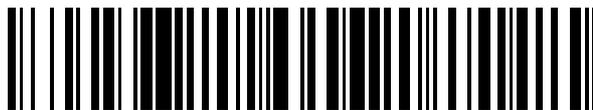


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 692 432**

21) Número de solicitud: 201730765

51) Int. Cl.:

C08G 69/32 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08K 5/3437 (2006.01)

G01N 33/52 (2006.01)

G01N 21/29 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

02.06.2017

43) Fecha de publicación de la solicitud:

03.12.2018

71) Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)
C/ HOSPITAL DEL REY S/N
09001 BURGOS ES**

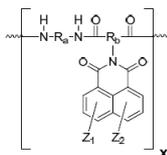
72) Inventor/es:

**VALLEJOS CALZADA, Saúl;
GARCÍA PÉREZ, José Miguel ;
GARCÍA GARCÍA, Félix;
TRIGO LÓPEZ, Miriam;
SANJUAN CORTÁZAR, Ana;
PASCUAL PORTAL, Blanca Sol y
SERNA ARENAS, Felipe**

54) Título: **Sensores fluorimétricos y colorimétricos de aminas**

57) Resumen:

Sensores fluorimétricos y colorimétricos de aminas.
Se describen copolímeros de fórmula (I),



y también fibras, o tejidos, recubiertos por los mismos. Dichos copolímeros y materiales que los comprenden son de aplicación como sensores colorimétricos de aminas en fase gas, y en particular de aminas biógenas. Dichas aplicaciones comprenden su utilización, por ejemplo, a modo de etiqueta inteligente de frescura en envases de alimentos con atmósfera controlada como el pescado envasado.

ES 2 692 432 A1

DESCRIPCIÓN

Sensores fluorimétricos y colorimétricos de aminas.

OBJETO DE LA INVENCION:

- 5 La presente invención se relaciona con la preparación de nuevos copolímeros que actúan como sensores fluorimétricos y/o colorimétricos en fase gaseosa, de aminas y, en particular de aminas biógenas, tales como la putrescina o la cadaverina. Los copolímeros descritos son poliamidas obtenidas por policondensación de dos o más monómeros, entre los que uno de dichos es un monómero con capacidad de detectar dichas aminas. Dichos copolímeros se
10 pueden presentar en forma de membranas y también se pueden utilizar como recubrimiento para textiles.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION:

- El desarrollo de métodos de análisis para la determinación y cuantificación de la presencia de aminas es del máximo interés, especialmente de aminas biogénicas, en el sector alimentario.
- 15 En concreto las aminas biogénicas son aminas formadas por la degradación de compuestos aminados, tales como los aminoácidos, que se encuentran en los alimentos o en otra materia orgánica, por la acción de enzimas generadas por microorganismos.
- En los últimos años cada vez es más frecuente el uso de etiquetas inteligentes en diversos productos y servicios, con el objetivo de facilitar al usuario final y/o consumidor cierta
20 información de dicho producto que queda registrada en la etiqueta en forma de cambio de color, fluorescencia, o cualquier otra propiedad física y/o química que se aprecie a simple vista. Por ejemplo, el control de la frescura del pescado a través de una etiqueta inteligente presente en el envase, que cambia de color y fluorescencia a medida que el alimento se deteriora.
- 25 Hasta ahora, la fecha de caducidad (o fecha de consumo preferente) es la única información a disposición del consumidor para conocer la vida útil de un alimento, con todos los riesgos que se asumen con esta metodología, dado que, por un lado, un alimento puede haberse estropeado por motivos externos (como la rotura de la cadena de frío) y sin embargo no haber superado la fecha de consumo preferente. Por otro lado, también podría darse el caso
30 contrario, en el que el alimento estuviera en un estado correcto para su ingesta, pero sí que hubiera superado su fecha de consumo preferente. Por todo ello, con el uso de una etiqueta inteligente de frescura en el envase, se podría evitar la intoxicación por ingestión de alimentos

en mal estado, pero también se podría alargar la vida útil de un alimento que, aunque haya superado su fecha de caducidad, sigue siendo apto para el consumo.

5 El método más reconocido y contrastado para la determinación de aminas biógenas en pescado es la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). Este método requiere de una digestión de la muestra de pescado, varios reactivos químicos que hacen posible el análisis y, sobre todo, un equipo analítico que requiere de una inversión inicial muy alta, además de costes de mantenimiento también muy elevados.

10 Así, el desarrollo de sensores como los que se han descrito supone un tema de gran actualidad científica y tecnológica. En general, el empleo de materiales poliméricos sensores ofrece una serie de ventajas sobre las sondas orgánicas e inorgánicas moleculares, de bajo peso molecular. Entre dichas ventajas se pueden mencionar: los polímeros se pueden transformar en materiales con función estructural, es decir, además del comportamiento sensor se pueden transformar en una forma física sólida utilizable; los polímeros poseen una
15 resistencia química superior a las moléculas discretas; un entorno polimérico hidrofílico permite la explotación de grupos sensores hidrofóbico, por tanto no solubles en agua, en medios acuosos; el anclaje químico a los polímeros impide la migración de los grupos sensores; la sensibilidad de los grupos sensores se incrementa generalmente en entornos sólidos así como en polímeros conjugados; etc.

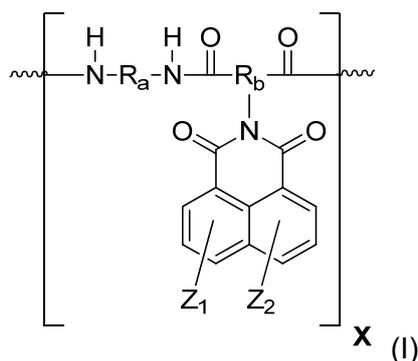
20 En particular, J. L. Pablos, S. Vallejos, A. Muñoz, M. J. Rojo, F. Serna, F. C. García, J. M. García, Chem. Eur. J. 2015, 21, 8733 – 8736, y la patente P201400595 describen polímeros que detectan aminas por métodos colorimétricos. Sin embargo, dichos polímeros presentan ciertos inconvenientes, dada la dificultad de obtener fibras sintéticas a partir de éstos y por tanto presentan desventajas a la hora de incluirlos o fabricar materiales para su uso en
25 aplicaciones industriales, tales como la fabricación de etiquetas inteligentes.

Por todo ello, es de interés la búsqueda de materiales sensores de aminas alternativos a los ya conocidos que además se pueden manejar con facilidad, se puedan utilizar en recubrimientos que puedan aplicarse a distintos textiles, o incluso en la fabricación de fibras sensoras.

30

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un copolímero de fórmula (I) que comprende al menos una unidad X:



donde

- R_a es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo;
- 5 - R_b es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo;
- Z_1 y Z_2 son cada uno y de manera independiente H o halógeno, y donde Z_1 y Z_2 no pueden ser ambos H.

Otro aspecto de la invención se refiere a una fibra textil recubierta con al menos un copolímero de la presente invención.

- 10 La invención también se refiere al uso de un copolímero de la presente invención, o de las fibras textiles anteriormente descritas, para la detección de aminas en fase gaseosa.

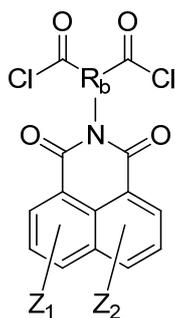
Otra realización de la presente invención se refiere a un método de determinación del nivel de deterioro de un alimento que comprende:

- 15 (a) introducir un copolímero de la presente invención, o un material que lo comprende, dentro de un recipiente que contiene dicho alimento y donde dicho copolímero, o el soporte que lo comprende, no está en contacto directo con el alimento,

(b) detectar y/o cuantificar en dicho copolímero, o en el material que lo comprende, al menos una amina biógena en fase gaseosa producida por dicho alimento, mediante al menos un método seleccionado independientemente entre:

- 20
- la utilización de una escala cromática que comprende al menos dos tonalidades de color diferentes, donde cada una de dichas tonalidades define un rango de concentración de dichas aminas;
 - la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
 - la utilización de técnicas espectroscópicas.

- 25 La presente invención también se refiere a un compuesto de formula (VIII):



(VIII)

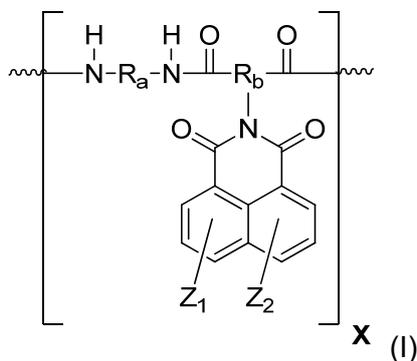
5 donde R_b se selecciona independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo; Z_1 y Z_2 son cada uno y de manera independiente H o halógeno, y donde Z_1 y Z_2 no pueden ser ambos H.

Otra realización de la invención se refiere a un método de obtención de un copolímero de fórmula (I) de la presente invención, donde dicho método comprende realizar una policondensación del compuesto de fórmula (VIII) anteriormente descrito, con al menos otro monómero que comprende dos grupos amino de fórmula $H_2N-R_a-NH_2$, donde R_a se selecciona independientemente entre un grupo alquilo, arilo o heteroarilo.

Adicionalmente la presente invención también se refiere al uso del compuesto de fórmula (VIII), para la detección de aminas en fase gaseosa. Otra realización de la invención se refiere al uso del compuesto de fórmula (VIII) para la fabricación de polímeros para la detección de aminas en fase gaseosa.

15 DESCRIPCIÓN

La presente descripción hace pues referencia a un copolímero de fórmula (I) que comprende al menos una unidad X:



donde

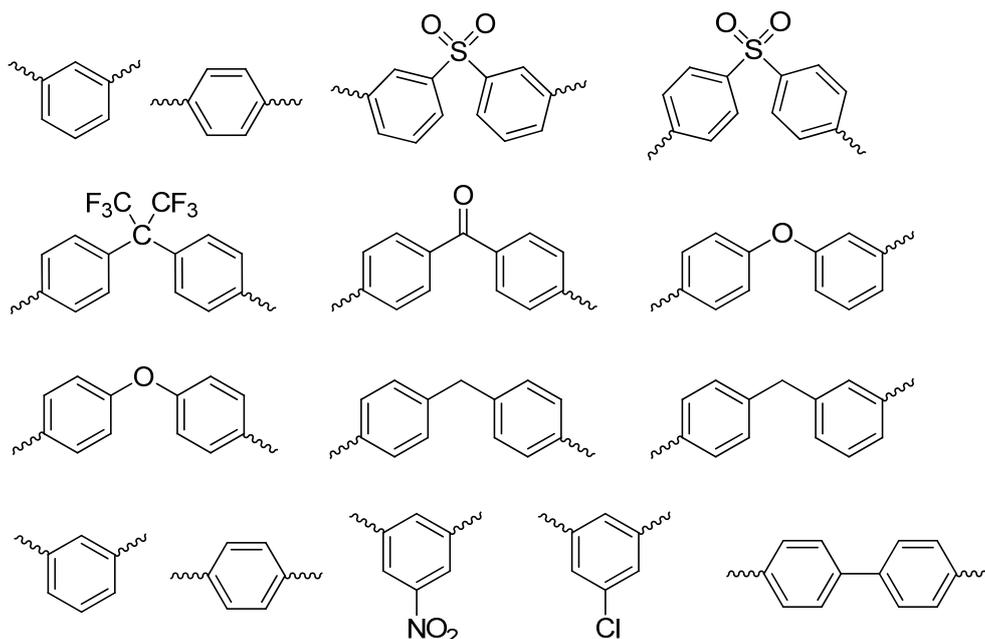
- 20 - R_a es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo;
- R_b es un grupo seleccionado entre alquilo, arilo o heteroarilo;

- Z_1 y Z_2 son cada uno y de manera independiente H o halógeno, y donde Z_1 y Z_2 no pueden ser ambos H.

En una realización preferente Z_1 es H y Z_2 es Br.

- 5 En una realización preferente R_a es un grupo arilo.

En una realización más preferente R_a es un grupo arilo que se selecciona independientemente entre:



En una realización más preferente R_a es fenilo.

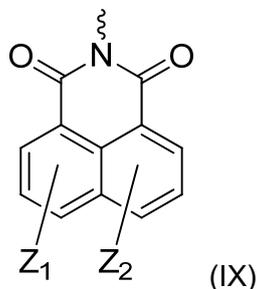
- 10 A efectos de la presente invención el término alquilo se refiere a una cadena alifática hidrocarbonada lineal o ramificada de 1 a 20 carbonos que puede presentar o no diferentes sustituciones.

A efectos de la presente invención el término “arilo” se refiere a un grupo que puede comprender uno o más anillos aromáticos hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos con otros grupos funcionales. Dichas sustituciones con otros grupos funcionales comprenden, pero no se limitan a grupos alquilo, haloalquilo, arilalquilo, sulfona, nitro, halógeno, éter, carbonilo, alcohol, éster, amina, tiol, o ciano.

- 15

A efectos de la presente invención el término “heteroarilo” se refiere a un grupo que puede comprender uno o más anillos aromáticos que comprenden uno o más heteroátomos.

Dichos copolímeros comprenden, unidas de manera covalente a la cadena principal, estructuras o grupos de fórmula (IX) derivadas de 1,8-naftalimida sustituidas con al menos un grupo halógeno,



y donde grupos (IX) actúan como sensores de aminas, y en particular de aminas biógenas. Asimismo, la presente invención hace referencia a las aplicaciones que se obtienen de estos copolímeros en distintos campos.

10 Los copolímeros de fórmula (I) de la presente invención son poliamidas, es decir, son polímeros que comprenden grupos amida como enlace entre los diferente monómeros que comprenden. Dado que las poliamidas descritas en la presente invención son copolímeros, a efectos de la presente invención se denominan copoliamidas.

15 El término polímero se refiere a una molécula que comprende una o más unidades estructurales que se repiten sucesivamente. Dichas unidades se denominan monómeros. Los polímeros se obtienen por la unión repetitiva de dichos monómeros mediante reacción de grupos reactivos (o grupos polimerizables) presentes en cada uno de los monómeros, en un proceso denominado polimerización.

El término copolímero se refiere a un polímero que comprende al menos dos monómeros diferentes.

20 A efectos de la presente invención el término “comprende” incluye el término “consiste”.

La presente invención se refiere también a la preparación de dichos copolímeros de fórmula (I), tanto en forma de membrana densa o porosa, como de recubrimiento. Los copolímeros de fórmula (I) descritos en la presente invención se presentan en forma de filmes o membranas sólidas (que pueden ser densas o porosas), y también pueden utilizarse como recubrimiento de fibras (como por ejemplo un tejido de algodón). La presente invención se refiere, por tanto, a los copolímeros de fórmula (I), a las membranas de estos, y a fibras recubiertas por dichos copolímeros.

Los copolímeros de fórmula (I) de la presente invención, actúan como sensores cromogénicos y/o fluorogénicos, es decir, son materiales que cambian de color y/o fluorescencia en presencia de determinadas sustancias. Dichos cambios ocurren al exponer los sensores a
5 aminas en fase gaseosa. Los copolímeros de fórmula (I) de la presente invención son por tanto útiles en la detección de aminas en fase gaseosa, y en particular de aminas biógenas.

A efectos de la presente invención, y tal como se ha indicado anteriormente, se denominan aminas biógenas a aquellas aminas resultado de la degradación de compuestos aminados, tales como los aminoácidos, que se encuentran en los alimentos o en otra materia orgánica,
10 por la acción de enzimas generadas por microorganismos. Ejemplos no limitantes de aminas biógenas son la B-etilendiamina, la espermina, la espermidina, la cadaverina, la histamina, la trimetilamina, la morfolina, la piperazina, la triptamina, la tiramina, la B-fenilendiamina o la putrescina. En una realización preferente, el cambio de color ocurre cuando hay B-etilendiamina, cadaverina, trimetilamina, morfolina y/o putrescina presentes en el medio. En
15 otra realización se produce un cambio de fluorescencia en presencia de B-etilendiamina, cadaverina, morfolina y/o putrescina.

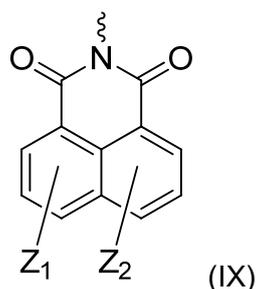
Esta capacidad de detección específica, o capacidad sensora, permite la detección de aminas, tales como putrescina, cadaverina o B-etilendiamina por cambios de color y/o fluorescencia, de manera que se puede cuantificar la cantidad de dichas aminas a través de, una escala de
20 color, o mediante la definición digital del color (RGB) de una fotografía tomada al material. El cambio de color y/o fluorescencia, se observa al generar vapores de putrescina, por ejemplo, y exponer las membranas o los materiales y fibras textiles recubiertas con copolímeros de fórmula (I) de la presente invención, sin ningún tipo de tratamiento previo de la muestra, a esos vapores. Por tanto, los copolímeros de la invención se pueden utilizar como sensores
25 para la detección cualitativa o cuantitativa de dichas aminas.

En una de las realizaciones de la invención dichos copolímeros se usan en métodos de determinación del nivel de deterioro de un alimento mediante la detección y/o cuantificación de dichas aminas biogénicas con los copolímeros de fórmula (I), de materiales que los comprenden, tales como fibras textiles recubiertas por dichos copolímeros. Dichos métodos
30 permiten la fabricación de productos tales como etiquetas inteligentes que pueden indicar el nivel de frescura de productos alimentarios.

A efectos de la presente invención, el término copolímero se utiliza de manera equivalente al término copoliamida, debido a que dichos copolímeros de fórmula (I) son poliamidas. Además, los copolímeros de fórmula (I) se presentan físicamente en forma de membrana y, por tanto,

a efectos de la presente invención los términos membrana y copolímero se utilizan de manera equivalente. Así mismo, los copolímeros de fórmula (I) descritos en la presente invención se denominan indistintamente membrana sensora o sensores, debido a las propiedades que presentan, descritas en este documento.

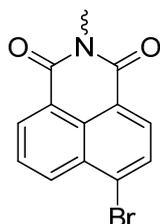
Los copolímeros de fórmula (I) de la presente invención comprenden, por tanto, grupos halogenados de 1,8-naftalimida que se encuentran unidos de manera covalente con la cadena polimérica a través del átomo de nitrógeno de dicho grupo:



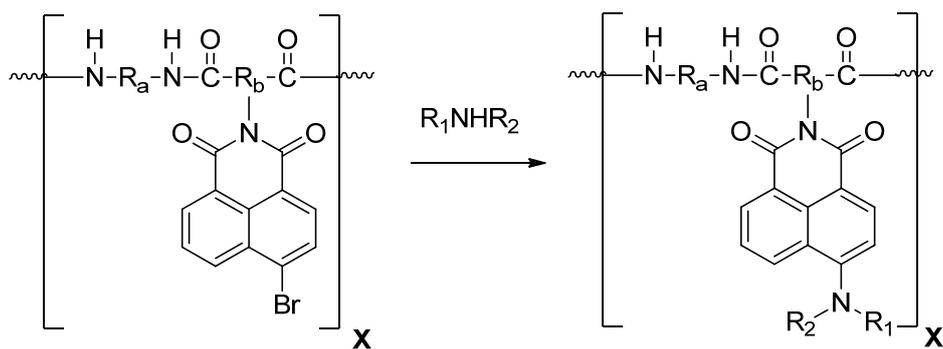
Dichos grupos se denominan indistintamente, a efectos de la presente descripción, grupo receptor, grupo sensor, unidad receptora o unidad sensora, dado que dicho grupo es el responsable de la unión o del proceso de reacción con las diferentes aminas.

Una realización se refiere al uso de polímeros que comprenden dicho grupo sensor (IX) para la detección de aminas en fase gaseosa, preferentemente aminas biógenas.

Una realización particular se refiere a copolímeros en los que dichos grupos halogenados de 1,8-naftalimida comprenden un bromo en posición 4- del grupo 1,8-naftalimida, y a su uso para la detección de aminas en fase gaseosa:



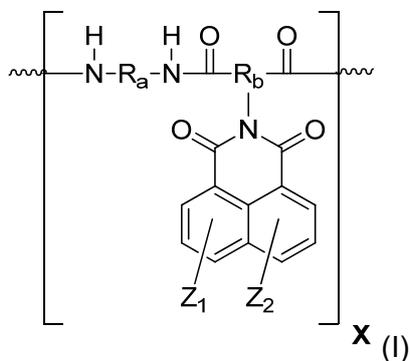
El proceso de detección de aminas se puede describir de acuerdo con el siguiente Esquema 1, poniendo como ejemplo no limitante un polímero de fórmula (I) que comprende un Br en posición 4 del grupo 1,8-naftalimida:



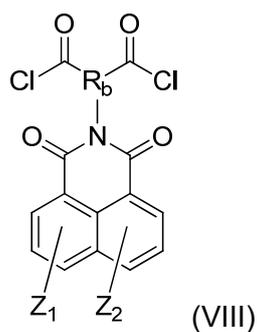
Esquema 1

5 Dicho Esquema 1 representa gráficamente el proceso de detección que se produce cuando una molécula de amina $R_1\text{-NH-R}_2$ reacciona con el sustituyente "Bromo" del grupo sensor, dando lugar a una reacción de sustitución nucleófila sobre anillo aromático de forma espontánea y en fase gas, pudiendo ser R_1 y R_2 : H o un grupo alquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, o un grupo mono o poliaromático que contiene o no heteroátomos.

10 Una realización de la presente invención, es el método de obtención de un copolímero de fórmula (I):



mediante policondensación de un monómero halogenado derivado de la 1,8-naftalimida, o compuesto de fórmula (VIII), también denominado monómero sensor:



5 donde R_b es un grupo seleccionado entre alquilo, arilo o heteroarilo, Z_1 y Z_2 son cada uno y de manera independiente H o halógeno, y donde Z_1 y Z_2 no pueden ser ambos H; con al menos otro monómero que comprende dos grupos amino de fórmula $H_2N-R_a-NH_2$ donde R_a es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo.

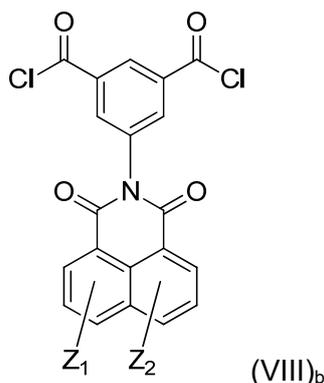
Dicho monómero de fórmula (VIII) se denomina también a efectos de la presente invención, monómero sensor, dado que es el monómero responsable de la detección de las aminas mediante reacción de sustitución nucleófila con los grupos halógenos.

10 Los monómeros de fórmula (VIII) comprenden por tanto grupos sensores (IX) que son los derivados halogenados de la 1,8-naftalimida, descritos anteriormente.

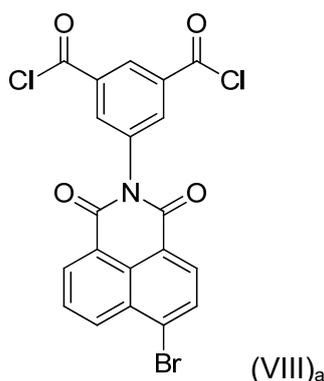
Una realización de la presente invención se refiere al uso de dicho compuesto de fórmula (VIII) para la detección y/o cuantificación de aminas en fase gaseosa, preferentemente la detección y/o cuantificación de aminas biógenas.

15 Otra realización de la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (VIII) para la fabricación de polímeros para la detección y/o cuantificación de aminas en fase gaseosa. Preferentemente dicho polímeros se usan para la detección y/o cuantificación de aminas biógenas.

En una realización preferente el grupo R_b es un grupo fenilo y dicho compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (VIII)_b:



En otra realización de la invención el grupo R_b es un grupo fenilo, Z_1 es H, Z_2 es un Br en posición 4- del grupo 1,8-naftalimida, y dicho compuesto de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (VIII)_a:



A efectos de la presente invención, una policondensación es un proceso de polimerización donde se produce una reacción de condensación entre monómeros que tienen dos grupos
 5 funcionales, dando lugar a la formación de un polímero denominado también policondensado. A efectos de la presente invención una reacción de condensación es una reacción en la que dos moléculas reaccionan resultando en la pérdida de una molécula pequeña tal como una molécula de agua.

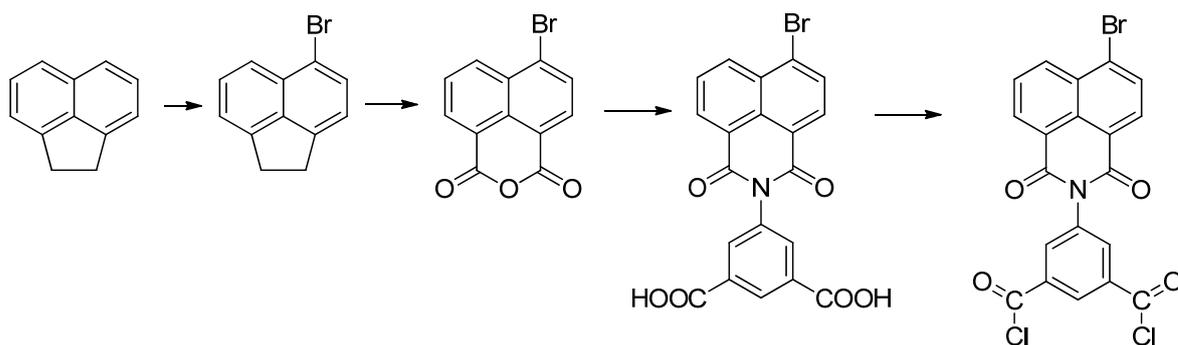
En una realización de la presente invención la reacción de condensación se produce, por
 10 tanto, entre un monómero que es una diamina $H_2N-R_a-NH_2$ con un monómero de fórmula (VIII) que es un dicloruro de ácido, y en la que se genera una molécula de ácido clorhídrico por cada enlace nuevo amina-cloruro de ácido que se genera.

En una realización preferente de la invención, la polimerización se lleva a cabo en disolución.

A efectos de la presente invención se denomina polimerización en disolución a la técnica de
 15 polimerización en la cual además de los monómeros e iniciador, se emplea un disolvente.

En general la polimerización de la presente invención, tanto si comprende monómeros comerciales o no, se puede realizar por cualquiera de los procedimientos descritos en la literatura para las policondensaciones (ver por ejemplo "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Vol. 3, Capítulo: Polyamides, aromatic. Pág. 558-584).

20 Los compuestos de fórmula (VIII), o monómeros sensores de fórmula (VIII) se obtienen mediante la halogenación de acenafteno tal como se esquematiza en el Esquema 2.



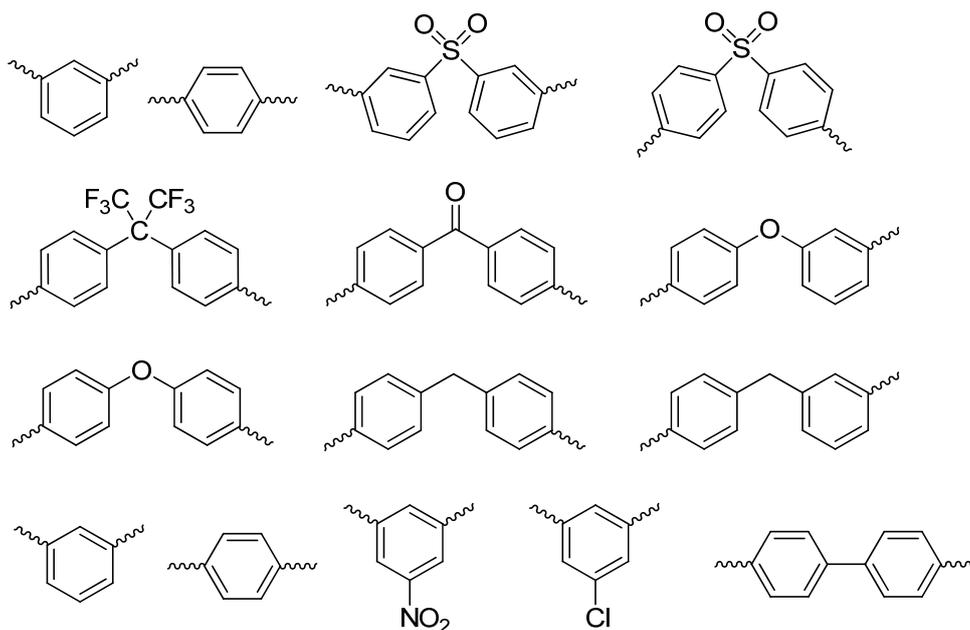
Esquema 2

En dicho esquema 2 se representa la síntesis de dicloruro de 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)isoftaloilo, que es un monómero de fórmula (VIII)_a en el que Z₁ es H y Z₂ es Br en posición 4- del grupo 1,8-naftalimida.

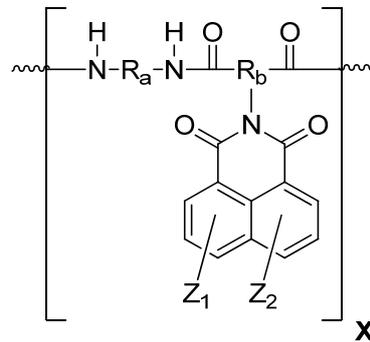
La síntesis del monómero sensor se puede llevar a cabo también por otras rutas convencionales en química orgánica.

Los reactivos utilizados para la obtención del compuesto de fórmula (VIII) descrito en la presente invención, pueden ser tanto reactivos comerciales como reactivos de síntesis.

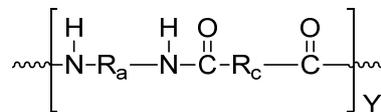
En una realización preferente de la invención, el método de obtención de los copolímeros de fórmula (I) comprende además de los monómeros de fórmula (VIII) y las diaminas H₂N-R_a-NH₂, un tercer monómero seleccionado entre un dicloruro de ácido Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl o un diácido carboxílico HO(CO)-R_c-(CO)OH, donde R_c se selecciona independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo. En una realización preferente R_c es un grupo seleccionado entre



Por tanto, en una realización particular, el copolímero de formula (I)

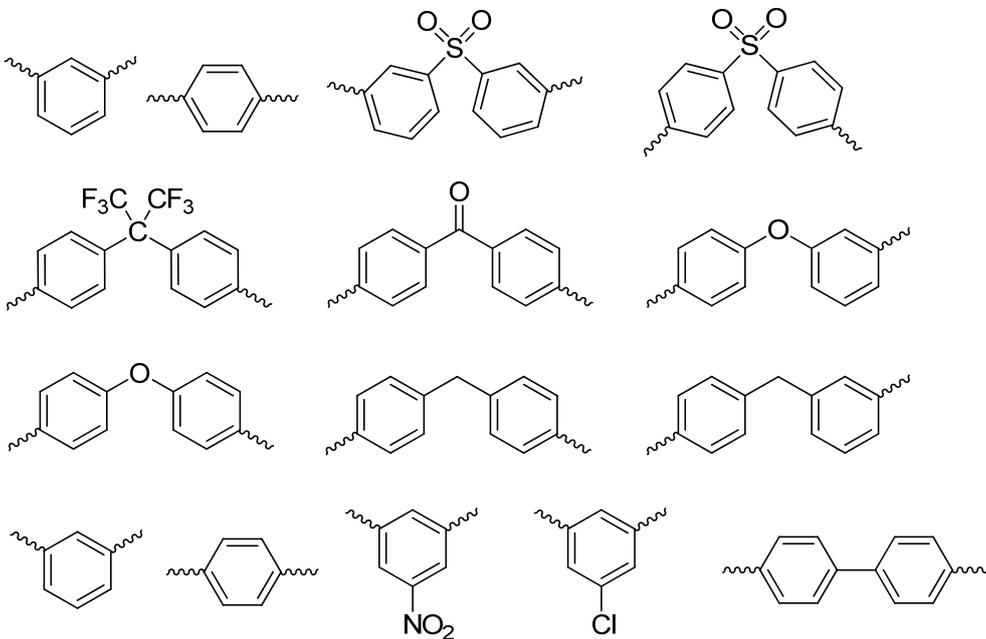


es un copolímero de formula (III) que comprende además unidades Y:



5

donde dichas unidades X e Y se encuentran en una relación molar de 0.01:99.99 hasta 100:0, y donde R_a, R_b y R_c son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo, arilo o heteroarilo. Más preferentemente R_a, R_b y R_c se seleccionan cada uno y de manera independiente entre:

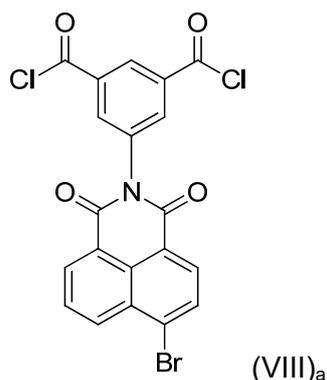


10

En una realización preferente de la invención, el dicloruro de ácido Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl se selecciona independiente entre cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo o cualquier dicloruro de ácido aromático.

En una realización preferente de la invención, la diamina $H_2N-R_a-NH_2$ se selecciona independiente entre meta-fenilendiamina, para-fenilendiamina, orto-fenilendiamina, o cualquier diamina aromática.

- 5 En una realización preferente de los copolímeros de fórmula (I) el compuesto de fórmula (VIII) es el compuesto de fórmula (VIII)_a:

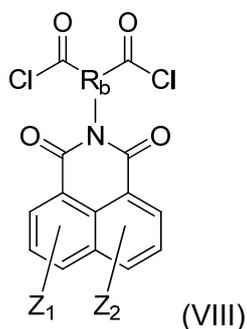


En una realización preferente el dicloruro de ácido $Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl$ es cloruro de isoftaloilo.

- 10 En otra realización preferente R_a es un grupo fenilo, y la diamina $H_2N-R_a-NH_2$ es metafenilendiamina.

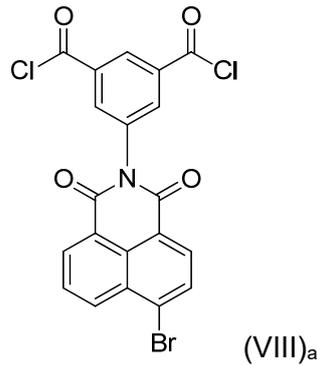
En otra realización preferente el compuesto de fórmula (VIII) es el compuesto de fórmula (VIII)_a, el dicloruro de ácido $Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl$ es cloruro de isoftaloilo, y la diamina $H_2N-R_a-NH_2$ en metafenilendiamina.

- 15 Una realización preferente del método de obtención de los copolímeros de fórmula (I) comprende la policondensación de monómeros de fórmula (VIII)

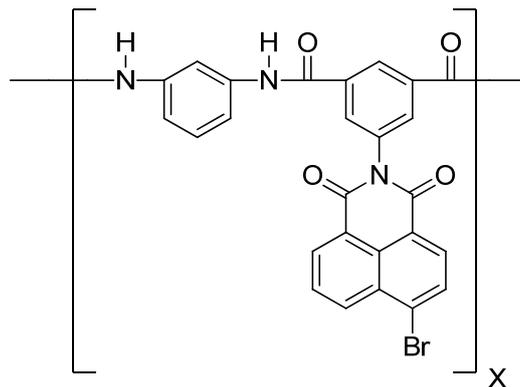


con diaminas $H_2N-R_a-NH_2$ y un dicloruro de ácido $Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl$.

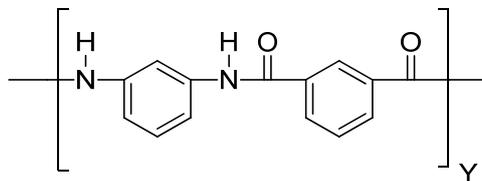
En una realización más preferente el monómero de fórmula (VIII) es un compuesto de fórmula (VIII)_a, dicloruro de 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il) isoftaloilo,



donde Z₁ es H, Z₂ es un Br en posición 4- del grupo 1,8-naftalimida y R_b es un grupo fenilo; dicho Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl es cloruro de isoftaloilo donde R_c es un grupo fenilo; y dicha diamina
 5 H₂N-R_a-NH₂ es metafenilendiamina, donde R_a es un grupo fenilo; y el copolímero de fórmula (I) obtenido es un copolímero de fórmula (IV). Por lo tanto, en dicha realización particular de la invención, el copolímero de fórmula (III) es un copolímero de fórmula (IV), en donde las unidades X son grupos

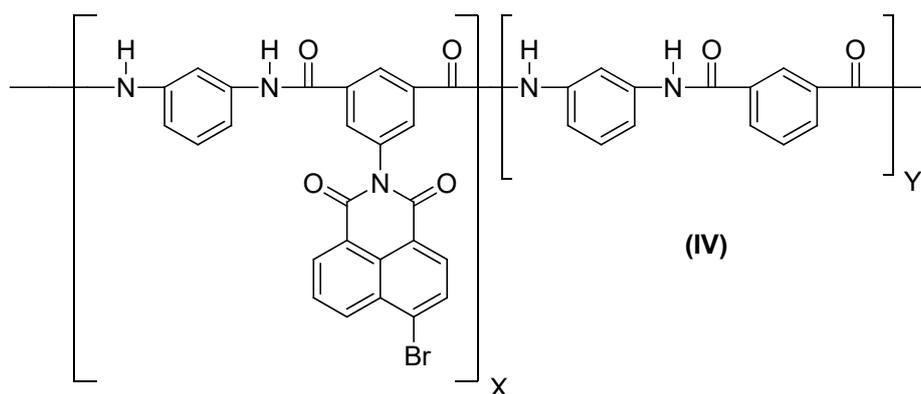


10 y donde las unidades Y son grupos:



En otra realización preferente de la invención las unidades X e Y se encuentran en una relación molar de 0,5:9:5 a 1,5:8,5.

Una representación esquemática no limitante de un copolímero de fórmula (IV) sería:



donde las unidades X y las unidades Y se repiten a ambos lados de manera consecutiva, repetida o alterna.

- 5 En una realización del método de obtención de los copolímeros de fórmula (I), el tercer monómero es un dicloruro de ácido $\text{Cl-C(O)-R}_c\text{-C(O)-Cl}$, y la relación molar entre la diamina $\text{H}_2\text{N-R}_a\text{-NH}_2$ y del total de dicloruro de ácido $\text{Cl-C(O)-R}_c\text{-C(O)-Cl}$ junto con el compuesto de fórmula (VIII), es de 1 a 1, y la relación molar entre el dicloruro de ácido $\text{Cl-C(O)-R}_c\text{-C(O)-Cl}$ y compuesto de fórmula (VIII) es de entre 1.1:9.9 a 9.9:1.1.
- 10 Los copolímeros de estructuras de fórmula (I) descritos en la presente invención, y las membranas, filmes, recubrimientos y materiales en estado sólido que se obtienen a partir de estos, se caracterizan por poder ser utilizados, entre otros ámbitos, en la detección de aminas tales como la cadaverina, la putrescina, la etilendiamina, la trimetilamina y/o la morfolina en fase gas. En una realización, la detección de aminas se realiza en productos alimentarios.
- 15 Una realización se refiere a una fibra textil recubierta con al menos un copolímero de la presente invención.
- Otra realización se refiere al uso de un copolímero de fórmula (I) de la invención, o de un material que lo comprende, o de una fibra textil o un material textil recubiertos con dicho copolímero de fórmula (I), para la detección de aminas en fase gaseosa.
- 20 En una realización preferente dichas aminas son aminas biógenas.
- En una realización la amina biógena se selecciona entre la B-etilendiamina, la espermina, la espermidina, la cadaverina, la histamina, la trimetilamina, la morfolina, la piperazina, la triptamina, la tiramina, la B-fenilendiamina o la putrescina. En una realización preferente, el cambio de color ocurre cuando hay B-etilendiamina, cadaverina, trimetilamina, morfolina y/o
- 25 putrescina presentes en el medio. En otra realización se produce un cambio de fluorescencia en presencia de B-etilendiamina, cadaverina, morfolina y/o putrescina.

Una realización preferente se refiere al uso de los copolímeros con estructuras de fórmula I de acuerdo con la presente invención, donde la amina es cadaverina. En otra realización preferente la amina es putrescina. En otra realización preferente la amina es etilendiamina.

5 En una realización adicional dichas aminas se detectan y/o cuantifican en dicho copolímero, o en dicha fibra textil, mediante al menos un método seleccionado independientemente entre:

- la utilización de una escala de colorimétrica que comprende al menos dos tonalidades de color diferentes, donde cada una de dichas tonalidades define un rango de concentración de dichas aminas;
- 10 - la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- la utilización de técnicas espectroscópicas;

De manera general, y a efectos de la presente invención, RGB es un modelo de representación colorimétrica con el que es posible representar un color mediante la mezcla por adición de los tres colores de luz primarios. Para indicar en qué proporción cada uno de los colores primarios se encuentran en una tonalidad determinada, se asigna un valor a cada uno de los colores primarios, de manera que el valor "0" significa que no interviene en la tonalidad estudiada y, a medida que ese valor aumenta, se entiende que aporta más intensidad a dicha tonalidad.

Otra realización de la presente invención se refiere a un método de determinación del nivel de deterioro de un alimento que comprende:

(a) introducir un copolímero de fórmula (I), o un material que lo comprende, dentro de un recipiente que contiene dicho alimento, y donde dicho copolímero, o el soporte que lo comprende, no está en contacto directo con el alimento,

(b) detectar y/o cuantificar en dicho copolímero, o en el material que lo comprende, al menos una amina biógena en fase gaseosa producida por dicho alimento, mediante al menos, un método seleccionado independientemente entre:

- la utilización de una escala de colorimétrica que comprende al menos dos tonalidades de color diferentes, donde cada una de dichas tonalidades define un rango de concentración de dichas aminas;
- 30 - la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- la utilización de técnicas espectroscópicas;

A efectos de la presente invención se define como escala colorimétrica a una escala que comprende al menos dos tonalidades tipo que representan cada una el color del copolímero

de fórmula (I) de la invención en presencia de un rango de concentración de amina conocido. De esta manera, la comparación del color obtenido al poner en contacto el copolímero de fórmula (I) con una cantidad desconocida de amina en fase gas, con el color de las tonalidades tipo de la escala colorimétrica proporciona una medida del rango de concentración de amina que se detecta.

Una realización de la invención se refiere asimismo a las membranas porosas obtenidas mediante procesos de espumado químicos y/o físicos a partir de las membranas sólidas o recubrimientos descritos previamente. Como ejemplos de proceso de espumado físico está la disolución de gas a alta presión (CO₂ y/o N₂), y como procesos de espumado químico se incluyen algunos ejemplos no limitantes como la lixiviación a partir de sales o mezclas de polímeros o la utilización de agentes de espumado químicos endo o exotérmicos que producen la estructura celular por calentamiento y liberación del gas, y en general cualquier proceso de espumado que origine una estructura porosa dentro de la membrana sólida.

15 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Caracterización del compuesto (V)_a, 5-bromo-1,2-dihidroacenaftileno, intermedio de la síntesis de un compuesto de fórmula (VIII)_a: **1A** estructura química; **1B** espectro de infrarrojo; **1C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **1D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).

Figura 2. Caracterización del compuesto (VI)_a, 6-bromobenzo[de]isocromeno-1,3-diona, intermedio de la síntesis de 4-bromo-1,8-Naftalimida como ejemplo de un compuesto de fórmula (VIII): **2A** estructura química; **2B** espectro de infrarrojo; **2C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **2D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).

Figura 3. Caracterización del compuesto (VII)_a, 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il) ácido isoftálico, intermedio de la síntesis de 4-bromo-1,8-Naftalimida como ejemplo de un compuesto de fórmula (VIII)_a: **3A** estructura química; **3B** espectro de infrarrojo; **3C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); (d) resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).

Figura 4. Caracterización del 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)-N1,N3-difenilisoftalamida. Derivado del compuesto de fórmula (VIII)_a obtenido por reacción de los cloruros de ácido con anilina, de acuerdo con el Ejemplo 2: **4A** estructura química; **4B** espectro de infrarrojo; **4C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **4D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).

- Figura 5.** Caracterización del 5-(1,3-dioxo-6-(piperazin-1-il)-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il-N1,N3-difenilisoftalamida. Compuesto obtenido por exposición a piperazina del derivado con anilina del monómero sensor de fórmula (VIII)_a, caracterizado en la Figura 4, de acuerdo con el Ejemplo 3: **5A** estructura química; **5B** espectro de infrarrojo; **5C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **5D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).
- Figura 6.** Caracterización del 5-(6-morfolino-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)-N1,N3-difenilisoftalamida. Compuesto obtenido por exposición a morfolina del derivado con anilina del monómero sensor de fórmula (VIII)_a, caracterizado en la Figura 4 de acuerdo con el Ejemplo 3: **6A** estructura química, **6B** espectro de infrarrojo; **6C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **6D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).
- Figura 7.** Caracterización del 5-(6-((2-aminoetil)amino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)-N1,N3-difenilisoftalamida. Compuesto obtenido por exposición a etilendiamina del derivado con anilina del monómero sensor de fórmula (VIII)_a, caracterizado en la Figura 4 de acuerdo con el Ejemplo 3: **7A** estructura química; **7B** espectro de infrarrojo; **7C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **7D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).
- Figura 8.** Caracterización del 5-(6-(butilamino)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)-N1,N3-difenilisoftalamida. Compuesto obtenido por exposición a etilenamina del derivado con anilina del monómero sensor de fórmula (VIII)_a, caracterizado en la Figura 4 de acuerdo con el Ejemplo 3: **8A** estructura química; **8B** espectro de infrarrojo; **8C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **8D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).
- Figura 9.** Caracterización de un copolímero de fórmula IV obtenido en el Ejemplo 4: **9A** estructura química; **9B** espectro de infrarrojo; **9C** resonancia magnética de protón (RMN ¹H); **9D** resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C).
- Figura 10.** Copolímero de fórmula (IV) en forma de membrana preparada según el Ejemplo 5, y recubrimiento sobre tejido de algodón que comprende dicho copolímero de fórmula (IV) preparado según el Ejemplo 6, expuestos a vapores de etilendiamina según procedimiento descrito en el Ejemplo 5: Exposición de trozos de material independientes a concentraciones crecientes de etilendiamina (muestras 1 a 7), en las que la escala de grises corresponde a una escala de color donde el gris más oscuro corresponde al color naranja y alta fluorescencia y los colores grises más claros corresponden con colores amarillos muy pálidos, prácticamente blancos y muy baja fluorescencia). La **Figura 10A** muestra el cambio de color de las membranas (formas circulares) y de los recubrimientos de tejido de algodón (formas cuadrangulares) con luz natural. La **Figura 10B** muestra el cambio de fluorescencia de las

membranas (formas circulares) y de los recubrimientos de tejido de algodón (formas cuadrangulares) con luz ultravioleta de 365nm. La gráfica de la **Figura 10C** muestra la relación entre las ppm de etilendiamina añadidas y la intensidad del color naranja obtenido por la detección de dicha amina, traducido a la componente B (CB) de los parámetros RGB obtenidos mediante la fotografía con luz visible de la cámara fotográfica digital de un teléfono móvil, así como el ajuste exponencial.

Figura 11 Copolímero de fórmula (IV) en forma de membrana preparada según el Ejemplo 5, y recubrimiento sobre tejido de algodón que comprende dicho copolímero de fórmula (IV) preparado según el Ejemplo 6, expuestos a vapores de putrescina según procedimiento descrito en el Ejemplo 7: Exposición de trozos de material independientes a concentraciones crecientes de putrescina (muestras 1 a 7, en las que la escala de grises corresponde a una escala de color donde el gris más oscuro corresponde al color naranja y alta fluorescencia y los colores grises más claros corresponden con colores amarillos muy pálidos, prácticamente blancos y muy baja fluorescencia). La **Figura 11A** muestra el cambio de color de las membranas (formas circulares) y de los recubrimientos de tejido de algodón (formas cuadrangulares) con luz natural. La **Figura 11B** muestra el cambio de fluorescencia de las membranas (formas circulares) y de los recubrimientos de tejido de algodón (formas cuadrangulares) con luz ultravioleta de 365nm. La gráfica de la **Figura 11C** muestra la relación entre las ppm de putrescina añadidas y la intensidad del color naranja obtenido por la detección de dicha amina, traducido a la componente B (CB) de los parámetros RGB obtenidos mediante la fotografía con luz visible de la cámara fotográfica digital de un teléfono móvil, así como el ajuste potencial.

Figura 12. Copolímero de fórmula (IV) en forma de membrana preparada según Ejemplo 5, y recubrimiento sobre tejido de algodón que comprende dicho copolímero de fórmula (IV) preparado según el Ejemplo 6, expuestos a vapores de cadaverina según procedimiento descrito en el Ejemplo 7: Exposición de trozos de material independientes a concentraciones crecientes de cadaverina (muestras 1 a 7, en las que la escala de grises corresponde a una escala de color donde el gris más oscuro corresponde al color naranja y alta fluorescencia y los colores grises más claros corresponden con colores amarillos muy pálidos, prácticamente blancos y muy baja fluorescencia). La **Figura 12A** muestra el cambio de color de las membranas (formas circulares) y de los recubrimientos de tejido de algodón (formas cuadrangulares) con luz natural. La **Figura 12B** muestra el cambio de fluorescencia de las membranas (formas circulares) y de los recubrimientos de tejido de algodón (formas cuadrangulares) con luz ultravioleta de 365nm. La gráfica de la **Figura 12C** muestra la relación

entre las ppm de cadaverina añadidas y la intensidad del color naranja obtenido por la detección de dicha amina, traducido a la componente B (CB) de los parámetros RGB obtenidos mediante la fotografía con luz visible de la cámara fotográfica digital de un teléfono móvil, así como el ajuste polinomial.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustrativos no pretenden ser limitantes y describen:

- a) la preparación de un monómero sensor de fórmula (VIII)_a, el 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il) ácido isoftálico (Ejemplo 1);
- 10 b) la obtención de un derivado del monómero sensor de fórmula (VIII)_a obtenido en el Ejemplo 1 con anilina para caracterización del compuesto de fórmula (VIII)_a (Ejemplo 2);
- c) la detección de piperazina, morfolina, etilendiamina y etilenamina, con el derivado del monómero sensor de fórmula (VIII)_a obtenido en el Ejemplo 2 (Ejemplo 3);
- 15 d) la preparación de un copolímero de fórmula (IV), que comprende el monómero de fórmula (VIII)_a preparado en el Ejemplo 1 (Ejemplo 4);
- e) la preparación de una membrana sensora a partir del copolímero de fórmula (IV) obtenido en el Ejemplo 4 (Ejemplo 5);
- f) la preparación de un recubrimiento de tejido de algodón a partir del copolímero de fórmula (IV) obtenido en el Ejemplo 4 (Ejemplo 6);
- 20 g) el procedimiento para la aplicación como sensor colorimétrico y fluorimétrico, tanto de la membrana sensora del Ejemplo 5 como del recubrimiento textil del Ejemplo 6, frente a la presencia de vapores de aminas (Ejemplo 7).

25 Ejemplo 1. Síntesis de un monómero sensor.

Este ejemplo ilustra la preparación y caracterización del monómero sensor 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il) ácido isoftálico (VIII)_a, que se llevó a cabo por la siguiente ruta sintética:

muestra la estructura química del compuesto obtenido, la **Figura 3B** es espectro de caracterización de infrarrojos y las **Figuras 3C** y **3D** muestran los espectros de ^1H RMN y de ^{13}C respectivamente.

5 1.4. Síntesis del dicloruro de 5-(6-bromo-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)isofthalóilo (VIII)_a.

En un matraz de fondo redondo, se colocan 3 g (6.81 mmol) del compuesto (VII)_a junto con aproximadamente 30 mL de SOCl_2 . Se añaden unas gotas de N,N-dimetilformamida como catalizador. La mezcla se calienta a 75°C y se agita durante 30 minutos. La disolución se
10 destila a vacío. El sólido obtenido se mantiene a reflujo durante una noche con 70 mL de heptano, se filtra, y el sólido se seca a vacío para prevenir la exposición a la humedad. El rendimiento fue del 51%.

Ejemplo 2: Obtención de un derivado del compuesto de fórmula (VIII)_a del Ejemplo 1.

A efectos de caracterizar el compuesto de fórmula (VIII)_a obtenido en el Ejemplo 1, y dada la
15 alta reactividad de los grupos cloruro de ácido, se hizo reaccionar el compuesto de fórmula (VIII)_a con anilina de la siguiente forma: a una disolución de anilina (1.54 g, 16.54 mmol) en 15 ml de DMA se añadieron 6.89 mmol del dicloruro de ácido con formula (VIII)_a, con baño de hielo y bajo atmosfera de nitrógeno. Se agitó fuertemente durante 30 minutos. La mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante otras 3.5 horas, y se precipitó en agua.
20 Finalmente el sólido se lava con abundante agua. Rendimiento: 97%. La estructura química del compuesto resultante se puede observar en la Figura **4A**, mientras que las figuras **4B**, **4C** y **4D** muestran los espectros de infrarrojos, ^1H RMN y ^{13}C respectivamente.

Ejemplo 3: Detección de aminas por parte del compuesto de fórmula (VIII)_a del Ejemplo 1.

3.1: Detección de piperazina:

25 Para ejemplificar la detección de una amina mediante un compuesto de fórmula (VIII), se ha utilizado en este ejemplo la piperazina y el compuesto de fórmula (VIII)_a.

Dado que el compuesto de fórmula (VIII)_a contiene grupos cloruro de ácido muy sensibles a la hidrólisis, se utilizó en este ejemplo el compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2 y cuya estructura se describe en la Fig. 4A.

30 El derivado obtenido en el Ejemplo 2 contiene grupos sensores de aminas en fase gaseosa mediante reacción de sustitución nucleófila entre un halógeno (grupo Br en la posición 4- de la 1,8-naftalimida) y un grupo amino, tal y como se describe: a una disolución del compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2 (0.2 g, 0.34 mmol) y 2 ml de DMA, se añadieron

1.69 mmol de piperazina. La reacción se agitó a 110°C durante 4 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, y se precipitó en agua. El sólido se filtró y se lavó con agua. En este caso el grupo Br reacciona con un grupo amino de la piperazina para dar lugar al producto de estructura química representada en la Figura **5A**. Las Fig. **5B**, **5C** y **5D** representan sus espectros de infrarrojo, resonancia magnética de protón (RMN ¹H) y resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C) respectivamente.

3.2: Detección de morfolina:

Para ejemplificar la detección de una amina mediante un compuesto de fórmula (VIII), se ha utilizado en este ejemplo la morfolina.

Al igual que en el anterior ejemplo, dado que el compuesto de fórmula (VIII)_a contiene grupos cloruro de ácido muy sensibles a la hidrólisis, se utilizó el compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2.

El derivado obtenido en el Ejemplo 2 contiene grupos sensores de aminas en fase gas, mediante reacción de sustitución nucleófila entre un halógeno (grupo Br en la posición 4- de la 1,8-naftalimida) y un grupo amino, tal y como se describe: a una disolución del compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2 (0.2 g, 0.34 mmol) y 2 ml de DMA, se añadieron 1.69 mmol de morfolina. La reacción se agitó a 110°C durante 4 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, y se precipitó en agua. El sólido se filtró y se lavó con agua. En este caso el grupo Br reacciona con el grupo amino de la morfolina para dar lugar al producto de estructura química representada en la Figura **6A**. Las Fig. **6B**, **6C** y **6D** representan sus espectros de infrarrojo, resonancia magnética de protón (RMN ¹H) y resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C) respectivamente.

3.3: Detección de etilendiamina:

Para ejemplificar la detección de una amina mediante un compuesto de fórmula (VIII), se ha utilizado en este ejemplo la etilendiamina.

Al igual que en el anterior ejemplo, dado que el compuesto de fórmula (VIII)_a contiene grupos cloruro de ácido muy sensibles a la hidrólisis, se utilizó el compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2.

El derivado obtenido en el Ejemplo 2 contiene grupos sensores de aminas en fase gas, mediante reacción de sustitución nucleófila entre un halógeno (grupo Br en la posición 4- de la 1,8-naftalimida) y un grupo amino, tal y como se describe: a una disolución del compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2 (0.2 g, 0.34 mmol) y 2 ml de DMA, se añadieron

1.69 mmol de etilendiamina. La reacción se agitó a 110°C durante 4 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, y se precipitó en agua. El sólido se filtró y se lavó con agua. En este caso el grupo Br reacciona con un grupo amino de la etilendiamina para dar lugar al producto de estructura química representada en la Figura **7A**. Las Fig. **7B**, **7C** y **7D** representan sus espectros de infrarrojo, resonancia magnética de protón (RMN ¹H) y resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C) respectivamente.

3.4: Detección de etilenamina:

Para ejemplificar la detección de una amina mediante un compuesto de fórmula (VIII), se ha utilizado en este ejemplo la etilenamina.

Al igual que en el anterior ejemplo, dado que el compuesto de fórmula (VIII)_a contiene grupos cloruro de ácido muy sensibles a la hidrólisis, se utilizó el compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2.

El derivado obtenido en el Ejemplo 2 contiene grupos sensores de aminas en fase gas, mediante reacción de sustitución nucleófila entre un halógeno (grupo Br en la posición 4- de la 1,8-naftalimida) y un grupo amino, tal y como se describe: a una disolución del compuesto derivado con anilina obtenido en el Ejemplo 2 (0.2 g, 0.34 mmol) y 2 ml de DMA, se añadieron 1.69 mmol de etilenamina. La reacción se agitó a 110°C durante 4 horas, se enfrió hasta temperatura ambiente, y se precipitó en agua. El sólido se filtró y se lavó con agua. En este caso el grupo Br reacciona con el grupo amino de la etilenamina para dar lugar al producto de estructura química representada en la Figura **8A**. Las Fig. **8B**, **8C** y **8D** representan sus espectros de infrarrojo, resonancia magnética de protón (RMN ¹H) y resonancia magnética de carbono (RMN ¹³C) respectivamente.

Ejemplo 4. Preparación de un copolímero de fórmula (IV), que comprende el monómero sensor anterior de fórmula (VIII)_a obtenido en el Ejemplo 1.

En un matraz de fondo redondo de tres bocas provisto de nitrógeno y agitación mecánica, se añaden 5,73 mL de *N,N*-dimetilacetamida y 0,62 g (5.73 mmol) de *m*-fenilendiamina a temperatura ambiente y se agita hasta su completa disolución. A continuación, se enfría el sistema a 0 °C y se añaden 0,27 g (0.57 mmol) del compuesto (VIII)_a y 1,04 g (5,15 mmol) de cloruro de isoftaloilo en pequeñas porciones durante 5 minutos. La mezcla se deja reaccionar a 0 °C durante 30 minutos y posteriormente a temperatura ambiente durante 3,5 horas. La disolución final se precipita sobre agua destilada lentamente, formando un polímero, que se lava concienzudamente con agua y acetona. El rendimiento fue cuantitativo.

El polímero de fórmula (IV) se encuentra caracterizado en la Figura 9, donde la Figura 9A representa la estructura química; y las Figuras 9B, 9C y 9D son el espectro de infrarrojo; de resonancia magnética de protón (RMN ^1H); y de resonancia magnética de carbono (RMN ^{13}C) respectivamente.

Ejemplo 5. Preparación de una membrana sensora a partir un copolímero de fórmula (IV) obtenido en el Ejemplo 4.

Para la preparación de una membrana sensora a partir del copolímero obtenido en el ejemplo 2, se prepara una disolución de 0,21 g de copolímero de fórmula (IV) en 3 mL de *N,N*-dimetilacetamida. La disolución se filtra, se coloca sobre un vidrio nivelado dentro de una mufla a 60 °C durante 6 horas y otras 4 horas a 100 °C. se obtiene una membrana por casting por eliminación del disolvente. Posteriormente la membrana se corta en discos de 6 mm de diámetro.

Ejemplo 6. Preparación de un recubrimiento de tejido de algodón a partir un copolímero de fórmula (IV) obtenido en el Ejemplo 4.

Los recubrimientos de algodón a partir del copolímero de fórmula (IV) se preparan por inmersión de una tela de algodón previamente lavada en una disolución de dicho copolímero de fórmula (IV) (0,1 g) en *N,N*-dimetilacetamida (2 mL) y dejando evaporar el disolvente durante 8 horas en una mufla a 60 °C y otras 4 horas a 100°C. A continuación, las telas de algodón se cortan en rectángulos de 6x8 mm.

Ejemplo 7. Procedimiento para la aplicación como sensor colorimétrico y fluorimétrico, tanto de la membrana sensora del Ejemplo 5 como del recubrimiento textil del Ejemplo 6, frente a la presencia de vapores de aminas.

Este ejemplo ilustra el comportamiento como sensor colorimétrico de las membranas y las telas recubiertas preparadas en los Ejemplos 5 y 6 frente a aminas biógenas. Los discos de las membranas y los rectángulos de las telas se colocan en el interior de viales cerrados de 0,5 L de capacidad, junto con distintas cantidades de las distintas aminas biógenas que se quieren detectar. Los viales se mantienen termostatizados a 20 °C durante 24 horas. La presencia de aminas biógenas produjo un cambio de color observable en los recubrimientos y las membranas preparadas y es proporcional a la concentración de las aminas dentro del vial cerrado.

La detección de las aminas se realizó mediante el cambio de color analizado con luz natural, o mediante fluorescencia, con luz ultravioleta de 365 nm. La cuantificación se realizó midiendo

la intensidad del color naranja, traducido a la componente B (CB) de los parámetros RGB obtenidos mediante fotografía con luz visible con una cámara fotográfica digital.

7.1: Detección y cuantificación de etilendiamina:

5 Los discos de membrana del copolímero de fórmula (IV) preparada según el Ejemplo 5, y los rectángulos de telas recubiertos por dicho copolímero, preparados según el Ejemplo 6 fueron expuestos de acuerdo con lo descrito en este ejemplo a concentraciones de etilendiamina crecientes comprendidas entre 0,79 y 80,35 mg/l.

10 Las figuras **10A** y **10B** muestran el cambio de color y fluorescencia, respectivamente, de muestras de membrana de fórmula (IV) (formas circulares del 1 al 7) y muestras del tejido de algodón recubierto con dicho copolímero de fórmula (IV) (formas rectangulares del 1 al 7). Dichas muestras fueron expuestas concentraciones crecientes (de 1 a 7) de etilendiamina de acuerdo con lo indicado anteriormente.

15 En la figura **10A** los colores grises más claros corresponden a colores amarillos muy pálidos y bajas concentraciones de etilendiamina, y los colores grises más oscuros corresponden a colores naranjas y altas concentraciones de etilendiamina. A medida que aumenta la concentración de etilendiamina (de 1 a 7) se observa el paso de colores amarillo pálido (gris claro) a naranjas cada vez más intensos (gris oscuro).

20 La figura **10B** muestra el cambio de fluorescencia con luz ultravioleta de 365 nm. De manera análoga a la figura **10A**, a medida que aumenta la concentración de etilendiamina (de 1 a 7) se observa una fluorescencia cada vez más intensa.

25 Se realizó la cuantificación de la etilendiamina mediante la medida del color naranja, traducido a la componente B de los parámetros RGB obtenidos mediante fotografía con luz visible con una cámara fotográfica digital tal como se muestra en la figura **10C**. Se obtuvo un límite de detección de 0,22 ppm y un límite de cuantificación de 0,67 ppm. Se muestra en la **Tabla 1** el ajuste exponencial de dicha cuantificación:

Ecuación	$y = \exp(a+b*x+c*x^2)$		
Ajuste R2	0,9938		
		Valor	Error estandar
D	a	5,18008	0,02481
D	b	-0,21629	0,01524
D	c	0,00204	4,03E-04

Tabla 1

7.2: Detección y cuantificación de putrescina:

Los discos de membrana del copolímero de fórmula (IV) preparada según el Ejemplo 5, y los rectángulos de telas recubiertos por dicho copolímero, preparados según el Ejemplo 6 fueron expuestos de acuerdo con lo descrito en este ejemplo a concentraciones de putrescina crecientes comprendidas entre 0,79 y 78,57 mg/l.

Las figuras **11A** y **11B** muestran el cambio de color y fluorescencia, respectivamente, de muestras de membrana de fórmula (IV) (formas circulares del 1 al 7) y muestras del tejido de algodón recubierto con dicho copolímero de fórmula (IV) (formas rectangulares del 1 al 7). Dichas muestras fueron expuestas concentraciones crecientes (de 1 a 7) de putrescina de acuerdo con lo indicado anteriormente.

En la figura **11A** los colores grises más claros corresponden a colores amarillos muy pálidos y bajas concentraciones de putrescina, y los colores grises más oscuros corresponden a colores naranjas y altas concentraciones de putrescina. A medida que aumenta la concentración de putrescina (de 1 a 7) se observa el paso de colores amarillo pálidos (gris claro) a naranjas cada vez más intensos (gris oscuro).

La figura **11B** muestra el cambio de fluorescencia con luz ultravioleta de 365 nm. De manera análoga a la figura **11A**, a medida que aumenta la concentración de putrescina (de 1 a 7) se observa una fluorescencia cada vez más intensa.

Se realizó la cuantificación de la putrescina mediante la medida del color naranja, traducido a la componente B de los parámetros RGB obtenidos mediante fotografía con luz visible con una cámara fotográfica digital tal como se muestra en la figura **11C**. Se obtuvo un límite de detección de 3,5 ppm y un límite de cuantificación de 10,6 ppm. Se muestra en la **Tabla 2** el ajuste exponencial de dicha cuantificación:

Ecuacion	$y = 1.0/(a + b*x + c*x^2)$		
Ajuste R2	0,96507		
		Valor	Error estandar
B	a	0,00555	2,41E-04
B	b	5,84E-04	1,12E-04
B	c	-2,33E-06	3,00E-06

Tabla 2

7.3: Detección y cuantificación de cadaverina:

Los discos de membrana del copolímero de fórmula (IV) preparada según el Ejemplo 5, y los rectángulos de telas recubiertos por dicho copolímero, preparados según el Ejemplo 6 fueron expuestos de acuerdo con lo descrito en este ejemplo a concentraciones de cadaverina crecientes comprendidas entre 0,77 y 75,56 mg/l.

Las figuras **12A** y **12B** muestran el cambio de color y fluorescencia, respectivamente, de muestras de membrana de fórmula (IV) (formas circulares del 1 al 7) y muestras del tejido de algodón recubierto con dicho copolímero de fórmula (IV) (formas rectangulares del 1 al 7). Dichas muestras fueron expuestas a concentraciones crecientes (de 1 a 7) de cadaverina de acuerdo con lo indicado anteriormente.

En la figura **12A** los colores grises más claros corresponden a colores amarillos muy pálidos y bajas concentraciones de cadaverina, y los colores grises más oscuros corresponden a colores naranjas y altas concentraciones de cadaverina. A medida que aumenta la concentración de cadaverina (de 1 a 7) se observa el paso de colores amarillo pálido (gris claro) a naranjas cada vez más intensos (gris oscuro).

La figura **12B** muestra el cambio de fluorescencia con luz ultravioleta de 365 nm. De manera análoga a la figura **12A**, a medida que aumenta la concentración de cadaverina (de 1 a 7) se observa una fluorescencia cada vez más intensa.

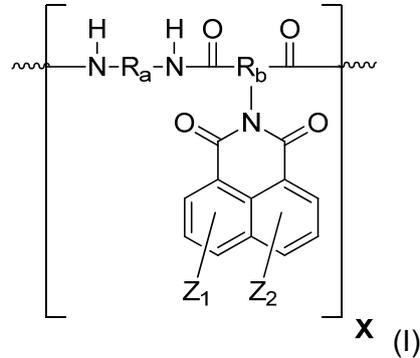
Se realizó la cuantificación de la cadaverina mediante la medida del color naranja, traducido a la componente B de los parámetros RGB obtenidos mediante fotografía con luz visible con una cámara fotográfica digital tal como se muestra en la figura **12C**. Se obtuvo un límite de detección de 0,58 ppm y un límite de cuantificación de 1,75 ppm. Se muestra en la **Tabla 3** el ajuste exponencial de dicha cuantificación:

Ecuacion	$y = A + B*x + C*x^2$		
Ajuste R2	0,99685		
		Valor	Error estandar
B	A	155,76396	1,67586
B	B	-3,04196	0,75968
B	C	-0,29105	0,04864

Tabla 3

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de fórmula (I) que comprende al menos una unidad X:

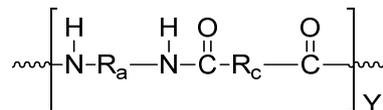


5 donde

- R_a es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo;
- R_b es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo arilo o heteroarilo;
- Z_1 y Z_2 son cada uno y de manera independiente H o halógeno, y donde Z_1 y Z_2 no pueden ser ambos H.

10

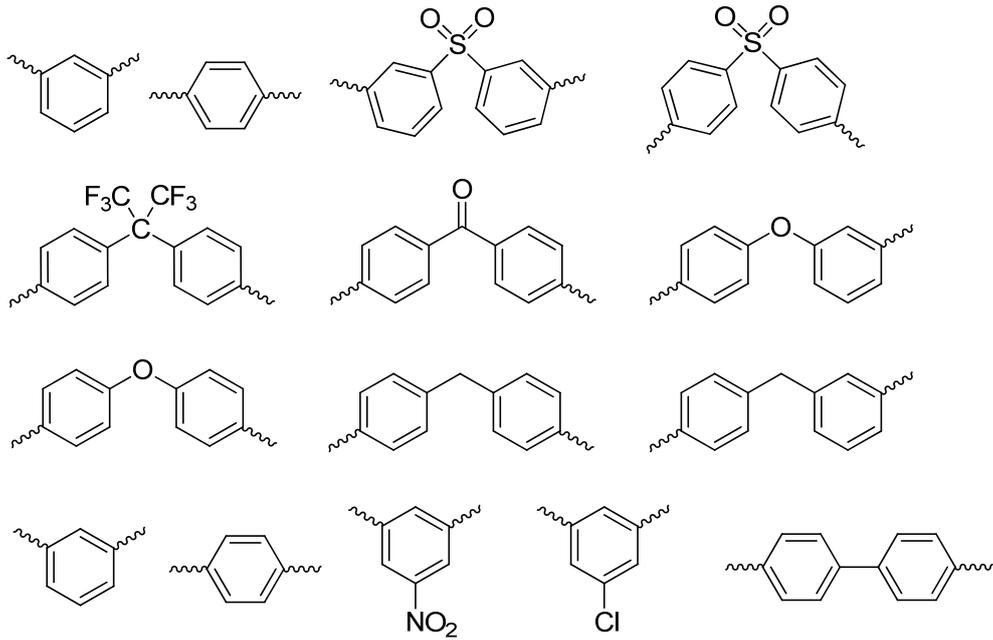
2. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos una unidad Y:



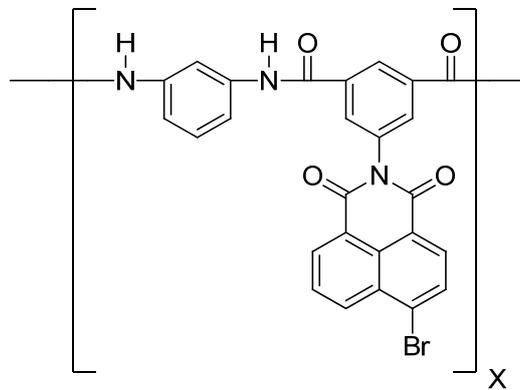
donde las unidades X e Y se encuentran en una relación molar de 0.01:99.99 hasta 100:0, y

15 donde R_c es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo, y donde dicho copolímero es un copolímero de fórmula (III).

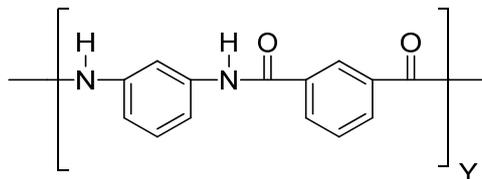
3. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 2, donde R_a , R_b y R_c son cada uno e independientemente un grupo seleccionado entre:



4. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho copolímero es un copolímero
 5 de fórmula (IV), en donde las unidades X son grupos



y donde las unidades Y son grupos:



- 10 5. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde las unidades X e Y se encuentran en una relación molar de 0,5:9:5 a 1,5:8,5.

6. Fibra textil recubierta con al menos un copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

5

7. Uso de un copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o de las fibras de la reivindicación 5, para la detección de aminos en fase gaseosa.

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, donde dichas aminos se detectan y/o cuantifican en dicho copolímero, o en dicha fibra textil, mediante al menos un método seleccionado independientemente entre:

- la utilización de una escala colorimétrica que comprende al menos dos tonalidades de color diferentes, donde cada una de dichas tonalidades define un rango de concentración de dichas aminos;
- 15 - la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- la utilización de técnicas espectroscópicas.

9. Método de determinación del nivel de deterioro de un alimento que comprende:

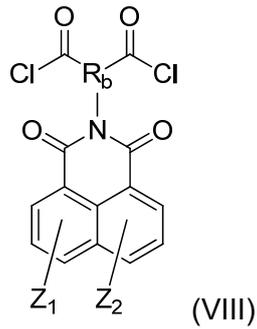
(a) introducir un copolímero de las reivindicaciones 1 a 5, o un material que lo comprende, dentro de un recipiente que contiene dicho alimento, y donde dicho copolímero, o el soporte que lo comprende, no está en contacto directo con el alimento,

(b) detectar y/o cuantificar en dicho copolímero, o en el material que lo comprende, al menos una amina biógena en fase gaseosa producida por dicho alimento, mediante al menos, un método seleccionado independientemente entre:

- 25 - la utilización de una escala colorimétrica que comprende al menos dos tonalidades de color diferentes, donde cada una de dichas tonalidades define un rango de concentración de dichas aminos;
- la utilización de los parámetros RGB de una fotografía digital; o
- la utilización de técnicas espectroscópicas;

30

10. Compuesto de formula (VIII):



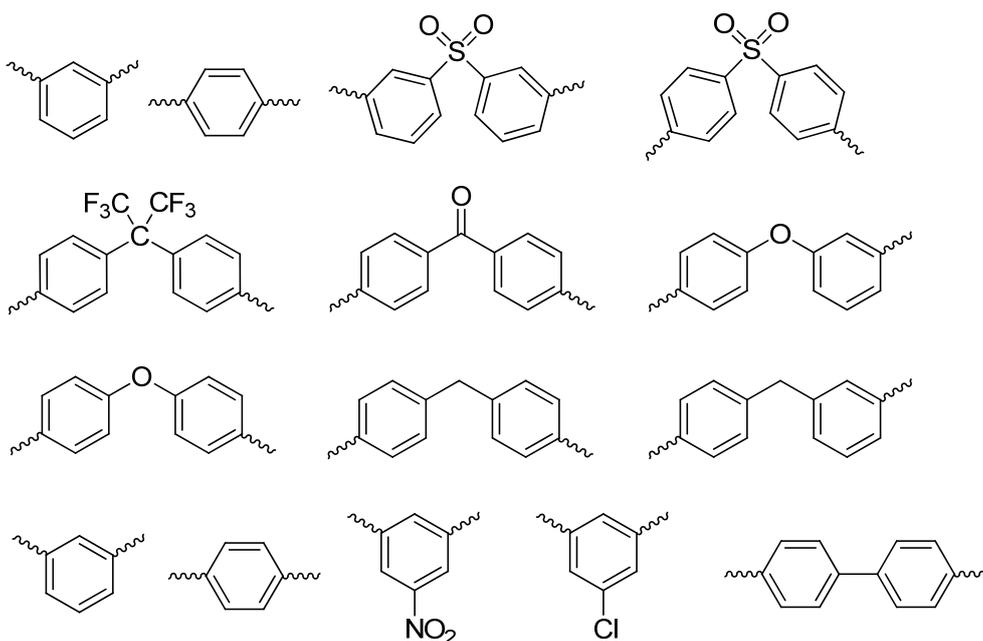
donde R_b es un grupo seleccionado entre alquilo, arilo o heteroarilo; Z_1 y Z_2 son cada uno y de manera independiente H o halógeno, y donde Z_1 y Z_2 no pueden ser ambos H.

5

11. Método de obtención de un copolímero de fórmula (I), donde dicho método comprende realizar una policondensación del compuesto de fórmula (VIII) de la reivindicación 10, con al menos otro monómero que comprende dos grupos amino de fórmula $H_2N-R_a-NH_2$.

10 12. Método de obtención de acuerdo con la reivindicación 11, donde la policondensación comprende además un tercer monómero seleccionado entre un dicloruro de ácido $Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl$ o un diácido carboxílico $HO(CO)-R_c-(CO)OH$, donde R_c es un grupo seleccionado independientemente entre alquilo, arilo o heteroarilo.

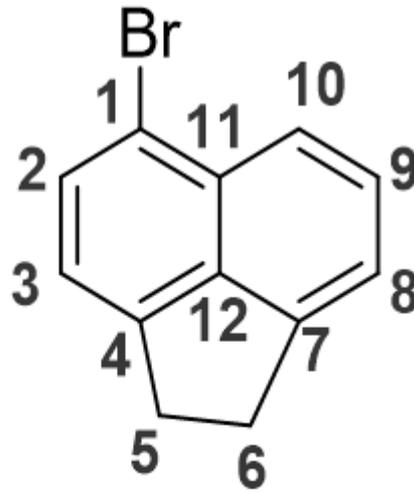
15 13. Método de obtención de acuerdo con la reivindicación 12, donde R_a , R_b y R_c se seleccionan cada uno y de manera independiente entre:



14. Método de obtención de acuerdo con la reivindicación 13, donde el tercer monómero es un dicloruro de ácido Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl, y donde la relación molar entre la diamina H₂N-R_a-NH₂ y del total de dicloruro de ácido Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl junto con el compuesto de fórmula (VIII) es de 1:1, y la relación molar entre el dicloruro de ácido Cl-C(O)-R_c-C(O)-Cl y compuesto de fórmula (VIII) es de entre 1.1:9.9 a 9.9:1.1.
- 5
15. Método de obtención de acuerdo con la reivindicación 14, donde R_a, R_b y R_c son cada uno un grupo fenilo.
- 10
16. Uso del compuesto de formula (VIII) de la reivindicación 10 para la fabricación de un polímero detector de aminas en fase gaseosa, o de una fibra textil recubierta con dicho polímero.
- 15
17. Uso del compuesto de formula (VIII) de la reivindicación 10 para la detección de aminas en fase gaseosa.

Figura 1

A



B

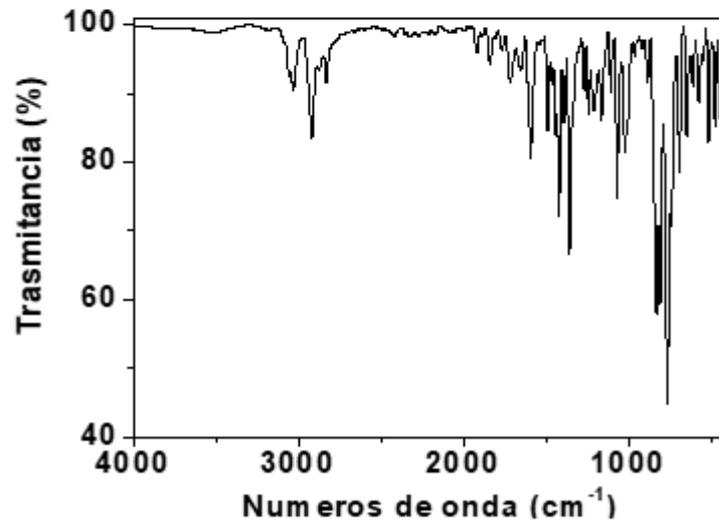
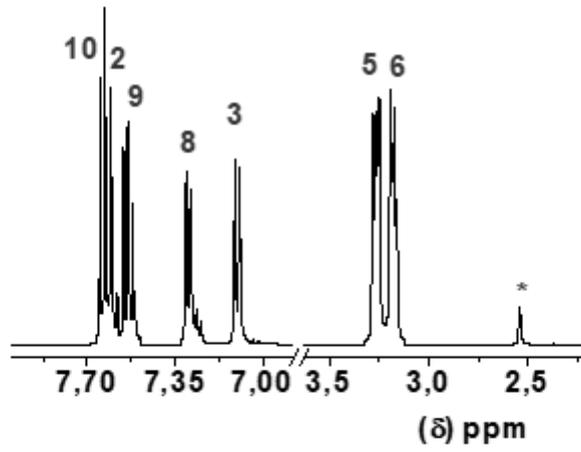


Figura 1 (cont.)

C



D

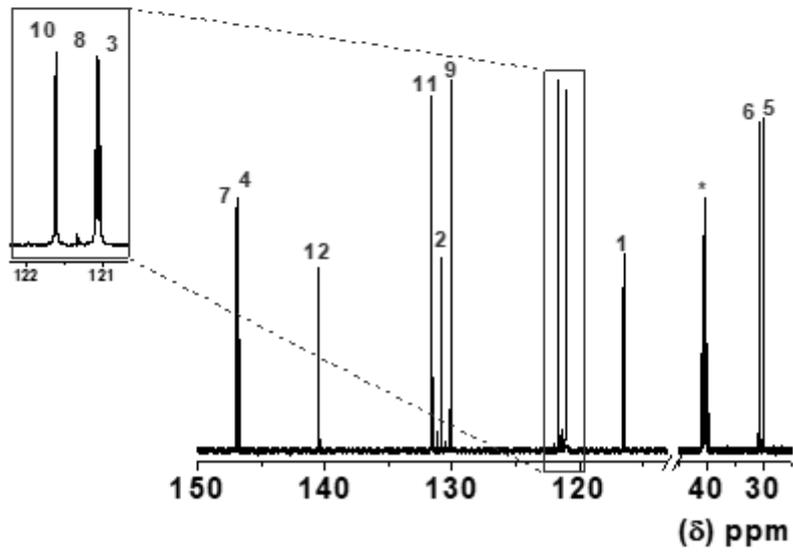


Figura 2

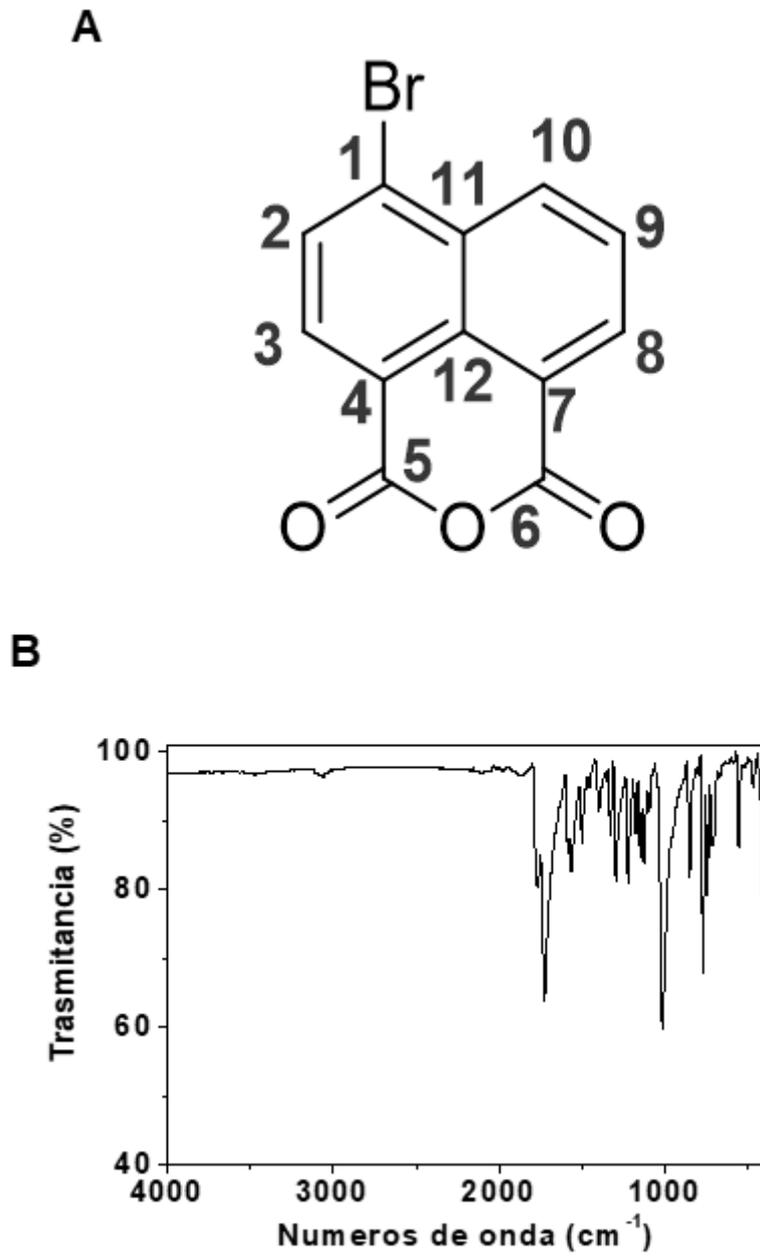
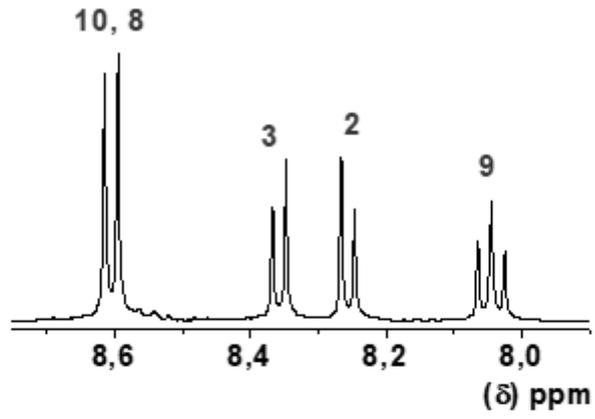


Figura 2 (cont.)

C



D

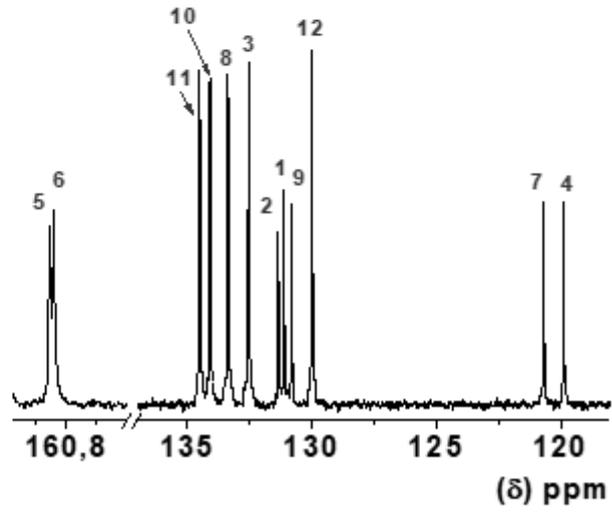
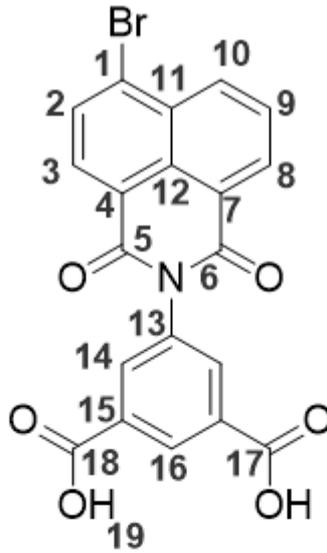


Figura 3

A



B

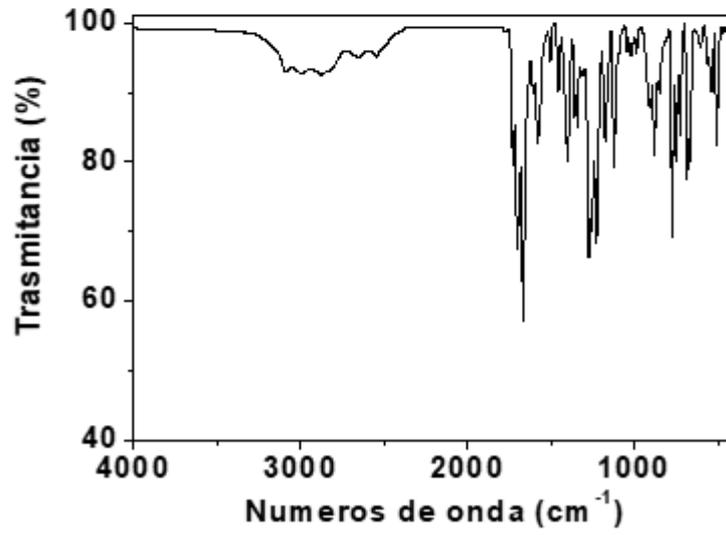


Figura 3 (cont.)

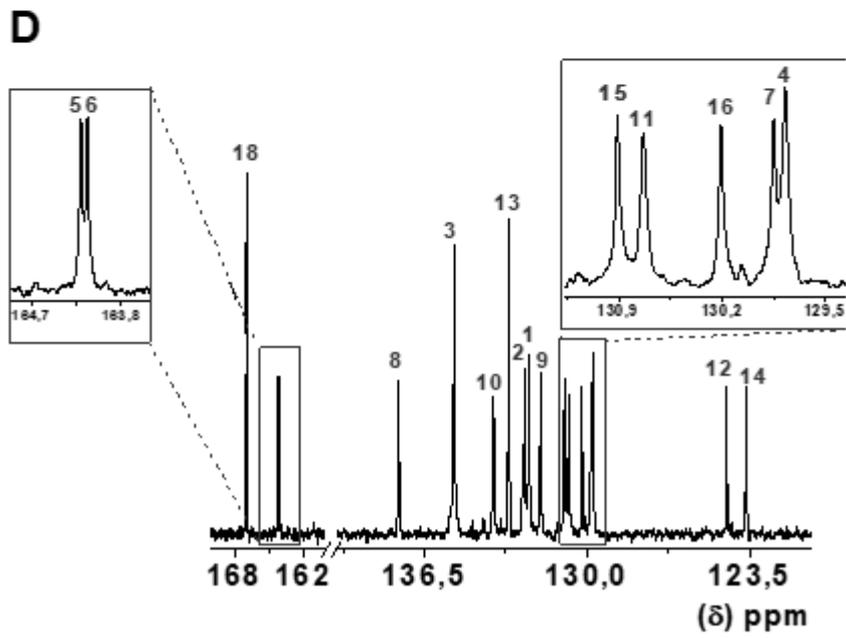
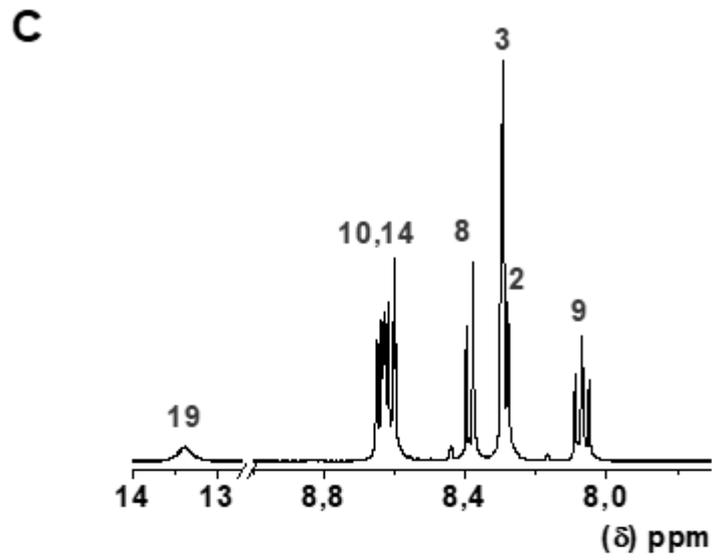
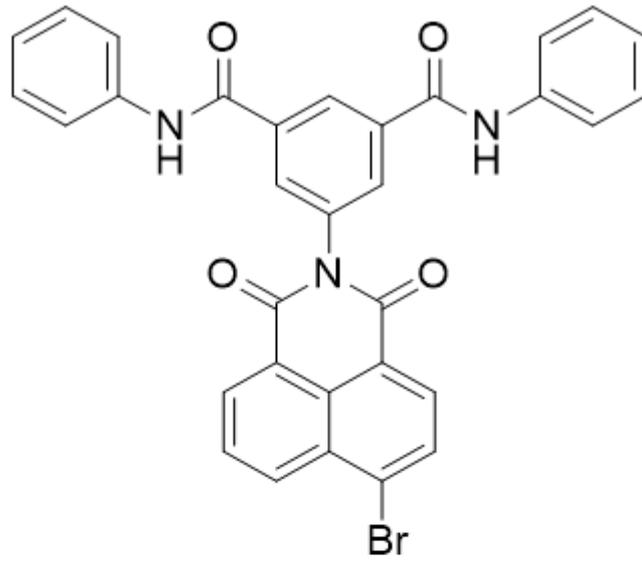


Figura 4

A



B

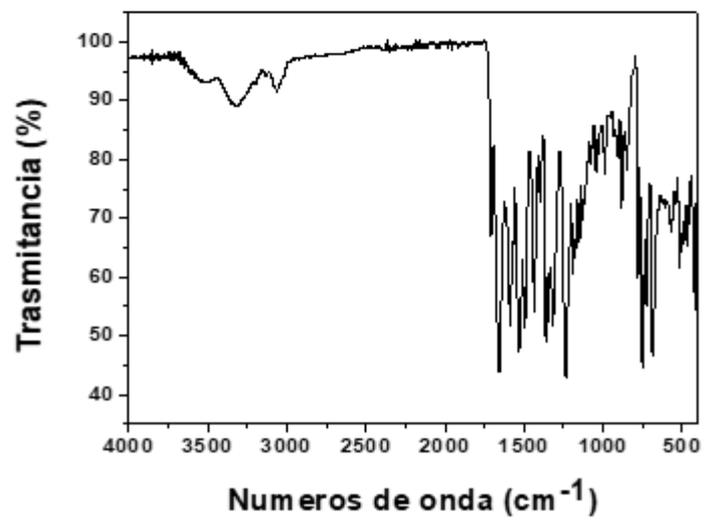
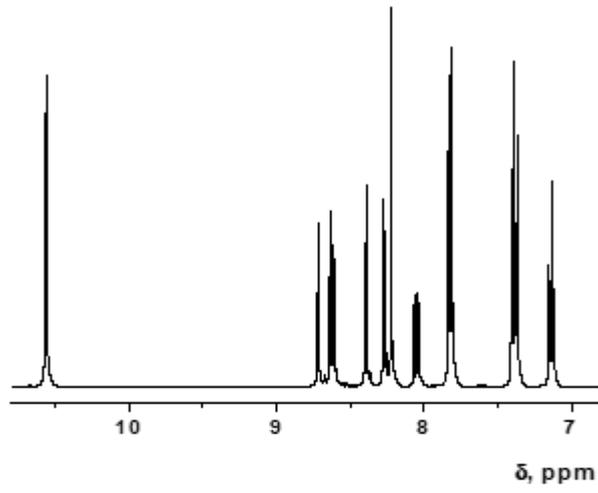


Figura 4 (cont.)

C



D

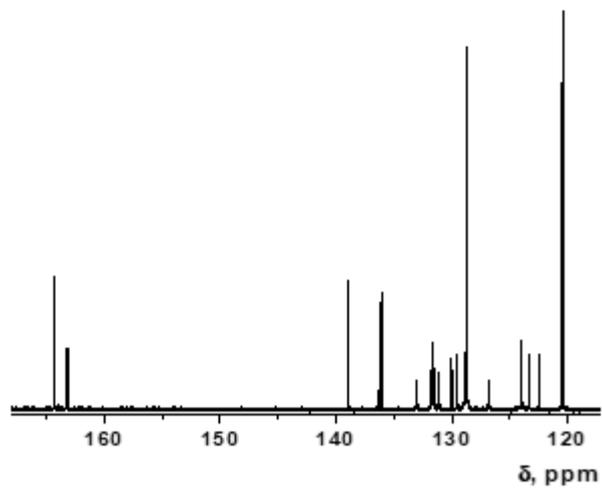


Figura 5

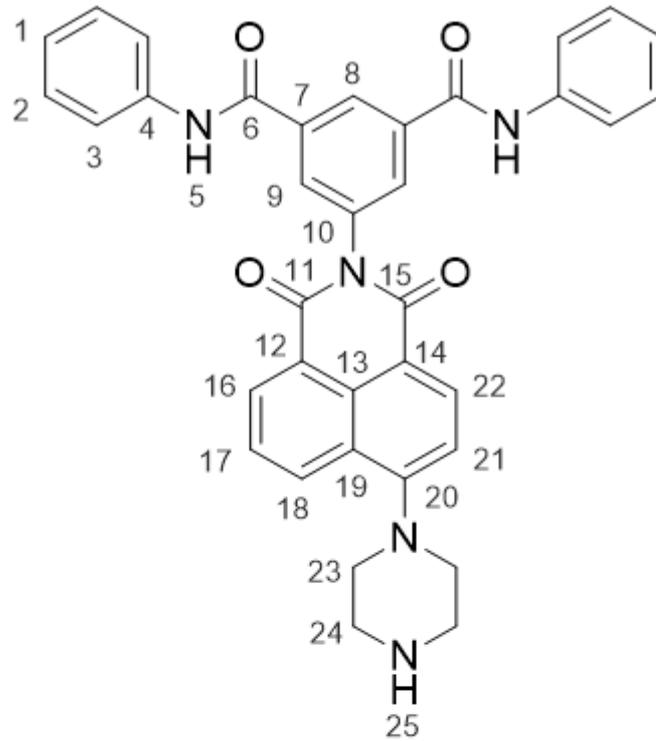
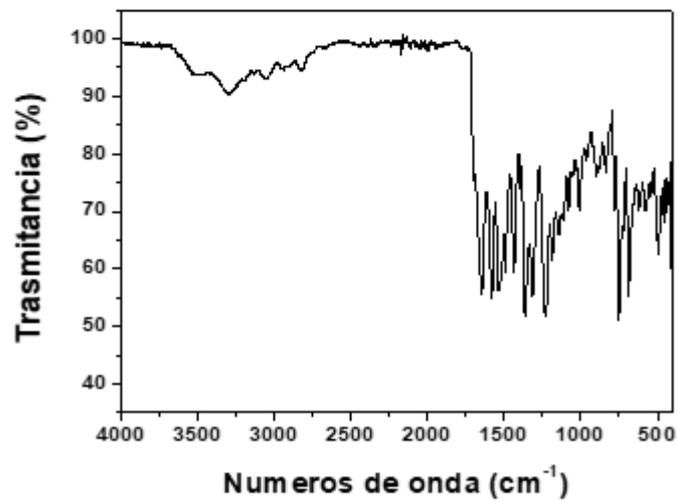
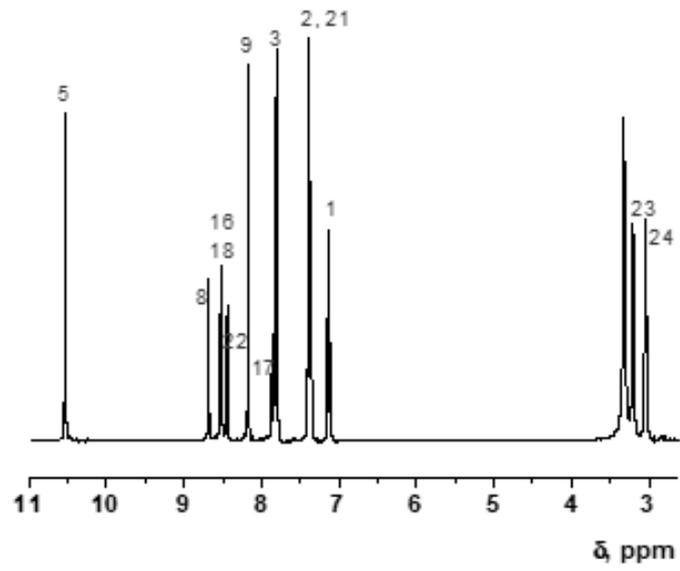
A**B**

Figura 5 (cont.)

C



D

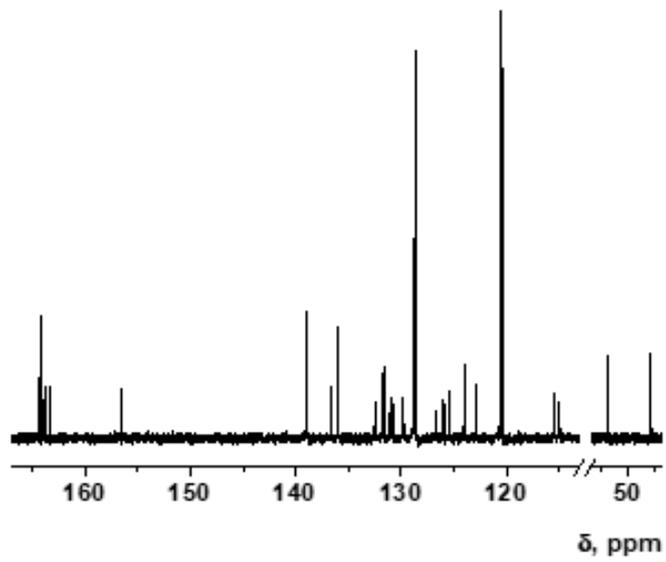
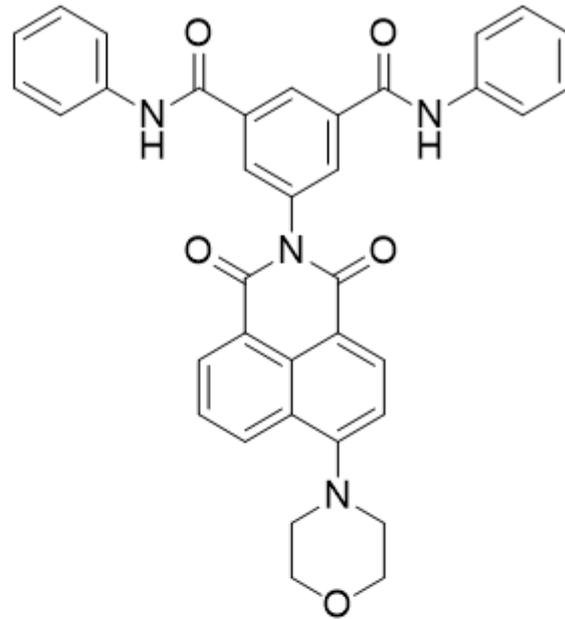


Figura 6

A



B

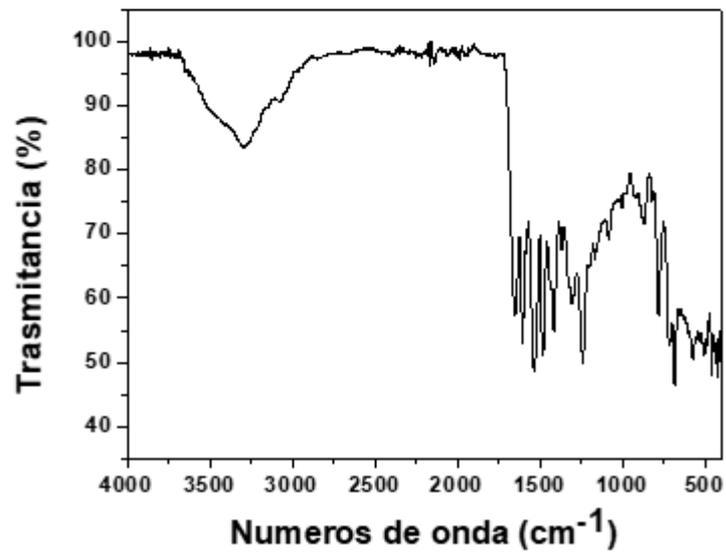
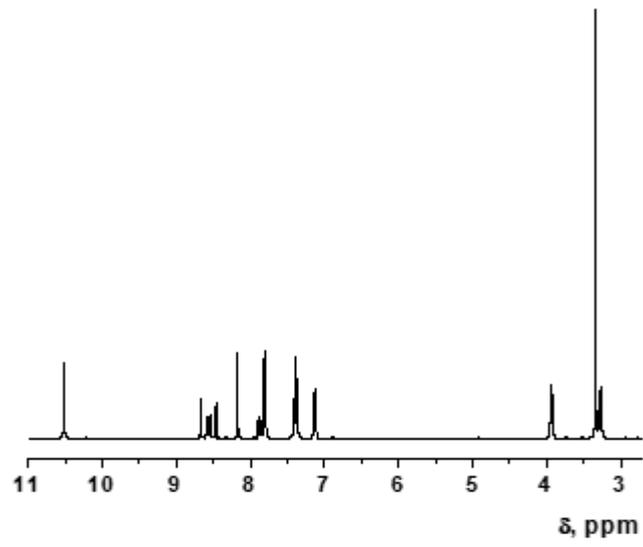


Figura 6 (cont.)

C



D

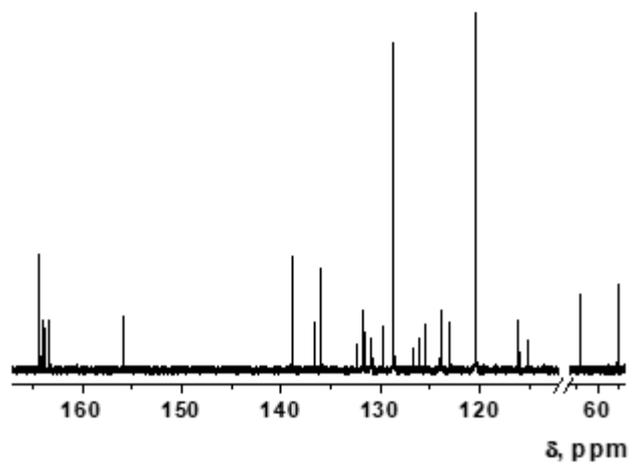
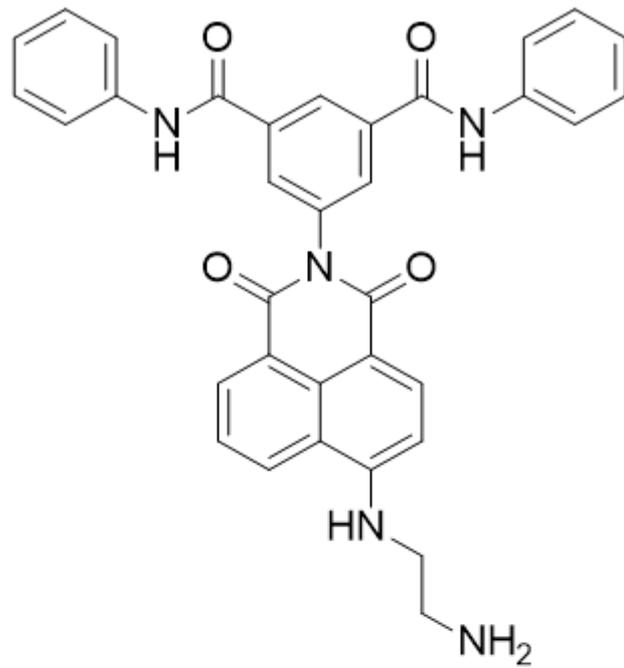


Figura 7

A



B

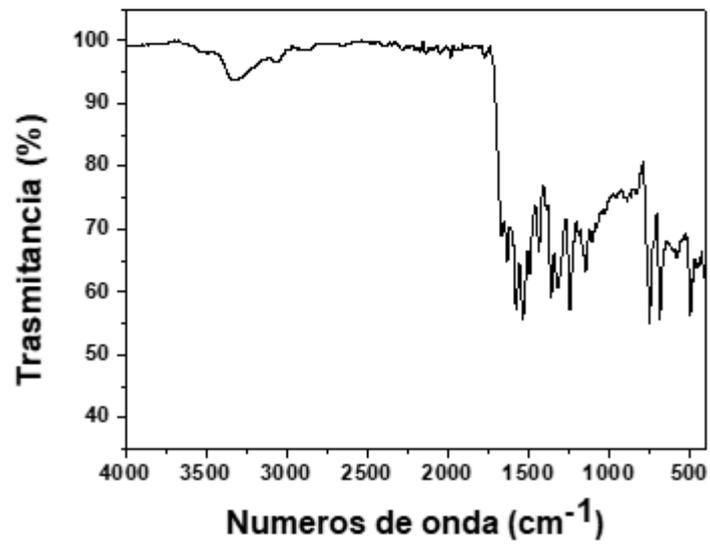
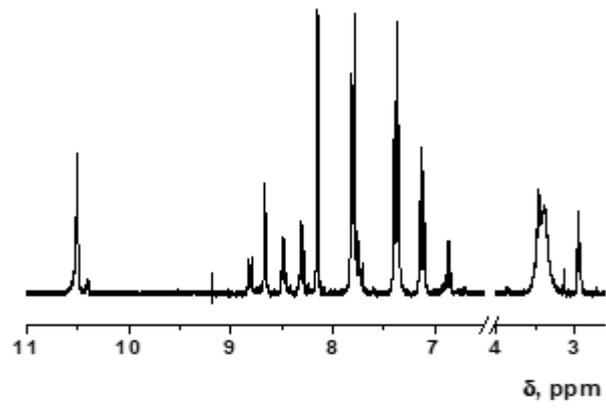


Figura 7 (cont.)

C



D

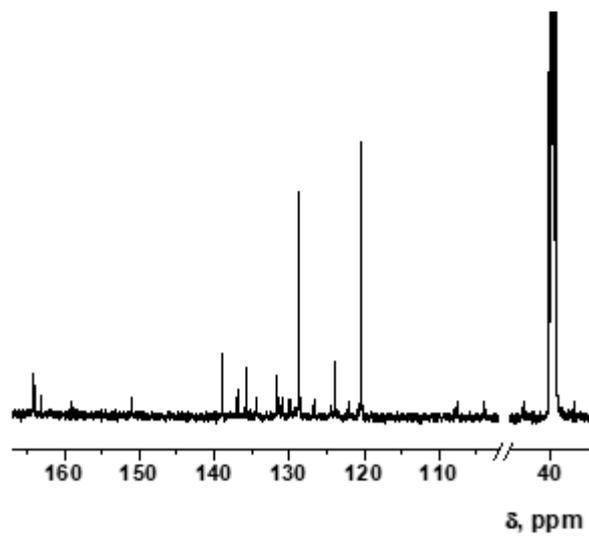
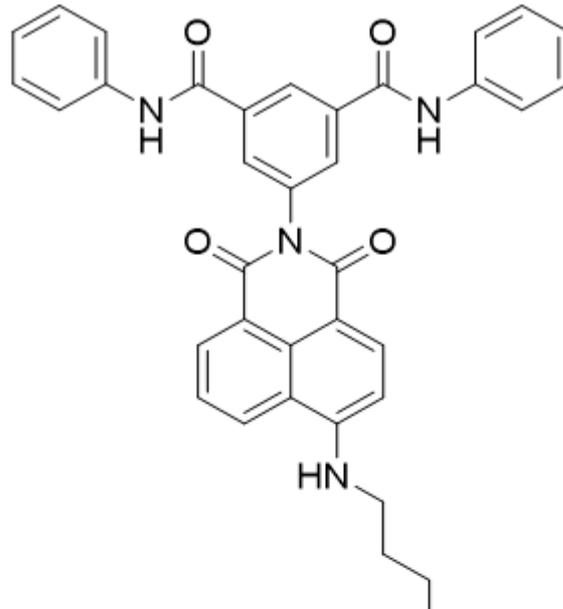


Figura 8

A



B

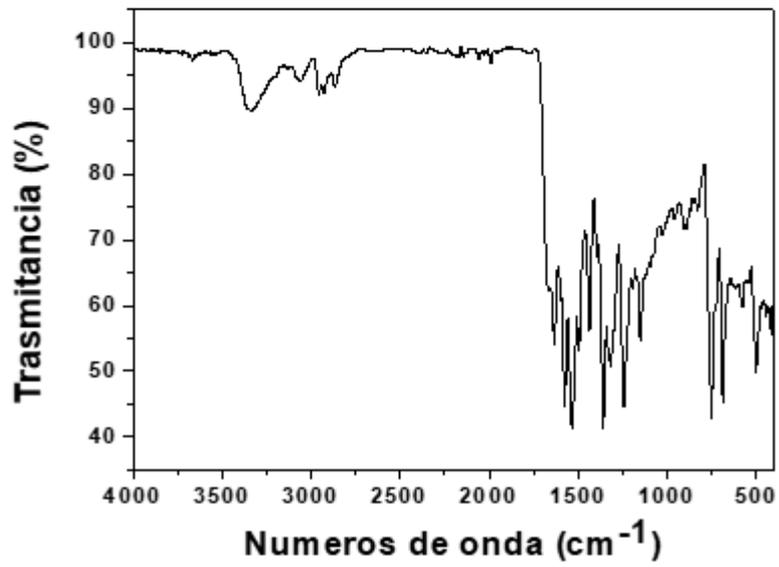
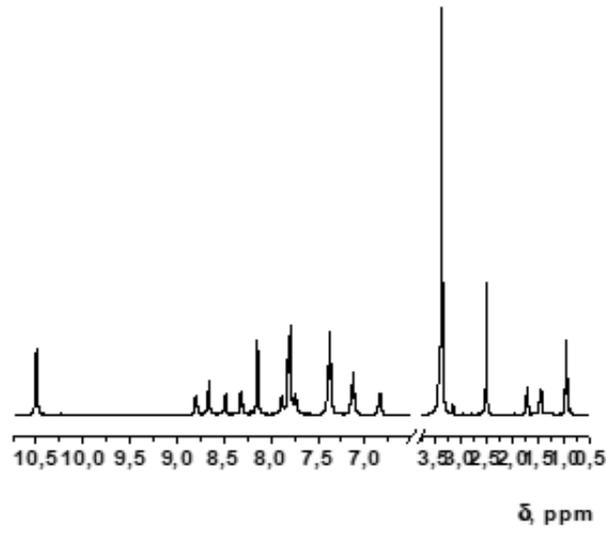


Figura 8 (cont.)

C



D

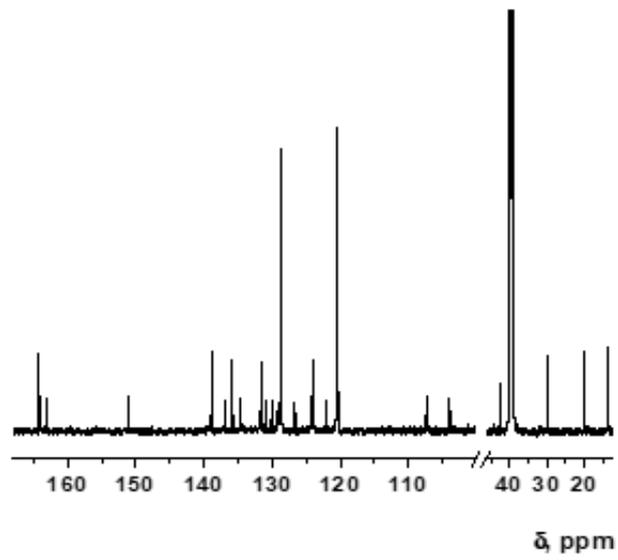


Figura 9

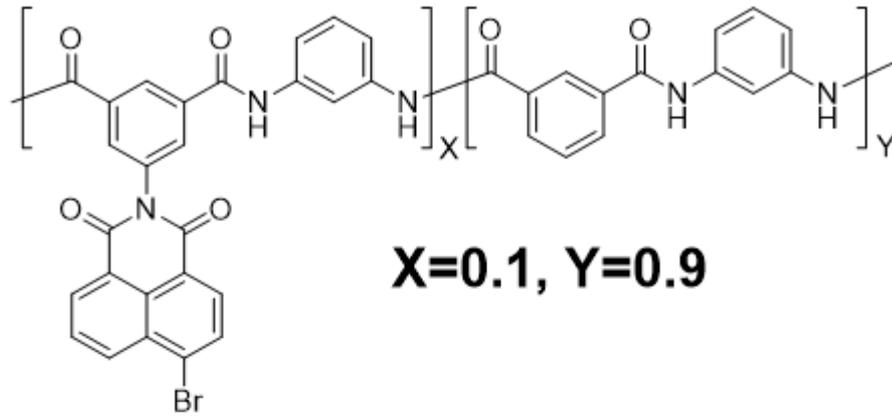
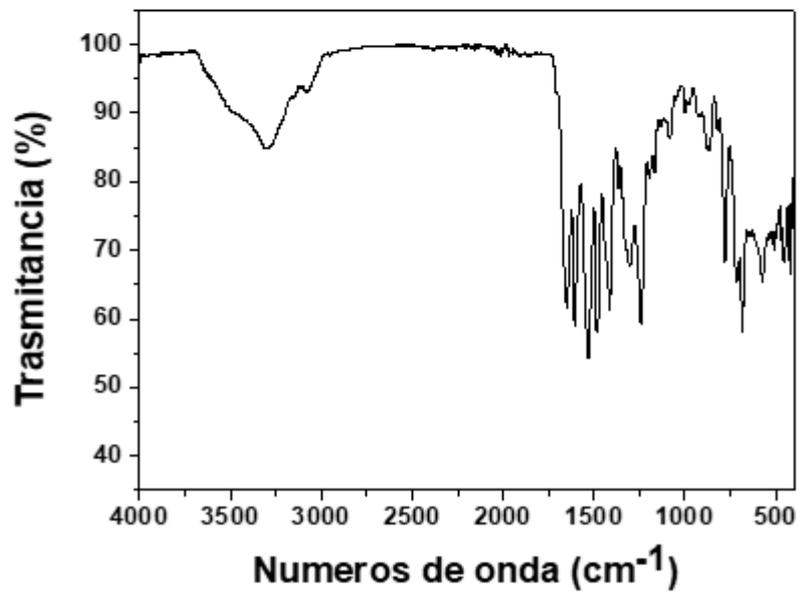
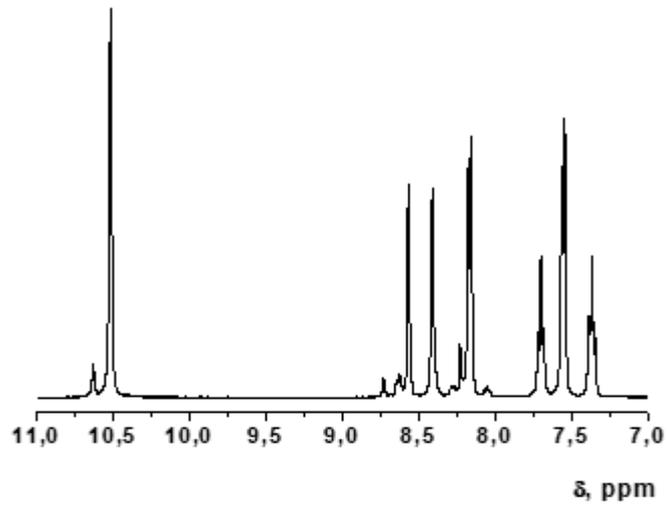
A**B**

Figura 9 (cont.)

C



D

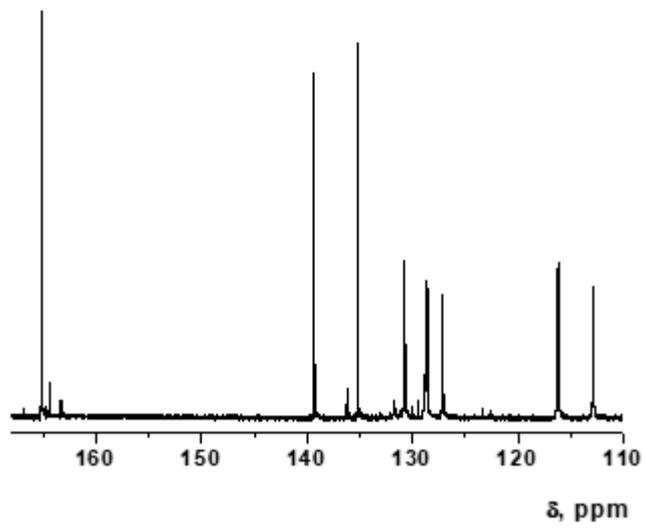
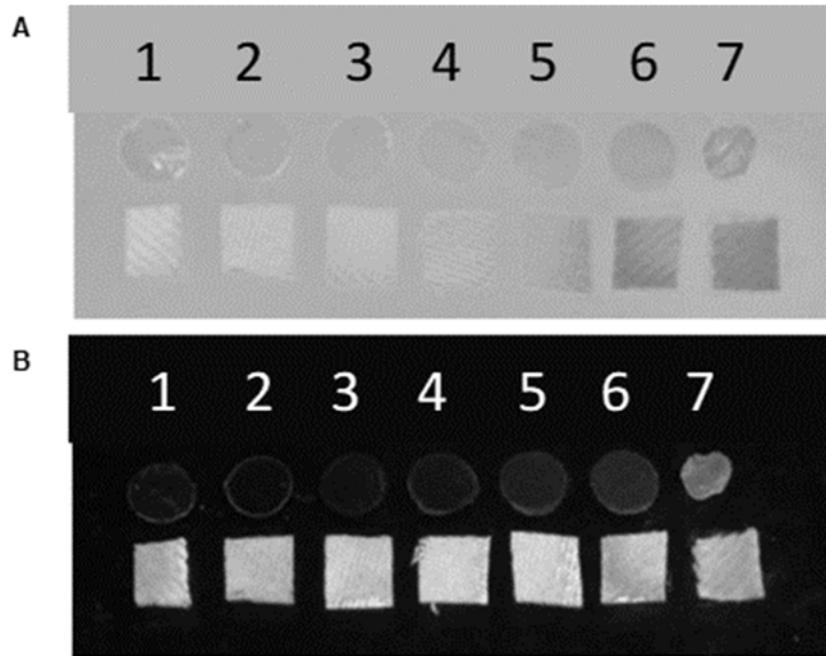


Figura 10



C

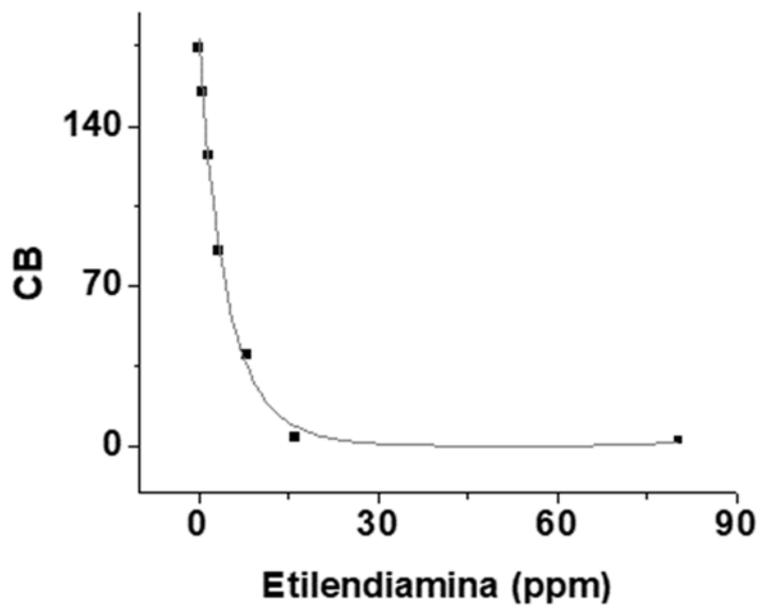


Figura 11

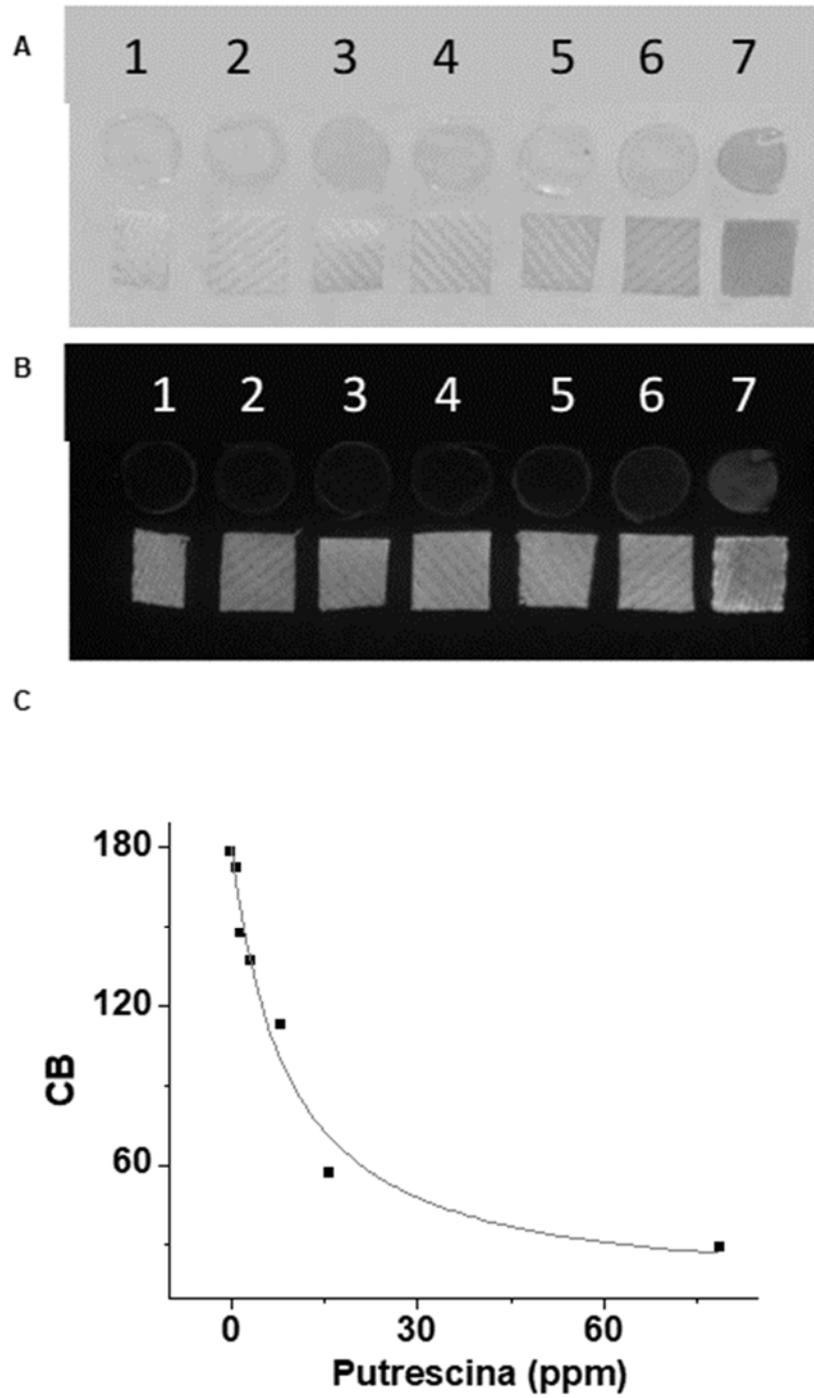
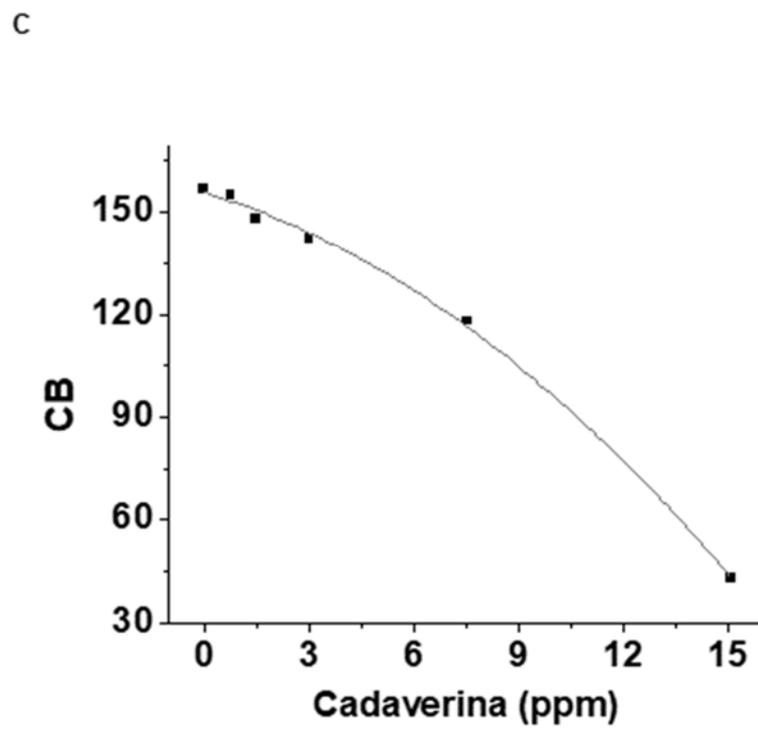
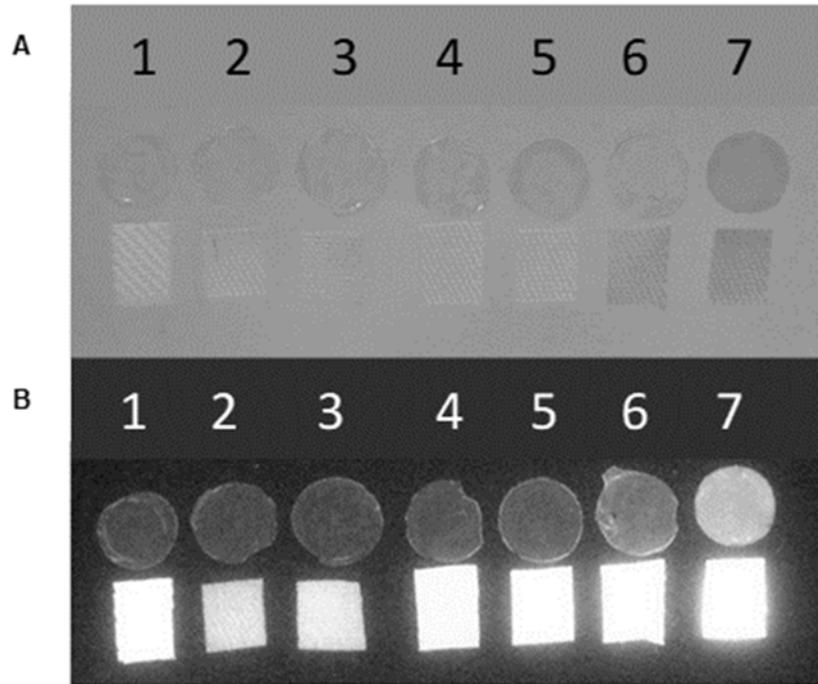


Figura 12





- ②① N.º solicitud: 201730765
②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.06.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 8697792 B2 (RUCH THOMAS et al.) 15/04/2014, columna 2, línea 13 – columna 3, línea 20; columna 4, líneas 55-64; Columna 11, líneas 14-19; ejemplos 2-4.	1, 2, 5, 6, 10-12, 16, 17
X	S. MALLAKPOUR et al. "Evaluations of thermal decomposition properties for optically active polymers based on support vector machine". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, Vol. 116, Páginas 989-1000. Ver resumen; página 990, columna 2, párrafo 2; tabla 1, apartado m.	1
A	RAMAKRISHNAM RAJU, M. V. et al. "A facile ratiometric fluorescent chemodosimeter for hydrazine based on Ing-Manske hydrazinolysis and its applications in living cells". Dyes and pigments, 2013, Vol. 103, Páginas 9 – 20. ISSN 0143-7208, <DOI: doi: 10.1016/j.dyepig.2013.11.015>. Ver resumen; página 10, columna 1, párrafo 2; esquema 1.	1-17
A	EL-BETANY, A. M. M. et al. "The synthesis and fluorescence properties of macromolecular components based on 1, 8-naphthalimide derivatives and dimers". Tetrahedron Letters, 2011, Vol. 53, N. 7, Páginas 808 - 810, ISSN 0040-4039, <DOI: doi:10.1016/j.tetlet.2011.12.009>. Ver resumen.	1-17
A	ES 2557332 A1 (UNIV BURGOS) 25/01/2016, Reivindicaciones 1 y 12-15.	1-17

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 23.10.2017	Examinador N. Martín Laso	Página 1/2
------------------------------------------------	------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G69/32 (2006.01)

C08G69/26 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08K5/3437 (2006.01)

G01N33/52 (2006.01)

G01N21/29 (2006.01)

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

C08G, C08K, G01N

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

INVENES, EPODOC, WPI, DB-TXT, NPL, XPESP, BIOSIS