

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 603**

51 Int. Cl.:

G01N 29/036 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 29/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2016 PCT/EP2016/075238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2017 WO17068046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2016 E 16785127 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3365674**

54 Título: **Utilización de oligosilsesquioxanos octaédricos funcionalizados como materiales sensibles en sensores químicos destinados a detectar la presencia de estupefacientes en un medio gaseoso**

30 Prioridad:

20.10.2015 FR 1559995

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

01.04.2020

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**HAIRAUT, LIONEL;
GREGIS, GEOFFREY;
CHAMPEAU, MATHILDE y
MINOT, BENOÎT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 751 603 T3

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

DESCRIPCIÓN

Utilización de oligosilsesquioxanos octaédricos funcionalizados como materiales sensibles en sensores químicos destinados a detectar la presencia de estupefacientes en un medio gaseoso

5

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la detección de estupefacientes.

Más específicamente, se refiere al uso de oligosilsesquioxanos octaédricos funcionalizados como materiales sensibles en sensores químicos que están destinados a detectar la presencia de estupefacientes, sus precursores y/o sus productos de degradación en un medio gaseoso y, en particular, opiáceos, cocaína, cannabinoides, anfetaminas, dietilamida del ácido lisérgico (o LSD), catina y catinona (que son dos alcaloides presentes en el khat), derivados sintéticos de la catinona, ácido γ -hidroxibutírico (también conocido como "droga de los violadores"), ketamina, nitrito de isoamilo y nitrito de *n*-amilo (que se incluyen en la composición de los poppers), así como sus isómeros, sales, ésteres y éteres.

15

La invención se puede aplicar en particular en la lucha contra el tráfico de estupefacientes, también llamado narcotráfico.

20

También se puede aplicar en la detección del consumo ilícito de estupefacientes en lugares de uso colectivo, ya sea público o privado, tales como establecimientos educativos (colegios, escuelas secundarias, universidades, etc.), instalaciones deportivas, transporte público, estaciones, aeropuertos, administraciones, empresas, clubes nocturnos, etc., así como en el contexto de controles de seguridad (controles en carretera, por ejemplo) o investigaciones judiciales.

25

Estado de la técnica anterior

Según la Organización Mundial de la Salud, el tráfico de estupefacientes, es, en dólares, el tercer comercio en importancia del mundo, detrás de los de petróleo y alimentos, pero justo por delante de las armas y los medicamentos.

30

Además de causar problemas de salud reales (muertes por sobredosis, transmisión de agentes infecciosos como el VIH o el VHC) y problemas sociales, el tráfico de estupefacientes genera una criminalidad específica y la creación de redes de tipo mafioso, con sus contingentes de guerras de pandillas, ajuste de cuentas, etc.

35

La lucha contra el tráfico de estupefacientes es, por lo tanto, un problema importante.

Sin embargo, implica que los servicios a cargo de esta lucha y, en particular, los servicios de aduanas y policía pueden tener medios que les permitan detectar en el sitio la presencia de estupefacientes, particularmente en el aire circundante.

40

En la actualidad, el método más utilizado para detectar vapores de estupefacientes en el sitio es el uso de perros rastreadores adiestrados y entrenados para este propósito. Sin embargo, el uso de perros rastreadores tiene la desventaja de requerir un entrenamiento prolongado de los perros y sus amos y no ser apto para operaciones prolongadas debido a que la capacidad de atención de los perros es limitada. Además, los perros rastreadores no pueden detectar estupefacientes a los que no han sido sensibilizados.

45

Por lo tanto, estamos intentando cada vez más reemplazar a los perros rastreadores con dispositivos portátiles.

50

En el campo de los dispositivos portátiles, existen dispositivos que detectan estupefacientes por espectrometría de movilidad iónica. Estos dispositivos tienen la ventaja de permitir una detección rápida (en unas pocas decenas de segundos como máximo) y bajos costos de la presencia de estupefacientes. Por otro lado, la espectrometría de movilidad iónica es una técnica poderosa para detectar la presencia de estupefacientes en las superficies, pero resulta mucho menos confiable cuando se trata de detectar estupefacientes en forma de vapores. Además, esta técnica requiere la presencia de una fuente radiactiva, lo que implica que los dispositivos solo pueden usarse bajo la responsabilidad de una persona competente en protección radiológica y por personas con nociones de protección radiológica.

55

En los últimos años, el desarrollo de sensores capaces de detectar en tiempo real especies químicas gaseosas está en pleno apogeo. El funcionamiento de estos sensores se basa en el uso de una película de un material sensible, es decir, de un material con al menos una propiedad física *P* (masa, temperatura, conductividad eléctrica, absorbancia, fluorescencia etc.) que se modifica en contacto con las moléculas de gas deseadas, que tiene un sistema capaz de medir en tiempo real cualquier variación de esta propiedad física y así resaltar la presencia de las moléculas de gas deseadas.

60

65

Las ventajas de los sensores químicos son múltiples: resultados instantáneos, posibilidad de miniaturización y, por lo tanto, portabilidad, maniobrabilidad y autonomía significativa, bajos costos de fabricación y operación, etc. Por contra, es obvio que su rendimiento es extremadamente variable dependiendo de la naturaleza del material sensible utilizado.

Hasta la fecha, los materiales sensibles que se han propuesto para la detección de vapores estupefacientes se limitan a polímeros con impresión molecular que contienen complejos de lantánidos y a complejos de antígeno/anticuerpo que utilizan inmunoensayos (US 2003/0003587, [1]; Stubbs et al. *IEEE Sensors Journal* 2005, 5, 335-339, [2]; Frisk et al. *Lab on a Chip* 2008, 8, 1648-1657, [3]), lo que es muy poco.

Además, varios autores han investigado recientemente las propiedades de sorción de oligosilsesquioxanos poliédricos, también conocidos como silsesquioxanos oligoméricos poliédricos o POSS, y la posibilidad de usarlos como materiales sensibles en sensores químicos.

Así, fue propuesto por Massera et al. (*Sensors and Actuators B* 2008, 129, 487-490, [4]) utilizar un copolímero de oligosilsesquioxano octaédrico funcionalizado con grupos isobutilo y metacrilato de *n*-butilo como material sensible en un sensor resistivo para detectar amoníaco, compuestos orgánicos volátiles (COV) y vapor de agua.

Sirbuly et al. (*Advanced Materials* 2008, 20, 4724-4727, [5]) han propuesto utilizar un material nanocompuesto poroso que consiste en un oligosilsesquioxano octaédrico funcionalizado con grupos propilamonio y paladio como material sensible en un sensor óptico para detectar la presencia de hidrógeno en la atmósfera. El sensor ha demostrado ser efectivo solo para un contenido de hidrógeno atmosférico de no más del 10 %, la señal emitida por el sensor está de hecho saturada más allá de este contenido.

Además, Hartmann et al. (US 7.998.415, [6]) han propuesto utilizar materiales que consisten en una matriz polimérica del tipo matriz de un policarbosilano en la que se dispersa, como una carga de partículas sólidas, un oligosilsesquioxano octaédrico funcionalizado con grupos básicos unidos por enlaces de hidrógeno, como materiales sensibles en sensores de ondas acústicas superficiales (o sensores SAW) para detectar vapores explosivos, como vapores de dinitrotolueno y gases enervantes.

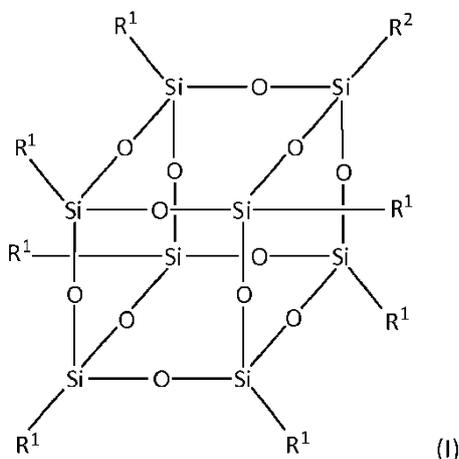
Por otro lado, según el conocimiento de los inventores, hasta el día de hoy nunca se ha propuesto el uso de oligosilsesquioxanos octaédricos para detectar estupefacientes y, en particular, como materiales sensibles en sensores químicos destinados a detectar la presencia de estupefacientes en un medio gaseoso.

Sin embargo, en el contexto de su trabajo en el desarrollo de sensores químicos destinados a la detección de estupefacientes, los inventores han descubierto que los oligosilsesquioxanos octaédricos reaccionan con una gran sensibilidad a los vapores de cierto número de estupefacientes en un medio gaseoso y son por lo tanto susceptibles de constituir materiales sensibles de elección para sensores químicos destinados a detectar la presencia de estos estupefacientes en un medio gaseoso.

Y es en esta observación en la que se basa la presente invención.

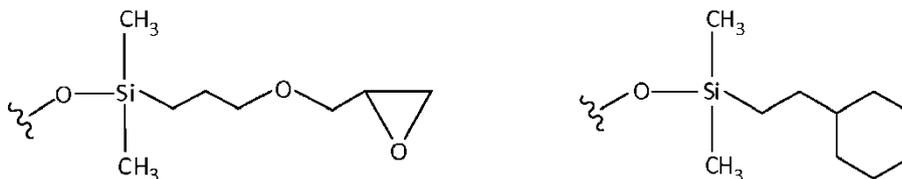
Exposición de la invención

El objetivo de la invención es, por lo tanto, el uso de al menos un oligosilsesquioxano octaédrico (en lo sucesivo simplemente llamado "POSS") que responde a la siguiente fórmula general (I):

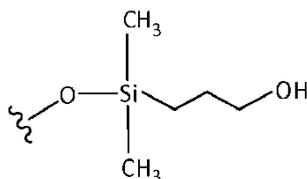


en la que:

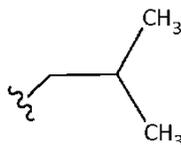
– R¹ y R² son idénticos entre sí y representan un grupo de fórmula:



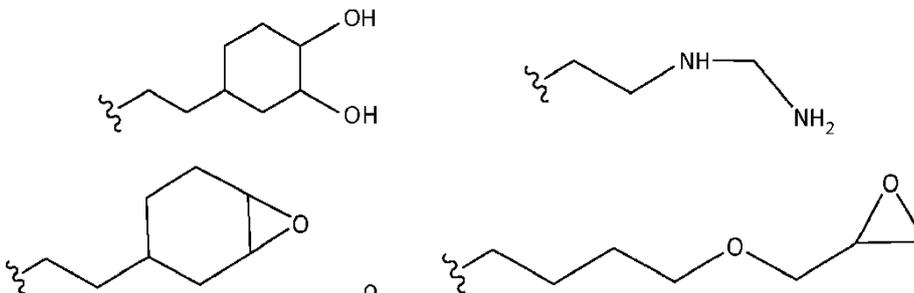
5
o



10 – R¹ y R² son diferentes entre sí, en cuyo caso R¹ representa un grupo de fórmula:



15 mientras que R² representa un grupo de fórmula:



20 como material sensible en un sensor químico para detectar la presencia en un medio gaseoso de al menos un compuesto seleccionado de opiáceos, cocaína, cannabinoides, anfetaminas, dietilamida del ácido lisérgico, catina, catinona, derivados sintéticos de catinona, ácido γ -hidroxi-butírico, ketamina, nitrito de isoamilo, nitrito de *n*-amilo, sus isómeros, sus sales, sus ésteres, sus éteres, sus precursores y sus productos de degradación.

25 En lo que precede y en lo que sigue, se entiende por “*estupefaciente*” cualquier psicotropeo cuya producción, comercio, transporte, importación, exportación, posesión, uso y consumo son ilícitos o sujetos a regulación.

30 Por “*psicotropeo*” se entiende cualquier sustancia química, de origen natural o sintético, que actúa sobre el sistema nervioso central induciendo cambios en la percepción, sensación, estado de ánimo o conciencia.

35 Por “*opiáceo*” se entiende cualquier compuesto que actúa sobre los receptores de opioides en humanos y esté presente de forma natural en el opio como: morfina, codeína o tebaína, o se obtenga sintéticamente como heroína, hidromorfona, hidrocodona, oximorfona, oxycodona, metadona, tilidina, tramadol, buprenorfina, fentanilo o dihidrocodeína.

40 Por “*cannabinoide*” se entiende cualquier compuesto que actúa sobre los receptores de cannabinoides en humanos y está presente de forma natural en el cannabis, como el Δ^9 -tetrahidrocannabinol (o THC) o la tetrahidrocannabivarina, se obtenga sintéticamente como el 1-pentil-3-(1-naftoil)indol (o JWH-018), el 2-[(1*R*,3*S*)-3-hidroxiciclohexil]-5-(2-metiloctan-2-il)fenol (o CP 47,497), el 2-[(1*R*,3*S*)-3-hidroxiciclohexil]-5-(1,1-dimetilhexil)fenol (o (C6)-CP 47,497), el 2-[(1*R*,3*S*)-3-hidroxiciclohexil]-5-(2-metil-nonan-2-il)fenol (o (C8)-CP 47,497), el 2-[(1*R*,3*S*)-3-hidroxiciclohexil]-5-(2-metil-decan-2-il)fenol (o (C9)-CP 47,497), o el (6*aR*, 10*aR*)-9-(hidroximetil)-6,6-dimetil-3-(2-metil-octan-2-il)-6*a*,7,10,10*a*-tetrahidrobenzo[*c*]-cromen-1-ol (o HCl); 210).

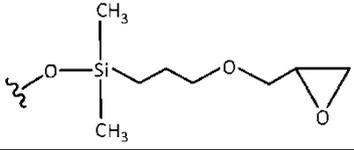
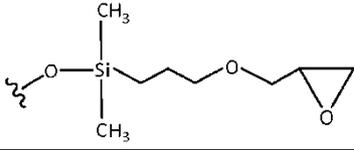
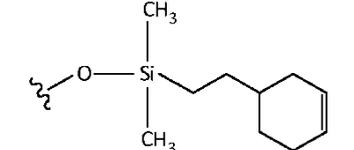
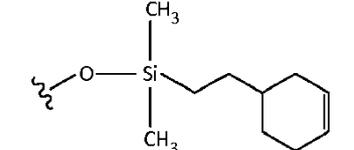
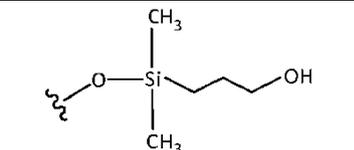
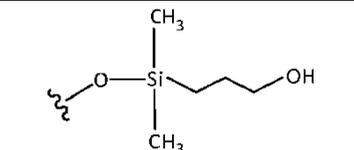
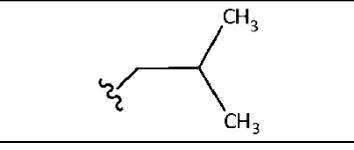
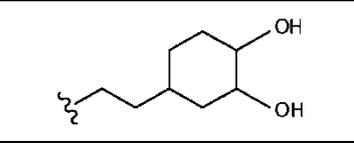
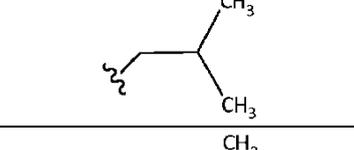
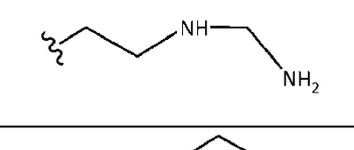
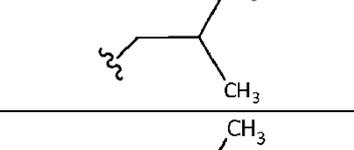
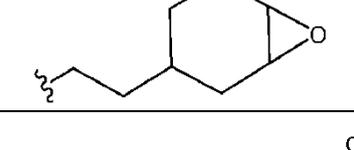
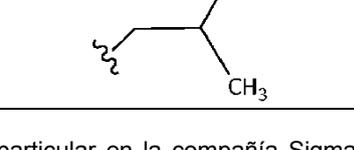
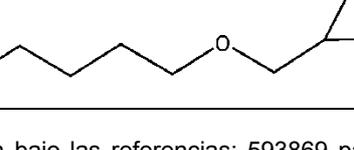
5 Por “*anfetamina*” se entiende cualquier compuesto derivado de la feniletilamina por metilación del átomo de carbono situado en α del grupo amino de la feniletilamina, como: la anfetamina *sensu stricto*, la 4-fluoroanfetamina, la 4-metilanfetamina (o 4-MA), la metanfetamina, la 3,4-metilen-dioxi-*N*-metilanfetamina (o MDMA, más conocida como éxtasis), la 3,4-metilendioxi-*N*-metilanfetamina (o MDEA), la 3,4-metilendioxi-*N*-metilanfetamina (o MDA), o la 2,5-dimetoxi-4-metilanfetamina (o DOM).

10 Por “*derivado sintético de catinona*” se entiende cualquier compuesto derivado de la catinona mediante la sustitución de uno o más átomos de carbono del grupo fenilo de la catinona y/o mediante la sustitución del átomo de nitrógeno de la amina de la catinona, tales como: efedrona (o metcatinona), metedrona (o 4-metoximetatinona), etilcatinona, butilona, mefedrona, metilona, anfepramona, metamfepramona, eticatinona (o etilcatinona) o flefedrona.

15 Además, en los grupos representados anteriormente, el símbolo “” materializa el enlace covalente por el cual estos grupos se unen al corazón octaédrico del POSS.

20 Los POSS que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden ser, por lo tanto, uno cualquiera de los POSS 1 a 7, que responden a la fórmula general (I) anterior en la que R^1 y R^2 son como se definen en la Tabla I a continuación.

Tabla 1

POSS	R^1	R^2
POSS 1		
POSS 2		
POSS 3		
POSS 4		
POSS 5		
POSS 6		
POSS 7		

Estos POSS se pueden adquirir en particular en la compañía Sigma-Aldrich bajo las referencias: 593869 para el POSS 1, 593974 para el POSS 2, 594180 para el POSS 3, 560286 para el POSS 4, 560294 para el POSS 5, 560316 para el POSS 6 y 560324 para el POSS 7.

Entre estos POSS, se da preferencia a los POSS 1, 3, 4 y 7.

De acuerdo con la invención, el POSS como se definió anteriormente está presente en el sensor preferiblemente en forma de una película delgada que cubre uno o ambos lados de un sustrato elegido adecuadamente dependiendo de la propiedad física cuyas variaciones están destinadas a ser medidas por este sensor.

Como variante, este POSS también puede estar presente en el sensor en forma de un objeto sólido, por ejemplo, un cilindro que tiene una cierta porosidad para hacer accesible a los compuestos que se desea detectar todas las moléculas del este oligosilsesquioxano.

Cuando el POSS tal como se definió anteriormente tiene la forma de una película delgada, esta película tiene preferiblemente un espesor de 1 nanómetro a 10 micrómetros.

Dicha película puede obtenerse mediante una cualquiera de las técnicas propuestas hasta la fecha para producir una película delgada sobre la superficie de un sustrato y, en particular, por deposición por pulverización catódica, recubrimiento por rotación ("*spin coating*"), por deposición por gota, por deposición-evaporación ("*drop coating*"), mediante recubrimiento por inmersión ("*dip coating*") o incluso mediante la técnica de Langmuir-Blodgett, utilizando una solución que comprende POSS en un disolvente orgánico volátil como el cloroformo.

El sustrato y el sistema de medición del sensor se eligen de acuerdo con la propiedad física del POSS cuyas variaciones inducidas por la presencia de los compuestos a detectar están destinadas a ser medidas por el sensor.

En el presente caso, las variaciones en la masa del POSS como se definió anteriormente, después de la deposición en un sustrato piezoeléctrico del tipo de microbalanza de cuarzo u onda acústica superficial (SAW o "*Surface Acoustic Wave*") han resultado particularmente interesantes para medir.

Además, el sensor es preferiblemente un sensor gravimétrico y, más específicamente, un sensor de microbalanza de cuarzo o un sensor de onda acústica superficial. El principio de funcionamiento de estos sensores ha sido especialmente descrito por Sánchez-Pedrono et al. en *Analytica Chimica Acta*, 1986, 182, 285, [7], para los sensores de microbalanza de cuarzo y para Hoummady et al. en *Smart Materials and Structures* 1997, 6, 647-657, [8], para los sensores SAW.

Además, es posible reunir dentro del mismo dispositivo o "*multisensor*" varios sensores elementales que comprenden materiales sensibles diferentes entre sí, o provistos de sustratos y sistemas de medición diferentes entre sí, siendo lo esencial que al menos uno de estos sensores comprende un POSS como se ha definido anteriormente.

Se ha descubierto que el uso de POSS como se definió anteriormente como materiales sensibles en sensores químicos para detectar estupefacientes como, por ejemplo, cocaína y nitrito de isoamilo, sus isómeros, sus sales, sus ésteres, sus éteres, sus precursores y sus productos de degradación, como por ejemplo, el benzoato de metilo, que es el producto de degradación de la cocaína en presencia de vapor de agua, tienen muchas ventajas.

De hecho, además de que estos POSS tienen una sensibilidad muy alta a todas estas sustancias cuando están presentes en un medio gaseoso, reaccionan a la presencia de estas sustancias de forma inmediata o casi inmediata, de forma reproducible y reversible.

Debido a su solubilidad en disolventes, además se pueden usar fácilmente en forma de películas delgadas, que requieren una cantidad muy pequeña de POSS, permitiendo así la fabricación de sensores miniaturizados, fácilmente transportables y manipulables en todo tipo de sitios, a costes compatibles con la producción de sensores a escala industrial.

Como ejemplo que no forma parte de la invención, un procedimiento permite detectar la presencia en un medio gaseoso de al menos un compuesto seleccionado entre opiáceos, cocaína, cannabinoides, anfetaminas, dietilamida de ácido lisérgico, catina, catinona, derivados sintéticos de catinona, ácido γ -hidroxibutírico, ketamina, nitrito de isoamilo, nitrito de *n*-amilo, sus isómeros, sus sales, sus ésteres, sus éteres, sus precursores y productos de degradación, que comprende:

- poner en contacto el medio gaseoso con un sensor químico que comprende un material sensible que tiene al menos una propiedad física que se modifica en contacto con el compuesto, en el que el material sensible comprende al menos un POSS como se definió anteriormente, proporcionando el sensor una primera respuesta cuando el compuesto no está presente en el medio gaseoso y proporcionando una segunda respuesta cuando el compuesto está presente en el medio gaseoso, siendo la segunda respuesta diferente de la primera respuesta y correspondiente a un cambio en la propiedad física del material sensible en contacto con el compuesto; y
- una medición de un cambio de respuesta del sensor y una correlación del cambio de respuesta del sensor con la presencia del compuesto en el medio gaseoso.

En este procedimiento, las características particulares del POSS y del sensor químico son las mismas que las descritas previamente con el uso de este POSS.

5 Otras características y ventajas de la invención serán más evidentes al leer la descripción adicional que sigue, que se refiere a ejemplos del uso de POSS como se definió anteriormente, como materiales sensibles en sensores gravimétricos, y de demostración de las propiedades de estos sensores.

Breve descripción de las figuras

10 La figura 1 representa la evolución de la frecuencia de resonancia (F), expresada en hercios (Hz), en función del tiempo (t), expresado en segundos, de un primer sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película delgada de POSS 1, cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente y a los vapores de benzoato de metilo, que es un producto de degradación de la cocaína en presencia de vapor de agua.

15 La figura 2 muestra las variaciones de la frecuencia de resonancia (ΔF), expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, de otros cuatro sensores de microbalanza de cuarzo que comprenden una película delgada de POSS 4, cuando estos sensores se exponen sucesivamente al aire ambiente y a los vapores de benzoato de metilo.

20 La figura 3 representa la evolución de la frecuencia de resonancia (F), expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, de otro sensor de microbalanza de cuarzo, que comprende una película delgada de POSS 1, cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente y al vapor de nitrito de isoamilo, que es uno de los componentes principales de los poppers.

La figura 4 representa la evolución de la frecuencia de resonancia (F), expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, de un primer sensor SAW que comprende una película delgada de POSS 1, cuando este sensor está expuesto sucesivamente al aire ambiente y a vapores de benzoato de metilo.

25 La figura 5 representa la evolución de la frecuencia de propagación de la onda acústica superficial (F), expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, de otro sensor SAW, que comprende una película delgada de POSS 1 cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente y a los vapores de nitrito de isoamilo.

30 La figura 6 representa las variaciones de la frecuencia de resonancia (ΔF), expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, de otros dos sensores de microbalanza de cuarzo, que comprende una película delgada de POSS 3 cuando estos sensores se exponen sucesivamente al aire ambiente y a los vapores de cocaína.

35 La figura 7 representa las variaciones de la frecuencia de resonancia (ΔF), expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, de otros dos sensores de microbalanza de cuarzo, que comprende una película delgada de POSS 7 cuando estos sensores se exponen sucesivamente al aire ambiente y a los vapores de cocaína.

Descripción detallada de modos de realización particulares

40 **Ejemplo 1: Detección de vapores de benzoato de metilo (producto de degradación de la cocaína en presencia de vapor de agua) por un primer sensor de microbalanza de cuarzo**

En este ejemplo, se utiliza un sensor de microbalanza de cuarzo, denominado en lo sucesivo "C1", que cubre las dos caras de un cuarzo de corte AT, con una frecuencia de resonancia nominal de 9 MHz, provisto de dos electrodos de medición circulares de oro (modelo QA9RA-50, Ametek Precision Instruments), con una película delgada de POSS 1 (Sigma-Aldrich, referencia 593869).

La deposición de esta película delgada se lleva a cabo realizando en los dos lados del cuarzo 5 pulverizaciones de 0,02 segundos cada una de una solución de POSS 1 en cloroformo, con una concentración de 10 g/l.

50 La variación de la frecuencia de resonancia del sensor C1 relacionada con este depósito es de 10 kHz.

El sensor C1 se somete a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlo sucesivamente a:

- 55
- el aire ambiente durante 30 minutos (1800 segundos);
 - benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos (300 segundos);
 - aire ambiente durante 10 minutos (600 segundos);
 - benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos;
 - 60 • aire ambiente durante 10 minutos;
 - benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos; y a
 - el aire ambiente durante 30 minutos.

65 La figura 1 ilustra la evolución de la frecuencia de resonancia (F) del sensor C1, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas.

Como se muestra en esta figura, se observa una caída en la frecuencia de resonancia del sensor C1 en presencia de vapores de benzoato de metilo, que comienza a ocurrir tan pronto como el sensor se pone en contacto con estos vapores. Esta caída de frecuencia es reversible, ya que poner el sensor en contacto con el aire ambiental provoca inmediatamente un aumento en su frecuencia de resonancia.

Cabe señalar que, en el campo de los sensores de microbalanza de cuarzo, una variación en la frecuencia de resonancia de un sensor se considera significativa y, por lo tanto, explotable cuando es mayor que tres veces el ruido de fondo de este sensor, que es de aproximadamente 10 Hz en el presente caso.

Sin embargo, como se muestra en la figura 1, las caídas en la frecuencia de resonancia del sensor C1 inducida por las exposiciones al vapor de benzoato de metilo son mucho mayores que este valor umbral, ya que son 160 Hz para las dos primeras exposiciones y 140 Hz para la tercera exposición, lo que significa que el POSS presente en el sensor es muy sensible a los vapores de benzoato de metilo.

Ejemplo 2: Detección de vapores de benzoato de metilo por cuatro sensores de microbalanza de cuarzo

En este ejemplo, se utilizan cuatro sensores de microbalanza de cuarzo, denominados en lo sucesivo "C2", "C3", "C4" y "C5", que cubren las dos caras de cuatro cuarzos con corte AT con una frecuencia de resonancia nominal de 100 MHz, equipados con dos electrodos de medición circulares de oro (modelo XA 3740 100 MHz, KVG Quartz Crystal Technology), con una película delgada de POSS 4 (Sigma-Aldrich, referencia 560286).

La deposición de esta película delgada se lleva a cabo realizando en las dos caras de cada cuarzo 1 pulverización de 2 segundos de una solución de POSS 4 en cloroformo, con una concentración de 1,33 g/l.

La variación de la frecuencia de resonancia de los sensores C2 a C5 relacionada con este depósito es: 186 kHz para el sensor C2, 188 kHz para el sensor C3, 177 kHz para el sensor C4 y 264 kHz para el sensor C5.

Los sensores C2 a C5 se someten a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlos sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 30 minutos (1800 segundos);
- benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos (300 segundos);
- aire ambiente durante 10 minutos (600 segundos);
- benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos;
- aire ambiente durante 10 minutos;
- benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos; y a
- el aire ambiente durante 30 minutos.

La figura 2 ilustra las variaciones de la frecuencia de resonancia (ΔF) de los sensores C2 a C5, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas. En esta figura, la curva A corresponde al sensor C2; la curva B corresponde al sensor C3; la curva C corresponde al sensor C4 mientras que la curva D corresponde al sensor C5.

Como se muestra en esta figura, se observa una caída en la frecuencia de resonancia de los sensores C2 a C5 en presencia de vapores de benzoato de metilo, que comienza a ocurrir tan pronto como estos sensores se ponen en contacto con estos vapores. La disminución de la frecuencia de resonancia de los sensores está entre 800 y 1400 Hz para la primera exposición, entre 900 y 1600 Hz para la segunda exposición y entre 1000 y 1400 Hz para la tercera exposición, lo que significa que el POSS que está presente en los sensores C2 a C5 es muy sensible a los vapores de benzoato de metilo.

La desorción de los vapores de benzoato de metilo de las capas delgadas de POSS también es muy rápida, ya que al volver a poner en contacto los sensores C2 a C5 con el aire ambiente provoca inmediatamente un aumento en su frecuencia de resonancia. La reversibilidad de estos sensores es excelente.

Ejemplo 3: Detección de vapores de nitrito de isoamilo (constituyente de los poppers) por un sensor de microbalanza de cuarzo

En este ejemplo, se utiliza un sensor de microbalanza de cuarzo, denominado en lo sucesivo sensor "C6", idéntico al utilizado en el Ejemplo 1 anterior.

Este sensor se somete a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlo sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 30 minutos (1800 segundos);

- nitrito de isoamilo a una concentración de 35.000 ppm en aire ambiente durante 5 minutos (300 segundos);
- aire ambiente durante 10 minutos (600 segundos);
- nitrito de isoamilo a una concentración de 35.000 ppm en aire ambiente durante 5 minutos;
- aire ambiente durante 10 minutos;
- 5 • nitrito de isoamilo a una concentración de 35.000 ppm en aire ambiente durante 5 minutos; y a
- el aire ambiente durante 30 minutos.

La figura 3 ilustra la evolución de la frecuencia de resonancia (F) del sensor C6, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas.

10 Como muestra esta figura, se observa un aumento en la frecuencia de resonancia del sensor C6 en presencia de vapores de nitrito de isoamilo, que comienza a ocurrir tan pronto como el sensor se pone en contacto con estos vapores y que es reversible ya que cuando se vuelve a poner en contacto el sensor C6 con el aire ambiente se produce inmediatamente un retorno de la frecuencia de resonancia a su valor inicial o un valor cercano a él.

15 Los aumentos en la frecuencia de resonancia del sensor C6 inducidos por las exposiciones al vapor de nitrito de isoamilo, que son respectivamente de 450 Hz, 510 Hz y 600 Hz, demuestran una sensibilidad muy alta del POSS presente en este sensor para los vapores de este estupefaciente.

20 **Ejemplo 4: Detección de vapores de benzoato de metilo por un sensor SAW**

En este ejemplo, se utilizan dos sensores SAW, denominados en lo sucesivo "C7" y "C8", con una frecuencia de resonancia nominal de 433 MHz, que cubren las dos caras del sustrato piezoeléctrico de este sensor con una película delgada de POSS 1 (Sigma-Aldrich, referencia 593869).

25 La deposición de esta película delgada se lleva a cabo realizando una pulverización de 0,85 segundos de una solución de POSS 1 en cloroformo, con una concentración igual a 1,12 g/l.

30 La variación de la frecuencia de resonancia relacionada con este depósito es de 200 Hz.

Los sensores C7 y C8 se someten a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlos sucesivamente a:

- aire ambiente durante 10 minutos (600 segundos);
- 35 • benzoato de metilo a una concentración de 350 ppm en aire ambiente durante 5 minutos (300 segundos); y
- aire ambiente durante 10 minutos.

40 La figura 4 ilustra la evolución de la frecuencia de resonancia (F) de los sensores C7 y C8, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas. En esta figura, la curva A corresponde al sensor C7 mientras que la curva B corresponde al sensor C8.

45 Como se muestra esta figura, se observa un aumento en la frecuencia de resonancia de los sensores C7 y C8 en presencia de vapores de benzoato de metilo, que comienza a ocurrir tan pronto como estos sensores entran en contacto con estos vapores y que es reversible ya que cuando se vuelven a poner en contacto los sensores con el aire ambiente, la frecuencia de resonancia vuelve inmediatamente a un valor cercano a su valor inicial.

50 El aumento de la frecuencia de resonancia de los sensores C7 y C8 inducido por la exposición de estos sensores a los vapores de benzoato de metilo es del orden de 160.000 a 180.000 Hz, lo que representa una sensibilidad muy alta del POSS presente en estos sensores a los vapores de este compuesto.

50 **Ejemplo 5: Detección de vapores de nitrito de isoamilo por un sensor SAW**

En este ejemplo, se utilizan dos sensores SAW, denominados en lo sucesivo "C9" y "C10", idénticos a los sensores C7 y C8 utilizados en el ejemplo 4 anterior.

55 Los sensores C9 y C10 se someten a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlos sucesivamente a:

- aire ambiente durante 10 minutos (600 segundos);
- 60 • nitrito de isoamilo a una concentración de 35.000 ppm en aire ambiente durante 5 minutos (300 segundos); y
- aire ambiente durante 10 minutos.

65 La figura 5 ilustra la evolución de la frecuencia de resonancia (F) de los sensores C9 y C10, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas. En esta figura, la curva A corresponde al sensor C9 mientras que la curva B corresponde al sensor C10.

La figura 5 muestra que la exposición de los sensores C9 y C10 a los vapores de nitrito de isoamilo da como resultado un aumento de la frecuencia de resonancia de estos sensores. Este aumento en la frecuencia de resonancia está cerca de 200.000 Hz y muestra una sensibilidad muy alta del POSS presente en los sensores C9 y C10 a los vapores de nitrito de isoamilo.

Una vez más, el aumento de la frecuencia de resonancia de los sensores C9 y C10 es reversible ya que cuando estos sensores se vuelven a poner en contacto con el aire ambiente su frecuencia de resonancia retorna a un valor cercano a su valor inicial.

Ejemplo 6: Detección de vapores de cocaína por dos sensores de microbalanza de cuarzo

En este ejemplo, se utilizan dos sensores de microbalanza de cuarzo, denominados en lo sucesivo "C11" y "C12", que cubren las dos caras de dos cuarzos de corte AT con una frecuencia de resonancia nominal de 100 MHz, provistos de dos electrodos de medición circulares de oro (modelo XA 3740 100 MHz, KVG Quartz Crystal Technology), con una película delgada de POSS 3 (Sigma-Aldrich, referencia 594180).

La deposición de esta película delgada se lleva a cabo realizando sobre las dos caras de cada cuarzo una pulverización de 0,6 segundos de una solución de POSS 3 en cloroformo, con una concentración de 1,23 g/l.

La variación de la frecuencia de resonancia de los sensores C11 y C12 asociada a este depósito es: 188 kHz para el sensor C11, 199 kHz para el sensor C12.

Los sensores C11 y C12 se someten a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlos sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 3 minutos (180 segundos);
- vapores de cocaína a la presión de vapor en el aire ambiente durante 2 minutos y 40 segundos (es decir, 160 segundos);
- aire ambiente durante 14 minutos y 20 segundos (860 segundos);

La figura 6 ilustra las variaciones de la frecuencia de resonancia (ΔF) de los sensores C11 y C12, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas. En esta figura, la curva A corresponde al sensor C11 mientras que la curva B corresponde al sensor C12.

Como se muestra en esta figura, se observa una caída en la frecuencia de resonancia de los sensores C11 y C12 en presencia de vapores de cocaína, que comienza a ocurrir tan pronto como estos sensores entran en contacto con estos vapores. La disminución de la frecuencia de resonancia de los sensores está entre 400 y 500 Hz, lo que significa que el POSS presente en los sensores C11 y C12 es muy sensible a los vapores de cocaína.

Ejemplo 7: Detección de vapores de cocaína por dos sensores de microbalanza de cuarzo

En este ejemplo, se utilizan dos sensores de microbalanza de cuarzo, denominados en lo sucesivo "C13" y "C14", que cubren las dos caras de dos cuarzos de corte AT, con una frecuencia de resonancia nominal de 100 MHz, provistos de dos electrodos de medición circulares de oro (modelo XA 3740 100 MHz, KVG Quartz Crystal Technology), una película delgada de POSS 7 (Sigma-Aldrich, referencia 590324).

La deposición de esta película delgada se lleva a cabo realizando sobre las dos caras de cada cuarzo una pulverización de 0,5 segundos de una solución de POSS 7 en cloroformo, con una concentración igual a 1,01 g/l.

La variación de la frecuencia de resonancia de los sensores C13 y C14 asociada a este depósito es: 188 kHz para el sensor C13, 199 kHz para el sensor C14.

Los sensores C13 y C14 se someten a pruebas de detección que se llevan a cabo a 20 °C y que consisten en exponerlos sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 3 minutos y 20 segundos (es decir, 200 segundos);
- vapores de cocaína a la presión de vapor en el aire ambiente durante 3 minutos y 20 segundos (es decir, 200 segundos);
- el aire ambiente durante 6 minutos y 20 segundos (500 segundos).

La figura 7 ilustra las variaciones de la frecuencia de resonancia (ΔF) de los sensores C13 y C14, expresada en Hz, en función del tiempo (t), expresado en segundos, obtenida durante estas pruebas. En esta figura, la curva A corresponde al sensor C13 mientras que la curva B corresponde al sensor C14.

Como se muestra en esta figura, se observa una caída en la frecuencia de resonancia de los sensores C13 y C14 en presencia de vapores de cocaína, que comienza a ocurrir tan pronto como estos sensores se ponen en contacto con estos vapores. La disminución de la frecuencia de resonancia de los sensores está entre 400 y 500 Hz, lo que significa que el POSS presente en los sensores C13 y C14 es muy sensible a los vapores de cocaína.

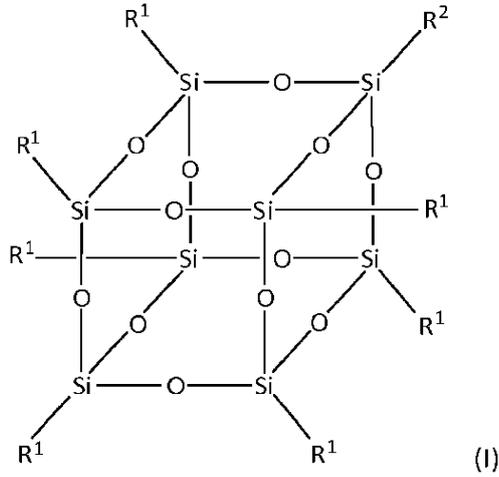
5

Referencias citadas

- [1] US 2003/0003587
- [2] Stubbs et al. *IEEE Sensors Journal* 2005, 5, 335-339
- 10 [3] Frisk et al. *Lab on a Chip* 2008, 8, 1648-1657
- [4] Massera et al. *Sensors and Actuators B* 2008, 129, 487-490
- [5] Sirbuly et al. *Advanced Materials* 2008, 20, 4724-4727
- [6] US 7.998.415
- [7] Sanchez-Pedrono et al. *Analytica Chimica Acta*, 1986, 1986, 285
- 15 [8] Hoummady et al. *Smart Materials and Structures* 1997, 6, 647-657

REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un oligosilsesquioxano octaédrico de la siguiente fórmula general (I):

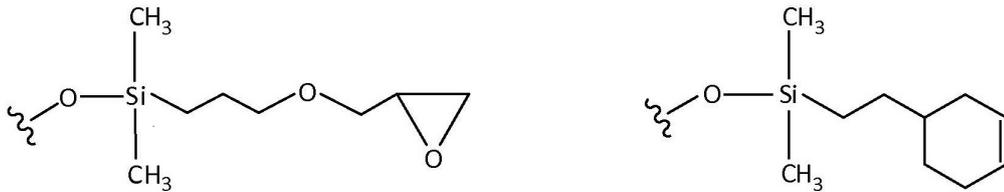


5

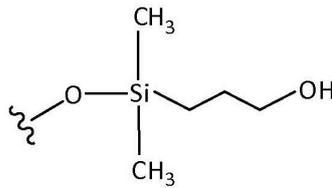
en la que:

– R¹ y R² son idénticos entre sí y representan un grupo de fórmula:

10

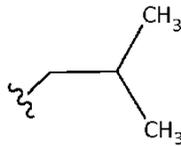


o



– R¹ y R² son diferentes entre sí, en cuyo caso R¹ representa un grupo de fórmula:

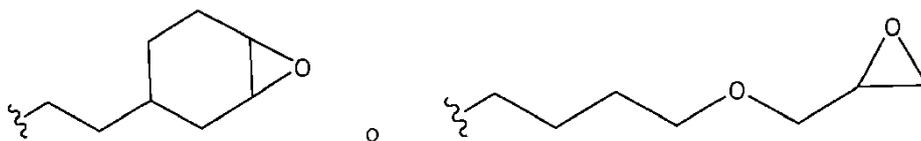
15



mientras que R² representa un grupo de fórmula:

20

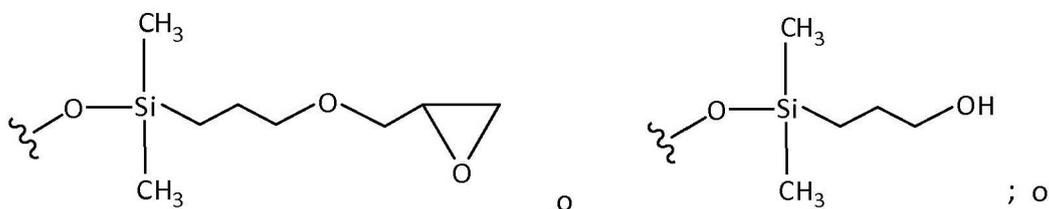




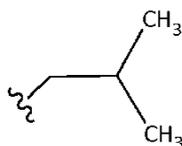
5 como material sensible en un sensor químico para detectar la presencia en un medio gaseoso de al menos un compuesto seleccionado de opiáceos, cocaína, cannabinoides, anfetaminas, dietilamida del ácido lisérgico, catina, catinona, derivados sintéticos de catinona, ácido γ -hidroxibutírico, ketamina, nitrito de isoamilo, nitrito de *n*-amilo, sus isómeros, sus sales, sus ésteres, sus éteres, sus precursores y sus productos de degradación.

10 2. Uso según la reivindicación 1, en el que el oligosilsesquioxano octaédrico responde a la fórmula general (I) en la cual:

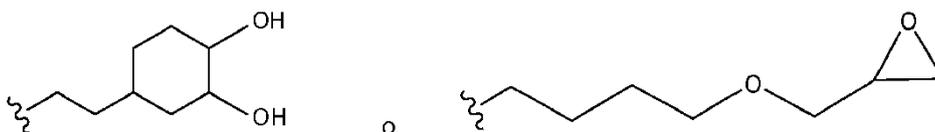
– R¹ y R² representan un grupo de la fórmula siguiente:



15 – R¹ representa un grupo de la fórmula siguiente:



mientras que R² representa un grupo de la fórmula siguiente:



20 3. Uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el oligosilsesquioxano octaédrico se usa en forma de una película delgada que recubre una o ambas caras de un sustrato del sensor.

25 4. Uso según la reivindicación 3, en el que la película delgada mide de 1 nanómetro a 10 micrómetros de espesor.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sensor químico es un sensor gravimétrico.

30 6. Uso según la reivindicación 5, en el que el sensor químico es un sensor de microbalanza de cristal de cuarzo.

7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sensor químico es un sensor de ondas acústicas de superficie.

35 8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto es cocaína, nitrito de isoamilo o benzoato de metilo.

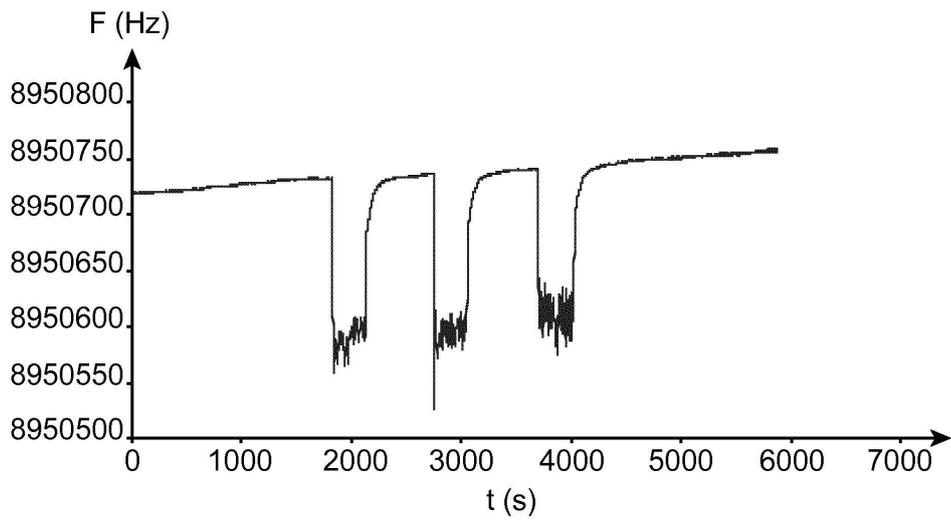


FIG. 1

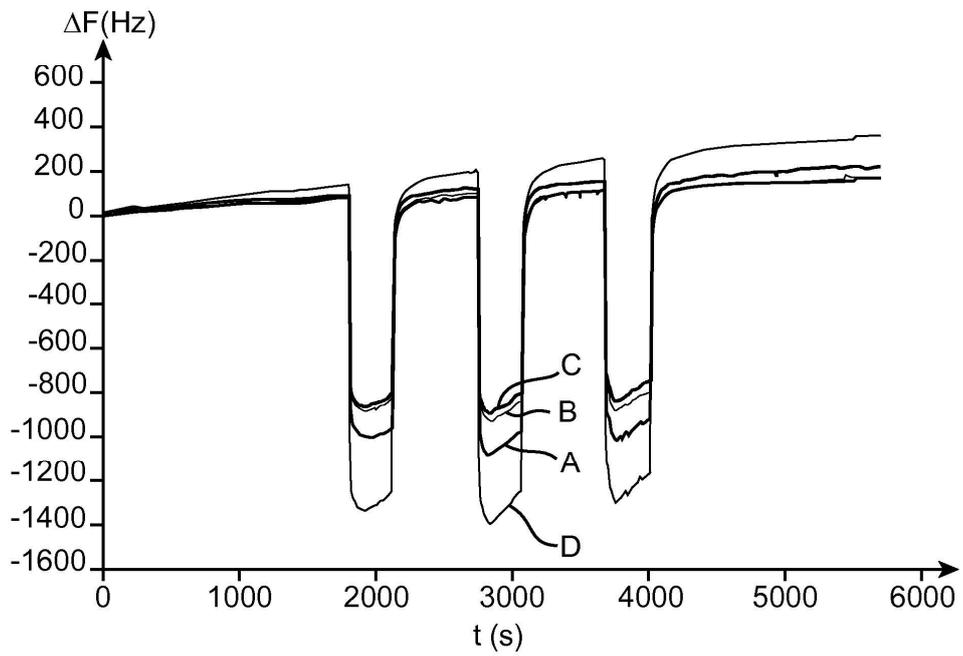


FIG. 2

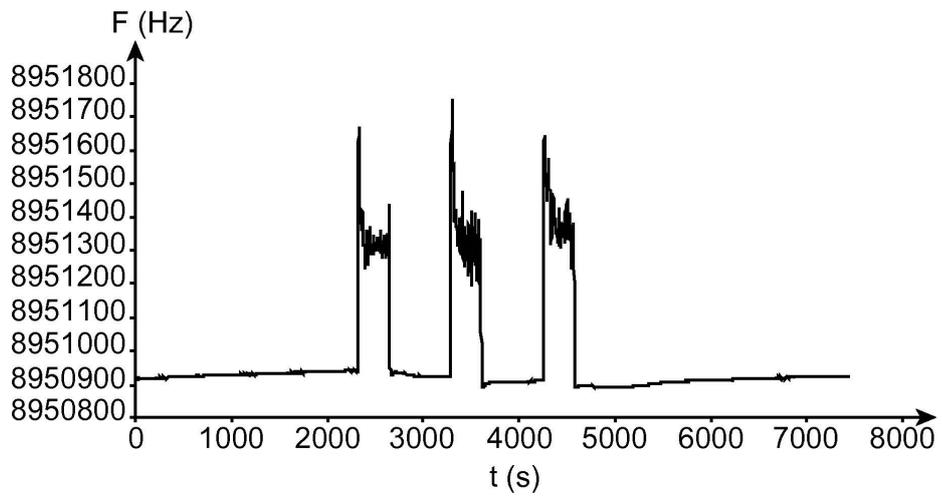


FIG. 3

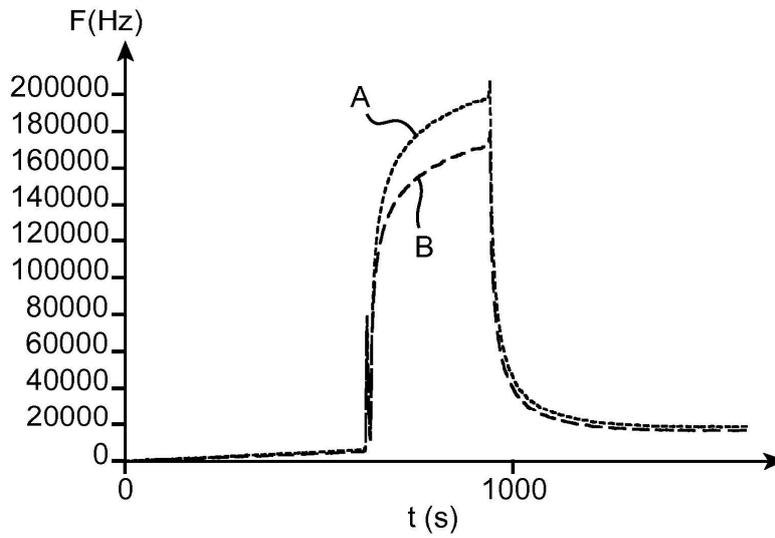


FIG. 4

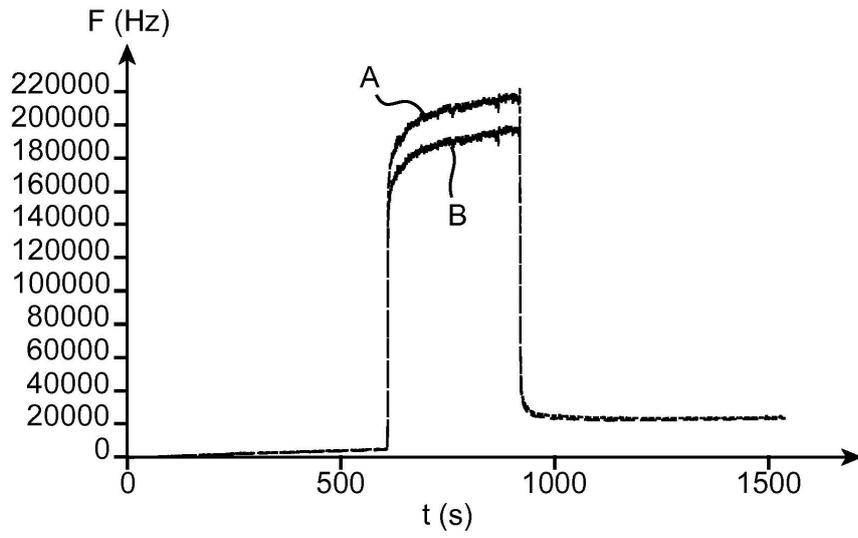


FIG. 5

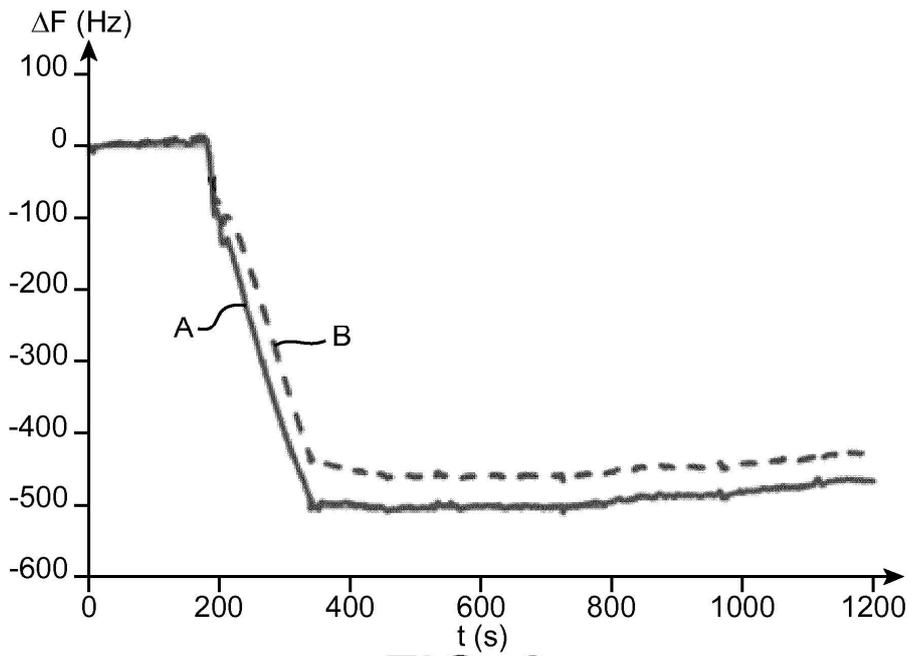


FIG. 6

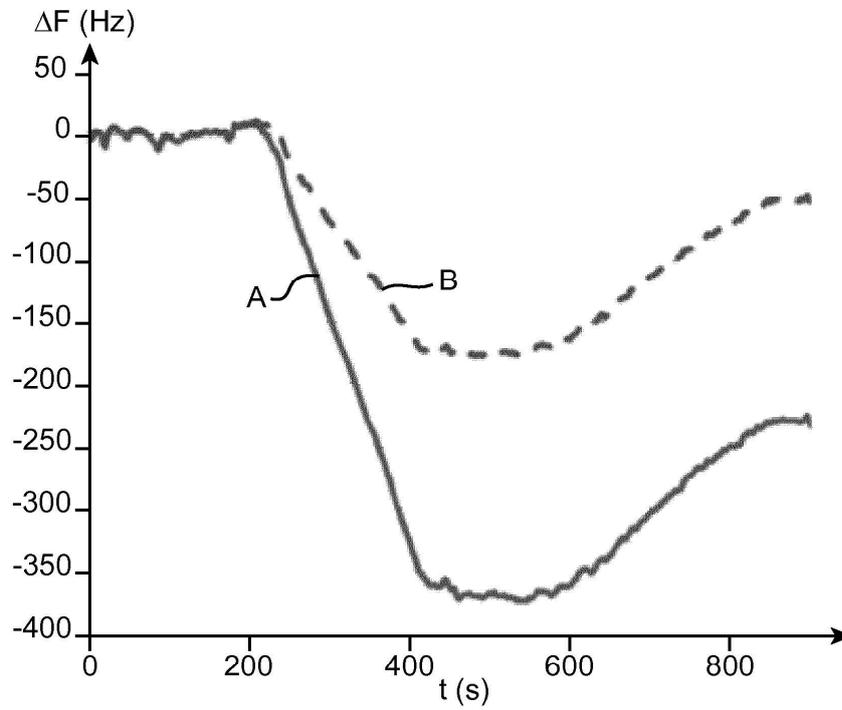


FIG. 7