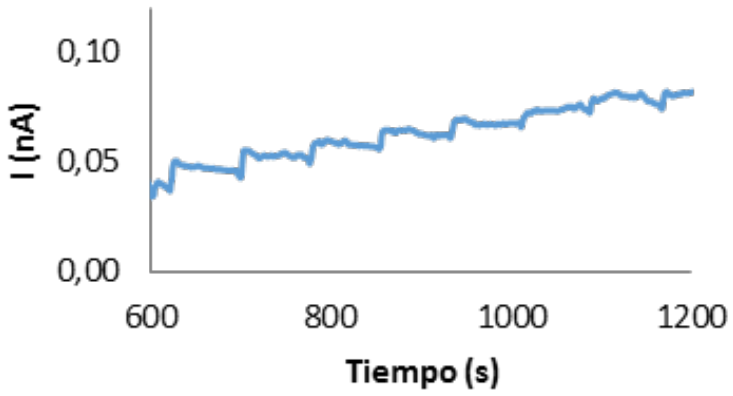

FIG.4

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201631238

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2016

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***H01M4/88*** (2006.01)
G01N27/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Feng Xiaobin et al. A NOVEL DUAL-TEMPLATE MOLECULARLY IMPRINTED ELECTROCHEMILUMINESCENCE IMMUNOSENSOR ARRAY USING RU(BPY)32 -SILICAPIOLY-L-LYSINE-AU COMPOSITE NANOPARTICLES AS LABELS FOR NEAR-SIMULTANEOUS DETECTION OF TUMOR MARKERS. ELECTROCHIMICA ACTA, 20140712 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB. Pumera Martin; Polsky Ronen; Banks Craig, 12/07/2014, Vol. 139, Páginas 127 - 136, ISSN 0013-4686, <DOI: doi:10.1016/j.electacta.2014.07.008>. Resumen; página 129 (2.4); figura 2C.	1-7
X	US 2007256944 A1 (LIN MENG S et al.) 08/11/2007. Párrafos [0028 - 0030] y [0033 - 0038]; figura 1; reivindicaciones 13, 16, 17.	1-6
A		7
X	US 2011139636 A1 (LAI REBECCA Y et al.) 16/06/2011. Párrafos [0023 - 0024]; figura 1; reivindicaciones 1 y 7.	1-6
A		7

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	Examinador	Página
31.10.2017	S. Sánchez Paradinas	1/6

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201631238

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 22.09.2016

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***H01M4/88*** (2006.01)
G01N27/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	**(56) Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
X	Shenghang Zhen et al.. A NOVEL MICROASSAY FOR MEASURING BLOOD ALCOHOL CONCENTRATION USING A DISPOSABLE BIOSENSOR STRIP. FORENSIC SCIENCE INTERNATIONAL, 20101001 Elsevier B.V, AMSTERDAM, NL. 01/10/2010, Vol. 207, Nº 1, Páginas 177 - 182, ISSN 0379-0738, <DOI: doi:10.1016/j.forsciint.2010.10.002>. Resumen; página 178 (2.3.); figura 1.	1-6
A		7

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	**Examinador**	**Página**
31.10.2017	S. Sánchez Paradinas	2/6

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

H01M, G01N

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

INVENES, EPODOC, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.10.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	3, 4, 5	**SI**
	Reivindicaciones	1, 2, 6, 7	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-7	**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	Feng Xiaobin et al. A NOVEL DUAL-TEMPLATE MOLECULARLY IMPRINTED ELECTROCHEMI-LUMINESCENCE IMMUNOSENSOR ARRAY USING RU(BPY)32 -SILICAPIOLY-L-LYSINE-AU COMPOSITE NANOPARTICLES AS LABELS FOR NEAR-SIMULTANEOUS DETECTION OF TUMOR MARKERS. ELECTROCHIMICA ACTA, 20140712 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB. Pumera Martin; Polsky Ronen; Banks Craig, Vol. 139, Páginas 127 - 136, ISSN 0013-4686, <DOI: doi:10.1016/j.electacta.2014.07.008>	12.07.2014
D02	US 2007256944 A1 (LIN MENG S et al.)	08.11.2007
D03	US 2011139636 A1 (LAI REBECCA Y et al.)	16.06.2011
D04	Shenghang Zhen et al. A NOVEL MICROASSAY FOR MEASURING BLOOD ALCOHOL CONCENTRATION USING A DISPOSABLE BIOSENSOR STRIP. FORENSIC SCIENCE INTERNATIONAL, 20101001 Elsevier B.V, AMSTERDAM, NL. Vol. 207, Nº 1, Páginas 177 - 182, ISSN 0379-0738, <DOI: doi:10.1016/j.forsciint.2010.10.002>	01.10.2010

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

REIVINDICACIÓN 1

Se considera que el objeto de la invención que se desprende de la reivindicación 1 carece de novedad por estar comprendida en el estado de la técnica, ya que cualquiera de los documentos citados en el Informe (IET) anticipa el objeto que se deriva de la misma.

Se escoge para el análisis el **documento D01** ya que se considera el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En D01 se describe un electrodo serigrafiado desechable para inmunoensayos. A continuación, se reproduce literalmente la reivindicación 1 indicándose entre paréntesis y subrayadas las partes correspondientes del documento D01:

Dispositivo electródico para la detección de ácido ascórbico obtenido por serigrafía caracterizado porque comprende tres electrodos (fig. 2C)*, cada electrodo consta de un contacto o borne, un tramo y un área activa, siendo uno de referencia* (RE)*, otro electrodo de trabajo* (WE)*, y otro auxiliar o contraelectrodo* (CE)*, constituidos los bornes y los tramos con una tinta de plata* (página 129, parte 2.4., línea 6)*, las áreas activas del contraelectrodo y del electrodo de trabajo con un tinta de carbono* (página 129, parte 2.4., líneas 3-4) *y el área activa del electrodo de referencia con una tinta de plata/cloruro de plata* (página 129, parte 2.4., línea 5)*.*

Así pues, el **documento D01** contiene todas las características técnicas de la **reivindicación 1**, por lo que ésta **no es nueva**, y por lo tanto no cumple los requerimientos del **artículo 6.1. de la Ley de Patentes (LP 11/1986).**

Aunque se ha elegido el documento D01 como base para el análisis, se considera igualmente que cualquiera de los documentos citados en el IET serviría también para cuestionar la novedad de esta reivindicación, ya que anticipan las características de la misma.

El **documento D02** divulga un dispositivo electródico serigrafiado (fig. 1), que comprende un electrodo de trabajo (párrafo [0030]), un contraelectrodo en forma de arco (párrafo [0028] y [0035]) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (reivindicación 18).

El **documento D03** describe un electrodo serigrafiado como sensor electroquímico que comprende un electrodo de trabajo y un contraelectrodo serigrafiados en tinta de carbono y un electrodo de referencia serigrafiado con tinta de Ag/AgCl (fig. 1; reivindicaciones 1 y 7).

El **documento D04** describe también un dispositivo electródico que comprende un electrodo de trabajo y un contraelectrodo serigrafiados en tinta de carbono y un electrodo de referencia serigrafiado en tinta de Ag/AgCl (fig.1; página 178, parte 2.3.).

REIVINDICACIÓN 2

Las características que añade la reivindicación 2 están divulgadas en D01 (fig. 2C).
Por tanto, la **reivindicación 2**, dependiente de la reivindicación 1 que no tiene novedad, también **carece de novedad** (artículo 6.1. Ley de Patentes).

REIVINDICACIONES 3 Y 4

Las características que añaden las reivindicaciones 3 y 4 no están divulgadas en D01.
Sin embargo, las características de las reivindicaciones 3 y 4 se consideran una opción al alcance de cualquier experto en la materia, ya que parece una mera elección de tamaño de electrodos, sin que además se indique o insinúe en toda la solicitud el o los posibles efectos técnicos o propiedades inesperadas que se obtienen con esa elección propuesta, ni el problema técnico que se pretende resolver con la misma, por lo que parece evidente que un experto en la materia consideraría la posibilidad de llegar al objeto de esta reivindicación sin un esfuerzo inventivo.
Por tanto, las **reivindicaciones 3 y 4**, dependientes de la reivindicación 2 y 1 respectivamente, **carecen de actividad inventiva** (artículo 8.1. Ley de Patentes).

REIVINDICACIÓN 5

En D01 no se especifica que el electrodo auxiliar o contraelectrodo tiene forma de arco.
Sin embargo, la configuración en forma de arco del contraelectrodo es una opción que entraría dentro de la práctica habitual del experto en la materia dentro del campo técnico al que pertenece la invención tal y como se ilustra, a título de ejemplo, en el documento D02 (figura 1).
La **reivindicación 5 carece de actividad inventiva** (artículo 8.1 Ley de Patentes).

REIVINDICACIÓN 6

La reivindicación independiente 6 se refiere al procedimiento de fabricación del dispositivo que comprende etapas de serigrafiado de cada una de las partes del dispositivo electroquímico.

Escogiendo como base para el análisis el documento D01, en el mismo se describe (las referencias entre paréntesis se aplican a ese documento) la fabricación del dispositivo electroquímico (página 129, parte 2.4., líneas 5-12) que comprende serigrafiar en un sustrato de poliéster los contactos y los tramos en tinta de plata, las superficies activas del electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo (CE) en tinta de carbono, la superficie activa del electrodo de referencia (RE) en tinta de Ag/AgCl y un aislante.

Por lo tanto, **el documento D01 afectaría a la novedad de la reivindicación 6 según el artículo 6.1. de la Ley de Patentes**.

Aunque se ha elegido el documento D01 como base para el análisis, se considera igualmente que los documentos D02 a D04 citados servirían también para cuestionar la novedad o la actividad inventiva de esta reivindicación, ya que anticipan sus características técnicas o éstas se derivarían de manera evidente de los mismos.

REIVINDICACIÓN 7

Se considera que D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 7.
La reivindicación independiente 7 se refiere al uso o procedimiento de detección de ácido ascórbico utilizando el dispositivo objeto de la reivindicación 1.

El documento D01 divulga un dispositivo electródico serigrafiado que comprende un electrodo de trabajo y un contraelectrodo serigrafiados con tinta de carbono y un electrodo de referencia serigrafiado con tinta de plata/cloruro de plata (página 129, parte 2.4., líneas 2-12). El electrodo de trabajo además está modificado con nanopartículas de oro (página 129, parte 2.4., líneas 14-21).

Dado que el dispositivo descrito en D01 es estructuralmente igual al dispositivo reivindicado, y que sería adecuado para la detección de ácido ascórbico sin necesidad de ninguna modificación, se considera que **el documento D01 afecta a la novedad de la reivindicación 7 (Art. 6.1 de la Ley 11/86)**.

CONCLUSIÓN

Las reivindicaciones 1, 2, 6 y 7 no parecen cumplir el requisito de novedad frente al estado de la técnica anterior, según el artículo 6.1. Ley de Patentes. Las reivindicaciones 3, 4 y 5 no parecen cumplir el requisito de actividad inventiva frente al estado de la técnica anterior, según el artículo 8.1. de la Ley de Patentes.