(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 316 262**

(21) Número de solicitud: 200603136

(51) Int. Cl.:
C07C 275/40 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **12.12.2006**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

Fecha de la concesión: **16.12.2009**

Fecha de modificación de las reivindicaciones: **06.05.2009**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **30.12.2009**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **30.12.2009**

(73) Titular/es: **Universidad de Burgos**
c/ Hospital del Rey, s/n
09001 Burgos, ES

(72) Inventor/es: **San José Pascual, Noelia;**
Gómez Valdemoro, Ana;
García García, Félix Clemente;
Serna Arenas, Felipe;
Peña Albillos, José Luis de la y
García Pérez, José Miguel

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Nuevos monómeros diácido y diamina aromáticos con grupos urea en la estructura, poliamidas derivadas de los mismos, así como la aplicación de estos monómeros y polímeros en detección selectiva de diaminas aromáticas y aniones.**

(57) Resumen:
Nuevos monómeros diácido y diamina aromáticos con grupos urea en la estructura, poliamidas derivadas de los mismos, así como la aplicación de estos monómeros y polímeros en detección selectiva de diaminas aromáticas y aniones.
La invención se refiere a nuevos monómeros con funcionalidad diácido o diamina válidos para la obtención de polímeros, contemplando otras aplicaciones químicas, médicas o biomédicas de los mismos, así como los modelos de poliamida y los polímeros derivados de éstos.
También comprende nuevos monómeros con difuncionalidad ácido-amina derivados de la urea, proceso para su obtención, así como polímeros poli(amida urea) derivados de éstos.

ES 2 316 262 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Nuevos monómeros diácido y diamina aromáticos con grupos urea en la estructura, poliamidas derivadas de los mismos, así como la aplicación de estos monómeros y polímeros en detección selectiva de diaminas aromáticas y aniones.

Sector

La presente invención se encuadra en el sector de la Química dentro del campo de los compuestos macromoleculares orgánicos; su preparación o producción química; composiciones basadas en compuestos macromoleculares obtenidos por reacciones que forman un enlace amida en la cadena principal de la macromolécula y las poliamidas derivadas a partir de ácidos aminocarboxílicos o a partir de poliaminas y ácidos policarboxílicos (C08G-069/02).

La invención se refiere a nuevos compuestos derivados de la *meta*-fenilendiamina y del ácido isoftálico con grupos urea en la estructura, así como a los procedimientos químicos de obtención de los mismos, así como los polímeros y copolímeros que se obtienen a partir de éstos.

Asimismo, la invención se refiere a la aplicación a procesos de detección de aniones y diaminas mediante el reconocimiento molecular de éstos por los monómeros y los polímeros, que da lugar a cambios de color detectables a simple vista y por procedimientos analíticos de espectroscopia ultravioleta/visible y espectrofluorimetría.

Los monómeros tienen interés en aplicaciones médicas y biomédicas, así como en ciencia y tecnología de polímeros para la obtención de poliamidas lineales y aromáticas.

Los polímeros se pueden emplear en la preparación de materiales acabados, fibras y recubrimientos, en competencia directa con las poliamidas aromáticas convencionales, puesto que las poliamidas con grupos laterales urea muestran mayor solubilidad, mayor resistencia a la hidrólisis, y gran capacidad de formar fibras de alto módulo.

Además, los monómeros y los polímeros se pueden emplear en la elaboración de sistemas más o menos complejos de detección de aniones, cationes y moléculas neutras.

Estado de la técnica

Las poliamidas aromáticas convencionales, o aramidas, poseen capacidad de hilado, alta resistencia térmica, así como un gran módulo y una elevada resistencia a la tracción de las fibras elaboradas, lo que las convierte en materiales de ingeniería para la elaboración de todo tipo de aislamientos eléctricos y térmicos, prendas anti-corte, chalecos antibalas, cascos, carcasas, etc. Las marcas más conocidas son KEVLAR® y NOMEX® de la empresa DuPont de Nemours.

La incorporación de nuevas funciones químicas que aporten propiedades específicas a estas poliamidas incrementa el valor añadido de las mismas y amplía el campo de aplicación en tecnologías avanzadas. En concreto, la incorporación a la unidad estructural de grupos funcionales capaces de interaccionar selectivamente con analitos, produciendo una respuesta medible, permite la elaboración de sensores, materiales para la extracción y purificación selectiva de analitos, para la elaboración de membranas para transporte selectivo, etc.

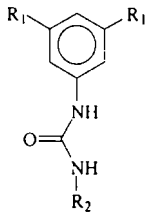
Los grupos urea son capaces de interaccionar selectivamente con aniones, como por ejemplo carboxilatos o fluoruros. Además, en el desarrollo de este trabajo se ha encontrado que determinadas ureas N,N'-disustituidas pueden llegar a interaccionar selectivamente con determinadas diaminas, discriminando éstas entre un conjunto mucho más amplio. Así, la incorporación de grupos urea en la cadena lateral de poliamidas aromáticas y modelos de poliamida, a través del diseño integral de nuevos monómeros, permite la obtención de nuevos materiales sensibles a determinadas aminas, así como a aniones concretos. La capacidad de actuar como anfitriones interaccionando selectivamente con este tipo de moléculas, denominadas huésped, se traduce en cambios en su comportamiento espectroscópico, que permite la detección cualitativa o cuantitativa de estas especies. Es más, la interacción de analitos concretos, como por ejemplo diaminas aromáticas, con determinados subgrupos urea da lugar a cambios de color, lo que convierte a estos materiales en sensores hacia este tipo de compuestos que originan cambios de color detectables a simple vista, denominados sensores a simple vista, que abre la posibilidad de elaboración de nuevos materiales para la detección de analitos por cambio de color, sin empleo de equipamiento científico, y por personal no especializado.

Además, las ureas sustituidas, concretamente las N,N'-difenilureas presentan propiedades anticancerígenas, por lo que estos monómeros, modelos y polímeros podrían ser utilizados en aplicaciones médicas o biomédicas.

Descripción de la invención

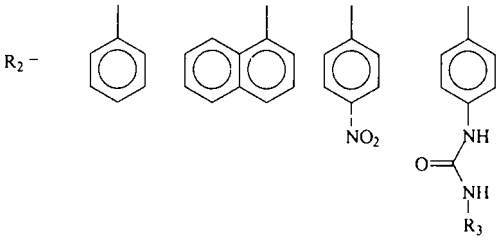
La invención hace referencia a nuevos monómeros derivados del ácido isoftálico y de la *meta*-fenilendiamina, con funcionalidad diácido o diamina, que poseen además uno o varios grupos urea en su estructura química, proceso para su obtención, los polímeros y copolímeros derivados de éstos y sus aplicaciones en detección selectiva de diaminas aromáticas y aniones.

La invención se refiere a los nuevos monómeros con estructura



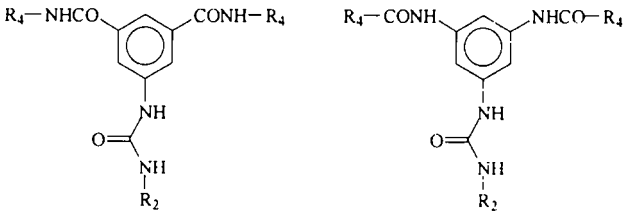
R_1 = COOH, NH_2

donde R_2 es un grupo alifático o aromático. A modo de ejemplo ilustrativo, que no pretende ser limitante, estos grupos R_2 pueden ser

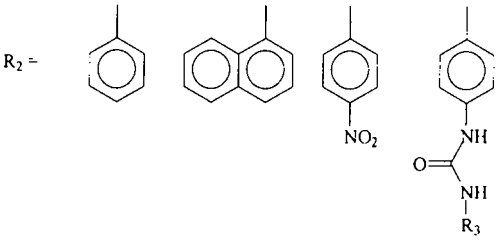


donde R_3 es un grupo alifático o aromático, siendo el ejemplo más sencillo, pero no limitante, el grupo fenilo o naftaleno.

La invención se refiere asimismo a los modelos de poliamida que se pueden elaborar con estos monómeros

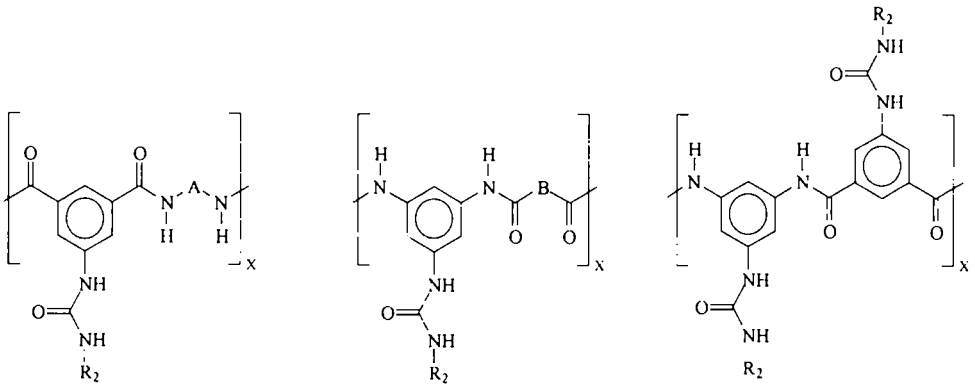


donde R_4 es un grupo genérico, que como ejemplo no limitante puede ser el grupo metilo o fenilo, y donde R_2 es un grupo alifático o aromático. A modo de ejemplo ilustrativo, que no pretende ser limitante, estos grupos R_2 pueden ser



donde R_3 es un grupo alifático o aromático, siendo el ejemplo más sencillo, pero no limitante, el grupo fenilo o naftaleno.

Además, la invención se refiere a los homopolímeros de condensación derivados de los monómeros descritos anteriormente. La homopolimerización se refiere a los polímeros que se obtienen por reacción de los monómeros diácido con diaminas comerciales o no, a los que se obtienen por reacción de los monómeros diamina con diácidos comerciales o no, y a los que se obtienen por reacción de los monómeros diamina y diácido descritos.



La invención se refiere también a los copolímeros obtenidos entre estos monómeros y entre estos monómeros y combinación de diácidos, diaminas y (ácido-amina)s comerciales o de síntesis.

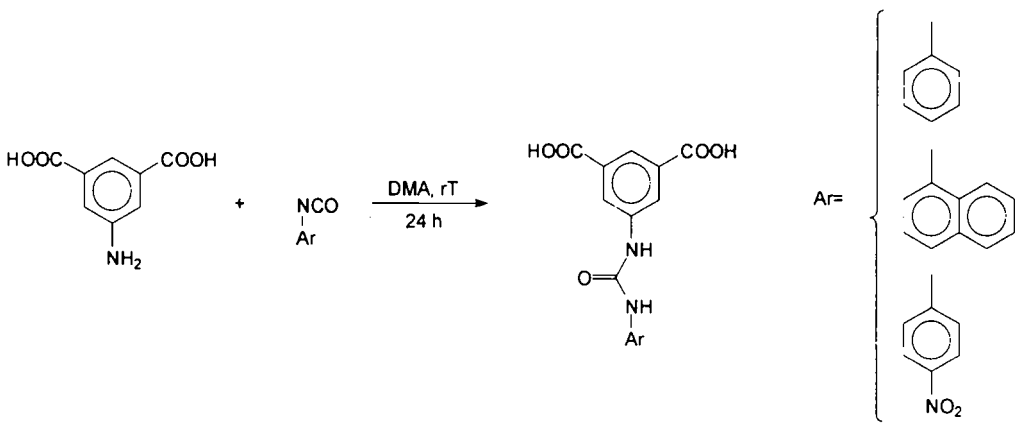
En concreto, los polímeros se caracterizan por una combinación ideal de propiedades mecánicas y de resistencia química, que los convierten en materiales especiales para la elaboración de fibras, recubrimientos y materiales elaborados para aplicaciones tecnológicas avanzadas.

Específicamente, las características de los polímeros permiten que sean transformados en distintos materiales, como por ejemplo membranas densas, que se pueden emplear en la detección de aniones y moléculas neutras.

Concretamente, los monómeros y polímeros son materiales que cambian su comportamiento frente a la radiación ultravioleta y/o visible cuando se encuentran presentes en el mismo medio diaminas aromáticas. Este comportamiento específico permite la detección de diaminas aromáticas por cambios en el espectro ultravioleta/visible y en el de fluorescencia, por lo que se pueden elaborar sensores basados en estas técnicas que permitan la detección cualitativa o cuantitativa de estas diaminas. Es más, al igual que en los monómeros, los cambios de color permiten el diseño de materiales para la detección a simple vista de la presencia de estas diaminas aromáticas. En principio, sin ser limitante en el tipo y número de diaminas detectadas, el cambio específico de color, tanto de disoluciones de los monómeros preparados, como de películas delgadas elaboradas con estos polímeros, ante la presencia en disolución de disolventes apróticos polares de *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina, *p*-fenilendiamina, es de incoloro a amarillo, a azul y a rojo, respectivamente.

Además, la interacción de aniones fluoruro con los hidrógenos del grupo urea permite el reconocimiento molecular de estos grupos, así como de otros aniones, como las sales de los ácidos carboxílicos, por lo que estos compuestos y materiales permiten la elaboración de sondas para estas moléculas.

En las Figuras 1 y 2 se ilustra el procedimiento no limitante que se siguió para el desarrollo de los monómeros y de los polímeros.



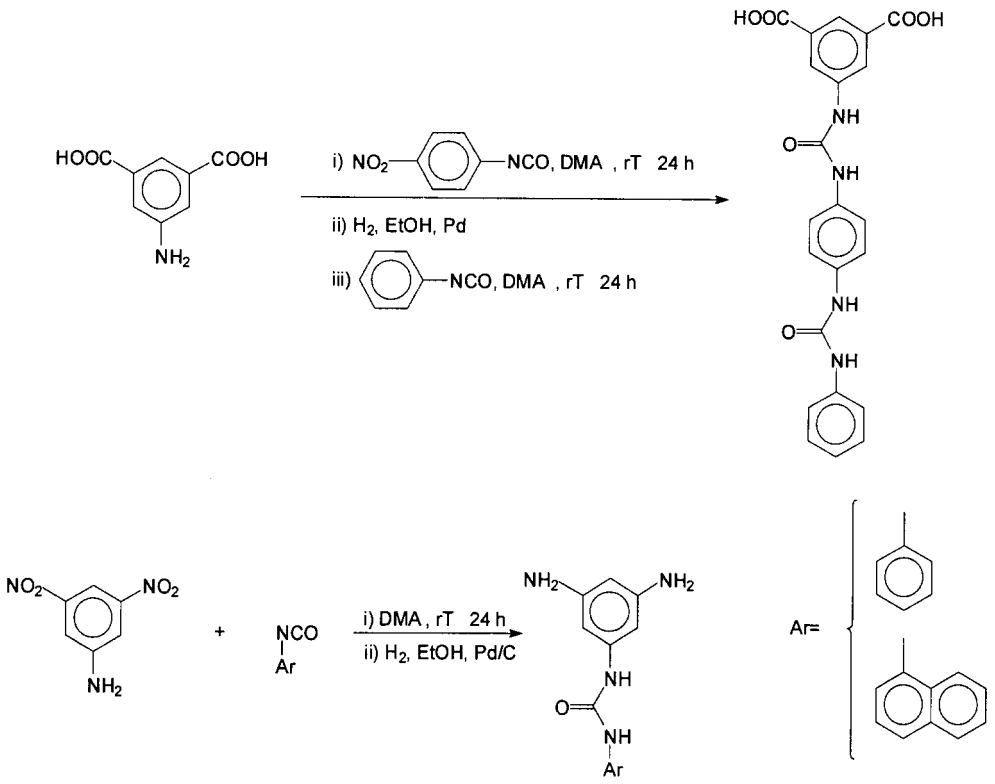
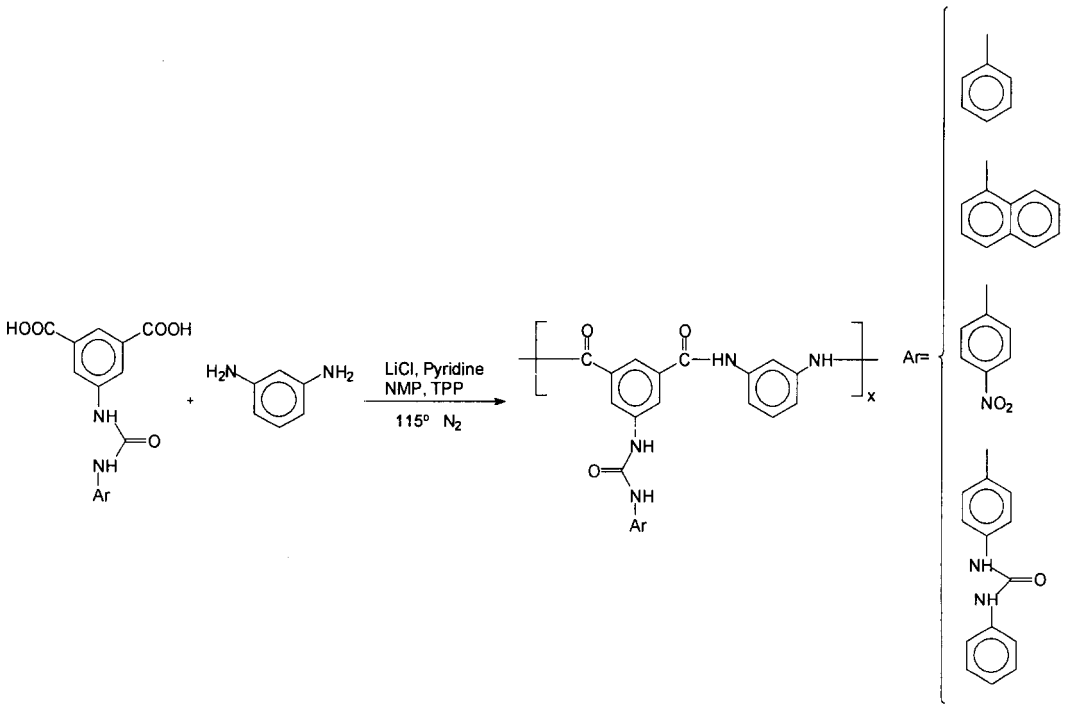


Figura 1

Procedimiento químico de obtención de los monómeros



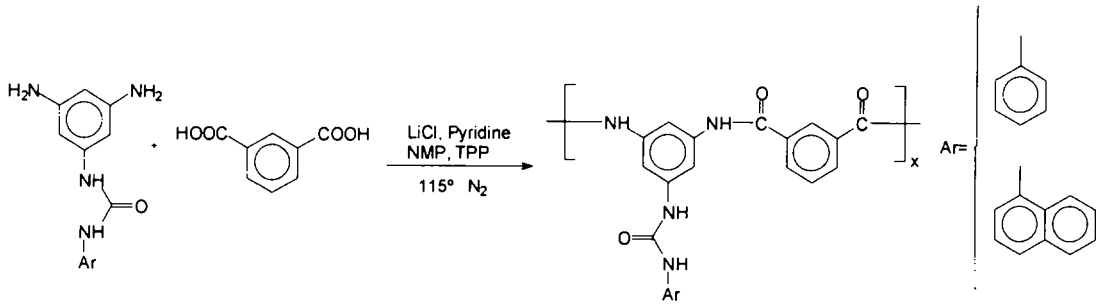


Figura 2

Procedimiento químico de obtención de los polímeros

La síntesis de los monómeros se puede llevar a cabo por otras rutas convencionales en química orgánica.

La síntesis de los modelos y polímeros se puede realizar por condensación directa de ácidos y diaminas o por condensación de derivados activos de éstos, como por ejemplo sus cloruros de ácido o sus aminas sililadas. En general, la polimerización de los monómeros, así como las copolimerizaciones se pueden realizar por cualquiera de los procedimientos descritos en la literatura para la condensación de ácidos, o derivados activos de éstos, y aminas.

Breve descripción de los dibujos

Dibujo 1. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) y de infrarrojo del ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico.

Dibujo 2. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) y de infrarrojo del ácido 5-[3-(1-naftilureido)]isoftálico.

Dibujo 3. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) y de infrarrojo de 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea.

Dibujo 4. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) y de infrarrojo del homopolímero obtenido a partir de la reacción de los monómeros ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico y de la *m*-fenilendiamina.

Dibujo 5. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) y de infrarrojo del homopolímero obtenido a partir de la reacción de la 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea y del ácido isoftálico.

Dibujo 6. Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) y de infrarrojo de la 1-[3,5-bis(fenilcarbamoil)fenil]-3-fenilurea.

Dibujo 7. Reconocimiento molecular a simple vista de la *o*-fenilendiamina, de la *m*-fenilendiamina, y de la *p*-fenilendiamina con disoluciones en N-metilpirrolidona de la 1-[3,5-bis(fenilcarbamoil)fenol]-3-fenilurea.

Modo de realización de la invención

Los siguientes ejemplos ilustrativos no pretenden ser limitantes y describen algunos de los compuestos derivados del ácido isoftálico y de la *m*-fenilendiamina con funcionalidad urea en la estructura, los procesos de obtención de éstos, las poliamidas derivadas de los mismos así como las copoliamidas derivadas de combinaciones de varios de estos monómeros o de combinaciones con uno o varios de estos monómeros con diácidos, diaminas o (ácido-amina)s descritos, o por describir, en la literatura, así como los procesos de reconocimiento a simple vista de la presencia de *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina, *p*-fenilendiamina por estos compuestos y/o materiales.

Ejemplo 1

Síntesis del monómero ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico

Se disuelven 10 mmol de ácido 5-aminoisoftálico en 10 mL de N,N-dimetilacetamida. A continuación se añaden poco a poco 10 mmol de isocianato de fenilo. Se agita la disolución durante un día y a continuación se deja gotear sobre 300 ml de HCl 10%. El ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico, que precipita, se lava bien con agua destilada y se seca al aire. Se purifica mediante tres etapas de disolución en medio acuso básico (carbonato potásico) y precipitación por acidificación hasta pH = 5 con HCl. El sólido final se recoge por filtración y se seca a 60ºC en estufa de vacío. El rendimiento de esta síntesis fue del 95%.

Caracterización del ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico

Análisis elemental

	C (%)	H (%)	N (%)
Teórico	60	4.03	9.33
Encontrado	59.79	4.31	9.05

Espectros de resonancia magnética de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C): ver dibujo 1.

Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR): ver dibujo 1.

Ejemplo 2

Síntesis del ácido 5-[3-(1-naftilureido)]isoftálico

Se disuelven 10 mmol de ácido 5-aminoisoftálico en 10 mL de N,N-dimetilacetamida. A continuación se añaden poco a poco 10 mmol de isocianato de naftilo. Se agita la disolución durante un día y a continuación se deja gotear sobre 300 ml de HCl 10%. El ácido 5-(3-(1-naftil)ureido)isoftálico, que precipita, se lava bien con agua destilada y se seca al aire. Se lava con etanol a ebullición. El sólido final se recoge por filtración y se seca a 60ºC en estufa de vacío. El rendimiento de esta síntesis fue del 90%.

Caracterización del ácido 5-[3-(1-naftilureido)]lisoftálico

Análisis elemental

	C (%)	H (%)	N (%)
Teórico	65.14	4.03	8.00
Encontrado	65.01	4.39	7.76

Espectros de resonancia magnética de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C): ver dibujo 2.

Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR): ver dibujo 2.

Ejemplo 3

Síntesis del monómero 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea

Se disuelven 10 mmol de 3,5-dinitroanilina en 10 mL de N,N-dimetilacetamida. A continuación se añaden poco a poco 10 mmol de isocianato de fenilo. Se agita la disolución durante un día y a continuación se deja gotear sobre 300 ml de HCl 10%. La 1-(3,5-dinitrofenil)-3-(fenil)urea, que precipita, se lava bien con agua destilada y se seca al aire.

A continuación se introducen 10 mmol de la 1-(3,5-dinitrofenil)-3-fenilurea en un matraz de hidrogenación, se añaden 150 mL de etanol absoluto y 50 mg de Pd/C (10% de Pd). El sistema se purga con hidrógeno, se sube la temperatura a 60ºC, se alimenta con hidrógeno hasta alcanzar los 75 psi, y se agita durante dos horas, reponiendo cada 15 minutos el hidrógeno gastado. La disolución se filtra en caliente para eliminar el Pd/C, y el producto cristaliza en el disolvente. La 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea precipitada se recoge por filtración con un embudo büchner y se seca a 60ºC y a vacío durante 24 horas. El rendimiento de esta síntesis fue del 80%.

Caracterización del 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea

Análisis elemental

	C (%)	H (%)	N (%)
Teórico	64.45	5.82	23.12
Encontrado	64.22	6.13	23.02

Espectros de RMN ^{1}H y ^{13}C: ver dibujo 3.

Espectro de FTIR: ver dibujo 3.

Ejemplo 4

Síntesis del homopolímero obtenido a partir de la reacción del ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico y de la m-fenilendiamina

En un matraz de fondo redondo provisto de agitación mecánica y refrigerante de reflujo, se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 10 mmol de ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico, 10 mmol de *m*-fenilendiamina, 6 mL de piridina, 1,4 g de cloruro de litio y 20 mL N-metilpirrolidona. La mezcla se agitó bajo purga de nitrógeno y se calentó a 115ºC. Se añadieron a continuación 15,0 mmol de trifenilfosfito. Se mantuvo la temperatura y la agitación durante 4 horas. La mezcla viscosa de reacción se precipitó en metanol, se filtró el polímero y se lavó repetidamente con metanol y agua. Finalmente se extrajo en un soxhlet con acetona durante 24 horas y se secó a vacío a 100ºC durante una noche. El rendimiento fue cuantitativo.

Caracterización del polímero

Análisis elemental

	C (%)	H (%)	N (%)
Teórico	67.55	4.59	15.01
Encontrado	67.23	4.74	14.86

Espectros de RMN ^{1}H y ^{13}C: ver dibujo 4.

Espectro de FTIR: ver dibujo 4.

Ejemplo 5

Síntesis del homopolímero obtenido a partir de la reacción de los monómeros 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea y ácido isoftálico

En un matraz de fondo redondo provisto de agitación mecánica y refrigerante de reflujo, se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 10 mmol de 1-(3,5-diaminofenil)-3-fenilurea, 10 mmol de ácido isoftálico, 6 mL de piridina, 1,4 g de cloruro de litio y 20 mL de N-metilpirrolidona. La mezcla se agitó bajo purga de nitrógeno y se calentó a 115ºC. Se añadieron a continuación 15,0 mmol de trifenilfosfito. Se mantuvo la temperatura y la agitación durante 4 horas. La mezcla viscosa de reacción se precipitó en metanol, se filtró el polímero y se lavó repetidamente con metanol y agua. Finalmente se extrajo en un soxhlet con acetona durante 24 horas y se secó a vacío a 100ºC durante una noche. El rendimiento fue cuantitativo.

Caracterización del polímero

Análisis elemental

	C (%)	H (%)	N (%)
Teórico	67.55	4.59	15.01
Encontrado	67.31	4.83	14.92

Espectros de RMN ^{1}H y ^{13}C: ver dibujo 5.

Espectro de FTIR: ver dibujo 5.

Ejemplo 6

Síntesis de la 1-[3,5-bis(fenilcarbamoil)fenol]-3-fenilurea

En un matraz de fondo redondo provisto de agitación mecánica y refrigerante de reflujo, se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 10 mmol del ácido 5-(3-fenilureido)isoftálico, 20 mmol de anilina, 6 mL de piridina, 1,4 g de cloruro de litio y 20 mL de N-metilpirrolidona. La mezcla se agitó bajo purga de nitrógeno y se calentó a 115ºC. Se añadieron a continuación 15,0 mmol de trifenilfosfito. Se mantuvo la temperatura y la agitación durante 4 horas. La mezcla viscosa de reacción se precipitó en metanol, se filtró el producto y se lavó repetidamente con metanol y agua. Finalmente se extrajo en un soxhlet con acetona durante 24 horas y se secó a vacío a 100ºC durante una noche. El rendimiento fue cuantitativo.

Caracterización de la 1-[3,5-bis(fenilcarbamoil)fenol]-3-fenilurea

Análisis elemental

	C (%)	H (%)	N (%)
Teórico	71.99	4.92	12.44
Encontrado	71.76	5.17	12.27

Espectros de RMN ^{1}H y ^{13}C: ver dibujo 6.

Espectro de FTIR: ver dibujo 6.

Ejemplo 7

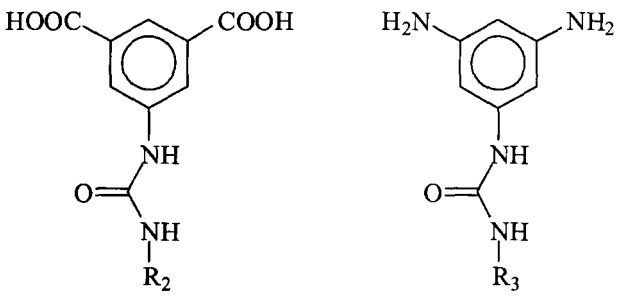
Reconocimiento a simple vista de o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina por disoluciones del ácido 5-(3-Fenilureido)isoftálico

Se preparan 14 disoluciones 0.15 molar de la 1-[3,5-bis(fenilcarbamoil)fenol]-3-fenilurea, y se añade 1 equivalente de las siguientes aminas: etanolamina, trietilamina, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano (putrescina), 1,5-diaminopentano (cadaverina), hexametilendiamina, 4,4'-diamino-difenilsulfona (DDS), tris (2-aminoetil) amina (TREN), 1,2-diaminociclohexano, anilina, *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina.

En las disoluciones correspondientes a las siguientes aminas, *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina, se observa la aparición de color amarillo, azul y rojo, respectivamente, mientras que el resto de las disoluciones permanecen incoloras (ver dibujo 7).

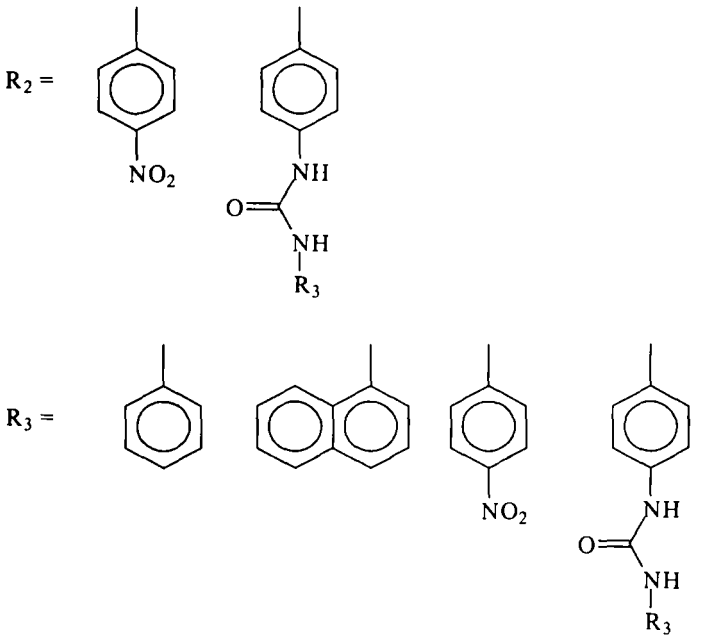
REIVINDICACIONES

1. Nuevos monómeros diácido y diamina aromáticos con grupos urea en la estructura, **caracterizados** porque poseen la estructura (I)



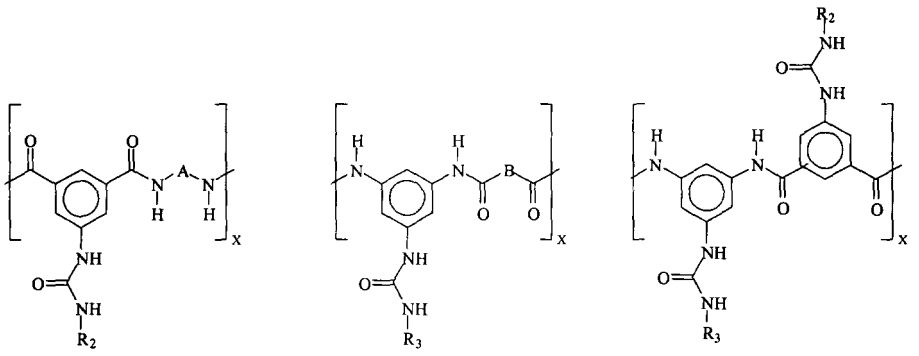
(I)

donde R_2 y R_3 son grupos genéricos, a modo de ejemplo no limitante, de estructura (II)



(II)

2. Homopolímeros con estructura (III) derivados de los monómeros definidos según reivindicación 1, **caracterizados** porque se obtienen a partir de reacciones orgánicas de condensación tradicionales en química macromolecular.

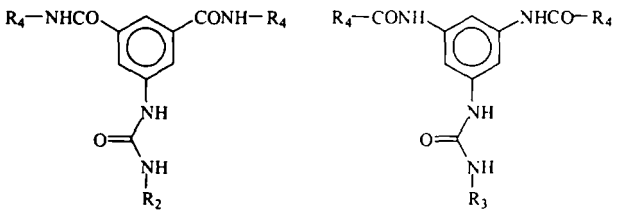


(III)

3. Copolímeros derivados de los monómeros definidos según reivindicación 1, **caracterizados** porque se obtienen a partir de reacciones orgánicas de condensación tradicionales en química macromolecular.

4. Copolímeros derivados de los monómeros definidos según reivindicación 1, así como de otros diácidos, diaminas, o monómeros con doble funcionalidad ácido amina, **caracterizados** porque se obtienen a partir de reacciones orgánicas de condensación tradicionales en química macromolecular.

5. Modelos de poliamida obtenidos a partir de la reacción de los monómeros definidos según reivindicación 1, con monoaminas, monoácidos o derivados activos de éstos, **caracterizados** porque poseen las estructuras (IV).



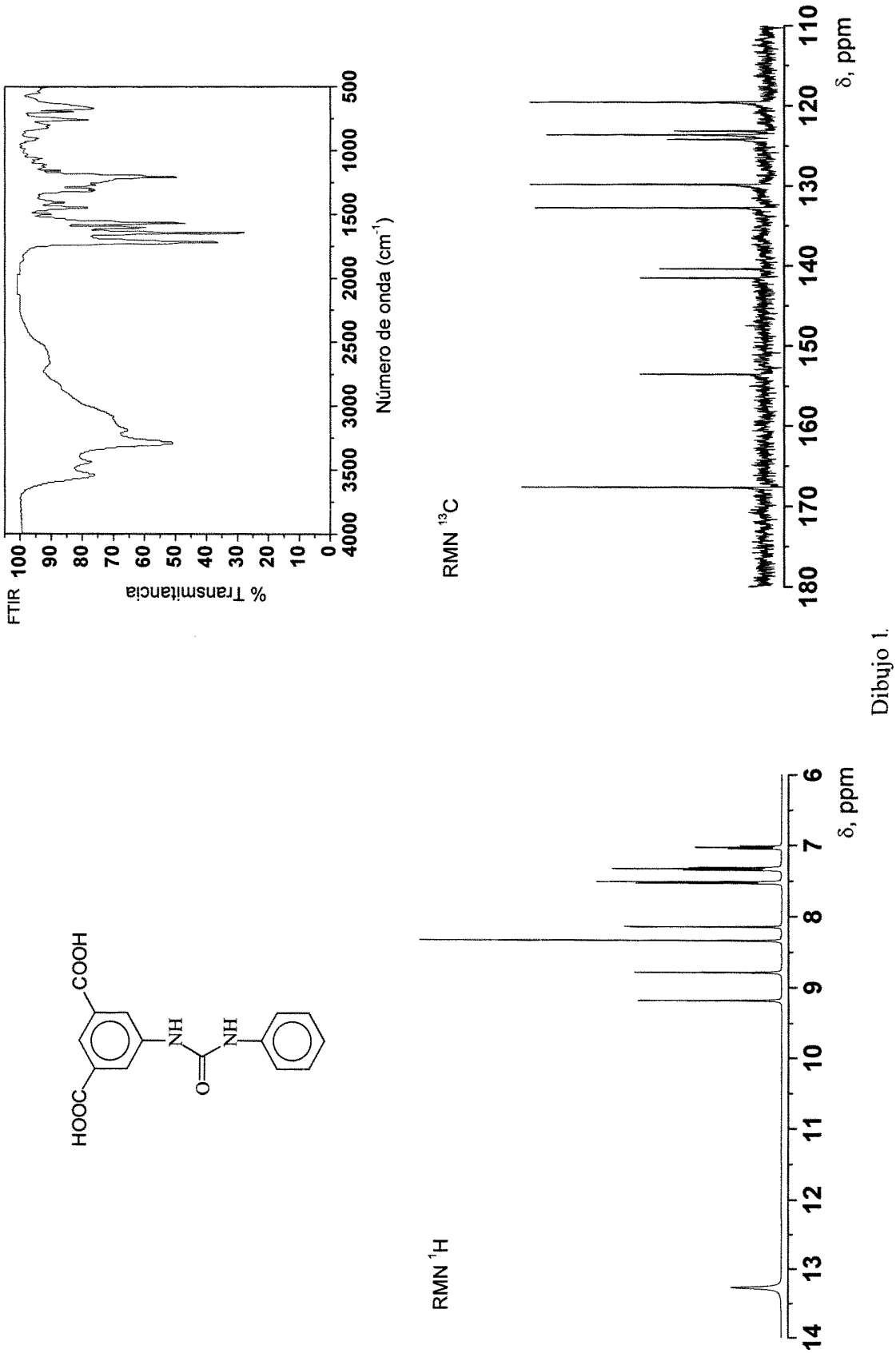
(IV)

6. Uso de los monómeros descritos en la reivindicación 1 en el reconocimiento molecular de diaminas.

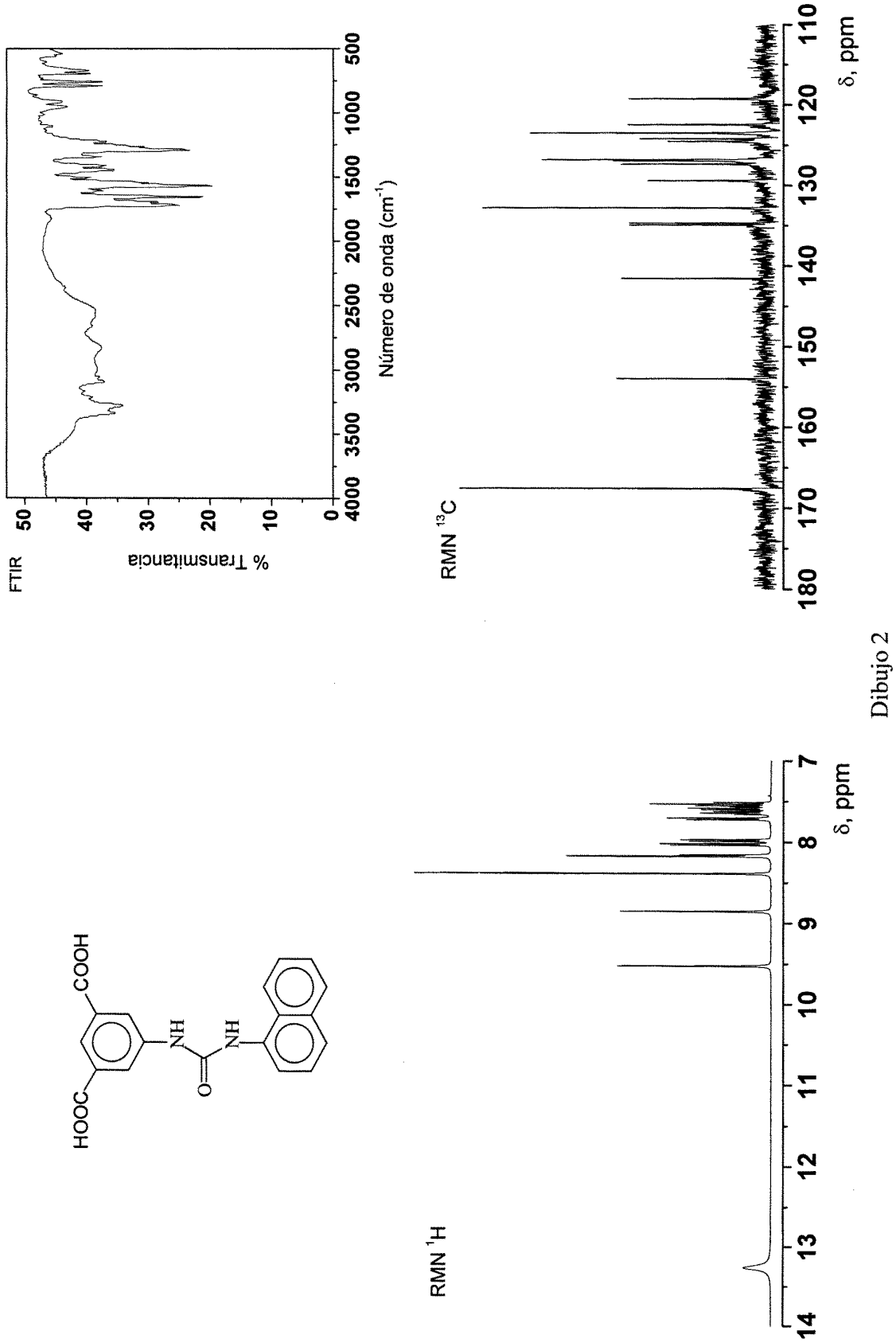
7. Uso de los monómeros descritos en la reivindicación 1 en el reconocimiento molecular de aniones.

8. Uso de los monómeros descritos en la reivindicación 1 en el reconocimiento molecular de carboxilatos.

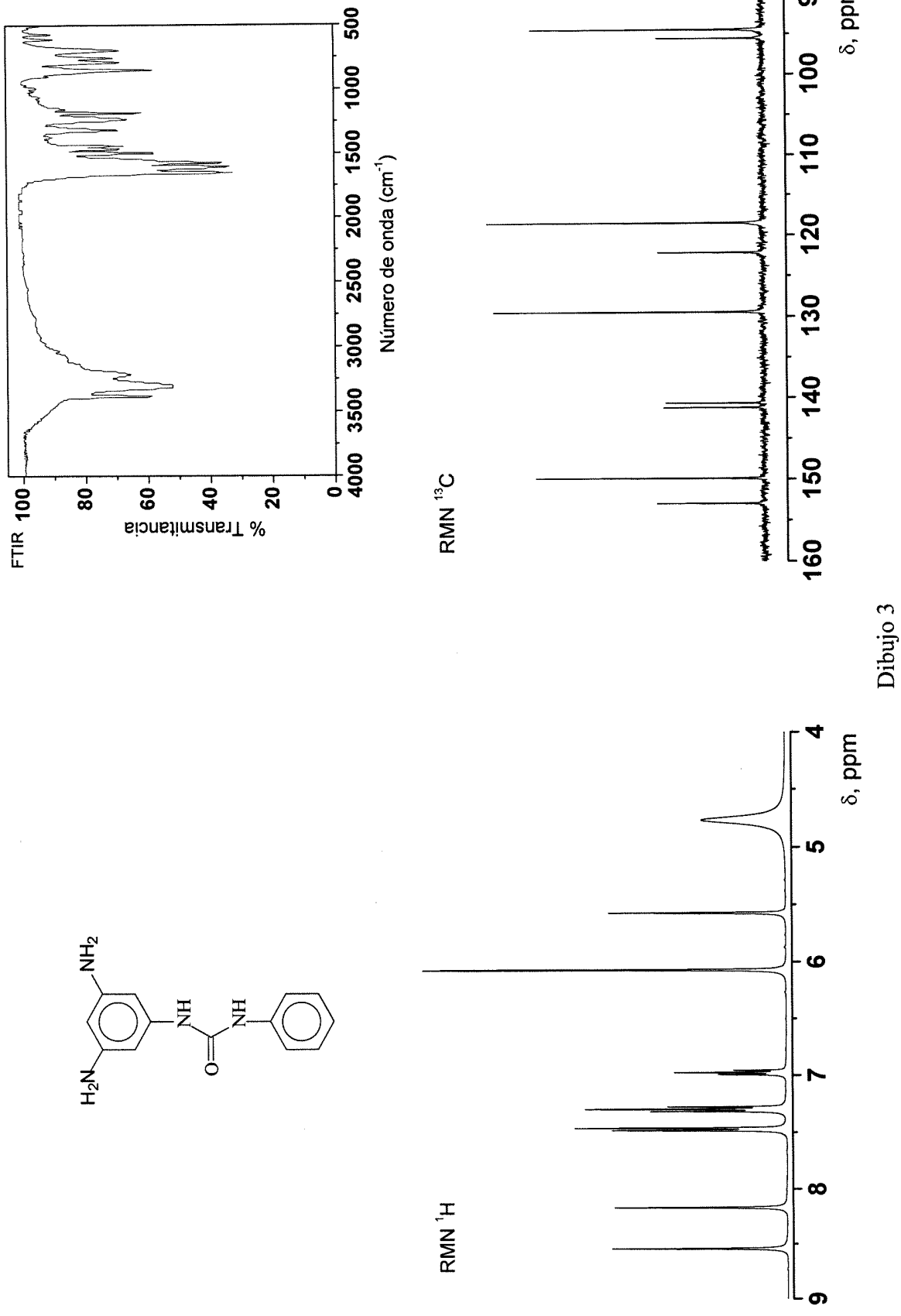
9. Procedimiento de obtención de los monómeros definidos según reivindicación 1, **caracterizado** porque se utilizan en las etapas de reacción que se recogen en la Figura 1.


FTIR
% Transmitancia
Número de onda (cm-1)
RMN 13C
δ, ppm
RMN 1H
δ, ppm
COOH
HOOC
NH
NH
O

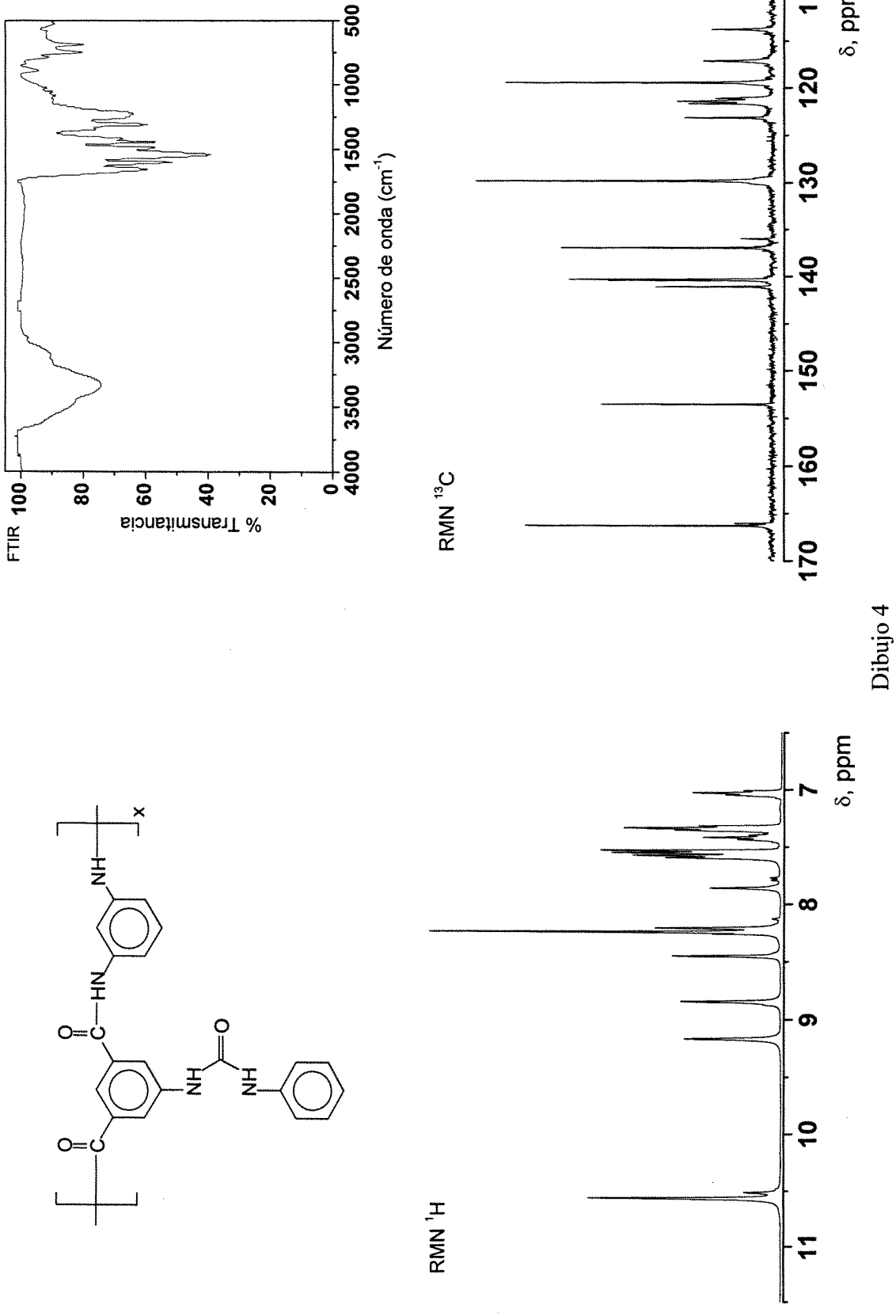
Dibujo 1.


FTIR
% Transmitancia
Número de onda (cm-1)
RMN 13C
δ, ppm
RMN 1H
δ, ppm
COOH
HOOC
NH
NH
O

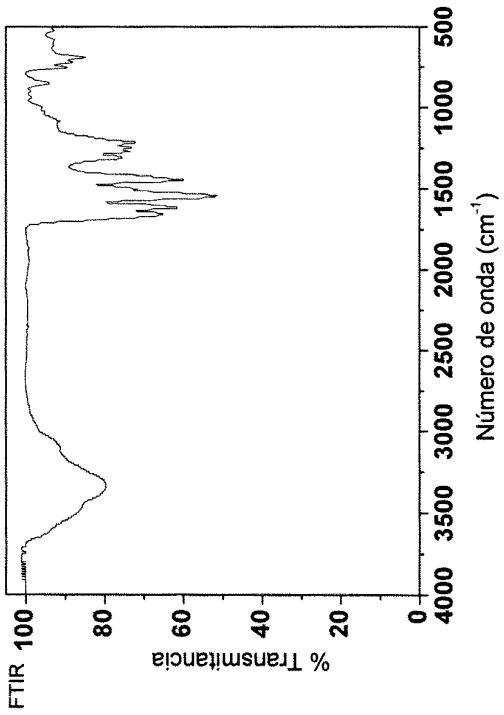
Dibujo 2

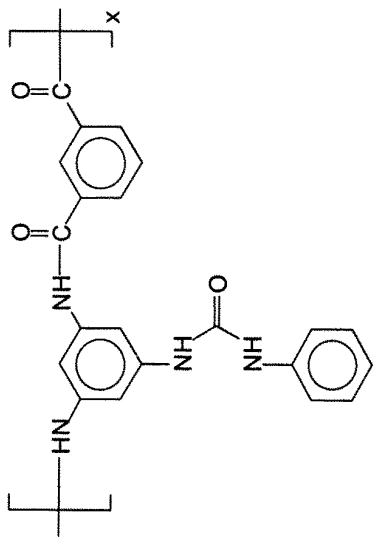

FTIR
% Transmitancia
Número de onda (cm-1)
RMN 13C
δ, ppm
RMN 1H
δ, ppm
NH2
H2N
NH
NH
O

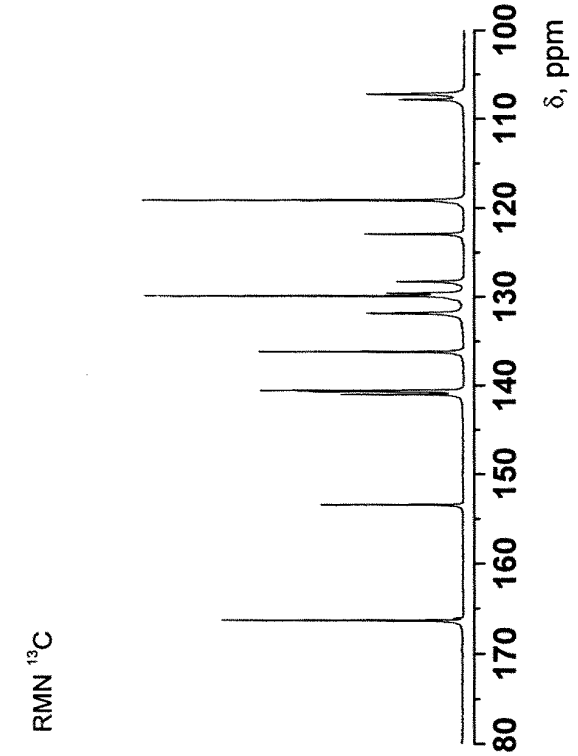
Dibujo 3

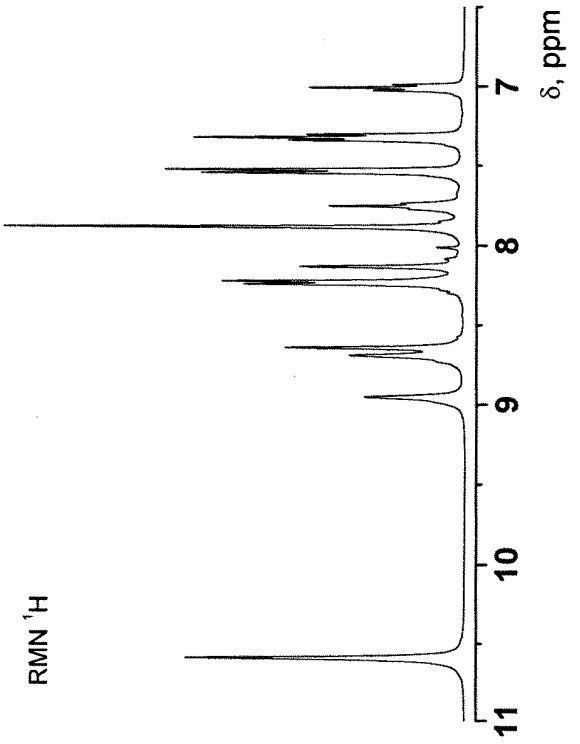

FTIR
% Transmitancia
Número de onda (cm-1)
RMN 13C
δ, ppm
RMN 1H
δ, ppm

Dibujo 4

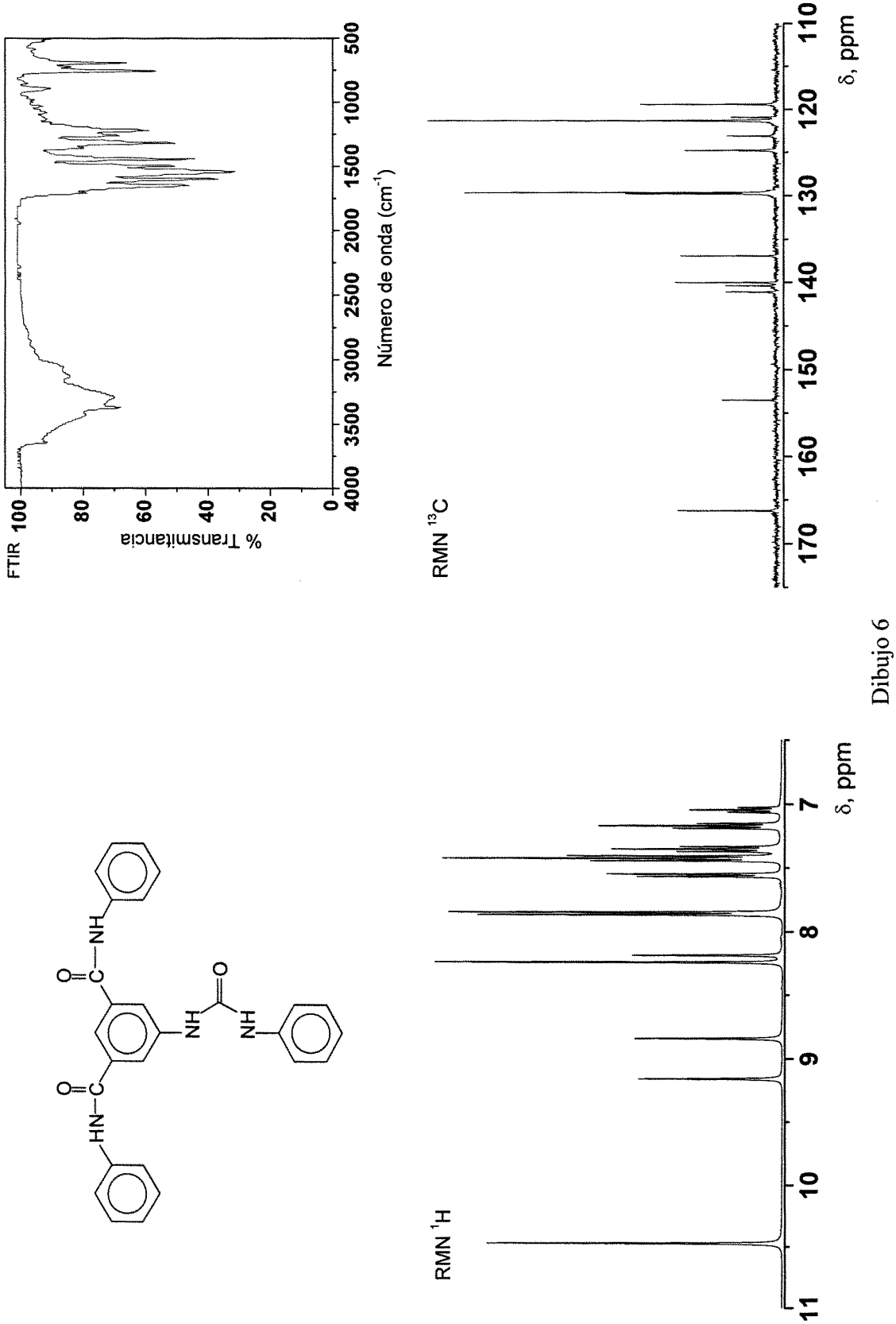

FTIR
% Transmitancia
Número de onda (cm-1)




RMN 13C
δ, ppm


RMN 1H
δ, ppm

Dibujo 5


FTIR
% Transmitancia
Número de onda (cm-1)
RMN 13C
δ, ppm
RMN 1H
δ, ppm

Dibujo 6

Reconocimiento al ojo desnudo por parte de disoluciones del modelo 1-[3,5-bis(fenilcarbamoil)fenol]-3-fenilurea, de izquierda a derecha: etanolamina, trietilamina, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano (putrescina), 1,5-diaminopentano (cadaverina), hexametilendiamina, 4,4'-diamino-difenilsulfona (DDS), tris (2-aminoetil) amina (TREN), 1,2-diaminociclohexano, anilina, *o*-fenilendiamina, *m*-fenilendiamina y *p*-fenilendiamina.

Dibujo 7

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 316 262

(21) Nº de solicitud: 200603136

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **12.12.2006**

(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	JP 10087823 A (TOPPAN PRINTING) 07.04.1998 (resumen) Chemical Abstracts [en línea] [recuperado el 23.02.2009]. Recuperado de: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.), Nº de acceso: 1998:214473.	1-5,9
X	S. AKIMOTO et al., "Synthesis and phtoresist property of a polyamide containing a naphthylurea moiety", High Perform. Polym., 1998, vol. 10, pgs. 61-68, ver Esquema 2, Apartado 3.2.	1-5,9
A	M. ONCIU et al., "Synthesis and characterizatio of some polyamides incorporating modified isophthalic acid units", Polym. Int., 2002, vol. 51, nº 6, pgs. 488-492.	1-9
A	K. HAYASHI et al., "Polycondensation-addition I. Polyamide-ureas from isocyanatocarboxylic acid chlorides and diamines", Die Makromol. Chem., 1965, vol. 86, nº 1, pgs. 64-72.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
26.02.2009	E. Dávila Muro	1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 275/40 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01)