



CIRCULO DE INNOVACION EN MATERIALES, TECNOLOGÍA
AEROSPACIAL Y NANOTECNOLOGÍA
PARQUE CIENTÍFICO DE LA UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
LEGANÉS TECNOLÓGICO

POLÍMEROS INTELIGENTES Y APLICACIONES

Informe de Vigilancia Tecnológica

Encarnación Cano Serrano

Marina Urbina Fraile

2009



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es



Parque Científico
LEGANÉS
tecnológico



FEDER
Acción
Innovadora

Este informe de Vigilancia Tecnológica ha sido cofinanciado con Fondos FEDER y se ha realizado dentro del marco del Contrato Programa suscrito entre la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid y la Universidad Carlos III de Madrid, con la colaboración del Parque Científico de Leganés que gestiona el Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología.

Los autores agradecen el apoyo incondicional de su compañera Lidia Cerezo García y los consejos e información aportada a:

Dr. Francisco del Monte Muñoz de la Peña. Departamento de Materiales Particulados. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).

Dra. Blanca Vázquez Lasa. Departamento de Biomateriales. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC).

Profesor Julio San Román del Barrio. Director del Departamento de Biomateriales. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC).

Los autores agradecen los sabios consejos y la corrección del manuscrito original de los capítulos 1 y 2 a:

Profesor Juan Baselga Llidó. Catedrático del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid.

Y del capítulo 3 a:

Dr. Jorge Pleite Guerra. Departamento de Tecnología Electrónica. Universidad Carlos III de Madrid.

Dr. Francisco Manuel Martín Saavedra. Doctor en Ciencias Biológicas por la Universidad Complutense de Madrid.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN EJECUTIVO	1
CAPÍTULO I. MATERIALES INTELIGENTES	3
CAPÍTULO II. POLÍMEROS INTELIGENTES	5
II.1. TIPOS DE POLÍMEROS INTELIGENTES	7
II.1.1. Polímeros reticulados (geles)	8
II.1.2. Polímeros lineales y copolímeros en bloque	9
II.1.3. Mezclas de polímeros	10
II.1.4. Redes interpenetradas (IPN)	10
II.1.5. Polímeros con memoria de forma (SMP: Shape-Memory Polymers)	11
II.2. CLASIFICACIÓN ATENDIENDO AL ESTÍMULO	12
II.2.1. Temperatura	13
II.2.2. pH	14
II.2.3. Luz	15
II.2.4. Campo eléctrico	16
II.2.5. Campo magnético	17
II.2.6. Reconocimiento molecular	18
II.3. CLASIFICACIÓN ATENDIENDO A LA RESPUESTA	19
II.3.1. Hinchamiento/contracción (Swell/shrink)	19
II.3.2. Flexión	20
II.3.3. Color	21
II.3.4. Cambio de estado	22
II.3.5. Luminiscencia	22
II.3.6. Conductividad	23
CAPÍTULO III. APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS INTELIGENTES	31
III.1. APLICACIONES EN BIOTECNOLOGÍA Y MEDICINA	31
III.1.1. Materiales Inteligentes	31
III.1.2. Polímeros Inteligentes	32
III.2. APLICACIONES EN TECNOLOGÍAS ELECTRÓNICAS	41
III.3. OTRAS APLICACIONES	47
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	61
IV.1. ANÁLISIS POR SECTORES DE ACTIVIDAD	61
IV.2. ANÁLISIS POR NÚMERO DE PUBLICACIONES Y PATENTES	63
ANEXO I. PATENTES	65
ANEXO II. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN	70
ANEXO III. GRUPOS DE INVESTIGACIÓN	73
ANEXO IV. TESIS DOCTORALES	79
ANEXO V. CRITERIOS DE BÚSQUEDA	81

RESUMEN EJECUTIVO

El campo de los **materiales inteligentes** es amplio y variado, no sólo respecto a la terminología empleada, sino también en referencia a sus aspectos técnicos y aplicaciones.

Existen distintos tipos de materiales inteligentes y diferentes formas de clasificarlos. Para limitar la temática que se desea abarcar en este documento, las búsquedas bibliográficas se han centrado en el área de los polímeros inteligentes.

A través de este informe de vigilancia tecnológica se pretende dar una visión general de este tipo de materiales y explicar qué son, cómo funcionan, cómo clasificarlos y sus aplicaciones en distintos sectores de actividad, teniendo siempre en cuenta que debido a la complejidad del tema, se han seleccionado determinadas palabras clave para la búsqueda de información.

No existe una única definición de **polímero inteligente**, no obstante se puede afirmar que es aquel que ante un estímulo exterior sufre cambios en sus propiedades físicas y/o químicas.

En este informe de Vigilancia Tecnológica se ha planteado la clasificación de los polímeros inteligentes desde tres puntos de vista:

- Según el tipo de material polimérico,
- Atendiendo al estímulo que reciben y
- Atendiendo a la respuesta que proporcionan.

Entre los diferentes **tipos de polímeros**, en este documento se han destacado los polímeros reticulados o geles, los polímeros lineales y copolímeros en bloque, las mezclas de polímeros, las redes interpenetradas y los polímeros con memoria de forma.

Según algunos autores, los polímeros inteligentes pueden clasificarse en función de su **sensibilidad hacia un estímulo exterior**. De esta forma, cuando un polímero es sensible a la temperatura recibe el nombre de polímero termosensible, si es sensible al campo eléctrico se denomina electrosensible, los sensibles a la luz son llamado polímeros fotosensibles, etc.

En este informe se describe como afectan a las propiedades de los polímeros inteligentes los siguientes estímulos: temperatura, pH, luz, campo eléctrico, campo magnético y reconocimiento molecular. En esta sección se citan algunos de los trabajos de investigación relacionados con el estímulo correspondiente.

Los polímeros inteligentes pueden clasificarse también según la **respuesta que manifiesten frente a un cierto estímulo**, como se expone en el documento. En concreto

se han mencionado ejemplos de polímeros inteligentes que frente a los estímulos muestran respuestas de tipo: hinchamiento/contracción, flexión, cambio de color, cambio de estado, luminiscencia y conductividad.

El análisis de la literatura científica y la actividad inventiva ha revelado que las aplicaciones más frecuentes y prometedoras de los polímeros inteligentes se centran en el campo de la biotecnología y medicina y en las tecnologías electrónicas. Atendiendo a la bibliografía recabada, el capítulo III se ha dividido en tres apartados: el primero describe algunas de las aplicaciones en biotecnología y medicina de los polímeros inteligentes, el segundo cita las potenciales aplicaciones de polímeros inteligentes en tecnologías electrónicas y en el tercero se hace referencia a otras aplicaciones de estos polímeros para la industria textil o agroalimentaria.

En el primer apartado del capítulo III, gran parte de los estudios recopilados están relacionados con las aplicaciones de los polímeros inteligentes en sistemas de dosificación de fármacos. Se mencionan brevemente aplicaciones de estos materiales en inmovilización de células y enzimas, y bioingeniería tisular.

Entre las muchas aplicaciones de los polímeros inteligentes en el sector de las tecnologías electrónicas, se detallan en este informe aplicaciones en músculos artificiales, gafas de sol y ventanas inteligentes.

Finalmente se han destacado otros campos de aplicación de los polímeros inteligentes, como puede ser la industria textil, dónde se emplean microgeles inteligentes y polímeros electroactivos para la fabricación de tejidos inteligentes; o la industria alimentaria que emplea los polímeros inteligentes para el envasado de productos alimenticios.

CAPÍTULO I. MATERIALES INTELIGENTES

Un material inteligente se define como aquel que responde ante un estímulo exterior cambiando sus propiedades o incluso su forma¹.

El interés por los materiales inteligentes ha aumentado rápidamente desde finales de 1980. En la literatura anglosajona la terminología en este tema varía, coexistiendo dos términos: “*intelligent materials*” y “*smart materials*”, denominándose algunas veces “*adaptive materials*”². También se han encontrado términos como “*stimuli responsive material*”^{3,4} y “*active materials*”⁵.

En 1988, dos investigadores de la Universidad de Michigan, Brian S. Thompson y Mukesh V. Gandhi, observaron que existían materiales que podían modificar sus propiedades para ajustarse a cambios en condiciones de servicio. Estos materiales que denominaron “smart”, no sólo cambiaban sus propiedades sino que estaban constituidos de tal manera que “sabían” cuando debían modificarlas⁶.

Los materiales inteligentes que estos autores investigaron, utilizaban las propiedades de determinados materiales denominados fluidos electrorreológicos (ER), que cambian su viscosidad casi instantáneamente como respuesta a una corriente eléctrica de baja intensidad y alto voltaje⁶.

Se cree que ésta fue la primera vez que se utilizó un fluido ER para crear un material con propiedades variables. Este material se lograba revistiendo un compuesto grafito/epoxi con fluido ER y acoplado (incrustando) sensores electrónicos que detectan cambios de vibración, tensión y/o temperatura, para “avisar” al material de cuando debe cambiar sus propiedades⁶.

Existen diferentes formas de clasificar los materiales inteligentes, por ejemplo en función de sus características pueden distinguirse materiales piezoeléctricos, magnetostrictivos, aleaciones con memoria de forma, fluidos reológicos, fibras ópticas y sistemas microelectromecánicos entre otros¹. Se pueden clasificar igualmente según su respuesta frente al estímulo que reciben, que se manifiesta mediante un cambio en su forma, ó mediante un cambio de alguna de sus propiedades como la conductividad eléctrica o la viscosidad⁷.

Las aplicaciones tecnológicas de las estructuras inteligentes se pueden encontrar prácticamente en casi todos los campos, como por ejemplo industria aeroespacial, biomedicina, ingeniería civil, automoción, etc⁸.

BIBLIOGRAFÍA

1. López García O, Carnicero López A, Ruiz Pablos R. Materiales inteligentes I/II. Introducción a los materiales del siglo XXI. Anales de mecánica y electricidad. 2003; 40.
2. Wojciechowski S, Boczkowska A. Intelligent materials 2004. Archives of Metallurgy and Materials. 2004; 49(4):723.
3. Zhang Haixuan, Meng Xun, Li Ping. Light and thermal-stimuli responsive materials. Progress in Chemistry. 2008; 20(5):657-672.
4. Winnik FM, Whitten DG, Urban MW. Stimuli-responsive materials: Polymers, colloids, and multicomponent systems. Langmuir. 2007; 23(1):1-2.
5. Ahir SV, Huang YY, Terentjev EM. Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials. Polymer. 2008; 49(18):3841-3854.
6. "Smart" materials know when to change properties. Metal Progress. 1988; 134(3):22.
7. Nelson LJ. Smart piezoelectric fibre composites. Materials Science and Technology. 2002; 18(11):1245-1256.
8. López García O, Carnicero López A, Ruiz Pablos R. Materiales inteligentes (II): Aplicaciones tecnológicas. Anales de mecánica y electricidad. 2004; 16.

CAPÍTULO II. POLÍMEROS INTELIGENTES

Los sistemas poliméricos inteligentes o polímeros sensibles al estímulo son polímeros que en respuesta a ligeros cambios en su entorno, como temperatura, pH, luz, campo eléctrico o magnético, concentración iónica, moléculas biológicas, etc. sufren cambios drásticos en sus propiedades¹. En este informe de Vigilancia Tecnológica se ha planteado la clasificación de los polímeros inteligentes según tres puntos de referencia:

- Atendiendo al estímulo que reciben,
- Atendiendo a la respuesta que proporcionan o
- Según el tipo de material polimérico.

El interés por el comportamiento “inteligente” de los polímeros aparece mucho más tarde que en el caso de los materiales metálicos o cerámicos inteligentes. Durante las últimas dos décadas el papel desempeñado por los polímeros inteligentes tomó importancia rápidamente, debido a los resultados prometedores de las investigaciones que demostraban las propiedades útiles de algunos polímeros en aplicaciones prácticas².

En 1975, Helmut Ringsdorf publicó unos famosos bosquejos que sugerían el uso de una columna vertebral portadora de fármacos fabricada a partir de polímeros sintéticos³⁻⁵. En el año 1977, Abuchowski et al.⁶ publicaron el primer artículo sobre la conjugación de polietilenglicol (PEG) para su uso en fármacos proteínicos.

A finales de la década de los ochenta, aparece un artículo de revisión de Garnier sobre los polímeros conductores funcionalizados, donde se ilustra cómo constituyen un nuevo paso hacia los materiales inteligentes⁷.

En 1991, Allan Hoffman publica un artículo en el que se describen las características, las respuestas y los mecanismos de los polímeros e hidrogeles sensibles a estímulos y menciona sus aplicaciones como biomateriales inteligentes. Según las búsquedas realizadas este es el primer artículo donde se alude a este tipo de materiales⁸.

Bag y Rao⁹ describen en su artículo “Smart polymers and their applications” el estado de la técnica de los materiales inteligentes con referencia especial a los polímeros inteligentes y sus aplicaciones potenciales. Según estos autores⁹ los polímeros pueden clasificarse en función de su sensibilidad hacia el estímulo exterior. De este modo, si un polímero es sensible al campo eléctrico se denomina polímero electrosensible o electroactivo. Si un polímero es sensible a la temperatura puede denominarse termosensible, los sensibles a la luz son los llamados fotosensibles, etc.

En la tabla 1 se establece un tipo de clasificación para polímeros inteligentes, a partir de los trabajos de Bag y Rao.

Tabla 1. Clasificación de los polímeros inteligentes según Bag y Rao⁹.

Polímeros	Estímulo	Respuesta
Polímeros termosensibles	Temperatura	Tensión/volumen
Polímeros fotosensibles	Intensidad de luz	Tensión/propiedad óptica
Polímeros químicamente activos	Químico	Cambio de volumen
Polímeros magnetoactivos	Campo magnético	Tensión/luz/color
Polímeros electrosensibles	Campo eléctrico	Tensión
Polímeros multi-sensibles(multi-respuesta)	Mas de uno	Tensión/volumen

Es importante mencionar que el de los “polímeros inteligentes” es un campo nuevo y la terminología es variada y compleja. Este informe de Vigilancia Tecnológica se centra en el término “smart polymer” y los análisis realizados reflejan los resultados para determinadas sentencias de búsqueda, que aparecen en el anexo V.

Para observar la evolución del número de publicaciones por año respecto a las dos temáticas: materiales inteligentes y polímeros inteligentes, se ha realizado un análisis empleando los resultados obtenidos en la base de datos Web of Knowledge (WoK) utilizando las siguientes sentencias de búsqueda:

Materiales Inteligentes	TS=(smart* SAME material*) OR TS=(intelligent* SAME material*) OR TS=(adaptive* SAME material*)
Polímeros Inteligentes	TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*)

En la figura 1 se compara la evolución de publicaciones científicas relativas a materiales inteligentes y a polímeros inteligentes, desde 1991 hasta el año 2007.

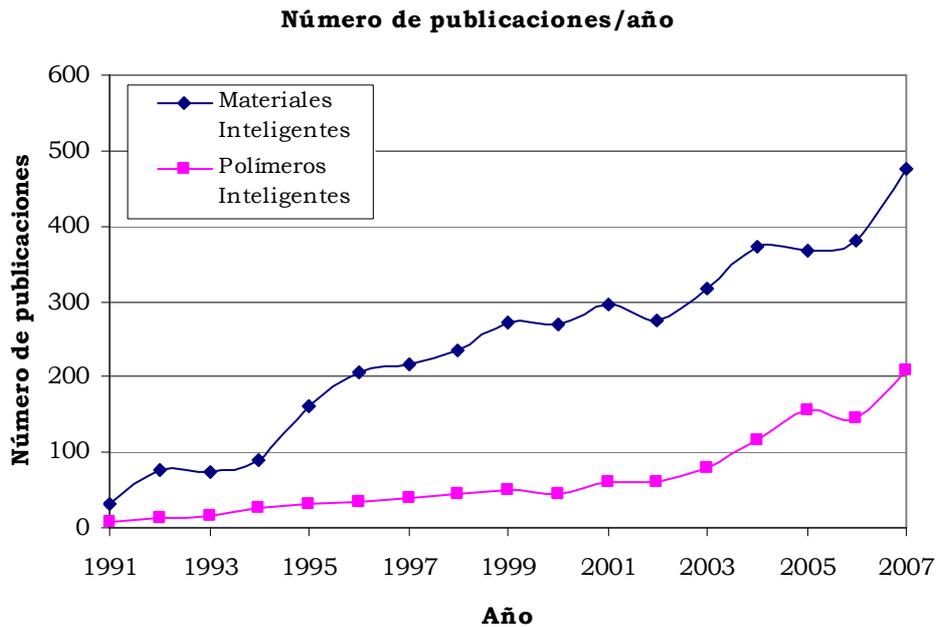


Figura 1. Evolución del número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes y materiales inteligentes entre 1991 y 2007.

II.1. TIPOS DE POLÍMEROS INTELIGENTES

Un polímero se define como toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición de uno o más tipos de unidades monoméricas. El término macromolécula se puede utilizar también con el mismo significado que el de polímero y lo mismo sucede con la expresión cadena polimérica. Según la forma de las macromoléculas, los polímeros pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados¹⁰.

Es sabido que los materiales poliméricos apenas se usan en estado puro y normalmente se les adiciona aditivos que mejoran su procesabilidad y propiedades. Entre los aditivos, destacan partículas tales como: negro de carbono, sílice, carbonato de calcio, arcilla, pigmentos, fibras naturales y sintéticas, fibras de carbono, etc. Dichas partículas modifican la viscosidad, las propiedades mecánicas, reológicas y otras importantes propiedades, abriendo terreno para nuevas posibles aplicaciones¹¹.

En esta sección se describen los polímeros reticulados (geles), los copolímeros en bloque, las mezclas de polímeros, las redes interpenetradas (IPN) y los polímeros con memoria de forma.

II.1.1. Polímeros reticulados (geles)

Los geles son materiales fascinantes que poseen todas las características normales de los sólidos tales como estabilidad de forma, resistencia a cortadura, etc., y además pueden absorber disolvente e hincharse hasta dimensiones mucho mayores que su tamaño en seco, exhibiendo frente a una tensión impuesta una respuesta elástica lineal. El hecho de que el gel sea un sólido permeable al disolvente hace pensar en una combinación de un sólido y un líquido, donde su estado de equilibrio está determinado por la interacción entre los dos componentes¹² y por la estructura tridimensional de las cadenas poliméricas que lo componen.

Los geles se pueden clasificar como geles físicos y geles químicos, dependiendo de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional. En los geles químicos, la red se forma mediante enlaces covalentes, mientras que los geles físicos se forman por crecimiento de agregados conectados físicamente¹³.

Los **geles inteligentes** pueden ser clasificados basándose en su sensibilidad frente a estímulos externos, pero también pueden clasificarse en dos grupos en función de la naturaleza de sus polímeros.

El primer grupo consiste en polímeros no cargados, capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. Las perturbaciones de los enlaces de hidrógeno por el incremento de la temperatura, o por el cambio de la fuerza iónica en el medio, causan separaciones de fase o contracciones en el gel. Ejemplos de este grupo son: poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), poli(N-vinilpiperidina), poli(N-vinilcaprolactama), etc.

El segundo grupo consiste en polímeros cargados o polielectrolitos. En medio acuoso, estos polímeros suelen ser solubles o se encuentran en su forma de gel hinchado. Cuando cambia el pH del medio o cuando se adicionan iones de bajo peso molecular o polielectrolitos de carga opuesta, la repulsión entre los segmentos poliméricos se reduce y esto conduce a la separación de fases. Por ejemplo, en disolución acuosa, el copolímero metilmetacrilato-acido metilacrilato precipita a $\text{pH} \leq 5$ y a pH mayores se disuelve⁹.

El biofísico americano de origen japonés Toyochi Tanaka, profesor del Massachusetts Institute of Technology (MIT), creó los denominados geles inteligentes, que se expanden y contraen o cambian de color cuando son expuestos a pequeñas variaciones de temperatura, luz, campo magnético o eléctrico¹⁴. En concreto, descubrió un gel de poliacrilamida que respondía a estímulos, como cambio de temperatura. La expansión y la contracción de los geles permiten que la energía eléctrica o química sea transformada en trabajo mecánico. Los

científicos vislumbran un campo potencial de aplicación de los geles como músculos artificiales, para su utilización como actuadores en robótica o como prótesis artificiales¹⁵.

En un principio Tanaka encontró que los geles poliméricos sintéticos existían en dos fases, hinchadas y colapsadas ó contraídas^{16,17}. Posteriormente llegó a encontrar geles de cuatro fases¹⁸.

II.1.2. Polímeros lineales y copolímeros en bloque

Los polímeros lineales están formados por moléculas que forman largas cadenas sin ramificaciones ni entrecruzamientos y que están constituidos por unidades repetitivas iguales unidas entre sí (homopolímeros lineales). Cuando participan dos unidades repetitivas diferentes en la misma cadena de polímero se denominan copolímeros. En éstos, lo más habitual es que las unidades repetitivas se encuentren distribuidas más o menos al azar en cada cadena polimérica. Las propiedades de este tipo de copolímeros suelen ser, con carácter general, un promedio de las propiedades que tendrían cada uno de los homopolímeros por separado.

Los copolímeros en bloque son un tipo de copolímeros en los que las unidades repetitivas no están distribuidas al azar sino asociadas formando bloques. Cada bloque está constituido por el mismo tipo de unidades repetitivas. Si los bloques son suficientemente largos, las propiedades de cada bloque se manifiestan por separado^{19,20,21}. Por ejemplo, es frecuente que presenten dos temperaturas de transición vítrea, una por cada bloque²².

La posibilidad de preparar este tipo de polímeros junto con el “injerto” de un polímero con otro, fue sugerida por primera vez por Mark en la década de los 50²³. Inicialmente para la síntesis de copolímeros en bloque se utilizaron métodos mecanoquímicos²⁴.

Los copolímeros en bloque exhiben frecuentemente propiedades únicas y útiles en disolución y en estado sólido, como consecuencia de la incompatibilidad termodinámica general de los bloques, que da como resultado una separación en microfases²⁵.

Los copolímeros en bloque sensibles a pH y temperatura, presentan aplicaciones prometedoras y se estiman de considerable importancia porque son fácilmente sintetizables²⁶. El trabajo de Zhao y Ni²⁶ se focaliza en los recientes progresos con este tipo de materiales basados en polimetacrilatos, óxidos de polietileno y óxidos de polipropileno, todos preparados por varias polimerizaciones controladas.

II.1.3. Mezclas de polímeros

Una mezcla de polímeros (*Polymer blends*) se define como la combinación de al menos dos macromoléculas, polímeros o copolímeros, en la cual el contenido de una de ellas está por encima del 2% en peso²⁷. Se pueden producir de dos formas diferentes: mezclando dos polímeros formados separadamente o polimerizando in situ un monómero en presencia del otro polímero²⁸.

Las mezclas de polímeros son muy utilizadas actualmente en la industria y representan una de las áreas de mayor crecimiento en ciencia de materiales poliméricos. Este campo está teniendo un amplio desarrollo durante estos últimos años y la literatura sobre el tema es muy amplia. Las mezclas de polímeros se aplican en campos como la adhesión, la estabilidad coloidal, el diseño de materiales compuestos y materiales biocompatibles, lo que requiere una comprensión de su estructura, estado y composición en los alrededores de las superficies con las que interactúan¹¹.

II.1.4. Redes interpenetradas (IPN)

Una red interpenetrada (“Interpenetrating Network”) está constituida por al menos dos subredes de dos polímeros diferentes en la que una de ellas se forma en la presencia de la primera. Una IPN se distingue de una mezcla de polímeros, copolímeros en bloque o copolímeros de injerto de dos maneras: a) el IPN se hincha en disolventes pero no se disuelve, y b) ni fluyen ni experimentan fluencia. Existen diferentes tipos de IPNs: secuenciales, simultáneos (SIN), látex, gradiente, termoplásticos y semi-IPN²⁷.

En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos de redes interpenetradas, sus posibles aplicaciones y las referencias bibliográficas.

Tabla 2. Algunos ejemplos de redes interpenetradas.

Polímero 1	Polímero 2	Aplicación	Referencia
Chitosan	N-vinilpirrolidina/ 2-Hidroximetilmetacrilato	Sistema de liberación de fármacos	Ng et al. ²⁹ , 2005
Poliuretano	Poli(metilmetacrilato)	Amortiguar el sonido y la vibración	Kong et al. ³⁰ , 2008
Polietilenglicol	Ácido poliacrílico	Implantes corneales	Myung et al. ³¹ , 2008
Poliuretano	Poli(metilmetacrilato)	Materiales para amortiguar	Widmaier et al. ³² , 2006
Poli(vinilpirrolidina)	Poliacrilamida	Semi-IPN-nanocompuestos de plata para materiales antibacterianos	Murthy et al. ³³ , 2008

II.1.5. Polímeros con memoria de forma (SMP: *Shape-Memory Polymers*)

Este tipo de polímeros responde a estímulos como calor³⁴, luz³⁵ o agentes químicos³⁶ cambiando su forma y su módulo elástico. Exhiben cambios radicales partiendo de una forma rígida hasta una flexible y elástica, regresando a su estado original sin ningún tipo de degradación del material³⁷.

Los polímeros con memoria de forma son de fácil manufactura y pueden ser una alternativa económica a las aleaciones metálicas. Los SMP se distinguen igualmente por su baja densidad².

La memoria de forma puede ser observada en diferentes clases de polímeros con considerables variaciones de composición química como: poliuretano³⁶, polinorborno³⁸, copolímeros de polietileno³⁹, copolímeros de poliestireno⁴⁰, poliésteres⁴¹, etc.

Estos polímeros deben tenerse en consideración en aplicaciones tales como los aviones de geometría variable (*morphing aircrafts*), estructuras desplegadas (*deployable structures*), dispositivos médicos, o cualquier otra donde se requiera un efecto de memoria de forma o un cambio drástico en el módulo elástico, con un mínimo aporte energético³⁷.

La solicitud de la primera patente que se ha identificado sobre un polímero con memoria de forma, fue presentada por la compañía japonesa NITTO ELECTRIC IND CO⁴² a finales de 1984. Se trataba de una capa adhesiva para un refuerzo que contenía entre otros materiales un polímero con memoria de forma, que era capaz de expandirse

verticalmente. El primer polímero con memoria de forma fue desarrollado por la empresa francesa CDF Chimie Company y se le dio el nombre de polinorborno⁴³.

Más adelante en 1989, la compañía ASAHI CHEM IND CO LTD⁴⁴ patentó un poliuretano con memoria de forma obtenido a partir de un polidiol cristalino con punto de fusión entre 30-100°C, con una masa molecular media de entre 8.000- 100.000 g/mol, un poliisocianato y un agente de extensión de cadena con átomos de hidrógeno que reaccionan con el poliisocianato. El polímero se deformaba y podía recobrar su forma original al calentarse a temperatura superior al punto de fusión del polidiol pero más bajo que la temperatura de fusión del poliuretano. Dicho polímero podía utilizarse para la manufactura de tuberías, conectores, sellantes, materiales laminados, etc. El poliuretano podía permanecer estable en una forma determinada, era fácil de armar o transportar y podía recuperar su forma original tan sólo aplicando calor.

Un año más tarde, MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD⁴⁵ patentó una espuma de poliuretano con memoria de forma, que reivindicaba las mismas características y propiedades que la patente anterior. La espuma podía adoptar una forma determinada si se comprimía a temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del polímero, T_g , enfriándose posteriormente. El polímero recupera su forma original al calentarlo por encima de su T_g . Para preparar este material se partía, como en la patente precedente de ASAHI, de un diisocianato, un polioliol y un agente de extensión de cadena con hidrógenos activos. La patente de Mitsubishi reivindica el uso de esta espuma en aplicaciones para el llenado de huecos, debido a que se expande tras su calentamiento.

La mayoría de los SMP son sensibles a estímulos térmicos y por lo tanto otros mecanismos de activación (como activación por luz o incluso por hidratación) darían paso a nuevas aplicaciones³⁷. Actualmente los SMP se están combinando con nanomateriales lo que les confiere funcionalidades eléctricas⁴⁶. Incluso, se están desarrollando SMP que presentan dos ó más memorias de estado, lo que permitiría su uso en músculos artificiales, actuadores *multi-way*, revolucionando el mundo del diseño de robótica³⁷.

II.2. CLASIFICACIÓN ATENDIENDO AL ESTÍMULO

Los polímeros sensibles a estímulos muestran cambios drásticos en sus propiedades frente a ligeros cambios en el ambiente, temperatura, luz, concentración salina o pH, entre otros. Este comportamiento puede ser utilizado por ejemplo en la preparación de sistemas inteligentes para liberación de fármacos, imitando, en cierta forma, la respuesta de los seres vivos⁴⁷.

A continuación se describe como afectan a las propiedades de los polímeros inteligentes algunos de los estímulos citados. En cada sección se citan uno o varios trabajos de investigación relacionados con el estímulo correspondiente.

II.2.1. Temperatura

Con carácter general, los polímeros son solubles en disolventes en un determinado rango de temperaturas, es decir, la estabilidad de las disoluciones de polímeros está limitada tanto a altas como a bajas temperaturas. A bajas temperaturas, la máxima a la que hay que calentar para que el polímero se disuelva se denomina temperatura crítica superior (UCST). Por el contrario, en la región de altas temperaturas, la mínima a la que hay que calentar para que no precipite se denomina temperatura crítica inferior (LCST)⁹. El hecho de que los polímeros precipiten de sus disoluciones tanto al calentar como al enfriar es lo que ha dado origen a su empleo como dispositivos inteligentes. En polímeros solubles en agua, el fenómeno de su precipitación está causado por la competencia entre fuerzas opuestas que dependen de la temperatura. Por una parte, la solvatación de las cadenas poliméricas y la formación de enlaces de hidrógeno entre el polímero y el agua favorecen su disolución. Por otra, las interacciones hidrofóbicas favorecen que el polímero se separe de la disolución⁴⁸. En general, la incorporación de comonómeros hidrofílicos conduce a una LCST más alta, mientras que los comonómeros hidrofóbicos conducen a una LCST más baja⁹.

Se han investigado geles inteligentes termosensibles para aplicaciones en liberación de fármacos y procesos de separación de solutos⁹ basados en este fenómeno. Tanto al calentar como al enfriar, las redes se contraen o colapsan. Polímeros como la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), poli(N-vinilpiperidina), poli(N-vinilcaprolactama), etc. presentan este tipo de comportamiento⁹. De los muchos polímeros sensibles a la temperatura, la poli(N-isopropilacrilamida) es probablemente el polímero más utilizado⁴⁹.

M. Hruby et al.⁴⁸ desarrollaron un sistema termosensible para radioterapia local. En este sistema un radionucleido es encapsulado en un polímero termosensible y el sistema precipita a la temperatura corporal cuando se inyecta en un tejido donde se necesita un efecto terapéutico. El polímero termosensible está basado en copolímeros de N-isopropilmetacrilamida con un comonómero tipo metacrilamida que contiene grupos alquil hidrofóbicos de tres diferentes tamaños (C_3 , C_6 y C_{12}).

II.2.2. pH

Los polímeros sensibles al pH son polielectrolitos con grupos ácido o básico que aceptan o ceden protones en respuesta a cambios en el pH del medio¹.

Los ácidos y bases débiles como los ácidos carboxílicos, el ácido fosfórico y las aminas respectivamente, muestran cambios en su estado de ionización bajo variaciones de pH. Esto conduce a un cambio conformacional del polímero soluble y a un cambio en el hinchamiento de los hidrogeles cuando los grupos ionizables están unidos a la estructura polimérica⁴⁷.

Los monómeros clásicos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, anhídrido maleico, y N,N-dimetilaminoetil metacrilato. Pero también se han descrito polímeros que contienen derivados del ácido fosfórico^{50,51}.

Los polímeros sensibles al pH se emplean en varias aplicaciones biomédicas, siendo la aplicación más importante su uso en sistemas de liberación de fármacos y sensores de glucosa¹.

El pH varía a lo largo del tracto gastrointestinal entre 2 (estómago) y 10 (colon), lo que ocasiona que los polímeros sensibles al pH sean ideales para la liberación de fármacos específicos del colon. La propuesta más común utiliza polímeros entéricos (ideales para el aparato digestivo), que resisten la degradación en medio ácido y liberan el fármaco en medio alcalino debido a la formación de la sal. Existen varios ejemplos de esta clase de polímero ya comercializado, por ejemplo, Eudragit L, Eudragit S de Rhöm Pharma GMBH (basado en ácido metacrílico y metilmetacrilato)¹.

La figura 2 ilustra un comportamiento de cambio de fase de hidrogeles y polímeros sensibles al pH y a la temperatura.

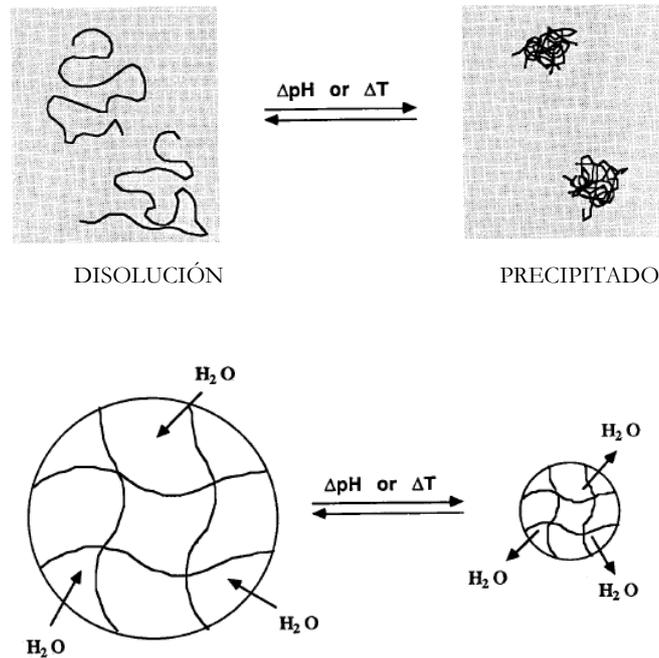


Figura 2. Cambio de fase de hidrogeles y polímeros sensibles al pH y a la temperatura⁸.

II.2.3. Luz

Los polímeros que exhiben cambios en sus propiedades en respuesta a un estímulo luminoso se conocen como polímeros fotosensibles^{52,53}. La luz incidente puede producir cambios en su viscosidad, solubilidad, pH, conductividad, etc. Esta clase de polímeros inteligentes encuentra aplicación en dispositivos fotoactivos, tales como fotosensores o dispositivos de almacenamiento de información ó como equivalente molecular de fotorreceptores en sistemas biológicos. Muchas moléculas fotosensibles se transforman en otros isómeros bajo fotoexposición. Éste es un proceso reversible denominado fotoisomerización, donde las moléculas pueden volver a su estado inicial térmica o fotoquímicamente. Durante esta isomerización, el cambio conformacional debería ser suficientemente grande para causar un cambio notable en sus propiedades⁹.

Los hidrogeles sensibles a la luz se pueden dividir en hidrogeles sensibles a la luz UV y a la luz visible. A diferencia de la luz UV, la luz visible es fácil de conseguir, económica, segura y se manipula fácilmente⁴⁹. Se han sintetizado hidrogeles sensibles a la luz UV empleando moléculas de bis(4-dimetilamino)fenilmetil leucocianida dentro de la red polimérica. Se observó que a una temperatura fija, los hidrogeles se hincharon en respuesta a la luz UV y se contrajeron al eliminar el estímulo luminoso⁵⁴.

En el trabajo publicado en 1990 por A. Suzuki y T. Tanaka⁵⁵ se explica cómo se prepararon geles de N-isopropilacrilamida (constituyente principal) y de un cromóforo sensible a la luz (sal de cobre-clorofila). Los resultados mostraron que el gel sensible a la luz se hincha en ausencia de luz pero se colapsa cuando se ilumina con luz visible. Este tipo de sistemas pueden emplearse en músculos artificiales fotosensibles y dispositivos de memoria.

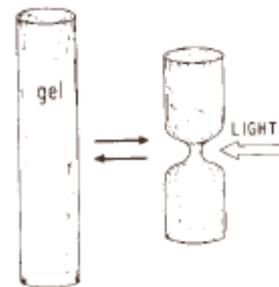


Figura 3. Gel en presencia de luz⁵⁵

II.2.4. Campo eléctrico

Los polímeros electrosensibles exhiben cambios reversibles en algunas de sus propiedades bajo la influencia de un campo eléctrico externo que puede ser controlado fácilmente⁹. En la tabla 3 se muestran algunos tipos de polímeros electrosensibles, ejemplos de cada uno de ellos y algunas aplicaciones. A continuación de la tabla se mencionan con más detalle los polímeros electroactivos.

Tabla 3. Ejemplos de polímeros electrosensibles⁹

Polímero electrosensible	Comportamiento	Respuesta	Algunas Aplicaciones	Ejemplo/Color emisión (λ_{max})
Polímeros electroluminiscentes	Electro- óptico	Luz (luz brillante de distinto color)	Diodo emisor de luz (LED), transistor de efecto campo (FET), camuflaje.	Poli(p-fenilenvinileno)/ Amarillo verde (550 nm)
Polímeros electro-crómicos	Electro- óptico	Color	Ventanas inteligentes, interruptores ópticos.	Polianilina/Azul, verde, violeta..
Polímeros electroactivos	Electro- mecánico	Tensión	Sensores, actuadores.	Polipirrol/-

Los materiales poliméricos electroactivos experimentan cambios mecánicos en respuesta a una estimulación eléctrica. Los mecanismos que rigen el comportamiento de estos materiales son diversos y en algunos casos no se comprenden del todo⁵⁶. En general, los polímeros electroactivos se pueden clasificar en dos grandes grupos en función de su principio de funcionamiento⁵⁶:

- Materiales iónicos. Son materiales que requieren una carga eléctrica y un transporte de masa para lograr el efecto electromecánico. Dentro de esta familia se encuentran los polímeros conductores, los nanotubos de carbono y los IPMC (Ionic Polymer Metal Composites).

- Materiales electrónicos. Son materiales cuyo efecto electromecánico está asociado a mecanismos basados en fuerza electrostática. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los elastómeros y los polímeros ferroeléctricos.

En general, los materiales electroactivos son importantes para la fabricación de actuadores y pueden diseñarse para el funcionamiento de músculos biológicos con características únicas de *alta* tenacidad, elevada constante de deformación y amortiguación de vibraciones intrínsecas⁹. Los materiales electroactivos también se pueden emplear para fabricar sistemas microelectromecánicos (MEMS) actuando tanto como sensores como actuadores⁵⁷.

II.2.5. Campo magnético

Los polímeros sensibles al campo magnético se denominan polímeros magnetoactivos. Se basan generalmente en geles poliméricos preparados mediante dispersión coloidal de partículas magnéticas con un tamaño típico aproximado de 10 nm, en una red polimérica entrecruzada químicamente⁹.

Si las partículas magnéticas, ya sean en forma de polvo o dispersadas en un fluido magnético se introducen en un gel, el sistema se vuelve sensible a campos magnéticos externos y el material resultante se denomina ferrogel⁵⁸.

El gel sensible al campo magnético o ferrogel presenta una importante deformación frente a un campo magnético no uniforme, debido al acoplamiento de las propiedades magnéticas y elásticas. La magnetoelasticidad de los ferrogeles tiene un interés inherente aunque sólo sea por la singularidad de tener una gran respuesta elástica a la polarización magnética⁵⁹.

Reséndiz-Hernández et al. investigaron la síntesis y caracterización de un ferrogel (polivinilalcohol(PVA)-magnetita) obtenido por ciclos de congelación-descongelación. Los hidrogeles de polivinilalcohol son polímeros sintéticos conocidos e importantes en vista de sus nuevas aplicaciones tecnológicas. Algunas de estas aplicaciones son los biomateriales, biosensores y sistemas de liberación de fármacos⁵⁸. Este estudio concluyó que la incorporación de nanopartículas de magnetita dio lugar a un aumento en las temperaturas de cristalización y fusión de los ferrogeles de PVA-magnetita comparados con los geles de

PVA. Esto es debido probablemente a que las nanopartículas actúan como agentes de nucleación durante el proceso de cristalización. Los ferrogel de PVA-magnetita obtenidos mostraron propiedades superparamagnéticas que pueden ser adaptadas para los sistemas de liberación de fármacos y diseño de músculos artificiales.

II.2.6. Reconocimiento molecular

Los gels de reconocimiento molecular que identifican únicamente una sustancia química específica, como un catalizador o una enzima y que exhiben cambios de hinchamiento y contracción, han sido estudiados por numerosos investigadores⁶⁰. El método de reconocimiento (o grabado) molecular es empleado típicamente para preparar gels⁶¹. Las moléculas que se pretenden identificar se mezclan en una disolución que contiene un monómero con un “centro de reconocimiento”. La polimerización se lleva a cabo de manera que el complejo se forma por interacción entre la molécula a identificar y el monómero. Tras la polimerización, se extraen las moléculas. Mediante este método la información molecular se inserta en la red polimérica. Como resultado, pueden crearse gels que reconocen una molécula específica, absorbiéndola o mostrando cambios de hinchamiento. El método de reconocimiento molecular presenta una gran ventaja: la facilidad de preparación de la red polimérica para el reconocimiento de la estructura química de la molécula a analizar, en especial si se compara con el método convencional de síntesis para receptores moleculares, que necesita de un procedimiento de síntesis complejo por sus sucesivos pasos.

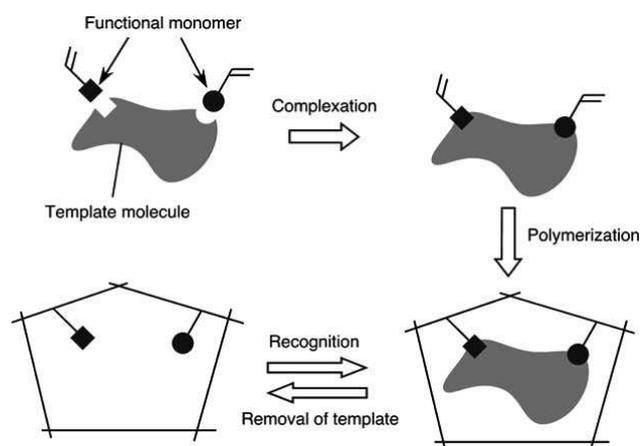


Figura 4. Esquema de reconocimiento molecular⁶¹

Con este método puede sintetizarse un receptor de macromoléculas a medida. Algunos de ellos presentan una especificidad similar a anticuerpos naturales policlonales.

De ese modo, al polímero de reconocimiento molecular (*imprinted*) se le denomina a menudo “anticuerpo artificial”, por ser altamente selectivo y por estar hecho a medida.

II.3. CLASIFICACIÓN ATENDIENDO A LA RESPUESTA

Los polímeros inteligentes pueden clasificarse también según la respuesta que manifiesten frente a un estímulo. La tabla 4 resume el tipo de respuesta que ofrece un polímero inteligente junto con algunas de sus posibles aplicaciones.

Tras la tabla se analizan diversos casos de polímeros inteligentes identificados en la literatura desde el punto de vista de su respuesta a un cierto estímulo.

Tabla 4. Forma física de las cadenas de polímeros inteligentes, junto con el tipo de respuesta que exhiben y ejemplos de sus posibles aplicaciones¹.

Forma física de cadenas	Tipo de respuesta	Ejemplos y referencias
(Conjugados) Cadenas lineales no entrecruzadas	Solubilización/precipitación Transiciones sol-gel (formación reversible del gel)	Uso de compuestos conjugados polímeros-activos Formulaciones de geles inyectables <i>in-situ</i> . BST-Gel® (ByoSynthech) y ReGel® de Macromed.
Anfifílico (no entrecruzado) copolímeros en bloque e injertos	Micelización	Pluronic o Poloxamers ⁶²
Hidrogeles entrecruzados químicamente	Hinchamiento/encogimiento	Liberación de fármacos pulsada ^{49, 63}
Superficies modificadas	Interfases sensibles	Nuevos sustratos para cultivos celulares ⁶⁴

II.3.1. Hinchamiento/contracción (*Swell/shrink*)

Los estudios recopilados de la literatura relacionados con los fenómenos de hinchamiento/contracción emplean materiales basados en hidrogeles.

Se han utilizado muchos estímulos físicos y químicos para inducir respuesta en los sistemas inteligentes de hidrogeles. Los estímulos físicos incluyen la temperatura, campo eléctrico, composición del disolvente, luz, presión, sonido y campo magnético, mientras que los estímulos químicos o bioquímicos incluyen el pH, iones y reconocimiento molecular específico^{65, 66}.

Por ejemplo, como ya se ha presentado en anteriores capítulos, los hidrogeles sensibles al pH se utilizan con frecuencia en el desarrollo de formulaciones para la liberación controlada de fármacos con administración oral aprovechando las diferencias de pH entre la boca, el estómago (<3), el intestino y el colon. Los hidrogeles policationicos, por ejemplo, se hinchan muy levemente a pH neutro, minimizando así la liberación del fármaco en el entorno neutro de la boca⁴⁹.

Los hidrogeles de polianiones (por ejemplo, el ácido poliacrílico) entrecruzados con azoaromáticos se desarrollaron para la liberación de fármacos específicos para el colon. En el estómago, su hinchamiento es mínimo pero aumenta a medida que el hidrogel pasa por el tracto intestinal debido al aumento del pH que conduce a la ionización de los grupos carboxílicos⁴⁹.

En su artículo “Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions”, Mohan et al.⁶⁷ investigan el hinchamiento o dilatación de estos hidrogeles frente a diversos estímulos: pH, diferentes surfactantes y disoluciones con polielectrolitos a diferentes temperaturas. El trabajo revela la cinética del hinchamiento y las características de difusión del hidrogel en diferentes medios. La alta capacidad de hinchamiento y el equilibrio acuoso de estos hidrogeles hacen de ellos materiales idóneos para ser aplicados en bioingeniería.

II.3.2. Flexión

Para los estudios de flexión (strain-stress), algunos trabajos de investigación tratan el tema de los nanocompuestos inteligentes con propiedades físicas mejoradas (módulo de elasticidad y resistencia). Estos nanocompuestos se forman por adición de nanopartículas (montmorillonita, nanotubos de carbono, sílice, etc.) a un polímero con memoria de forma.

En 2007, Rezanejad et al.⁶⁸ investigan cómo afecta a las propiedades mecánicas y de memoria de forma, así como a la fuerza de actuación de un polietileno de baja densidad entrecruzado la adición de montmorillonita. Se muestra cómo la adición de la nanoarcilla, incluso con un bajo nivel de cargas (0-10%), a un polímero con memoria de forma (SMP) origina un nanocompuesto inteligente, con propiedades físicas mejoradas en módulo de elasticidad y resistencia, propiedades óptimas para su utilización como actuador.

También se han estudiado los efectos de otro tipo de nanopartículas. Por ejemplo se ha reportado cómo la fuerza de recuperación en flexión bloqueada de los polímeros con memoria de forma, puede incrementarse en un 50% mediante la adición del 20% en peso de SiC^{69,70}.

X.T. Zheng⁷¹ encontró que la adición de partículas de hidroxiapatita al polímero poli(D,L-lactida) mejoraba su efecto de memoria de forma. Igualmente, el trabajo de Koerner et al.⁴⁶ muestra una dispersión uniforme de nanotubos de carbono (con 1-5% en volumen) en nanocompuestos termoplástico-elastoméricos que pueden almacenar y liberar un 50% más de la fuerza de recuperación que la resina sin aditivos. Los nanotubos anisótropos incrementan el módulo elástico en un factor entre 2 y 5 y mejoran la firmeza de su forma por aumento de las tensiones inducidas por cristalización.

En otro tipo de estudios como el de Yakacki et al.⁷², se evalúan redes fotopolimerizadas, termoestables con memoria de forma y termomecánica a medida, con el fin de relacionar la estructura del polímero con su comportamiento de recuperación. El metilmetacrilato (MMA) y el polietilenglicol dimetacrilato (PEGDMA) se polimerizan para crear redes poliméricas con temperaturas de transición vítreas ajustadas independientemente, que oscilan desde 56 °C hasta 92 °C y valores de módulos elásticos (*rubbery*), que fluctúan entre 9.3 y 23 MPa. MMA y PEGDMA son evaluados frente a condiciones de deformación libre y bloqueada. Los resultados intentan ayudar en el diseño de futuros dispositivos con memoria de forma. La figura 5 muestra un polímero con memoria de forma que se expande para proteger un tejido blando.



Figura 5. Polímero con memoria de forma⁷²

II.3.3. Color

Un material electrocrómico es aquel que sufre un cambio de color reversible cuando se reduce o cuando se oxida al paso de una corriente eléctrica⁷³. Hay un gran número de especies químicas que muestran propiedades electrocrómicas⁷⁴, entre ellas los polímeros conductores⁷⁴ tales como las láminas delgadas de polipirrol, politiofeno y polianilina.

En 1998, E. Vaganova y S. Yitzchaik⁷⁵ descubrieron una clase de gel inteligente, basado en poli(4-vinilpiridina) (PvPy) que bajo fotoexcitación a distintas longitudes de onda ($\lambda_{ex} = 395, 455, 557$ nm), emitía tres colores independientes: azul, verde y rojo ($\lambda_{em} = 477, 527, 585$ nm respectivamente). Según los autores este sistema de gel orgánico transparente con emisión de múltiples colores resultaba atractivo para aplicaciones en el campo de los dispositivos optoelectrónicos orgánicos.

Las aplicaciones comerciales de los materiales electrocrómicos incluyen retrovisores antideslumbramiento⁷⁶, indicadores electrocrómicos para las baterías y gafas de sol. Otras aplicaciones son las “ventanas inteligentes”, gafas de protección o materiales de camuflaje⁷³.

II.3.4. Cambio de estado

Es sabido que los polímeros a elevada temperatura aparecen en un estado “gomoso” y que a más baja temperatura su estado es vítreo. En el estado gomoso, su módulo de elasticidad es bajo y pueden sufrir grandes deformaciones con fuerzas relativamente bajas³⁷.

En el año 1991, un grupo de investigadores de la Universidad de Utha reveló la existencia de un nuevo sistema polimérico que cambiaba rápidamente de estado sólido a líquido en respuesta a pequeñas corrientes eléctricas. Esto era debido a la desintegración de un complejo sólido polimérico en dos polímeros solubles en agua mostrando que se podía conseguir la liberación modulada de insulina, o de otras macromoléculas, mediante este tipo de sistemas poliméricos. El sistema consistía en un complejo formado por poli(etiloxazolina) PEOx y el ácido polimetacrílico o el ácido poliacrílico⁷⁷.

En la figura 6 se muestra una imagen de un fluido inteligente desarrollado en los laboratorios del Michigan Institute of Technology.



Figura 6. Fluido inteligente desarrollado en los laboratorios del Michigan Institute of Technology.

Fuente: http://www.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/smrt.html

II.3.5. Luminiscencia

En ocasiones los polímeros producen emisiones luminosas en respuesta a diferentes estímulos recibidos. El primer artículo publicado⁷⁸ sobre la respuesta luminosa de los polímeros inteligentes data de 2003 y en él se describe la manufactura, caracterización y aplicación de nuevos visualizadores poliméricos en la producción de nuevas pantallas de navegación para la industria del transporte. Los dispositivos electroluminiscentes basados

en polímeros conjugados (CPELD), se han fabricado utilizando poli-p-fenilenvinileno (PPV). En el estudio se analiza la mejora de visualizadores de base PPV, por medio de la adición de grupos laterales a la estructura polimérica, o bien por copolimerización.

Los grupos incorporados fueron MEH (Metoxi-etil-exiloxi) y MCHM (Metoxi-cicloexil-metiloxi). Se encontró que las emisiones de fotoluminiscencia (PL) y electroluminiscencia (EL) de MCHM-PPV eran más intensas que las de MEH-PPV. El complejo MCHM-PPV también mostró una emisión luminosa más intensa a bajos potenciales y bajas corrientes. La utilización de copolímeros de estos dos polímeros origina emisiones de PL más intensas aún.

Es también interesante el trabajo de Tada y Onoda⁷⁹, del Instituto Tecnológico de Himeji, Japón, en el que describen un dispositivo polimérico emisor de luz a base de una lámina nanoestructurada de Poli(3-octadeciltiofeno), obtenido por deposición electroforética de una suspensión coloidal. La imagen por Microscopía de Fuerza Atómica de la superficie laminar muestra una pronunciada morfología nanoestructurada y esta rugosidad es la responsable de su emisión característica.

El patrón de emisión no es ni controlable ni duplicable y el dispositivo puede ser utilizado como huellas artificiales para tarjetas inteligentes poliméricas.

J.B. Beck y S.J. Rowan⁸⁰ han utilizado una combinación de iones metálicos (iones de Co, Zn, La, Eu) en conjunción con monómeros bi-ligando, para producir materiales supramoleculares polielectrolíticos geliformes, termosensibles, mecánico-sensibles, sensibles al estímulo químico, con propiedades como emisores de luz. En particular se emplean materiales que contengan Eu, que utilizan las interesantes propiedades luminiscentes de este lantánido. La naturaleza de la respuesta de estos sistemas dependerá del ión metálico y de la cantidad de disolvente. Dada la diferente estabilidad cinética metal/ligando y las diferentes propiedades funcionales de los iones metálicos, se puede pensar en una gran variedad de materiales inteligentes metalo-supramoleculares.

II.3.6. Conductividad

En el artículo “The effect of temperature on the electric conductivity of poly(dimethyl siloxane) ferromagnetic gel”⁸¹, se investiga la influencia de la temperatura en la conductividad eléctrica de un gel ferromagnético. El material usado fue un gel de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) que contiene nanopartículas magnéticas distribuidas al azar. Durante el calentamiento de PDMS, en el rango de temperatura entre 295-460 K la conductividad eléctrica se incrementa desde 2×10^{-12} a $2 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aguilar MR, Elvira C, Gallardo A, Vázquez B, Román JS. Smart polymers and their applications as biomaterials. In: N. Ashammakhi, R. Reis & E. Chiellini (ed). Topics in Tissue Engineering. 2007:1.
2. Wojciechowski S, Boczkowska A. Intelligent materials 2004. Archives of Metallurgy and Materials. 2004; 49(4):723.
3. Ringsdorf H. Structure and properties of pharmacologically active polymers. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium. 1975; (51):135-153.
4. Duncan R, Kopecek J. Soluble synthetic-polymers as potential-drug carriers. Advances in Polymer Science. 1984; 57:51-101.
5. Tirrel DA, Donaruma G, Tureck AB. Macromolecules as Drugs and as Carriers for Biologically Active Materials. Ann. NY Acad. Sci., 1985.
6. Abuchowski A, McCoy JR, Palczuk NC, Vanes T, Davis FF. Effect of covalent attachment of polyethylene-glycol on immunogenicity and circulating life of bovine liver catalase. J Biol Chem. 1977; 252(11):3582-3586.
7. Garnier F. Functionalized conducting polymers - towards intelligent materials. Angewandte Chemie-International Edition in English. 1989; 28(4):513-517.
8. Hoffman AS. Environmentally sensitive polymers and hydrogels - smart biomaterials. MRS Bull. 1991; 16(9):42-46.
9. Bag DS, Rao KUB. Smart polymers and their applications. Journal of Polymer Materials. 2006; 23(3):225-248.
10. Vincent Vela MC, Álvarez Blanco S, Zaragoza Carbonell JL. Ciencia y Tecnología De Polímeros. Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
11. Lipatov YS. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. Progress in Polymer Science. 2002; 27(9):1721-1801.
12. Panyukov S, Rabin Y. Statistical physics of polymer gels. Physics Reports. 1996; 269:1.
13. Ahn SK, Kasi RM, Kim SC, Sharma N, Zhou YX. Stimuli-responsive polymer gels. Soft Matter. 2008; 4(6):1151-1157.

14. <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/713175/Toyoichi-Tanaka>>.
15. Vasiliu-Oprea C, Dan F, Cobzaru C, Marcu I. Reversible mechanochemical systems based on stimuli-responsive polymers. I. Fundamental Aspects. *Polym Plast Technol Eng.* 2002; 41(3):503-521.
16. Tanaka T. Collapse of gels and critical endpoint. *Phys Rev Lett.* 1978; 40(12):820-823.
17. Tanaka T, Fillmore D, Sun ST, Nishio I, Swislow G, Shah A. Phase-transitions in ionic gels. *Phys Rev Lett.* 1980; 45(20):1636-1639.
18. Annaka M, Tokita M, Tanaka T, Tanaka S, Nakahira T. The gel that memorizes phases. *J Chem Phys.* 2000; 112(1):471-477.
19. IUPAC. IUPAC commission on macromolecular nomenclature. *Pure and Applied Chemistry.* 1985; 57:1427.
20. IUPAC. Basic definitions of terms relating to polymers. *Pure and Applied Chemistry.* 1974; 40:479.
21. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*. 2nd Edición ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
22. Rogovina LZ, Slonimskii GL. Structure and properties of block-copolymers and their solutions. *Usp Khim.* 1977; 46(10):1871-1902.
23. Mark H. Darstellung und eigenschaften einiger block-mischpolymerisate und zweig-mischpolymerisate. *Angewandte Chemie-International Edition.* 1955; 67(2):53-56.
24. Kargin VA, Kovarskaya BM, Golubenkova LI, Akutin MS, Slonimskii GL. *Khim Prom.* 1957; 2:77.
25. Riess G, Hurtrez G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: J. Kroschwitz, 1985.
26. Zhao Q, Ni PH. Recent progress in pH. *Progress in Chemistry.* 2006; 18(6):768-779.
27. Utracki LA. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic, 2002.
28. Hans-Georg E. *Macromolecules 2: Synthesis, Materials, and Technology*. Plenum Press, 1984.
29. Ng LT, Swami S. IPNs based on chitosan with NVP and NVP. *Carbohydr Polym.* 2005; 60(4):523-528.

30. Kong XH, Narine SS. Sequential interpenetrating polymer networks produced from vegetable oil based polyurethane and poly(methyl methacrylate). *Biomacromolecules*. 2008; 9(8):2221-2229.
31. Myung D, Farooqui N, Waters D, et al. Glucose-permeable interpenetrating polymer network hydrogels for corneal implant applications: A pilot study. *Curr Eye Res*. 2008; 33(1):29-43.
32. Widmaier J, Bonilla G. In situ synthesis of optically transparent interpenetrating organic. *Polym Adv Technol*. 2006; 17(9-10):634-640.
33. Murthy PSK, Mohan YM, Varaprasad K, Sreedhar B, Raju KM. First successful design of semi-IPN hydrogel-silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application. *J Colloid Interface Sci*. 2008; 318(2):217-224.
34. Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2002; 41(12):2034-2057.
35. Jiang HY, Kelch S, Lendlein A. Polymers move in response to light. *Adv Mater*. 2006; 18(11):1471-1475.
36. Huang WM, Yang B, An L, Li C, Chan YS. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism. *Appl Phys Lett*. 2005; 86(11):114105.
37. Dietsch B, Tong T. A review - features and benefits of shape memory polymers (SMPs). *J Adv Mater*. 2007; 39(2):3-12.
38. Jeon HG, Mather PT, Haddad TS. Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) copolymers. *Polym Int*. 2000; 49(5):453-457.
39. Li FK, Chen Y, Zhu W, Zhang X, Xu M. Shape memory effect of polyethylene nylon 6 graft copolymers. *Polymer*. 1998; 39(26):6929-6934.
40. Li FK, Larock RC. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. v. shape memory effect. *J Appl Polym Sci*. 2002; 84(8):1533-1543.
41. Ma DZ, Wang MT, Wang MZ, Zhang XY, Luo XL. Compositional heterogeneity, thermostable, and shape memory properties of ethylene oxide-ethylene terephthalate segmented copolymer with long soft segment. *J Appl Polym Sci*. 1998; 69(5):947-955.

42. NITTO ELECTRIC IND CO. Adhesive Sheet for Reinforcement - Comprises Flat Layer of Polymer having Shape Memory Function, Thermosetting Resin Compsn. Layer and Adhesive Layer. 1984; (JP59204541-A).
43. Council of European Energy Regulators. 1984; 16:34.
44. ASAHI CHEM IND CO LTD. Shape Memory Polyurethane, for Making Pipe, etc. - Prepd. by Reacting Crystalline Polymer-Diol, Poly:Isocyanate and Chain Extending Agent. 1989; (JP1282209-A).
45. MITSUBISHI JUKOGYO KK. Shape Memory Polymer Foam. 1990; (EP0361418A2).
46. Koerner H, Price G, Pearce NA, Alexander M, Vaia RA. Remotely actuated polymer nanocomposites - stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers. *Nature Materials*. 2004; 3(2):115-120.
47. Schmaljohann D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev*. 2006; 58(15):1655-1670.
48. Hruby M, Kucka J, Lebeda O, et al. New bioerodable thermoresponsive polymers for possible radiotherapeutic applications. *J Controlled Release*. 2007; 119(1):25-33.
49. Qiu Y, Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev*. 2001; 53(3):321-339.
50. Nakamae K, Miyata T, Hoffman AS. Swelling behavior of hydrogels containing phosphate groups. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*. 1992; 193(4):983-990.
51. Miyata T, Onakamae K, Hoffman AS, Kanzaki Y. Stimuli-sensitivities of hydrogels containing phosphate groups. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1994; 195(4):1111-1120.
52. Irie M. Functional monomers and polymers. In: K. Takemoto, Y. Inaki y R.M. Ottenbrite (ed). New York: Marcel Dekker, 1987.
53. Irie M. Molecular Models of Photoresponsiveness. G. Montagnoli y B.F. Erlanger ed. New York: Plenum, 1983.
54. Mamada A, Tanaka T, Kungwatchakun D, Irie M. Photoinduced phase-transition of gels. *Macromolecules*. 1990; 23(5):1517-1519.

55. Suzuki A, Tanaka T. Phase-transition in polymer gels induced by visible-light. *Nature*. 1990; 346(6282):345-347.
56. Fernández Infante D. Metodología de caracterización de polímeros electroactivos y diseño de músculos artificiales [dissertation]. Leganés: Universidad Carlos III de Madrid, 2007.
57. Osada Y, DeRossi DE. *Polymer Sensors and Actuators*. 2000.
58. Resendiz-Hernandez PJ, Rodriguez-Fernandez OS, Garcia-Cerda LA. Synthesis of poly(vinyl alcohol)-magnetite ferrogel obtained by freezing-thawing technique. *J Magn Magn Mater*. 2008; 320(14):E373-E376.
59. Zrinyi M, Barsi L, Szabo D, Kilian HG. Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field. *J Chem Phys*. 1997; 106(13):5685-5692.
60. Yoshida R. Design of functional polymer gels and their application to biomimetic materials. *Current Organic Chemistry*. 2005; 9(16):1617-1641.
61. Komiyama M, Takeuchi T, Mukawa T, Asanuma H. *Molecular Imprinting from Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH, 2003.
62. Brown W, Schillen K, Hvidt S. Triblock copolymers in aqueous-solution studied by static and dynamic light-scattering and oscillatory shear measurements - influence of relative block sizes. *J Phys Chem*. 1992; 96(14):6038-6044.
63. Galaev IY, Mattiasson B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. *Trends Biotechnol*. 1999; 17(8):335-340.
64. Lupitskyy R, Roiter Y, Tsitsilianis C, Minko S. From smart polymer molecules to responsive nanostructured surfaces. *Langmuir*. 2005; 21(19):8591-8593.
65. Hoffman AS. *Intelligent Polymers*. In: K. Park (ed). *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1997:485.
66. Bae YH. *Stimuli-Sensitive Drug Delivery*. In: K. Park (ed). *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1997:147.
67. Mohan YM, Premkumar T, Joseph DK, Geckeler KE. Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions. *Reactive & Functional Polymers*. 2007; 67:844-858.

68. Rezanejad S, Kokabi M. Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene. *European Polymer Journal*. 2007; 43(7):2856-2865.
69. Liu YP, Gall K, Dunn ML, McCluskey P. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mech Mater*. 2004; 36(10):929-940.
70. Gall K, Dunn ML, Liu YP, Finch D, Lake M, Munshi NA. Shape memory polymer nanocomposites. *Acta Materialia*. 2002; 50(20):5115-5126.
71. Zheng XT, Zhou SB, Li XH, Weng H. Shape memory properties of poly(D,L-lactide). *Biomaterials*. 2006; 27(24):4288-4295.
72. Yakacki CM, Shandas R, Safranski D, Ortega AM, Sassaman K, Gall K. Strong, tailored, biocompatible shape-memory polymer networks. *Advanced Functional Materials*. 2008; 18(16):2428-2435.
73. Mortimer RJ, Dyer AL, Reynolds JR. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*. 2006; 27(1):2-18.
74. Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR. Electrochromism: fundamentals and applications. In: VCH (ed). 1995.
75. Vaganova E, Yitzchaik S. Tunable emission in poly(4-vinylpyridine)-based gel. *Acta Polymerica*. 1998; 49(10-11):636-641.
76. Green M. The promise of electrochromic systems. *Chem Ind*. 1996; (17):641-644.
77. Kwon IC, Bae YH, Kim SW. Electrically erodible polymer gel for controlled release of drugs. *Nature*. 1991; 354(6351):291-293.
78. Talaie A, Lee YK, Jang J, et al. Smart polymers with light emission ability: Millennium products for intelligent displays for navigation in the transportation industry. *International Journal of Materials & Product Technology*. 2003; 19(3-4):304-313.
79. Tada K, Onoda M. Polymer light-emitting devices for artificial fingerprints. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*. 2003; 42(9AB):L1093-L1095.
80. Beck JB, Rowan SJ. Multistimuli, multiresponsive metallo-supramolecular polymers. *J Am Chem Soc*. 2003; 125(46):13922-13923.

81. Kubisz L, Skumiel A, Hornowski T, Szlaferek A, Pankowski E. The effect of temperature on the electric conductivity of poly(dimethyl siloxane) ferromagnetic gel. *Journal of Physics-Condensed Matter*. 2008; 20(20).

CAPÍTULO III. APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS INTELIGENTES

III.1. APLICACIONES EN BIOTECNOLOGÍA Y MEDICINA

III.1.1. Materiales Inteligentes

Una de las características clave de los organismos vivos es su rápida respuesta a los cambios producidos en su entorno. Por ello no es de extrañar, que los científicos, a lo largo de los años, intenten desarrollar materiales que muestren la misma sensibilidad o adaptabilidad a los estímulos externos que presentan los sistemas biológicos.

La adaptabilidad de los materiales que responden a los cambios químicos o físicos en su entorno de forma predecible, se evalúa según la magnitud y velocidad con la que el material responde al estímulo externo, denominándose a esta cualidad “comportamiento inteligente”. El objetivo final de esta tecnología es desarrollar materiales inteligentes cuyo comportamiento sea análogo al de ciertas propiedades que presentan los organismos biológicos.

Los **materiales inteligentes** pueden ser utilizados en diversas aplicaciones, algunas de ellas de notable interés para las ciencias de la vida, destacando por sus posibilidades en los campos de la biotecnología y la biomedicina, tal y como se cita a continuación¹:

- Bioseparación
 - Precipitación por afinidad²
 - Sistemas bifásicos acuosos³
 - Inmunoesferas termosensibles para purificación de anticuerpos⁴
 - Cromatografía termosensible⁵
 - Separación celular⁶
 - Procesos separación/deshidratación que usan hidrogeles termosensibles⁷
- Inmovilización de biocatalizadores
 - Hidrogeles termosensibles como matriz para enzimas⁸ y células⁹
 - Biocatalizadores reversibles soluble-insoluble¹⁰
- Actuadores biomiméticos¹¹
- Válvulas químicas¹²
- Liberación controlada terapéutica¹³
- Pruebas inmunológicas¹⁴
- Ingeniería biomédica¹⁵

- Aplicaciones a problemas ambientales¹⁶
- Renaturalización de proteínas¹⁷

La investigación desarrollada en los últimos años dentro del campo de los materiales inteligentes ha fructificado en importantes avances de esta tecnología. La garantía de éxito en el uso de estos materiales dentro de una aplicación específica depende principalmente de la caracterización del mecanismo de adaptación “inteligente” ante el estímulo. Conocer esta información con precisión permite optimizar el rendimiento del proceso de adaptación del material inteligente al sistema donde se ha de emplear¹⁸.

III.1.2. Polímeros Inteligentes

Si bien el espectro de aplicaciones potenciales para el uso de los distintos materiales inteligentes es bastante amplio según la bibliografía, el número de trabajos concretos que describen el uso de polímeros inteligentes en sistemas de interés es todavía bastante limitado¹. A pesar de esto, el potencial que ofrecen los polímeros inteligentes ha impulsado en los últimos años el desarrollo de nuevas aplicaciones que se benefician de las características de este tipo de material, principalmente en las áreas de biotecnología, biomedicina e ingeniería¹⁹.

Alguno de los ejemplos de aplicaciones que hacen uso de **polímeros inteligentes** son: bioseparación, dosificación de fármacos o desarrollo de nuevos biocatalizadores. Estos materiales también pueden ser empleados como actuadores biomiméticos o como superficies “inteligentes” con propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas²⁰. Es importante destacar que un mismo tipo de polímero inteligente puede desempeñar distintos papeles según la aplicación a la que es destinado.

A continuación se muestra un esquema donde se identifica las aplicaciones potenciales de este tipo de polímeros en biotecnología y medicina.

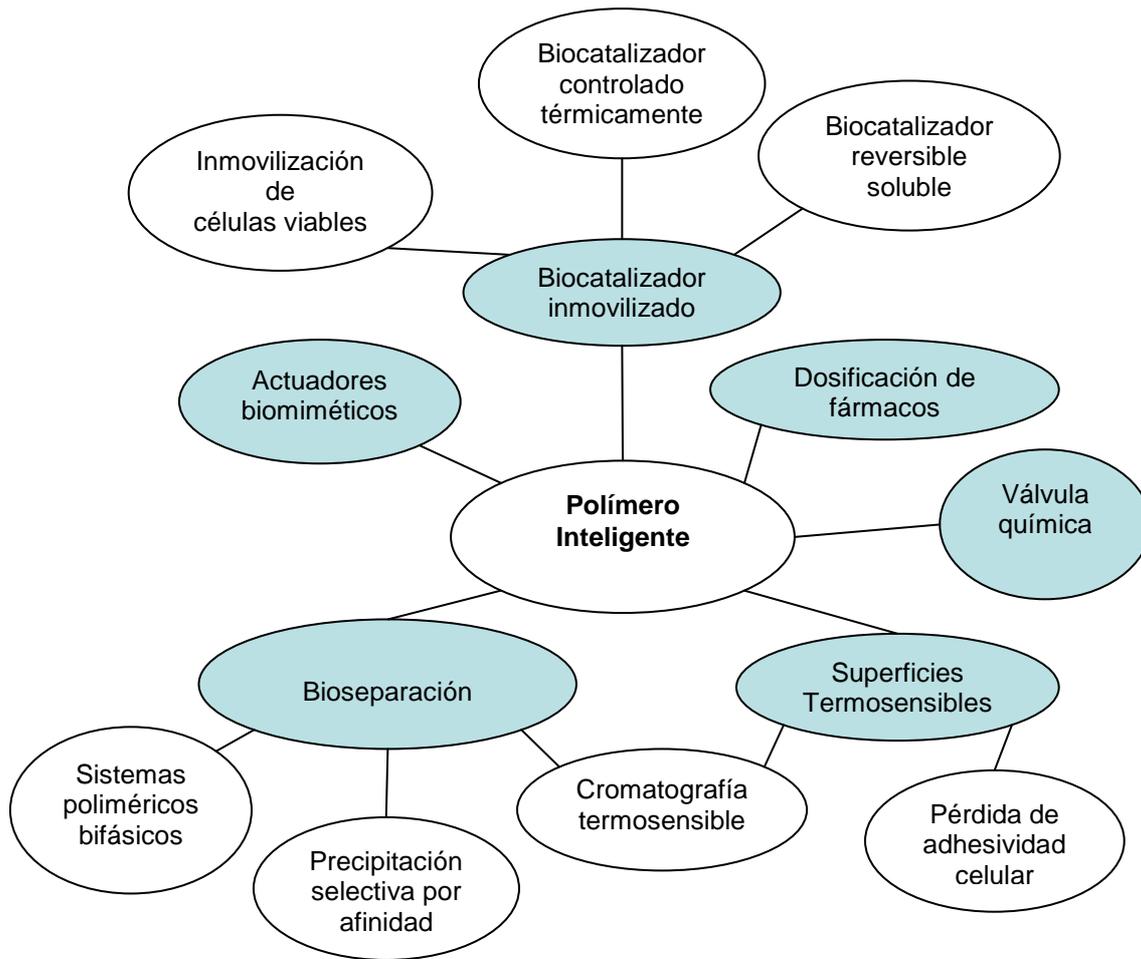


Figura 1. Usos de los polímeros inteligentes en biotecnología y medicina²⁰

Existen numerosos grupos de investigación dedicados al estudio de las aplicaciones de polímeros inteligentes en biotecnología y biomedicina. En este informe se citan algunos de estos trabajos, identificados a través de búsquedas bibliográficas. Dentro del territorio Español destaca el número de científicos consagrados a este tema de investigación. En el documento adjunto (ANEXO III), se proporciona un listado de los grupos de investigación españoles dedicados al estudio de polímeros inteligentes y sus aplicaciones.

Gran parte de la bibliografía científica recabada a través de búsquedas en bases de datos está relacionada con aplicaciones de polímeros inteligentes como vehículos para la administración de fármacos. Por este motivo, el presente documento describe con relativo detalle los trabajos de investigación afines a este tema. Se han mencionado brevemente varios estudios vinculados a otras aplicaciones y se ha incluido información sobre patentes de invención publicadas entre los años 2005 y 2009 relativas al uso de los polímeros inteligentes en diversas aplicaciones biomédicas.

Liberación de fármacos

Con respecto a la liberación de fármacos, el desarrollo continuo de materiales inteligentes biocompatibles ofrecerá avances significativos en las metodologías de liberación controlada de moléculas con fines terapéuticos²¹.

Existe un interés creciente en el uso de polímeros sintéticos como agentes terapéuticos en los sistemas de dosificación de fármacos. En comparación con los fármacos moleculares de bajo peso molecular, el conjugado fármaco-polímero ofrece por lo general una mejora de la farmacocinética, presentando tiempos de circulación más largos y permitiendo su funcionalización para ser dirigido específicamente hacia el tejido diana²².

Los polímeros sintéticos “terapéuticos” pueden ser clasificados en cinco subclases dependiendo de su conformación o su conjugación a otras moléculas²²:

Fármacos poliméricos (cuando es el mismo fármaco el que se dispone en forma polimérica para mejorar su farmacocinética), polímeros combinados a fármacos de bajo peso molecular, conjugados de polímeros y macromoléculas de origen biológico (proteínas, polinucleótidos) ó micelas poliméricas.

Los criterios que un polímero debe cumplir para ser empleado con seguridad como agente terapéutico o como herramienta para la regeneración y reparación de tejidos conforman un listado exhaustivo. Para que el polímero pueda ser utilizado como vehículo de fármacos, éste debe ser hidrosoluble, carecer de toxicidad e inmunogenicidad y debe ser seguro durante todas las fases que comprenden la farmacocinética de la molécula terapéutica, incluyendo su eliminación del sistema biológico. Si el polímero no es biodegradable (por ejemplo, polimetilacrilato), el tamaño de éste debe ser inferior al determinado por el umbral de filtración renal, para garantizar que el polímero sintético no sea acumulado en los distintos tejidos. Si el polímero es biodegradable (por ejemplo, poliéster), tanto la toxicidad como la respuesta inmune frente a los productos de la degradación son factores que deben ser considerados para el uso seguro de estos agentes terapéuticos²².

La conversión de energía química en energía mecánica a través de polímeros inteligentes, característica que presentan determinados hidrogeles, es una de las propiedades de especial relevancia en la fabricación de sistemas de suministro de insulina para el tratamiento de pacientes diabéticos²⁰. Estos hidrogeles inteligentes son capaces de controlar la difusión del fármaco desde el material dependiendo de pequeños cambios en el microambiente (variación de pH o temperatura). Adicionalmente, estos materiales pueden ser combinados con moléculas de origen biológico que desempeñen simultáneamente la

función de sensor y de generador del microcambio ambiental requerido para la liberación del fármaco. Un ejemplo de este tipo son hidrogeles cargados de insulina y acoplados a glucosa oxidasa, enzima de origen biológico. Estos hidrogeles, a través del enzima, detectan la presencia de glucosa en el medio externo catalizando su conversión a ácido glucónico. El producto de ésta reacción bioquímica implica la bajada de pH que dará lugar a la protonación e hinchamiento de la matriz del hidrogel, liberándose la insulina contenida en éste. Una vez que los niveles de glucosa descienden, el proceso se revierte y se bloquea el suministro de insulina por parte del material inteligente²³. Otra de las aplicaciones prometedoras donde destaca el uso de polímeros sensibles a pH es el uso de este tipo de material en el diseño de vectores no-virales para el transporte y transferencia de genes terapéuticos²⁴.

En cuanto a los polímeros sensibles a la temperatura, como ya se ha comentado en el capítulo II, la poli(N-isopropilacrilamida) es probablemente el polímero más frecuentemente utilizado²⁵. Los diversos tipos de copolímeros de N-isopropilacrilamida han sido objeto de numerosas investigaciones en el campo de la moderna bioingeniería y biotecnología. Estos materiales son de especial interés en la liberación controlada de fármacos y genes²⁶.

Actualmente, investigadores del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas estudian sistemas poliméricos biodegradables basados en la combinación de polímeros y copolímeros derivados de ácido láctico y monómeros acrílicos. Estos materiales que demuestran ser sensibles simultáneamente a variaciones de temperatura y pH, ofrecen interesantes posibilidades para su uso en el campo de la liberación controlada de fármacos²⁷. Dentro de esta línea de investigación destacan también el trabajo de grupos españoles como el BIOFORGE (Universidad de Valladolid), que hacen uso de estos materiales inteligentes para desarrollar transportadores de escala nanométrica para la liberación de fármacos de forma focalizada o como vehículos para la administración de vacunas^{28, 29}.

Otras aplicaciones en biotecnología y medicina

La inmovilización de células y enzimas, la bioconjugación y los procesos de deshidratación de proteínas son aplicaciones de interés a partir de diversos tipos de copolímeros de N-isopropilacrilamida²⁶.

Otra de las líneas de investigación del ya mencionado grupo BIOFORGE, es el estudio de hidrogeles para bioingeniería tisular basados en el desarrollo de polímeros recombinantes sobre una base de elastina, proteína de origen biológico^{28,29}.

Los polímeros proteicos recombinantes tipo elastina (ELPs, *Elastin-like recombinant protein polymers*) presentan una biocompatibilidad extraordinaria y destacan por la capacidad de autoensamblaje. El grado de complejidad y control del entorno que permiten los materiales inteligentes desarrollados a partir de polímeros basados en elastina supera el alcance de las más avanzadas tecnologías en química de polímeros, ofreciendo nuevas posibilidades en la obtención de biomateriales sintéticos avanzados³⁰.

Por último, es importante destacar una de las aplicaciones de creciente interés para el uso de sistemas poliméricos biodegradables. Como se ha descrito más arriba, los sistemas combinados basados en polímeros y copolímeros derivados de ácido láctico y monómeros acrílicos son sensibles a temperatura y pH, cualidades que pueden ser explotadas para su uso como soporte o andamiaje en la regeneración de tejidos, o bien como implante para la fijación de fracturas óseas²⁷.

Patentes de invención

El resultado de la investigación desarrollada en el campo de los polímeros inteligentes para su aplicación en biomedicina ha permitido la generación de patentes que han sido adoptadas con gran éxito por la industria farmacéutica. En la tabla 1 se muestra un listado de polímeros industriales sensibles a cambios de pH que son empleados como recubrimiento de fármacos. Estos polímeros evitan la degradación del fármaco a pH bajo, como el característico del interior del estómago (pH 1.4), mientras que en el intestino delgado, la elevación de pH (6.7-7.4) promueve la disolución de la cápsula polimérica, permitiendo la liberación del fármaco y promoviendo su rápida absorción hacia el tejido sanguíneo.

Tabla 1. Polímeros industriales empleados en preparaciones medicinales³¹

Copolímero	Masa Molecular	Relación carboxi-eter	Nombre comercial	Fabricante	País
Acido metacrílico-metilmetacrilato	135000	1:1	Eudragit L	Röhm Pharma GMBH	Alemania
	135000	1:2	Eudragit S	Röhm Pharma GMBH	
	—	—	MPM-05	Tanabe Seiyaku Co. Ltd	Japón
	—	—	MPM-06	Tanabe Seiyaku Co. Ltd	
Carboximetiletil-Celulosa	—	—	CMEC	Freund Sangyo Co. Ltd	Japón
Acetato de celulosa-Ftalato	—	—	CAP	Wako Pure Chemicals Ltd	Japón
Hidroxiopropilmetil-ftalato de celulosa	—	—	HP-50, HP-55	Shin-Etsu Chemical Co. Ltd	Japón
Acetato de Hidroxiopropilmetilcelulosa-succinato	—	—	AS-M, AS-H	Shin-Etsu Chemical Co. Ltd	Japón
Dietilaminoetilmetacrilato-metilmetacrilato (o butilmetacrilato)	150000	—	Eudragit E	Röhm Pharma GMBH	Alemania

Durante los últimos años, las patentes de invención que recogen el uso de polímeros inteligentes en biomedicina han experimentado un aumento significativo en cuanto a la diversidad de aplicaciones potenciales disponibles. A continuación se describen algunas de estas patentes de invención publicadas entre los años 2005 y 2009.

La patente de invención china **CN 101239189**³² de un solicitante individual hace referencia a la preparación de un conjugado a partir de fármacos antirretrovirales (Tenofovir, Adefovir) y un polímero inteligente al que denominan “R”. La innovación de este compuesto se centra en la mejora en la farmacocinética de los antirretrovirales empleados, incrementando la biodisponibilidad y la absorción intestinal de éstos y reduciendo la toxicidad renal del medicamento, lo que convierte al conjugado en un fármaco seguro.

La patente de invención **WO2008027263**³³ solicitada por Abbott Cardiovascular Systems en 2008, describe una composición polimérica dirigida a la paliación de los síntomas de la enfermedad de las arterias coronarias (EAC). La EAC se caracteriza por la lesión e inflamación de las paredes de los vasos sanguíneos que irrigan al tejido cardíaco, lo

que implica el estrechamiento de éstos dificultando el transporte eficiente de oxígeno al tejido. Esta disfunción de los vasos sanguíneos coronarios se traduce finalmente en episodios como ataques cardíacos o anginas de pecho. El conjugado descrito por la patente de Abbott Cardiovascular Systems incluye partículas de poliésteramida (PEA), polímero biocompatible cuya biodegradación se potencia en microambientes inflamatorios, asociada a fármacos anti-inflamatorios y factores de crecimiento angiogénicos, como el factor de crecimiento endotelial vascular (VEGF). La administración directa del conjugado polimérico al torrente sanguíneo permitiría la liberación controlada de los fármacos en las localizaciones tisulares afectadas por EAC.

La patente de invención **CN1718616 A**³⁴, reivindica un nanogel inteligente para aplicaciones biomédicas constituido por un núcleo polimérico a base del carbohidrato poliososa, sensible a temperatura, y una carcasa formada por un polímero acrílico capaz de responder a variaciones de pH.

La invención **WO 2008131123 A1**³⁵ solicitada en 2008 por la Universidad de Texas, describe un nuevo tipo de hidrogel con actividad sensora (*recognitive hydrogel*), conformado por un tipo de polímero denominado MIP (*molecular imprinted polymer*), capaz de reconocer específicamente una molécula diana y polímeros conductores (CP, *conductive polymers*), asociados a los primeros y capaces de conducir carga eléctrica. A través de la combinación de uno o varios MIPs a CPs se pueden conseguir dispositivos sensores en los que el reconocimiento de la molécula diana por parte del MIP de lugar al cambio conformacional del CP, alterando su conductividad. Este evento puede ser monitorizado mediante un sensor de impedancia acoplado al sistema, de modo que se obtiene una señal cuando la molécula diana se enfrenta al sistema polimérico.

La patente **US 2005013988 A1**³⁶ describe el diseño de materiales mesoporosos (sólidos que se caracterizan por poseer poros regulares en el rango de tamaño comprendido entre los 2 y los 50 nm de diámetro) capaces de controlar de manera reversible el tránsito de especies moleculares a través de la matriz porosa. Los solicitantes de la patente han comprobado que la presencia de poli(N-isopropil acrilamida) en una red porosa puede ser empleada para la modulación del transporte de solutos acuosos en función de un estímulo exógeno. La configuración que adoptan estos polímeros inteligentes dentro de la matriz mesoporosa determina el ordenamiento de la estructura interna del material. Una vez expuesto el material al estímulo desencadenante de respuesta por parte del polímero inteligente, la matriz mesoporosa es reconfigurada. Este mecanismo permitiría, por

ejemplo, que en función de un estímulo concreto la matriz mesoporosa modulase internamente su grado de permeabilidad a un soluto.

Con el objeto de ilustrar la reciente evolución de la producción de patentes y artículos científicos que versan sobre la aplicación de polímeros inteligentes en biotecnología y biomedicina, se ha realizado un estudio estadístico sobre la actividad científica e inventiva a partir de búsquedas bibliográficas realizadas en la base de datos *ISI Web of Knowledge de Thomson (Web of Science)*.

A través de la sentencia de búsqueda $TS=(\text{smart* SAME polymer*}) \text{ OR } TS=(\text{stimuli* SAME responsive* SAME polymer*}) \text{ OR } TS=(\text{environmental* SAME sensitive* SAME polymer*}) \text{ OR } TS=(\text{intelligent* SAME polymer*}) \text{ AND } TS=(\text{bio* OR medical OR medicine OR health OR drug*})$, se obtuvieron un total de 620 documentos entre 1991, año en el que aparecen los primeros artículos y patentes relacionados con este tema y 2009 (datos actualizados a fecha de septiembre de 2009). Los documentos comprenden 535 artículos científicos y 85 patentes de invención.

La siguiente figura muestra el análisis del número de publicaciones científicas por institución. Se han representado únicamente las instituciones a partir de ocho publicaciones. Los resultados indican que la institución con mayor número de publicaciones científicas relacionadas con los polímeros inteligentes y sus aplicaciones en biotecnología y medicina es la Universidad de Washington.

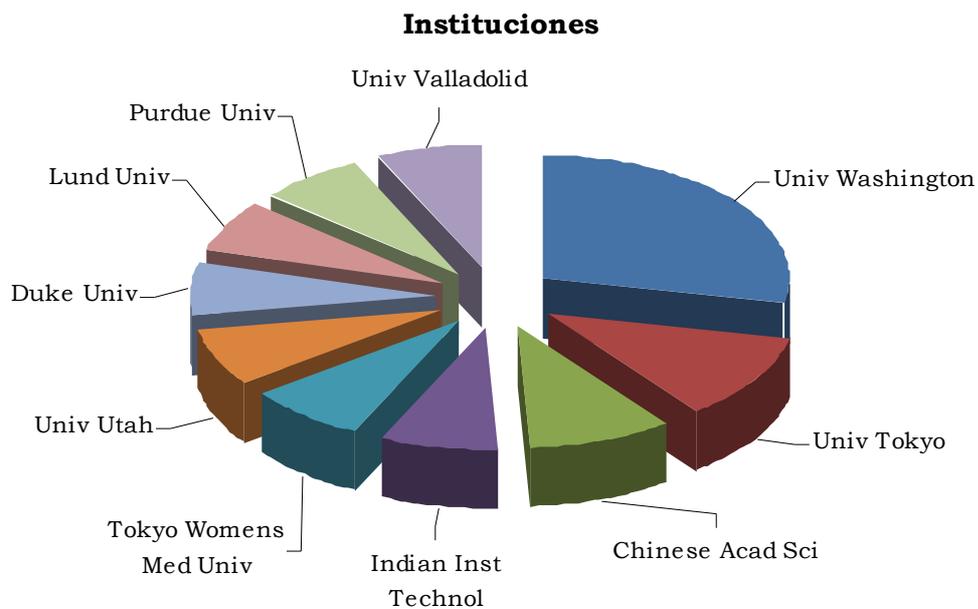


Figura 2. Análisis del número de publicaciones por institución

La figura 3 muestra un análisis del número de publicaciones por autor. Sólo se han incluido aquellos autores con un número igual o mayor a siete publicaciones científicas. A.S. Hoffman posee el mayor número de publicaciones (28), seguido de PS Stayton y T Okano con 24 y 12 artículos científicos respectivamente.

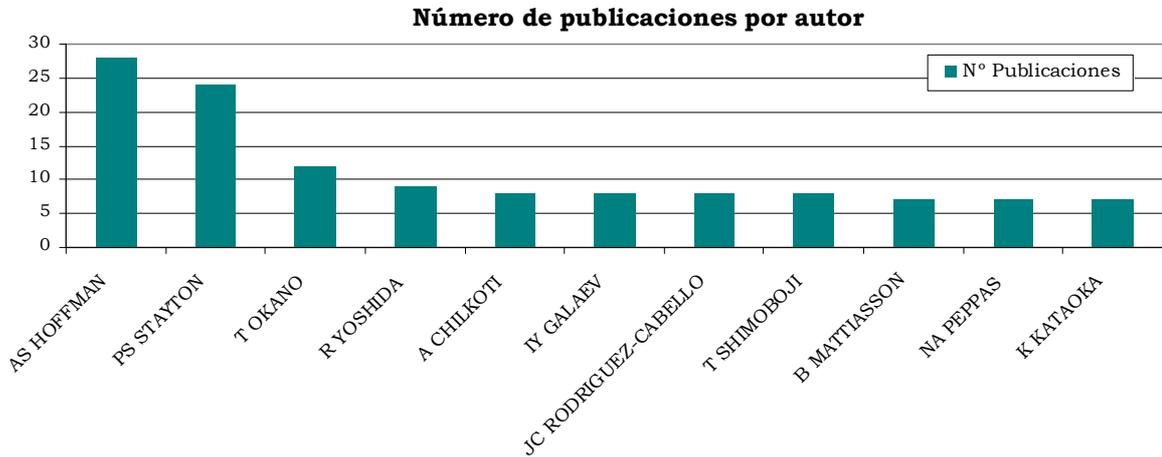


Figura 3. Análisis de número de publicaciones por autor

La figura 4 representa el número de patentes de invención relacionadas con las aplicaciones de polímeros inteligentes en medicina y biotecnología que ostentan diferentes países. En este caso es notable la supremacía de los Estados Unidos, que aparece a la cabeza de la lista con 53 patentes de invención, seguido por la Republica Popular de China y Japón con 7 patentes y Korea con 3. Se ha identificado una patente de invención española, publicada por la empresa valenciana NANOBIO MATTERS S.L.

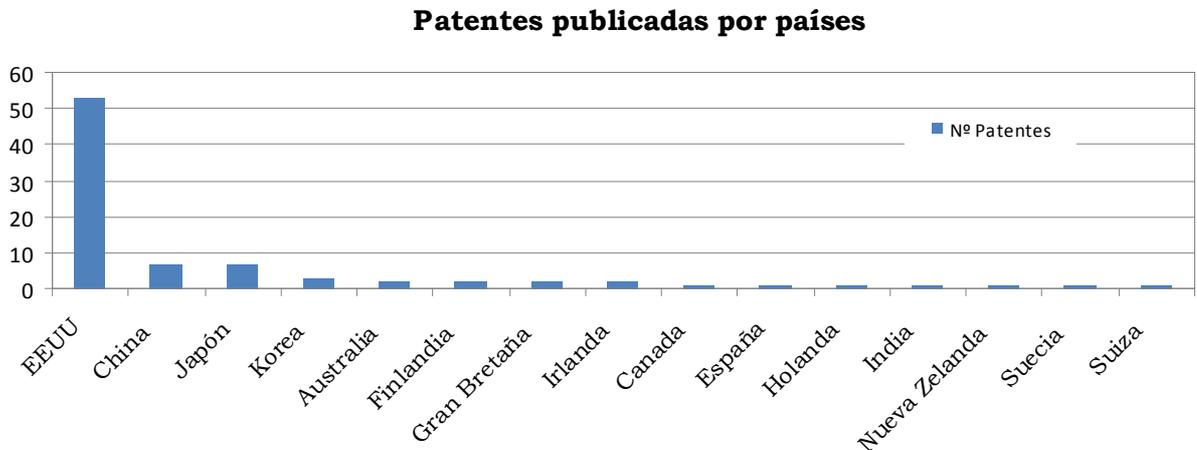


Figura 4. Análisis de número de patentes de invención sobre aplicaciones en bio y medicina de polímeros inteligentes, publicadas por diferentes países. (1991-2009)

Se ha optado por omitir el análisis de resultados obtenidos por compañías o instituciones solicitantes de la patente de invención, puesto que no es muy representativo. En ocasiones, los solicitantes son inventores individuales. La Secretaría Americana de Armada (US Secretary of the Army) es la única institución con 4 patentes de invención y la empresa japonesa Cannon KK y la americana Eastman Kodak ostentan 3 patentes de invención.

III.2. APLICACIONES EN TECNOLOGÍAS ELECTRÓNICAS

Comportamiento electro-mecánico

Tal y como se comentó en capítulos anteriores, **los polímeros electroactivos** (EAP) son materiales que frente a un estímulo eléctrico experimentan una respuesta mecánica. Gracias a este comportamiento electromecánico, los polímeros electroactivos son los actuadores fabricados por el hombre con mayor parecido a los músculos naturales. Es por esto que han recibido el nombre de “músculos artificiales”³⁷.

Los músculos naturales transforman, con alta eficiencia, la energía química en energía mecánica y calor. La actividad de un músculo natural incluye (a) el medio acuoso, (b) los pulsos eléctricos que van del cerebro (generador de pulso) al músculo a través del sistema nervioso, (c) la liberación de iones calcio dentro de sarcómero, (d), reacciones químicas, (e) movimientos conformacionales de las cadenas poliméricas naturales (actina y miosina) inducida por la reacción química debido al cambio de volumen del sarcómero, (d) intercambio de agua. Estos “motores” naturales proporcionan movimientos suaves y elegantes que aún no han sido reproducidos por ningún motor fabricado por el hombre³⁸.

Dentro de los materiales artificiales, los procesos químicos y físicos relacionados con la electroquímica de los **polímeros conductores** presentan grandes semejanzas con los fenómenos biológicos, las propiedades y las funciones descritas anteriormente, con mayor similitud que los vinculados a otros materiales artificiales.

Se han desarrollado músculos artificiales con sensibilidad al tacto, capaces de empujar un obstáculo de acuerdo al esfuerzo necesario. Este músculo artificial es simultáneamente un sensor y un actuador³⁹. Se han llevado a cabo más investigaciones respecto a este tema cuyos resultados abren nuevas posibilidades en el campo de los músculos artificiales³⁸. En este sentido, en el Centro de ElectroQuímica y Materiales Inteligentes de la Universidad Politécnica de Cartagena se estudian las aplicaciones electroquímicas de los polímeros conductores en actuadores y músculos artificiales (mini y microrrobótica)⁴⁰.

Las propiedades que presentan los polímeros electroactivos los hacen atractivos para una amplia variedad de aplicaciones. En los últimos años se ha producido un progreso significativo en la fabricación de actuadores en el campo de los polímeros electroactivos y comienzan a emerger los productos comerciales. Se han descrito dispositivos EAP en altavoces, control del enfoque para cámaras en teléfonos móviles, pinzas y manipuladores en miniatura y membranas o diafragmas para bombas⁴¹. En el campo de la medicina se estudia el empleo de estos polímeros en prótesis inteligentes e instrumentos médicos eficaces. Si bien estamos muy lejos de la práctica, la fabricación de prótesis ligeras puede ser uno de los beneficios del empleo de los polímeros electroactivos⁴¹.

En la tabla 2 se muestran los distintos tipos de polímeros electroactivos, los grupos en los que se engloban según su principio de funcionamiento, materiales identificados, ventajas, inconvenientes y ejemplos de aplicaciones descritas en bibliografía.

Comportamiento electro-óptico

Los materiales capaces de controlar el paso de la luz a través de ellos de forma electrónica, se pueden clasificar, de forma aproximada, en tres tipos: cristales líquidos, materiales electrocrómicos (EC) y partículas suspendidas⁴². Los **materiales electrocrómicos** son aquellos que sufren un cambio de color reversible cuando se reducen o se oxidan al paso de una corriente eléctrica⁴³.

Según R. Vergaz y colaboradores⁴²: *“Un dispositivo EC es un recubrimiento multicapa de pocas um de espesor, consistente en un conductor iónico puro (electrolito) situado entre dos capas: una de material EC y otra de otro material llamado electrodo contador”*.

Se enumeran a continuación algunas especies químicas que muestran propiedades electrocrómicas: películas de óxido metálico (especialmente óxido de tungsteno), viológenos (sales de 4,4'-bipiridilo, en disolución y como película polimérica) y los polímeros conductores (tales como películas delgadas de polipirrol, politiofeno y polianilina)⁴³. Sin embargo, es importante destacar que mientras muchas especies químicas muestran electrocromismo, solamente aquellas con parámetros⁴⁴ electrocrómicos favorables son potencialmente útiles en aplicaciones comerciales. Así pues, la mayoría de las aplicaciones requieren materiales electrocrómicos con alta relación de contraste, eficiencia de coloración, ciclo de vida y eficiencia escritura-borrado. El rendimiento de algunos parámetros depende de la aplicación, por ejemplo, los displays necesitan bajos tiempos de respuesta, mientras que las “ventanas inteligentes” pueden tolerar tiempos de respuesta de hasta varios minutos⁴³.

Adaptar el color de los polímeros electrocromicos es un área de investigación particularmente activa. Se investigan nuevas síntesis, nuevos métodos químicos y físicos para el control del color de estos materiales⁴³.

Entre los artículos científicos encontrados en bibliografía relacionados con los polímeros electrocromicos se encuentran aplicaciones tales como: lentes para cámaras⁴⁵, ventanas inteligentes^{46,47}, gafas de sol inteligentes⁴⁸, pantallas planas y espejos inteligentes⁴⁹.

El concepto de **gafas de sol** apareció a principios de los años 20, siendo Sam Foster el inventor de estos instrumentos ópticos (Trademark filed November 3, 1959. Reg. No. 0703527). El plástico (policarbonato y resina CR-39) y el vidrio son los materiales tradicionalmente empleados en la fabricación de las lentes, sin embargo las gafas de sol con este diseño tienen un color fijo y la transparencia no es variable. Esto puede ser un problema durante la realización de actividades al aire libre, como el motociclismo, el esquí y la conducción, puesto que las condiciones de luz solar pueden variar considerablemente⁴⁸.

Para solucionar este problema se desarrollan las lentes fotocromicas. Estas lentes incorporan en su interior (o en un film aplicado a ellas) moléculas sensibles a la luz cuyo objetivo es hacer que las lentes sean menos transparentes cuando se exponen a la radiación ultravioleta. Una vez que se reduce la componente UV, las lentes vuelven gradualmente a su estado transparente. Las lentes de cristales fotocromicos generalmente incorporan haluros de plata, mientras que las lentes fotocromicas poliméricas emplean moléculas orgánicas, tales como oxazina y naptopirano⁵⁰.

Sin embargo, estas lentes presentan determinados factores limitantes⁵⁰:

- Se oscurecen sustancialmente en respuesta a la luz UV en menos de un minuto y continúan en este estado durante los siguientes 15 minutos. Cuando la exposición a la luz UV cesa, las lentes comienzan a “clarear” en 2 minutos y en 5 minutos son generalmente transparentes, pero normalmente este último paso puede tardar más de 15 minutos.
- Las lentes fotocromicas solamente responden a la luz UV y no a la luz visible.
- Las lentes exhiben dependencia de la temperatura. Cuanta más alta es la temperatura, menos se oscurecen. Por ello, son más adecuadas para climas fríos que para ambientes más cálidos.

Tabla 2. Tipos de EAP, principios de funcionamiento, materiales identificados, ventajas, inconvenientes⁴¹ y ejemplos de aplicaciones descritas en bibliografía.

Principio	Tipo EAP	Materiales identificados	Ventajas	Inconvenientes	Ejemplos aplicaciones descritas
EAP <i>activación-campo</i> (fuerza electrostática)	Polímeros ferroeléctricos	Polifluoruro de vinilideno-trifluoroetileno (PVDF-TrFE)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Funcionamiento a temperatura ambiente durante tiempos largos ▪ Respuesta rápida (ms) ▪ Induce relativamente grandes fuerzas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Necesario campos altos (200 V/μm) 	Aplicaciones piroeléctricas ⁵¹ , dispositivos de memoria ⁵²
	EAP dieléctrico	Silicona, poliuretano			Robot biomimético ^{53, 54}
	Elastómeros electrostrictivos	Copolímero PVDF-TrFe modificado			Aplicaciones aeroespaciales ⁵⁵
EAP <i>iónicos</i>	Geles iónicos	Gel de polivinilalcohol con dimetilsulfóxido Poliacrilonitrilo con fibras conductoras	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bajo voltaje 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Respuesta lenta (fracción de segundo) ▪ El material se dobla con relativa baja fuerza ▪ Bajo rendimiento ▪ En sistemas acuosos, se produce hidrólisis a >1.23 V 	Baterías de litio ⁵⁶
	IPMC (Ionomeric Polymer Metal Composites)	Bases iómoneros: Nafion® (perfluorosulfonato, de Dupont) Flemion® (perfluorocarboxilato, de Asahi Glass, Japon) Cationes: tetra-n-butilamonio, Li ⁺ y Na ⁺ Metal: Pt y Au			Antenas inteligentes ⁵⁷ , sensor táctil multifuncional (para aplicaciones en medicina) ⁵⁸
	Polímeros conductores	Polipirrol, polietilendioxitiofeno, poli(p-fenilenvinileno), polianilina y politiofeno			Pilas de combustible ⁵⁹ , dispositivos de emisión de luz ⁶⁰
	Nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono monocapa y multicapa			Sensores, actuadores ⁶¹

En contraposición a estas lentes, se encuentran los materiales inteligentes que cambian de color bajo la aplicación de un potencial eléctrico. Estos materiales, como se comentó anteriormente, pueden ser de tres tipos: partículas suspendidas, cristal líquido y electrocrómicos. Los dos primeros presentan una respuesta rápida y no sufren la dependencia de la temperatura y de la luz UV como le sucede a las lentes fotocromáticas, sin embargo, requieren altos voltajes y costosos procesos de producción. Los dispositivos basados en polímeros EC presentan varias características deseables, como pueden ser entre otras: requerimientos de potencia sólo durante el estado “encendido”, voltaje de operación y consumo de energía bajos, tiempo de respuesta rápido, repetibilidad, disponibilidad de colores, fácil fabricación^{48,50}.

La patente WO2008/118967 A1⁵⁰ reivindica unas gafas con lentes inteligentes que incorporan polímeros electrocrómicos. El polímero puede variar su transmitancia en respuesta al voltaje aplicado. La montura incorpora adicionalmente un gestor de batería e incluso puede contener sensores y controladores para automatizar la conmutación.

Investigadores de la Universidad de Washington han desarrollado una nueva serie de polímeros electrocrómicos de color azul, rojo y verde. En su estudio proponen gafas de sol basadas en estos polímeros, que se prevé sean comercializadas en un futuro próximo⁴⁸.

Según R. Vergaz y colaboradores⁶²: *“Las ventajas de utilizar el electrocromismo en unas gafas son evidentes: la misma gafa puede servir para ambientes cerrados y para el aire libre. Aunque eso ya lo hacen los fotocromáticos, pero la diferencia es que los cristales recubiertos con materiales electrocrómicos pueden conmutar más rápidamente y sobre todo de forma controlada.”*

Una de las líneas de trabajo del Grupo de Displays y Aplicaciones Fotónicas de la Universidad Carlos III de Madrid⁶³ es la caracterización de dispositivos electroópticos y sus aplicaciones. Este grupo de investigación, junto con la Universidad de Valladolid y el Centro de Tecnologías Electroquímicas (CIDETEC) han desarrollado unas gafas que emplean filtros electrocrómicos controlables para personas con baja visión⁶⁴. Estos filtros modifican la distribución espectral de la luz que llega al ojo, por lo que los pacientes experimentan una notable mejoría respecto a los problemas de visión. El ajuste de los filtros se realiza a voluntad del usuario mediante la electrónica de control asociada.

La patente WO2005015301A1⁶⁵ solicitada por la Fundación CIDETEC en febrero de 2005, describe un dispositivo electrocrómico basado en polímeros conductores, el procedimiento de obtención del mismo, así como el producto obtenido. El dispositivo electrocrómico está constituido por una estructura multicapa compuesta por una capa de sustrato transparente, una capa de polímero conductor, un electrolito, otra capa de

polímero conductor y otra capa de sustrato transparente, de forma que el polímero conductor actúa como material electrocrómico y como colector de corriente al mismo tiempo, permitiendo que el dispositivo electrocrómico presente excelentes prestaciones al poder controlar el nivel de transmitancia y el cambio de color del material en función del potencial aplicado.

En relación a las **ventanas inteligentes**, T. Fernández Otero⁴⁹ describe en *“Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímica”* la aplicación de los polímeros conductores en ventanas inteligentes de la siguiente forma:

“Las ventanas inteligentes permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas (polímero/electrolito/óxido). La oxidación del polímero provoca un cambio de color (de amarillo claro a azul en polipirrol) e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del óxido provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa con un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad puede ser controlada manualmente o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado de intensidad.”

A. Piccolo et al.⁶⁶ estudian las ventanas electrocrómicas en relación al control de la iluminación natural en los edificios. Estos investigadores realizan un experimento a escala de laboratorio bajo condiciones meteorológicas reales. Para ello emplean una pequeña unidad de doble acristalamiento que consta de dos paneles, uno de ellos es de un dispositivo electrocrómico y el otro, de vidrio transparente. Los experimentos se llevan a cabo en función del tiempo, de las condiciones meteorológicas, de la orientación del equipo y de las estrategias de “conmutación”. Los resultados muestran que la elección del ángulo del cristal combinado con el efecto de conmutación activa permiten un amplio rango de estados de transmisión para adaptar la latitud y orientación del edificio a las condiciones climáticas locales.

A pesar de los considerables avances observados en los últimos años en este tipo de tecnología, los consumidores de estos productos no tienen una herramienta o método que les proporcione datos simples y directos de la eficiencia energética de las ventanas inteligentes de manera que puedan comparar sus rendimientos energéticos y decidir cuál

comprar. Investigadores de la Universidad de Patras⁶⁷ (Grecia) plantean una metodología alternativa para evaluar el rendimiento medioambiental y energético de vidrios inteligentes. En su estudio emplean el caso de una ventana electrocrómica. Este sistema de evaluación combina un estudio del ciclo de vida y un análisis “eco-eficiencia”.

Otras de las aplicaciones de los polímeros conductores es la **tempestización de equipos**. Los equipos electrónicos para el procesamiento de datos o para la comunicación de datos producen emisiones electromagnéticas que se relacionan con los datos procesados por el sistema. Cuando el contenido es confidencial, como en las aplicaciones militares, las emisiones deben ser rigurosamente controladas. Aunque el problema surgió por primera vez en el sector militar, las entidades bancarias y las empresas dependen plenamente de los equipos electrónicos para procesar y transmitir datos seguros. Por ello, la tempestización de equipos se convierte en una parte vital de la seguridad en las comunicaciones⁶⁸.

Entre las líneas de investigación del Departamento de Tecnología Electrónica de la Universidad Carlos III de Madrid se encuentra el estudio de la compatibilidad electromagnética (filtros EMI, precertificación, seguridad laboral, etc.)⁶⁹.

Es importante mencionar que debido a la naturaleza sensible de este tipo de aplicación, los resultados de las búsquedas bibliográficas han sido muy limitados.

III.3. OTRAS APLICACIONES

Entre los distintos tipos de materiales inteligentes, los polímeros parecen ser los más prometedores para aplicaciones en la **industria textil**⁷⁰. Conocidos como tejidos electrónicos (*e-textiles*) o tejidos inteligentes (*smart textiles*) son capaces de responder a los estímulos externos.

La primera generación de tejidos inteligentes apareció en 1996 debido a la demanda del departamento de la Marina de los Estados Unidos con el desarrollo de “*Georgia Tech Wearable Motherboard*”^{71,72}. Este tejido inteligente denominado popularmente “camisa inteligente o piel inteligente” es capaz de detectar la penetración de un proyectil, monitorizar los signos vitales del cuerpo del soldado y transmitir la información al puesto médico cerca del campo de batalla¹⁸.

Según uno de los trabajos presentados en la Conferencia Internacional sobre Materiales Inteligentes, y Nano-Micro Sistemas Inteligentes, en el año 2006, los apósitos inteligentes que facilitan la cicatrización de las heridas serán cada vez más importantes. Estos apósitos están basados en microgeles que presentan una rápida respuesta a los estímulos externos, tales como la temperatura o el pH, sufriendo fenómenos de

hinchamiento y contracción, proporcionando de esta forma un nuevo sistema de liberación de fármacos⁷³.

En este sentido, un estudio posterior de la Universidad de Twente (Países Bajos) presenta una estrategia innovadora para el acabado funcional del algodón. Para ello emplean microhidrogeles preparados a partir de dos polímeros, uno sensible al pH y otro sensible a la temperatura. Los autores del trabajo esperan que los resultados sean una alternativa en la creación de nuevas materias textiles avanzadas con posibles aplicaciones en diversos campos (por ejemplo, medicina)⁷⁴.

Por otra parte, investigadores de la Universidad de Wollongong en Australia han publicado un estudio sobre una rodillera inteligente que emplea la tecnología de polímeros conductores para proporcionar información sobre el ángulo de flexión de la rodilla para la prevención de lesiones⁷⁵.

Se ha recogido, a modo de ejemplo, un listado no exhaustivo de productos fabricados con tejidos inteligentes (tabla 3). Se incluye el nombre de la empresa y la funcionalidad de cada uno de estos productos.

Se reconoce que la monitorización de las señales relacionadas con las actividades mecánicas o fisiológicas del cuerpo humano es una de las principales ventajas del uso de los tejidos inteligentes en biomedicina y disciplinas relacionadas con la salud. En la tabla 4 se muestra una lista de señales o variables del cuerpo humano bajo monitorización con tejidos electrónicos y los dispositivos/componentes propuestos junto al tipo de dispositivo para su puesta en funcionamiento⁷⁶.

En referencia a las patentes de invención sobre aplicaciones de polímeros inteligentes para la industria textil, se ha identificado una invención de la Universidad china de Donghua⁷⁷ en la que se describe una preparación de una película compuesta de polímero inteligente permeable (*permeate*) a la humedad. También puede ser utilizado para preparar tejidos permeables inteligentes o tejidos impregnables resistentes al agua con excelente capacidad de impregnación, en aplicaciones para material deportivo, tiendas, material de ingeniería y para vuelos espaciales.

Tabla 3. Listado no exhaustivo de productos fabricados con tejidos inteligentes, nombre de la empresa y funcionalidad de cada uno de los productos.

Empresa	Producto	Funcionalidad
Sensatex, Inc. www.sensatex.com	Sensatex SmartShirt ⁷⁸	Camiseta unisex para obtener información del cuerpo humano; ej. frecuencia cardíaca.
Verhaert www.verhaertspace.com	Mamagoose pijama BE1014643-A3 ⁷⁹	Pijama concebido como herramienta para la prevención del síndrome de muerte súbita infantil.
Cetemmsa www.cetemmsa.com		Ropa deportiva para detectar pulsaciones cardíacas y recoger la información en una unidad de control. Chaqueta de esquí con termómetro textil integrado a través de pigmentos termocromáticos.
VivoMetrics® www.vivometrics.com	LifeShirt® N° Marca Comunitaria registrada: 002338184	Camiseta con sensores para detectar la actividad del corazón, la respiración, la postura y actividad física.
ETH Zurich www.wearable.ethz.ch/research/groups/textiles/smash	Smash	Camiseta para detectar el movimiento del cuerpo.
Smartex www.smartex.it	Wearable Health Care System (IST-2001-37778, EU funded project) ⁸⁰	Tejido para vigilar los signos vitales del paciente.

Tabla 4. Señales o variables del cuerpo humano, dispositivos/componentes propuestos y tipo de dispositivo para su implementación en el tejido⁷⁶.

Señales o variables del cuerpo humano	Dispositivo/componentes	Tipo de dispositivo para su implementación
Electrocardiograma	Bioelectrodos	Electrodos integrados en textil
Electromiograma	Bioelectrodos	Electrodos integrados en textil
Pulso carotídeo y pulso radial	Sensores piezoeléctricos	Fibras textiles o tiras de pequeño tamaño basadas en polímeros electroactivos
Balístocardiograma	Sensores piezoeléctricos	Fibras textiles basadas en polímeros electroactivos o tiras de pequeño tamaño
Respiración	Sensores piezoresistentes	Fibras textiles o tiras de pequeño tamaño basadas en polímeros electroactivos
Posición y movimiento de segmentos de las articulaciones	Sensores piezoresistentes	Fibras textiles o tiras de pequeño tamaño basadas en polímeros electroactivos
Impedancia eléctrica de la piel	Bioelectrodos	Electrodos integrados en textil
Oxigenación de la sangre	Fibras ópticas	Fibras ópticas
Sonido	Sensores piezoeléctricos (micrófonos)	Fibras textiles o tiras de pequeño tamaño basadas en polímeros electroactivos
Temperatura de la piel	Sensores termoelectricos	Fibras textiles o tiras de pequeño tamaño basadas en polímeros electroactivos

Existen actualmente en el mercado tejidos inteligentes compuestos por **materiales de cambio de fase** (PCMs = Phase Change Materials) reguladores de temperatura. Estos materiales absorben el calor corporal, lo almacenan y liberan cuando se necesita, a través de un cambio de fase de estado sólido a líquido y viceversa.

La tecnología PCM Outlast® Adaptive Comfort® fue originariamente desarrollada para la NASA con el fin de proteger a los astronautas de los cambios de temperatura extremos del espacio⁸¹.

En sí, estos materiales de cambio de fase pueden ser de dos tipos, orgánicos (como parafinas y ácidos grasos) o inorgánicos (como sales hidratadas). Para su aplicación en

tejidos, estos PMC se encuentran en forma de cápsulas de polímeros naturales y sintéticos. En este sentido, se han encontrado en la bibliografía científica estudios de microencapsulación de PMC. Se citan a continuación algunos de estos trabajos.

Ming You y colaboradores⁸² estudiaron una espuma de poliuretano que contiene materiales de cambio de fase microencapsulados. Chen Liang y colaboradores⁸³ emplearon microcápsulas de poliurea conteniendo materiales de cambio de fase. LC Hao y WD Yu⁸⁴ estudiaron la microencapsulación de PCM con acrilonitrilo.

Entre las áreas de actividad del Laboratorio de Tecnología Química y Polimerización del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla La Mancha⁸⁵ se encuentra la síntesis de micropartículas conteniendo PCMs.

Otra aplicación en textil se encuentra en el uso de polímeros conductores en materiales textiles con sistemas electrónicos integrados. Integrando fibras de polímeros en fibras textiles, es posible conectar dispositivos electrónicos entre puntos distantes de una misma prenda sin que haya un cable de cobre al efecto.

T. Linz et al.⁸⁶ explican en el documento *“Embroidered interconnections and encapsulation for electronics in textiles for wearable electronics applications”* los diferentes enfoques a la integración de la electrónica en el sector textil. En este trabajo se discuten las normas y pruebas relacionadas con la electrónica en los tejidos y se evalúa la tecnología de encapsulación respecto a su empleo en la industria de los sistemas electrónicos integrados.

Otra de las prometedoras aplicaciones de los polímeros inteligentes es su utilización como **materiales para envasado de productos alimenticios** en la industria agroalimentaria⁸⁷.

La industria alimentaria posee un marcado interés en los beneficios potenciales que puedan aportar los usos de los nuevos materiales fabricados por la nanotecnología. En este sentido, se trabaja en el desarrollo de nuevos productos basados en la nanociencia. Estos productos pueden dividirse en dos subcategorías, en función de si entran en contacto directo con el alimento o no, a saber:

- Envases con propiedades mejoradas: Los denominados envases pasivos.
- Envases activos: interactúan directamente con el producto y/o su medio ambiente, alertando de cuando hay un deterioro. Incluso en ocasiones, se han desarrollado envases que efectúan cambios positivos en el producto almacenado.

También se han desarrollado los denominados envases bioactivos que convierten alimentos tradicionales en alimentos funcionales, mediante su incorporación en el material de envase.

La patente de invención española ES2008/000720/ WO 2009/065983⁸⁷, solicitada por la empresa valenciana Nanobiomatters SL, se refiere a un procedimiento para la fabricación de nuevos materiales y envases pasivos con propiedades mejoradas, activos, inteligentes y bioactivos, mediante la incorporación de nanorefuerzos obtenidos por técnicas de electroestirado a matrices plásticas.

Más específicamente, la presente invención defiende el diseño mediante incorporación en materiales típicos de envase, de materiales poliméricos funcionalizados tanto derivados del petróleo como provenientes de fuentes biológicas naturales y/o obtenidos por modificación genética de microorganismos y plantas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Roy I, Sharma S, Gupta MN. Smart biocatalysts: Design and applications. *Adv Biochem Eng Biotechnol.* 2004; 86:159-89.
2. Sharma S, Sharma A, Gupta MN. One step purification of peanut phospholipase D by precipitation with alginate. *Bioseparation.* 2000; 9(2):93-98.
3. Teotia S, Gupta MN. Reversibly soluble macroaffinity ligand in aqueous two-phase separation of enzymes. *Journal of Chromatography A.* 2001; 923(1-2):275-280.
4. Kondo A, Kaneko T, Higashitani K. Development and application of thermosensitive immunomicrospheres for antibody purification. *Biotechnol Bioeng.* 1994; 44(1):1-6.
5. Galaev IY, Warrol C, Mattiasson B. Temperature-induced displacement of proteins from dye-affinity columns using an immobilized polymeric displacer. *Journal of Chromatography A.* 1994; 684(1):37-43.
6. Kumar A, Kamihara M, Mattiasson B. Methods for Affinity-Based Separation of Enzymes and Proteins. Gupta MN, 2002.
7. Galaev IY, Mattiasson B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology. *Enzyme Microb Technol.* 1993; 15(5):354-366.
8. Park TG, Hoffman AS. Effect of temperature cycling on the activity and productivity of immobilized beta-galactosidase in a thermally reversible hydrogel bead reactor. *Appl Biochem Biotechnol.* 1988; 19(1):1-9.
9. Park TG, Hoffman AS. Immobilization of arthrobacter-simplex in a thermally reversible hydrogel - effect of temperature cycling on steroid conversion. *Biotechnol Bioeng.* 1990; 35(2):152-159.
10. Hoshino K, Taniguchi M, Netsu Y, Fujii M. Repeated hydrolysis of raw starch using amylase immobilized on a reversibly soluble-insoluble carrier. *J Chem Eng Japan.* 1989; 22(1):54-59.
11. Kokufuta E, Aman Y. A biochemo-mechanical system consisting of polymer gels with immobilized glucose dehydrogenase. *Polym Gels Networks.* 1997; 5(5):439-454.
12. Imanishi Y, Ito Y. Glucose-sensitive insulin-releasing molecular systems. *Pure and Applied Chemistry.* 1995; 67(12):2015-2021.

13. Kost J, Langer R. Responsive polymer systems for controlled delivery of therapeutics. *Trends Biotechnol.* 1992; 10(4):127-131.
14. Monji N, Hoffman AS. A novel immunoassay system and bioseparation process based on thermal phase separating polymers. *Appl Biochem Biotechnol.* 1987; 14(2):107-120.
15. Stile RA, Healy KE. Thermo-responsive peptide-modified hydrogels for tissue regeneration. *Biomacromolecules.* 2001; 2(1):185-194.
16. Gray HN, Bergbreiter DE. Applications of polymeric smart materials to environmental problems. *Environ Health Perspect.* 1997; 105(Suppl. 1):55-63.
17. Lin SC, Lin KL, Chiu HC, Lin SY. Enhanced protein renaturation by temperature-responsive polymers. *Biotechnol Bioeng.* 2000; 67(5):505-512.
18. Bag DS, Rao KUB. Smart polymers and their applications. *Journal of Polymer Materials.* 2006; 23(3):225-248.
19. Kumar A, Srivastava A, Galaev IY, Mattiasson B. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. *Progress in Polymer Science.* 2007; 32:1205-1237.
20. Galaev IY, Mattiasson B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. *Trends Biotechnol.* 1999; 17(8):335-340.
21. Peppas NA, Hilt JZ, Khademhosseini A, Langer R. Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology. *Adv Mater.* 2006; 18(11):1345-1360.
22. Schmaljohann D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev.* 2006; 58(15):1655-1670.
23. Yuk SH, Cho SH, Lee SH. pH/temperature-responsive polymer composed of poly((N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate-co-ethylacrylamide). *Macromolecules.* 1997; 30(22):6856-6859.
24. Aguilar MR, Elvira C, Gallardo A, Vázquez B, Román JS. Smart polymers and their applications as biomaterials. In: N. Ashammakhi, R. Reis & E. Chiellini (ed). *Topics in Tissue Engineering.* 2007:1.
25. Qiu Y, Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev.* 2001; 53(3):321-339.

26. Rzaev ZMO, Dincer S, Piskin E. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications. *Progress in Polymer Science*. 2007; 32(5):534-595.
27. Dpto Biomateriales ICTP-CSIC. <<http://www.ictp.csic.es/bm/es/inicio.htm>>
28. BIOFORGE. <<http://www.bioforge.uva.es/>>
29. ciber-bbn. <<http://www.ciber-bbn.es/grupos/detail?pid=171&locale=es&show=lineas>>
30. Rodriguez-Cabello JC, Prieto S, Reguera J, Arias FJ, Ribeiro A. Biofunctional design of elastin-like polymers for advanced applications in nanobiotechnology. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*. 2007; 18(3):269-286.
31. Galaev IY. "Smart" polymers in biotechnology and medicine. *Russ Chem Rev*. 1995; 64(5):471.
32. Lin Hua. Tenofovir, Adofovir and Intelligent Polymer Conjugates and Preparation and use Thereof. 2008; (CN101239189 (A)).
33. Abbot Cardiovascular Systems. Stimuli Responsive Polyester Amide Particles. 2008; (WO2008027263 A2).
34. Univ Hefei Polytechnic. Medical Intelligent Nano-Gel Material and its Preparation Method. 2006; (CN1718616 (A)).
35. Univ Texas, Bayer CL, Peppas NA. Recognitive Hydrogel. 2008; (WO2008131123 A1).
36. Fu Q, Goparaju VR, Ista LK, et al. Stimuli Responsive Mesoporous Materials for Control of Molecular Transport. 2005; (US2005/0013988 A1).
37. Bar-Cohen Y. *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential and Challenges*. 2nd ed. Bellingham, Washington: SPIE Press Monograph, 2004.
38. Reactive conducting polymers as actuating sensors and tactile muscles. *Proceedings of the Bioinspiration & Biomimetics; Conference on Toward Autonomous Robotic Systems 2007*, Sep, 2007.
39. Otero TF, Cortes MT. Artificial muscles with tactile sensitivity. *Adv Mater*. 2003; 15(4):279-282.
40. CEMI. <<http://www.upct.es/~equimica/laboratorio/>>

41. Bar-Cohen Y, Zhang Q. Electroactive polymer actuators and sensors. *MRS Bull.* 2008; 33(3):173-181.
42. Vergaz R, Pena JMS, Vázquez C, Mecerreyes D, Pomposo JA. Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de valor añadido. introducción y funcionamiento (I). *Mundo electrónico.* 2004; (349):54.
43. Mortimer RJ, Dyer AL, Reynolds JR. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays.* 2006; 27(1):2-18.
44. Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR. *Electrochromism: Fundamentals and Applications.* Weinheim: VCH, 1995.
45. Kang J, Paek S, Hwang S, Choy J. Optical iris application of electrochromic thin films. *Electrochem Commun.* 2008; 10(11):1785-1787.
46. Mecerreyes Molero D, Pomposo Alonso JA, Grande Telleria H. Electrochromic Device for e.g. Smart Windows, Comprises Conductive Polymer Acting as Electrochromic Material and Current Collector. 2006; (WO2005015301-A1; ES2223289-A1; ES2223289-B1).
47. Vincenzini P, Righini G, editors. *Smart Windows. Proceedings of the Smart Optics; Advances in Science and Technology; 3rd International Conference on Smart Materials, Structures and Systems, Jun 08-13, 2008, Stafa-Zurich.*
48. Ma C, Taya M, Xu C. Smart sunglasses based on electrochromic polymers. *Polym Eng Sci.* 2008; 48(11):2224-2228.
49. Toribio Fernández Otero. Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 2003; 4(4):1.
50. University of Washington. *Smart Sunglasses, Helmet Faceshields and Goggles Based on Electrochromic Polymers.* 2008; (WO2008/118967 A1).
51. P(VDF-TrFE) copolymer thin films for pyroelectric applications. *Proceedings of the Joint Meeting of the 7th French Workshop on Ferroelectric Thin Films/4th Open Franco-Ukrainian Meeting on Ferroelectricity, Nov 22-24, 2006.*
52. Ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE) as gate dielectric in organic field effect transistors for memory application devices. *Proceedings of the 2006 IEEE Conference on Emerging*

- Technologies - Nanoelectronics; IEEE Conference on Emerging Technologies - Nanoelectronics, Jan 10-13, 2006, IEEE.
53. BarCohen Y, editor. Dielectric elastomer artificial muscle actuators: Toward biomimetic motion. Proceedings of the Smart Structures and Materials 2002: Electroactive Polymer Actuators and Devices; Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers(SPIE); Smart Structures and Materials 2002 Conference, Bellingham, USA.
 54. O'Halloran A, O'Malley F, McHugh P. A review on dielectric elastomer actuators, technology, applications, and challenges. *J Appl Phys.* 2008; 104(7):071101.
 55. Zhang Q, Furukawa T, BarCohen Y, Scheinbeim Y, editors. Electrostrictive graft elastomers and applications. Proceedings of the Electroactive Polymers (EAP); Materials Research Society Symposium Proceedings; Symposium on Electroactive Polymers at the 1999 MRS Fall Meeting, Nov 29-Dec 01, 1999, USA.
 56. Amaral FA, Dalmolin C, Canobre SC, Bocchi N, Rocha Filho RC, Biaggio SR. Electrochemical and physical properties of poly(acrylonitrile)/poly(vinyl acetate)-based gel electrolytes for lithium ion batteries. *J Power Sources.* 2007; 164(1):379-385.
 57. Mahanfar A, Menon C, Vaughan RG. Smart antennas using electro-active polymers for deformable parasitic elements. *Electron Lett.* 2008; 44(19):1113-1114.
 58. Bonorno C, Brunetto P, Fortuna L, Giannone P, Graziani S, Strazzeri S. A tactile sensor for biomedical applications based on IPMCs. *Ieee Sensors Journal.* 2008; 8(7-8):1486-1493.
 59. Escribano PG, del Rio C, Acosta JL. Preparation, characterization and single cell testing of new ionic conducting polymers for fuel cell applications. *J Power Sources.* 2009; 187(1):98-102.
 60. Chinaglia DL, Gozzi G, Schmidt TF, et al. Fabrication of novel light-emitting devices based on green-phosphor/conductive-polymer composites. *Philos Mag Lett.* 2007; 87(6):403-408.
 61. Bar-Cohen Y, editor. Carbon nanotube yarns: Sensors, actuators and current carriers - art. no. 692708. Proceedings of the Electroactive Polymer Actuators and Devices (Epad) 2008; Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE); Conference

- on Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD 2008), Mar 10-13, 2008, Bellingham, USA.
62. Vergaz R, Pena JMS, Vazquez C, Mecerreyes D, Pomposo JA. Nuevos materiales electrocrómicos para aplicaciones fotónicas y domóticas de alto valor añadido. aplicaciones y futuro (y II). Mundo electrónico. 2004; (350):60.
 63. Vazquez C, Pena JMS, Vargas S, et al. Displays and photonics application group activities. Fiber Integrated Opt. 2004; 23(2-3):231-247.
 64. UC3M, Universidad de Valladolid, CIDETEC. Dispositivo de ayuda y protección en la visión. (P200801761).
 65. Fundación CIDETEC. Electrochromic Device Based on Conducting Polymers, Production Method Thereof and Product thus obtained. 2005; (WO2005/015301 A1).
 66. Piccolo A, Pennisi A, Simone F. Daylighting performance of an electrochromic window in a small scale test-cell. Solar Energy. 2009; 83(6):832-844.
 67. Papaefthimiou S, Syrrakou E, Yianoulis P. An alternative approach for the energy and environmental rating of advanced glazing: An electrochromic window case study. Energy Build. 2009; 41(1):17-26.
 68. Information security and emissions control. Proceedings of the EMC 2005: IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility, Vols 1-3, Aug 08-12, 2005.
 69. Universidad Carlos III de Madrid. Grupo de Sistemas Electrónicos de Potencia <<http://gsep.uc3m.es/pagina%20definitiva%20explorer/index.html>>
 70. Intelligent materials for intelligent textiles. Proceedings of the Fibres & Textiles in Eastern Europe; 7th International Symposium on Electrostatic and Electromagnetic Fields (El-Tex 2006), Nov 16-17, 2006.
 71. Georgia Tech. <<http://www.gtwm.gatech.edu/gtwm.html>>
 72. Park S, Jayaraman S. Smart Fibers, Fabrics and Clothing. X. Tao, 2001.
 73. Voelcker NH, editor. Preparation of SMART wound dressings based on colloidal microgels and textile fibres - art. no. 64130x. Proceedings of the Smart Materials IV; Proceedings of the

- Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers; SPIE International Symposium on Smart Materials, Nano- and Micro-Smart System, Dec 11-13, 2006, 2007.
74. Functional Finishing of Cotton with Dual-Stimuli-Responsive Chitosan/poly(*n*-Isopropylacrylamide) Micro-Hydrogels. Proceedings of the 86th Textile Institute World Conference, Vol 1, Conference Proceedings; 86th Textile-Institute World Conference, Nov 18-21, 2008, Hong Kong Polytechnic Univ, 2008.
 75. Munro BJ, Campbell TE, Wallace GG, Steele JR. The intelligent knee sleeve: A wearable biofeedback device. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2008; 131(2):541-547.
 76. Electroactive polymer-based devices for e-textiles in biomedicine. Proceedings of the Ieee Transactions on Information Technology in Biomedicine; International Workshop on New Generation of Smart Wearable Health Systems and Applications, Dec 11-14, 2003; SEP, Piscataway,USA.
 77. Univ Donghua. Preparation and Application for Intelligent Moisture-Permeable Polymer Composite Film. 2007; (CN101037510 (A)).
 78. Georgia Res. Tech. Institute. Full-Fashioned Weaving Process for Production of a Woven Garment with Intelligence Capability. 2000; (EP1062386 A2; US6145551).
 79. Verhaert Production services N. Recording and Simulating Body Movements using Virtual 3D Model, by Measuring Absolute Angle Positions for Body Parts at Given Time in Space. 2004; (BE1014643-A3).
 80. Smartex S.R.L. Device for the Monitoring of Physiologic Variables through Measurement of Body Electrical Impedance. 2006; (Wo2006027360-A1).
 81. Outlast Adaptive Comfort. <<http://www.outlast.com/index.php?id=1&L=4>>
 82. You M, Zhang X, Wang J, Wang X. Polyurethane foam containing microencapsulated phase-change materials with styrene-divinylbenzene co-polymer shells. *J Mater Sci*. 2009; 44(12):3141-3147.
 83. Chen Liang, Xu Lingling, Shang Hongbo, Zhang Zhibin. Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system. *Energy Conversion and Management*. 2009; 50(3):723-729.

84. Li Y, Luo X, Li J, Chen AZ, editors. Preparation and Characterization of New Phase Change Material Microcapsules Suitable for Thermal Insulating Fabrics. Proceedings of the Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings, Vols 1 and 2; 1st International Symposium of Textile Bioengineering and Informatics, Aug 14-16, 2008.
85. Universidad de Castilla-La Mancha. Laboratorio de Tecnología Química y Polimerización <<http://www.uclm.es/dep/diq/>>
86. Vincenzini P, Paradiso R, editors. Embroidered Interconnections and Encapsulation for Electronics in Textiles for Wearable Electronics Applications. Proceedings of the Smart Textiles; Advances in Science and Technology; 3rd International Conference on Smart Materials, Structures and Systems, Jun 08-13, 2008, 2009.
87. Nanobiomatters SL. Method of Manufacturing Passive Packaging with Improved Active, Intelligent and Bioactive Properties through the Incorporation of Polymers obtained by Electrospinning Techniques. 2009; (WO2009/065983 A1).

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En esta sección se analiza la actividad científica e inventiva hallada a partir de las búsquedas realizadas en la base de datos ISI Web of Knowledge de Thomson. Para el estudio de la bibliografía científica se ha utilizado la aplicación Web of Science y en el caso de las patentes se utilizó la aplicación Derwent Innovation Index.

Las sentencias de búsqueda empleadas se han indicado en el Anexo V (ver palabras clave para “polímeros inteligentes”) y los resultados se analizan para el periodo de tiempo comprendido entre los años 2005 y 2009 (datos actualizados a fecha de julio de 2009). La información obtenida sobre polímeros inteligentes ha proporcionado una muestra de 824 artículos y 152 patentes, a partir de las cuales se han realizado los dos apartados siguientes.

IV.1. ANÁLISIS POR SECTORES DE ACTIVIDAD

Los polímeros inteligentes tienen aplicación en diferentes sectores industriales, tales como el textil, el sector aeroespacial, biotecnológico, automoción, construcción y agroalimentación, entre otros. Las siguientes figuras muestran el análisis del número de patentes de invención y publicaciones científicas por sectores de actividad.

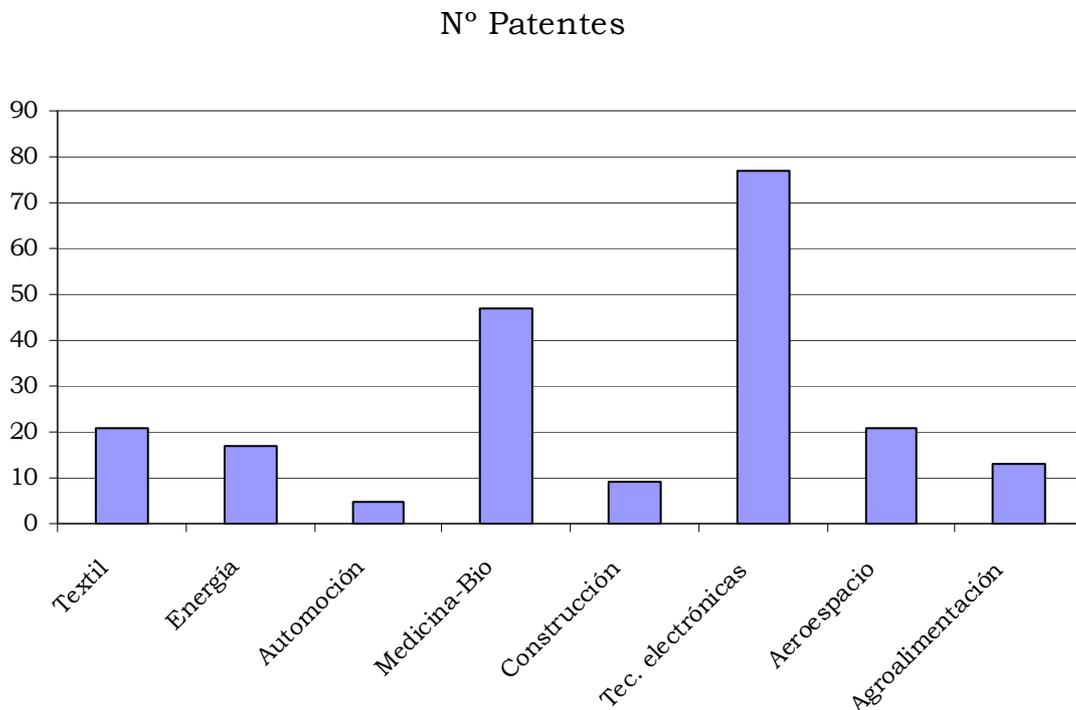


Figura 1. Número de patentes de invención relativas a polímeros inteligentes clasificadas por sectores entre los años 2005 y 2009.

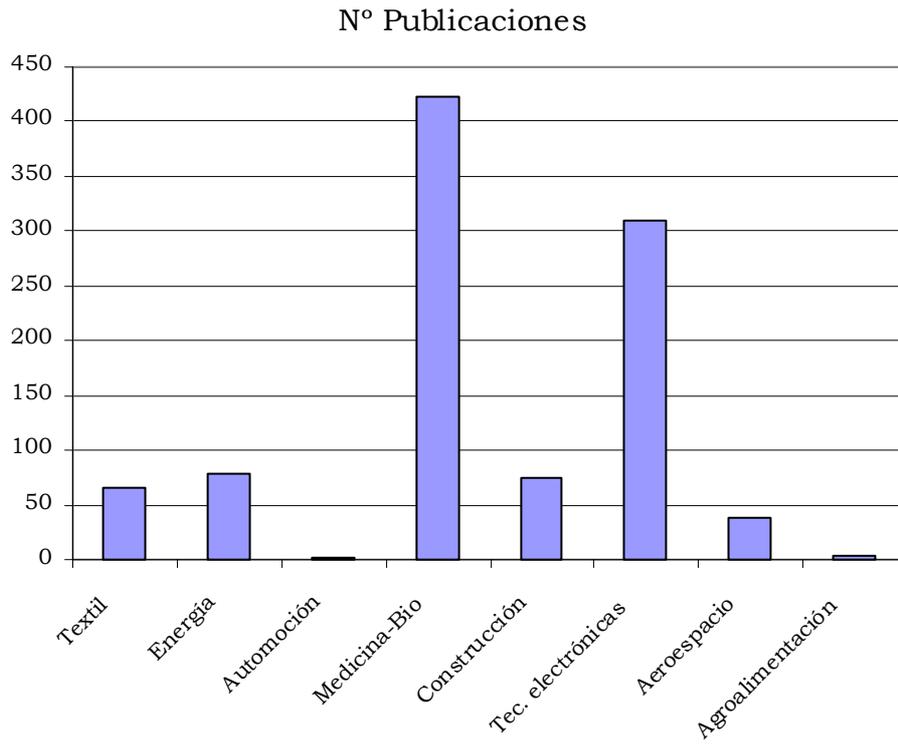


Figura 2. Número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes clasificadas por sectores entre los años 2005 y 2009.

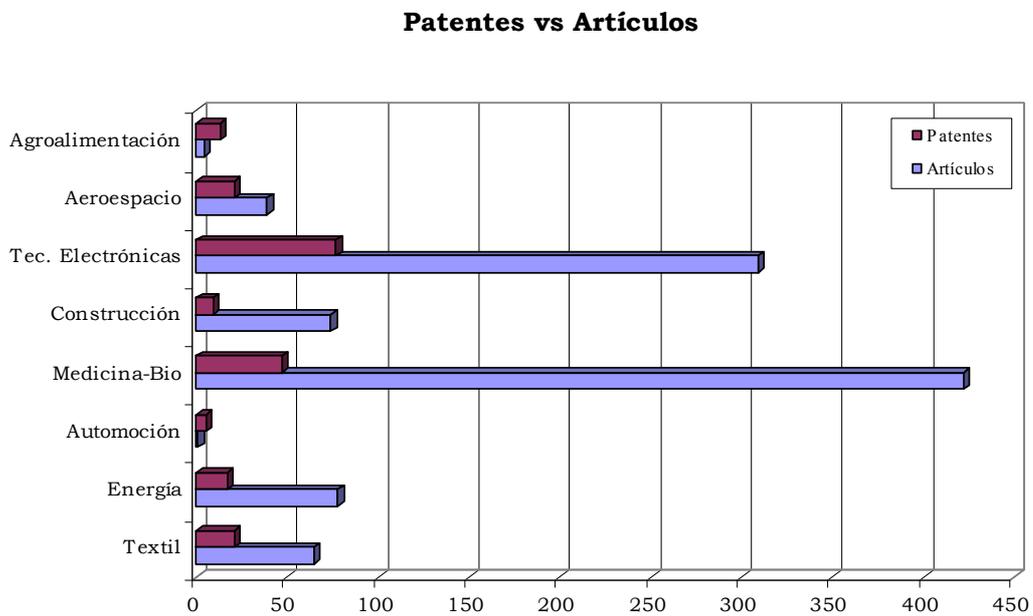


Figura 3. Comparativa entre el número de publicaciones y patentes relativas a polímeros inteligentes recogidas entre los años 2005 y 2009.

Se puede observar que el mayor número de patentes está relacionado con el sector de las tecnologías electrónicas y que el mayor número de publicaciones se encuentra en el sector de la biomedicina. La comparativa entre el número de publicaciones y patentes parece indicar que en la mayoría de los sectores el número de publicaciones científicas es superior al número de patentes de invención.

IV.2. ANÁLISIS POR NÚMERO DE PUBLICACIONES Y PATENTES

A continuación se analizan las publicaciones científicas en función de las instituciones y de los países que más publican. Se estudia también el número de patentes publicadas por país. Las búsquedas se realizaron entre 2005 y 2009 (datos actualizados a fecha de julio) y la sentencia de búsqueda empleada fue: $TS=(smart* SAME polymer*)$ OR $TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*)$ OR $TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*)$ OR $TS=(intelligent* SAME polymer*)$.

La siguiente figura muestra el análisis del número de publicaciones científicas por institución. Se han representado únicamente las instituciones con un mínimo de 12 publicaciones. Se observa que la institución con mayor número de publicaciones científicas (18) en polímeros inteligentes es la Universidad de Washington.

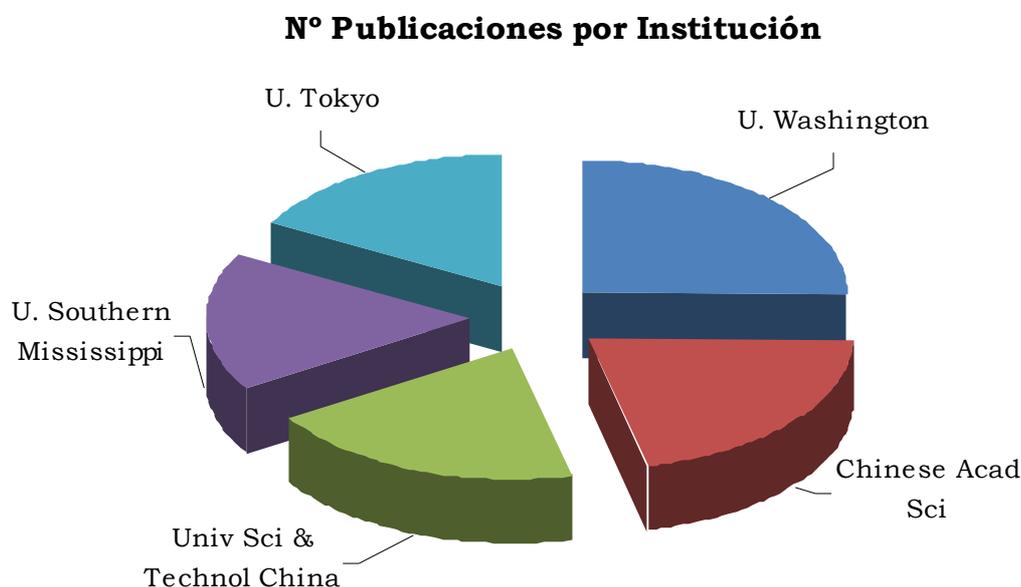


Figura 4. Análisis del número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes por institución.

Según la figura 5 se puede observar que EEUU es el país con mayor número de publicaciones (231), seguido de China (132) y Alemania (94). La figura 6 representa el porcentaje de patentes de invención relevantes publicadas por diversos países entre 2005 y 2009. Estados Unidos, China y Japón son los países con más actividad inventiva.

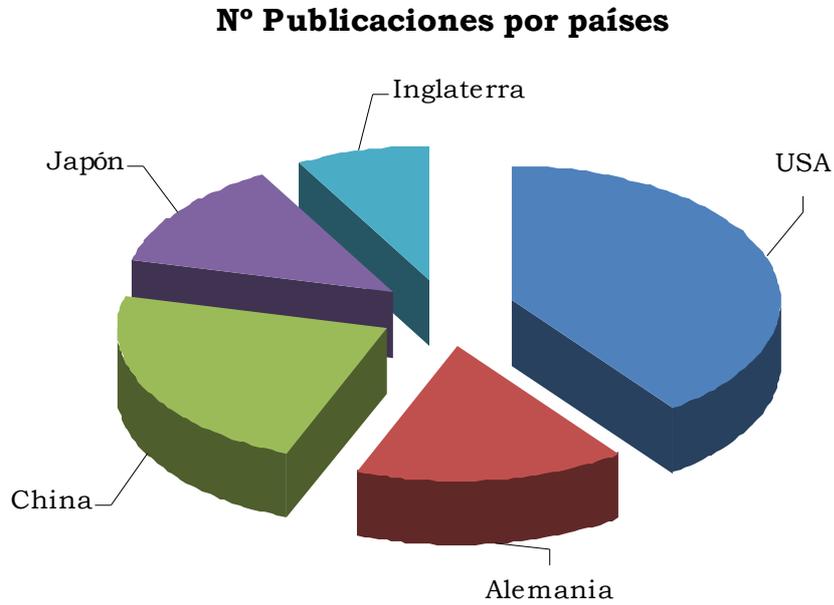


Figura 5. Análisis del número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes por países.

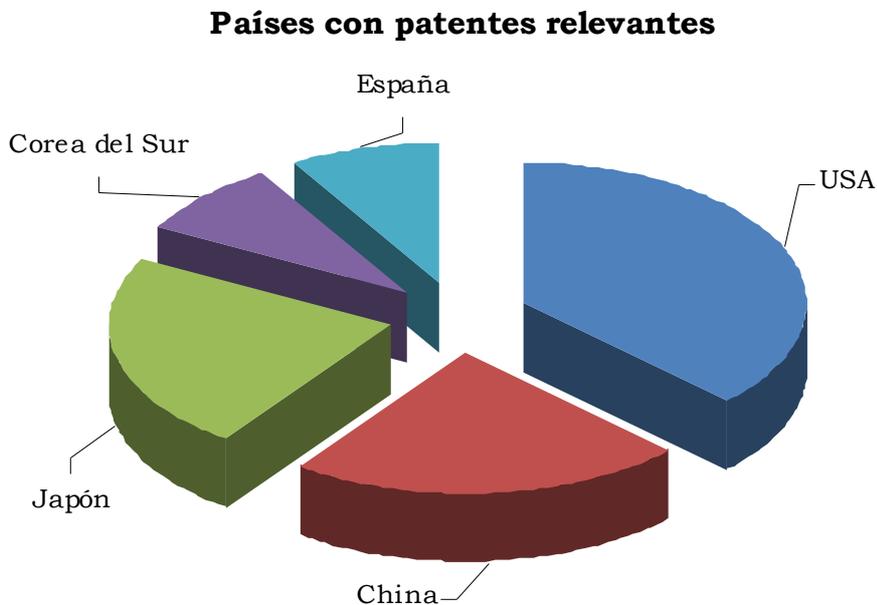


Figura 6. Análisis del número de patentes de invención relevantes relativas a polímeros inteligentes por países.

ANEXO I. PATENTES

A continuación se reflejan las patentes de invención más relevantes sobre polímeros inteligentes publicadas entre los años 2005 y 2009 (actualizado a fecha de septiembre de 2009).

Sector TEXTIL

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
WO2009002858-A2	Nanofiber, useful e.g. in gloves, shunts and stents, comprises stimuli responsive polymer e.g. poly(isopropylacrylamide), crosslinking agent having latent reactive activatable groups and optionally biologically active material	INNOVATIVE SURFACE TECHNOLOGIES LLC	USA	31/12/2008
CN101037510-A	Preparation and application of intelligent moisture permeable polymer composite film	UNIV DONGHUA	China	19/09/2007
CN1844553-A; CN100412259-C	Stimuli-responsive textile fabric and method for preparing same	UNIV TIANJIN POLYTECHNIC	China	11/10/2006
KR2006002443-A	Intelligent and high functional composite fiber containing phase change material	HUVIS CORP	Corea	09/01/2006

Sector Biomédico

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
US2008241964-A1	Biosensor for detecting presence or concentration of target substance in test solution, comprises magnetic sensor, and stimuli responsive polymer	CANON KK	USA	02/10/2008
JP2008232716-A	Magnetic particles used for biosensor, have surface region provided with stimuli-responsive polymer and surface	CANON KK	Japón	02/10/2008
US7422724-B1	Biological preconcentrator for absorption/desorption of proteins from fluid comprises polymer film on flow-channel-side of membrane that absorbs or desorbs protein when film is above or below critical transition temperature	SANDIA CORP	USA	09/09/2008

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
WO2008131123-A1	Recognitive hydrogel e.g. for use in biosensor, intelligent drug delivery devices, and systems for immunoassays, comprises imprinted polymer having binding cavity specific for triggering molecule, and conductive polymer	UNIV TEXAS SYSTEM	USA	30/08/2008
CN101239189-A	Medicine composition for preparing anti-AIDS and anti-hepatitis B virus medicines, contains a combination of tenofovir and adefovir and intelligent polymer	Individual	China	13/08/2008
JP2008064465-A	Surface for measurement chip for biosensor, contains high molecular compound bonding biological material recognition molecule with stimuli-responsive polymer producing phase transition by bonding with analyte, via spacer molecule	UNIV TOKYO	Japón	21/03/2008
US2008057024-A1; WO2008027263-A2;	Percutaneous transluminal therapy composition for treating coronary artery disease, includes solution comprising particles comprising treatment agent and tunable stimuli-responsive polymer	ABBOTT CARDIOVASCULAR SYSTEMS	USA	06/03/2008
WO2008001868-A1	Kit for detecting analyte such as antigen, human immunoglobulin, human fibrinogen, C-reactive protein, alpha fetoprotein, hormone or insulin in sample, comprising first conjugate and second conjugate	CHISSO CORP ORTHO CLINICAL DIAGNOSTICS KK	Japón	03/01/2008
CN101037510-A	Preparation and application of intelligent moisture permeable polymer composite film	UNIV DONGHUA	China	19/09/2007
CN1768731-A	Medicinal bra for preventing and treating mammary glands hyperplasia and its preparation method	UNIV DONGHUA	China	10/05/2006
CN1718616-A	Medical intelligent nano-gel material comprises a core-shell structure composed of temp-sensitive high-molecular polysaccharide as core and pH-sensitive acrylic polymer as shell	UNIV HEFEI POLYTECHNIC / UNIV HEFEI TECHNOLOGY	China	11/01/2006
US2005187370-A1	Block copolymer used as field-effect transistor materials comprises regio-regular head-to-tail polythiophene segment substituted in 3-position	UNIV CARNEGIE MELLON	USA	25/08/2005
US2005013988-A1	Mesoporous material for controlling molecular transport of aqueous solute during, e.g. chromatography, comprises	Individual	USA	20/01/2005

Sector Construcción

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
CN1624029-A	Vanadium dioxide sun heat reflection intelligent temp controll high polymer film	UNIV ZHONGSHAN	China	08/06/2005

Sector Aeroespacial

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
WO2009046915-A1	Corrosion inhibiting coating, useful e.g. for active corrosion protection of metal substrate, e.g. aluminum and its alloys, comprises sandwich-like complex comprised of e.g. corrosion inhibitor layer, deposited on metal substrate	MAX PLANCK GES FOERDERUNG WISSENSCHAFTEN	Alemania	16/04/2009
CN101037510-A	Preparation and application of intelligent moisture permeable polymer composite film	UNIV DONGHUA	CHINA	19/09/2007
WO2007082299-A2	Lubricant composition used as delivery mechanism for lubricating or coating object including e.g. pumps, transmissions, piston rings, engines, power generators, and/or inorganic-organic materials, comprises solid lubricant nanoparticles	UNIV ARKANSAS	USA	19/07/2007

Sector Agroalimentario

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
WO2009065983-A1	Material manufacturing method, involves adding electrospun fibres to polymer, and processing and shaping concentrate or dress-enriched substance to produce material for use in packaging item	NANOBIOMATTER SL	España	28 /05/ 2009
WO2008138355-A1	Manufacture of smart packaging material for use in food and pharmaceutical industries, involves using magnetically active organic compounds or polymers which emit response signal to external magnetic field at different frequencies	RAIDENIL LTD	Estonia	20/11/2008

Sector T. Electrónicas

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
WO2009007140-A1	Coating for technical surfaces, comprises polymer binder material and active component composed of stimuli-responsive macromolecular system, where structure of stimuli-responsive macromolecular system is variable by stimulus	Individual		15/01/2009
WO2008118967-A1	Smart eyewear used as e.g. face shield of helmet, or used in glasses or goggles, when e.g. hiking, skiing, or motorcycling has support member to support lens and enable user to wear smart eyewear	UNIV WASHINGTON	USA	02/10/2008
CN101245496-A	Super-polymer fiber intelligent high temperature heat setting machine, has housing with outer side panel that is fixed on frame, and inner cavity with two ends sleeved with inner holes of left and right end telescopic joints	Individual	China	20/08/2008
DE102006056562-A1	Value card e.g. smart card, has code array that is made of conductive organic polymers and symbolizes specific monetary value, where code array is capacitively readable by reading device when using card for making electronic payment	PRINTED SYSTEMS GMBH	Alemania	05/06/2008
WO2008005399-A1	Apparatus for nanoparticle filled composites, comprises package including integrated circuit and regions of adjoining materials of different composition, and mobile nanoparticle filler dispersed substantially throughout polymer matrix	INTEL CORP	USA	10/01/2008
WO2007010517-A1	Preparation of modified polymer, e.g. reinforced polymer used in manufacture of fishing gear, tires, safety belts, or protective cloth, by adding preformed polymer to nanotube or nanoparticle suspension, swelling, and isolating	QUEEN ELIZABETH COLLEGE DUBLIN	Irlanda UK	27/01/2007
US2006081841-A1	Composition useful in thin film transistors for integrated circuits e.g. smart card comprises polymer and a liquid in which the polymer has lower solubility at room temperature and higher solubility at elevated temperature	XEROX CORP	USA	20/04/2006
US2005187370-A1	Block copolymer used as field-effect transistor materials comprises regio-regular head-to-tail polythiophene segment substituted in 3-position	UNIV CARNEGIE MELLON	USA	25/08/2005

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
WO2005015301-A1	Electrochromic device for e.g. smart windows, comprises conductive polymer acting as electrochromic material and current collector	FUNDACION CIDETEC PARQUE TECNOLOGICO MIR	ESPAÑA	17/02/2005
US2005013988-A1	Mesoporous material for controlling molecular transport of aqueous solute during, e.g. chromatography, comprises porous network, and stimuli responsive polymer dispersed within the porous network	Individual	USA	20/01/2005

Sector Transporte

Número de publicación	Título	Aplicante	País	Fecha
JP2007333412-A	Device for measuring pressure distribution on base material of seat for vehicle, has filament materials wired so that length of material portion wired by area of base material is different from that of portion wired by other area	NISSAN MOTOR CO LTD	Japon	27/12/2007

ANEXO II. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

En este epígrafe se recogen los proyectos de investigación y desarrollo relativos a los polímeros inteligentes. Se muestran en primer lugar los proyectos nacionales y en segundo lugar, los proyectos de investigación consultados a través del servicio comunitario de información sobre la investigación y el desarrollo (CORDIS).

PROYECTOS NACIONALES

Dirección Web	Universidad de Santiago de Compostela http://www.usc.es/i+dfarma/proyectos.htm
<i>Título</i>	Sistemas poliméricos con prestaciones avanzadas para liberación inteligente de medicamentos
<i>Referencia</i>	Dirección General de Investigación. Ministerio de Educación y Ciencia. SAF2008-01679
<i>Duración</i>	2009-2011
Dirección Web	BIOFORGE http://www.bioforge.uva.es
<i>Título</i>	CIBER "Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina"
<i>Referencia</i>	Instituto de Salud Carlos III Ministerio de Sanidad y Consumo (CB06/01/1038)
<i>Duración</i>	2008-2010
Dirección Web	BIOFORGE http://www.bioforge.uva.es
<i>Título</i>	Diseño, biosíntesis y caracterización de polímeros proteicos tipo elastina altamente (bio)funcionales para aplicaciones en tratamientos superficiales para sistemas de Cell Harvesting y guiado celular. ADVANSURF-MAT
<i>Referencia</i>	Ministerio de Educación y Ciencia (MAT 2007-66275-C02-01)
<i>Duración</i>	2007-2010

Base de
Datos

<i>Título</i>	Dynamics of architecturally complex polymers
<i>Referencia</i>	214627
<i>Duración</i>	01-02-2009 hasta 31-01-2013
<i>Coste del proyecto</i>	3.493.688 EURO
<i>Organización:</i>	UNIVERSITY OF LEEDS Woodhouse Lane (UNITED KINGDOM)
<i>Descripción</i>	The scientific objective of DYNACOP is to obtain a fundamental understanding of the flow behaviour and the dynamics of blends of topologically complex macromolecular fluids and their role in processing and properties of blends.
<i>Título</i>	Towards better point of care devices: Conducting polymers as smart surfaces in biosensors. (CP-SMARTSURFACES)
<i>Referencia</i>	224880
<i>Duración</i>	01-05-2008 hasta 30-04-2012
<i>Coste del proyecto</i>	100.000 EURO
<i>Organización:</i>	DUBLIN CITY UNIVERSITY Glasvenin (IRELAND)
<i>Descripción</i>	The objective is to exploit the dynamic chemical nature of conducting polymers to inhibit NSB in electrochemical bio-assays and demonstrate the efficacy of this approach using a simple nanostructured electrochemical prostate cancer diagnostic platform made from conducting polymers.
<i>Título</i>	Surface functionalisation of cellulose matrices using cellulose embedded nano-particles
<i>Referencia</i>	214653
<i>Duración</i>	01-12-2008 hasta 30-11-2012
<i>Coste del proyecto</i>	7.916.259 EURO
<i>Organización:</i>	UNIVERSITÄT GRAZ AUSTRIA
<i>Descripción</i>	The projects main R&T objective is to create new, smart and bio-based surface nanostructured polymer composites showing exceptional surface functionality (mechanical, chemical, selective interaction properties). These new materials will be composed of nano-scaled polysaccharides layers with embedded nano-particles, coating different celluloses matrices.

Base de
Datos

Título **Biotechnical functionalization of (bio)polymeric textile surfaces (BIOTIC)**

Referencia 219665

Duración 01-04-2008 hasta 31-03-2010

Coste del proyecto 223.288 EURO

Organización: UNIVERSITEIT GENT
Sint Pietersnieuwstraat 25 (BELGIUM)

Descripción The general aim of the research is to functionalize textile materials using modern biotechnology.

Título **Biopolymer-based nanoparticle smart drug delivery systems and their biopharmaceutical application by oral administration (BIONANOSMART_DDS)**

Referencia 221111

Duración 01-10-2008 hasta 30-09-2010

Coste del proyecto 216.049 EURO

Organización: UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
Pazo de San Xerome - Plaza do Obradoiro s/n

Descripción This initiative aims to gain both fundamental understanding and applied knowledge on novel polysaccharide-based nanoparticles to be utilized as smart advanced delivery systems of therapeutic biomacromolecules for oral administration.

Título **Development of smart polymer surfaces**

Referencia 29540

Duración 01-01-2006 hasta 31-12-2009

Organización: UNIVERSITY OF MARIBOR
MARIBOR (SLOVENIJA)

Descripción The overall objective of the project is to increase the knowledge and research level of the Institute of Textiles at the University of Maribor, on the creation of tailored and/or smart fibre forming polymers and materials that would be able to control the realisation of various active compounds, or to create tailored fibre surface properties for different end-applications in the area of technical textiles, such as medical, therapeutic, hygienic and protective textiles.

ANEXO III. GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

A continuación se muestra un listado no exhaustivo de grupos de investigación españoles que estudian los polímeros inteligentes.

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)	Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros http://www.ictp.csic.es/	<p>Departamento de Biomateriales http://www.ictp.csic.es/bm/es/inicio.htm Líneas de investigación: preparación de formulaciones acrílicas autocurables para cirugía mínimamente invasiva y para aplicaciones dentales; drogas poliméricas y sistemas de vectorización; nuevos sistemas poliméricos biodegradables para cirugía y farmacia; utilización de tecnología de sistemas supercríticos para la preparación de sistemas de dosificación de medicamentos y principios bioactivos. <u>Director del Departamento:</u> Julio San Román</p>
		<p>Departamento de Química Macromolecular http://www.ictp.csic.es/qm/ ▪ Grupo de Policondensación y Membranas Poliméricas http://www.ictp.csic.es/qm/paginaWEB.htm <u>Profesores de Investigación:</u> Javier de Abajo y José G. de la Campa ▪ Grupo de Modificación Química y Geles Poliméricos http://www.ictp.csic.es/qm/modgels/index.html <u>Profesor de Investigación:</u> Carmen Mijangos Ugarte</p>
	Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona http://www.icmab.es/icmab/es	<p>Departamento de Nanociencia Molecular y Materiales Orgánicos http://www.icmab.es/nmmo/ Líneas de investigación: materiales moleculares multifuncionales, nanociencia molecular, y nanotecnología molecular. <u>Director del Departamento:</u> Jaume Veciana Miró</p>
		<p>Departamento de Química del Estado Sólido http://www.icmab.es/dciqes/lqes/index.html Entre sus líneas de investigación se encuentran los materiales electroactivos poliméricos e inorgánicos para almacenamiento de energía, baterías, supercondensadores, entre otros. <u>Jefe del Departamento:</u> Amparo Fuertes Miquel</p>

Universidad de Valladolid http://www.uva.es/	<p>E.T.S. de Ingenieros Industriales Dpto. Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía Grupo de Investigación BIOFORGE http://www.bioforge.uva.es/index.php?option=com_content&view=frontpage&Itemid=1 Nuevos materiales “smart”. Capaces de reaccionar de forma muy eficaz y rápida a una enorme variedad de estímulos externos (temperatura, pH, iluminación, redox, etc) sobre bases polímeras biocompatibles. Responsable: José Carlos Rodríguez Cabello</p>
Universidad Complutense de Madrid http://www.ucm.es/	<p>Facultad de Farmacia Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica http://www.ucm.es/info/galenica/ Directora: Irene T. Molina Martínez</p> <p>Facultad de Farmacia Departamento de Química Física II (Físico-Química Farmacéutica) http://www.ucm.es/info/farmacia/ Director: Francisco García Blanco</p> <p>Facultad de Ciencias Químicas Departamento de Química Orgánica I http://www.ucm.es/info/quimorga/index.htm Director: Diego Armesto Vilas</p> <p>Facultad de Medicina Departamento de Bioquímica y Biología Molecular III Grupo "Materiales poliméricos para la liberación controlada de compuestos bioactivos en Biomedicina" http://www.ucm.es/info/mplibc/index.htm</p>
Universidad Carlos III de Madrid www.uc3m.es	<p>Escuela Politécnica Superior Departamento de Tecnología Electrónica Grupo de Displays y Aplicaciones Fotónicas http://www.uc3m.es/portal/page/portal/grupos_investigacion/grupo_displays_aplicaciones_fotonicas Áreas de trabajo: comportamiento electroóptico de pantallas de cristal líquido; aplicaciones electrónicas y fotónicas en Tecnología de la Rehabilitación; sensores ópticos y optoelectrónicos para aplicaciones industriales y dispositivos fotónicos para Comunicaciones. Director del Departamento: Jose Manuel Sánchez Pena</p>

<p style="text-align: center;">Universidad Politécnica de Valencia www.upv.es</p>	<p>Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular http://www.upv.es/cb/index-es.html</p> <p>La actividad de investigación del Centro de Biomateriales se ha centrado en los biomateriales poliméricos, materiales biocompatibles de naturaleza polimérica.</p> <p><u>Director del Centro:</u> José Luis Gómez Ribelles</p>
<p style="text-align: center;">Universidad de Santiago de Compostela www.usc.es</p>	<p>Facultad de Farmacia Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica http://www.usc.es/tfarm/</p> <p>Grupo I+D Farma http://www.usc.es/i+dfarma/investigacion.htm</p> <p>Entre sus líneas de investigación se encuentran: los biomateriales funcionalizados para sistemas de liberación de medicamentos; hidrogeles como sistemas avanzados de liberación de medicamentos.</p> <p><u>Responsables:</u> R. Martínez Pacheco y A.J. Concheiro Nine</p> <hr/> <p>Facultad de Física Departamento de Física de la Materia Condensada http://www.usc.es/matcond/web.php/Castelan/Inicio</p> <p>Grupo de Física de Coloides y Polímeros http://www.usc.es/gfcp/</p> <p>Una de sus líneas de investigación es la síntesis y caracterización de copolímeros de bloque, como medio de solubilización, transporte y liberación de fármacos</p> <p><u>Coordinador del grupo:</u> Victor Mosquera Tallon</p>
<p style="text-align: center;">Universidad de Almería http://www.ual.es/</p>	<p>Departamento de Física Aplicada Grupo Interdisciplinar de Física de Fluidos Complejos http://www.ual.es/GruposInv/FQM-230/home_explorer.htm</p> <p>Entre sus líneas de investigación se encuentran: las estructuras poliméricas entrecruzadas, transiciones de fase en microgeles, liberación controlada.</p> <p><u>Responsable:</u> Antonio José Fernández Barbero</p>

<p>Universidad del País Vasco http://www.ehu.es/</p>	<p>Facultad de Farmacia Departamento de Química Física Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular http://www.quimicafisica.ehu.es/s0039-con/es/contenidos/informacion/00039_grupos/es_00039_gr/00039_grupos.html Líneas de Investigación (entre otras): síntesis y caracterización de hidrogeles con aplicaciones en liberación de fármacos y eliminación de contaminantes y síntesis y caracterización de nanogeles inteligentes con aplicaciones en el tratamiento de tumores cancerígenos. <u>Director del Departamento:</u> Luis Carlos Cesteros Iturbe</p>
<p>Universidad Politécnica de Cartagena www.upct.es</p>	<p>Centro de ElectroQuímica y Materiales Inteligentes http://www.upct.es/electroquimica/laboratorio/ Líneas de investigación: electropolimerización de polímeros conductores; propiedades electroquímicas de polímeros conductores; aplicaciones electroquímicas de polímeros conductores; tratamientos teóricos y simulaciones de sistemas poliméricos y supramoleculares. <u>Director del Centro:</u> Toribio Fernández Otero</p>
<p>Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) www.uned.es</p>	<p>Facultad de Ciencias Departamento Ciencias Analíticas http://www.uned.es/dpto-ciencias-analiticas/index.htm</p>

PROGRAMAS DE I+D COMUNIDAD DE MADRID	BIOINTEL http://www.ucm.es/info/inorg/biointel/biointel.htm	Líneas de trabajo destacadas: obtención de materiales para aplicaciones biomédicas; estudios con modelos in vivo para aplicaciones óseas concretas; diseño y elaboración de equivalentes tisulares destinados a la reconstrucción mandibular; materiales para la prevención y el tratamiento de la infección ósea; estudios de biocompatibilidad con líneas celulares. <u>Responsable:</u> María Vallet Regí
	FACTOTEM http://factotem-cm.net/	Líneas de trabajo destacadas: nuevos sensores fotónicos; dispositivos híbridos de fibra óptica y cristal líquido; láseres de semiconductor y fibra de alto brillo; redes ópticas de sensores y datos; LEDs para señalización y seguridad vial; micropantallas; comunicaciones ópticas en el entorno aeroespacial.
	MATERYENER http://www.ucm.es/info/materyener/	Líneas de trabajo destacadas: preparación y caracterización muy detallada de nuevos materiales para: baterías de litio, pilas de combustible; dieléctricos, magnéticos, porosos ordenados, cerámicos, cerámicas magnéticas, polímeros mixtos; comportamiento reológico de sistemas poliméricos y de sus mezclas; química de Intercalación; Resonancia Magnética Nuclear de sólidos.
	IMDEA Materiales http://www.materiales.imdea.org/	Áreas de investigación: técnicas de procesado, diseño y aplicación de materiales estructurales avanzados en los sectores aeroespacial, automoción y generación de energía; materiales estructurales híbridos en diferentes escalas de integración; materiales estructurales inteligentes; materiales a la carta (biomimética, optimización microestructural, auto-ensamblaje). <u>Director:</u> Javier LLorca
	IMDEA Nanociencia http://www.nanociencia.imdea.org/Default.aspx	Nanociencia molecular; microscopías de proximidad y superficies; nanomagnetismo; nanobiosistemas: biomáquinas y manipulación de macromoléculas; nanoelectrónica y superconductividad; nanoestructuras semiconductoras y nanofotónica. <u>Director:</u> Rodolfo Miranda

<p>CIDETEC (Centro de Tecnologías Electroquímicas) http://www.cidetec.es/</p>	<p>Departamento de Nuevos Materiales http://www.cidetec.es/presentacion/01quienes_frameset.htm</p> <p>Esta organizado en seis unidades de I+D: Unidad de Biomateriales, Unidad de Electroópticos, Unidad de Síntesis, Unidad de Sensores y Actuadores, Unidad de Nanotecnologías y Unidad de Magnetismo.</p> <p><u>Director del Departamento:</u> José Adolfo Pomposo</p>
--	--

ANEXO IV. TESIS DOCTORALES

En la siguiente tabla se muestran las tesis doctorales entre los años 2005 y 2009, cuya temática principal son los polímeros inteligentes.

TITULO	AUTOR	FECHA	NOTA
Smart Polymer Materials	Kuruwita-Mudiyanselage, Thilini D.	2008	Photochromic superabsorbent polymers with a hydrophilic core and a photochromic shell were prepared by inverse suspension polymerization. The influence of the polymerization parameters on the properties of the superabsorbent polymers, water absorption, morphology of the polymers, swelling kinetics, salt resistance, and the reversibility of water absorption were investigated.
Smart Membranes: Hydroxypropyl Cellulose for Flavor Delivery	Heitfeld, Kevin A.	4/05/2007	This work focuses on the use of temperature responsive gels (TRGs) (polymeric hydrogels with a large temperature-dependent change in volume) for flavor retention at cooking temperatures. Specifically, they have studied a gel with a lower critical solution temperature (LCST) that swells at low temperatures and collapses at high temperatures.
Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis	Arias Pardilla, Joaquín	31/10/2006	Universidad de Alicante
Caracterización y optimización electroquímica de dispositivos electrocromáticos duales basados en polímeros conductores	Padilla Martínez, Javier	01/12/2006	El trabajo desarrollado en esta tesis pretende hacer hincapié en las relaciones existentes entre procesos electroquímicos y cambios de color, sobre la base de dos aspectos: estudio individual de los materiales constituyentes, y estudio del sistema dual. El objetivo es la optimización, tanto de los procesos electroquímicos como ópticos, de sistemas duales de polímeros conductores, obteniendo metodologías experimentales capaces de caracterizar, predecir teóricamente, y finalmente diseñar dispositivos electrocromáticos duales óptimos.
The potential commercialization of neuronal replacement therapy using smart polymers	Dutt, Anindita	31/07/2006	NeuroBioChip Device is a programmable, biocompatible, biodegradable, polymer matrix which allows the growth and programming of donor neurons. It creates a microenvironment conducive for neuronal outgrowth and promises a novel cure for neurological disorders caused by localized sites of brain damage, such as Parkinson's disease, stroke, and spinal injury. This chip is being researched in

TITULO	AUTOR	FECHA	NOTA
			the MIT laboratories of Drs. Robert Langer and Mriganka Sur. This thesis addresses the challenges and possible strategies in commercializing this technology. The need for this treatment was evaluated in the context of current therapies available for the treatment of relevant neurological disorders.
Sistemas macromoleculares con actividad farmacológica. Análisis in vitro de su biocompatibilidad y bioactividad a nivel celular	Parra Cáceres, Juan	2006	Universidad de Salamanca
Sistemas poliméricos inteligentes con entrecruzamiento biodegradable	Pérez Ibáñez, Paloma	2006	Universidad Complutense de Madrid
Exploring individual supramolecular interactions and stimuli-responsive polymers by afm-based force spectroscopy	Zou, Shan	2005	Molecular level visualization, sensing (by force), manipulation, and control of supramolecular assemblies and polymeric materials have been explored in this Thesis on the nanoscale using self-assembled monolayers (SAMs) and atomic force microscopy (AFM)-based platforms.

ANEXO V. CRITERIOS DE BÚSQUEDA

Uno de los objetivos del CIMTAN es promover y difundir las prácticas de la Vigilancia Tecnológica. En el siguiente anexo se indican las bases de datos empleadas para la búsqueda de publicaciones científicas, patentes, proyectos y grupos de investigación y tesis doctorales.

En la siguiente tabla se muestran las palabras clave empleadas para la localización de artículos científicos y patentes de invención, así como el número de resultados obtenidos para el periodo de tiempo comprendido entre los años 2005 y 2009 (datos actualizados a fecha de julio de 2009). De esta manera, la información extraída podrá ser actualizada periódicamente, según las necesidades que surjan.



Web of Knowledge (WoK)

Palabras clave	Artículos	Patentes
POLÍMEROS INTELIGENTES		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*)	824	152
SECTOR TEXTIL		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(fiber OR fibre OR cloth* OR textile OR nanotextile OR garment)	65	21
SECTOR ENERGÍA		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(energy* OR fuel cell* OR photovolta*)	78	17
SECTOR AUTOMOCIÓN		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(automotive*)	1	5
SECTOR BIOMEDICINA		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(bio* OR medical OR medicine OR health OR drug*)	422	47
SECTOR TECNOLOGÍAS ELECTRÓNICAS		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=((technolog* SAME information) OR electr* OR communication*)	309	77
SECTOR CONSTRUCCIÓN		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME	74	9


Web of Knowledge (WoK)

Palabras clave	Artículos	Patentes
polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(build* OR construct* OR civil engineering)		
SECTOR AEROESPACIAL		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(aerospace* OR aero* OR space* OR aircraft)	39	21
SECTOR AGROALIMENTACION		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(food packaging OR agriculture OR greenhouse OR food technology OR packaging)	4	13

Para la búsqueda de **proyectos de investigación** se emplearon los siguientes enlaces:

- [Servicio de Información Comunitario sobre Investigación y Desarrollo: CORDIS](http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.advSearch)
(<http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.advSearch>)
- Sistema madri+d (<http://www.madrimasd.org/>)
- Universidad Complutense de Madrid (<http://www.ucm.es/>)
- Universidad de Valencia (<http://www.uva.es/>)
- Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) (<http://www.ictp.csic.es/>)
- Universidad de Santiago de Compostela (<http://www.usc.es/>)

Para la búsqueda de **grupos de investigación** se emplearon los siguientes enlaces:

- Web of Knowledge (WoK) (<http://www.fecyt.es/fecyt/home.do>)
- Sistema madri+d (<http://www.madrimasd.org/>)
- Universidad Complutense de Madrid (<http://www.ucm.es/>)
- Universidad de Valencia (<http://www.uva.es/>)
- Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) (<http://www.ictp.csic.es/>)
- Universidad Politécnica de Valencia (www.upv.es)
- Universidad de Santiago de Compostela (www.usc.es)

Para la búsqueda de **tesis doctorales** se empleó el siguiente enlace:

- Oaister (<http://www.oaister.org/>)
- Teseo (<http://www.micinn.es/teseo/login.jsp>)

