



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

POLÍMEROS INTELIGENTES

Informe de Vigilancia Tecnológica

Encarnación Cano Serrano

Marina Urbina Fraile

Noviembre de 2008



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es



Parque Científico
LEGANÉS
tecnológico



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. Científico del Departamento de Materiales Particulados. Grupo de Materiales Bioinspirados. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).

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

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

Los autores agradecen los sabios consejos y la corrección del manuscrito original a:

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

INDICE

I. RESUMEN	1
II. MATERIALES INTELIGENTES	4
III. POLÍMEROS INTELIGENTES	5
III.1. TIPOS DE POLÍMEROS INTELIGENTES	7
III.1.1. POLÍMEROS RETICULADOS (GELES)	8
III.1.2. POLÍMEROS LINEALES Y COPOLÍMEROS EN BLOQUE	9
III.1.3. MEZCLAS DE POLÍMEROS	10
III.1.4. REDES INTERPENETRADAS (IPN)	10
III.1.5. POLÍMEROS CON MEMORIA DE FORMA (SMP: <i>SHAPE-MEMORY POLYMERS</i>)	11
III.2. CLASIFICACIÓN ATENDIENDO AL ESTÍMULO	12
III.2.1. TEMPERATURA	13
III.2.2. PH	14
III.2.3. LUZ	15
III.2.4. CAMPO ELÉCTRICO	16
III.2.5. CAMPO MAGNÉTICO	17
III.2.6. RECONOCIMIENTO MOLECULAR	18
III.3. CLASIFICACIÓN ATENDIENDO A LA RESPUESTA	19
III.3.1. HINCHAMIENTO/CONTRACCIÓN (<i>SWELL/SHRINK</i>)	19
III.3.2. FLEXIÓN	20
III.3.3. COLOR	21
III.3.4. CAMBIO DE ESTADO	22
III.3.5. LUMINISCENCIA	22
III.3.6. CONDUCTIVIDAD	23
IV. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	24
IV.1. ANÁLISIS POR SECTORES DE ACTIVIDAD	24
IV.2. ANÁLISIS POR NÚMERO DE PUBLICACIONES	26
V. BIBLIOGRAFÍA	29
ANEXO I. PATENTES	34
ANEXO II. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN	38
ANEXO III. GRUPOS DE INVESTIGACIÓN	40
ANEXO IV. TESIS DOCTORALES	42
ANEXO V. CRITERIOS DE BÚSQUEDA	43

I. RESUMEN

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 y cómo funcionan, 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.

Según las búsquedas realizadas, la primera vez que se acuñó el término “smart material” fue en un artículo periodístico del año 1988. En este trabajo se describía cómo un grupo de investigadores de la Universidad de Michigan utilizaba fluidos electrorreológicos (ER) para crear materiales inteligentes. Estos fluidos tenían potencial para cambiar su viscosidad casi instantáneamente en respuesta a una corriente eléctrica. El hecho ponía de manifiesto la existencia de un nuevo tipo de material con capacidad para modificar sus propiedades en un momento determinado y ajustarse a cambios en condiciones de servicio.

En ese mismo año, apareció un artículo de revisión sobre los polímeros conductores funcionales, donde se vislumbraba su aplicación potencial como materiales inteligentes. Dos años más tarde, en 1991 se publicó un artículo sobre hidrogeles y polímeros sensibles a estímulos externos y sus aplicaciones como biomateriales inteligentes.

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

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

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 (IPN), o los polímeros con memoria de forma (SMP).

Los geles inteligentes presentan la posibilidad de expandirse o cambiar de color cuando se ven expuestos a variaciones de temperatura, estímulos luminosos, eléctricos, magnéticos, u otros.

Los polímeros lineales y copolímeros en bloque pueden ser sensibles al pH y la temperatura y parecen presentar prometedoras aplicaciones.

Las mezclas poliméricas es una de las áreas de mayor crecimiento en ciencia de polímeros y se utilizan en diversas aplicaciones como el diseño de materiales biocompatibles y materiales compuestos, la estabilidad coloidal, y mejoras en la adhesión.

Los polímeros con memoria de forma se distinguen por su baja densidad y presentan la capacidad de recuperarse de grandes tracciones impuestas por cargas mecánicas, sin sufrir ningún tipo de degradación material. Estos materiales fueron patentados por primera vez por una compañía japonesa en 1984 y desde entonces han sido numerosos los tipos de polímeros con memoria de forma desarrollados y comercializados. En la actualidad se están combinando con nanomateriales e incluso se están desarrollando SMP con varias memorias de estado para su utilización en músculos artificiales.

Según algunos autores, los polímeros inteligentes pueden clasificarse en función de su **sensibilidad hacia un estímulo exterior**, como pueda ser temperatura, pH, luz, campo eléctrico, campo magnético y reconocimiento molecular entre otros.

La temperatura puede causar fenómenos de disolución o separación de un polímero del medio acuoso. Este fenómeno encuentra aplicación en sistemas de liberación de fármacos. Por otra parte, las variaciones de pH conducen a cambios en el estado de ionización del polímero. Existen actualmente en el mercado varios tipos de polímeros sensibles al pH, empleados en la liberación controlada de fármacos.

Los polímeros sensibles a la luz se conocen como polímeros fotosensibles. Estos materiales inteligentes pueden utilizarse como dispositivos de almacenamiento de información.

El efecto del campo eléctrico origina en el polímero distintos tipos de respuesta, cómo puede ser una respuesta luminosa (aplicados en diodos emisores de luz *LED*); o un cambio de color (ventanas inteligentes). Los polímeros sensibles al campo magnético son generalmente geles poliméricos que sufren importantes deformaciones frente a este tipo de campos. Estos polímeros pueden ser aplicados en biomateriales, biosensores y sistemas de liberación de fármacos.

Las macromoléculas de reconocimiento molecular exhiben cambios en su hinchamiento o contracción cuando reconocen una sustancia química específica.

Los polímeros inteligentes pueden clasificarse también según la **respuesta que manifiesten frente a un cierto estímulo**. En este documento 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.

Los estudios identificados en la literatura relacionados con los fenómenos de hinchamiento/contracción emplean materiales basados en hidrogeles que encuentran aplicación en sistemas de liberación de fármacos. Como ejemplo de fenómeno de flexión, se citan algunos trabajos de investigación que tratan el tema de los nanocompuestos inteligentes con propiedades físicas mejoradas.

Los materiales que sufren cambios de color reversibles cuando se reducen o se oxidan al paso de una corriente eléctrica reciben el nombre de electrocromicos. Entre las aplicaciones comerciales de este tipo de materiales se encuentran los retrovisores antideslumbramiento, indicadores electrocromicos para las baterías y gafas de sol.

Algunos polímeros inteligentes revelan cambios en su estado, por ejemplo pasando de sólido a líquido en respuesta a un estímulo eléctrico.

En ocasiones, los polímeros producen emisiones luminosas en respuesta a diferentes estímulos recibidos. Ejemplos de aplicación de estos polímeros son la producción de pantallas de navegación y dispositivos para tarjetas inteligentes poliméricas.

Tras un análisis estadístico de la información obtenida, se ha observado una evolución creciente del número de publicaciones científicas entre los años noventa y la actualidad en las áreas de materiales inteligentes y polímeros inteligentes.

Entre 2005 y 2008 el sector TICs es el que más patentes de invención solicita y el sector Bio el que más artículos científicos publica entorno a la temática de polímeros inteligentes. Durante esos años el país con mayor número de publicaciones científicas y patentes de invención sobre polímeros inteligentes es EEUU, seguido de Alemania en publicaciones y de China en patentes de invención.

II. 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.

III. 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 propiedades⁹. 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 sintéticos¹⁰⁻¹². En el año 1977, Abuchowski et al.¹³ 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 inteligentes¹⁴.

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 materiales¹⁵.

Bag y Rao¹⁶ 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 autores¹⁶ 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 Rao¹⁶.

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.

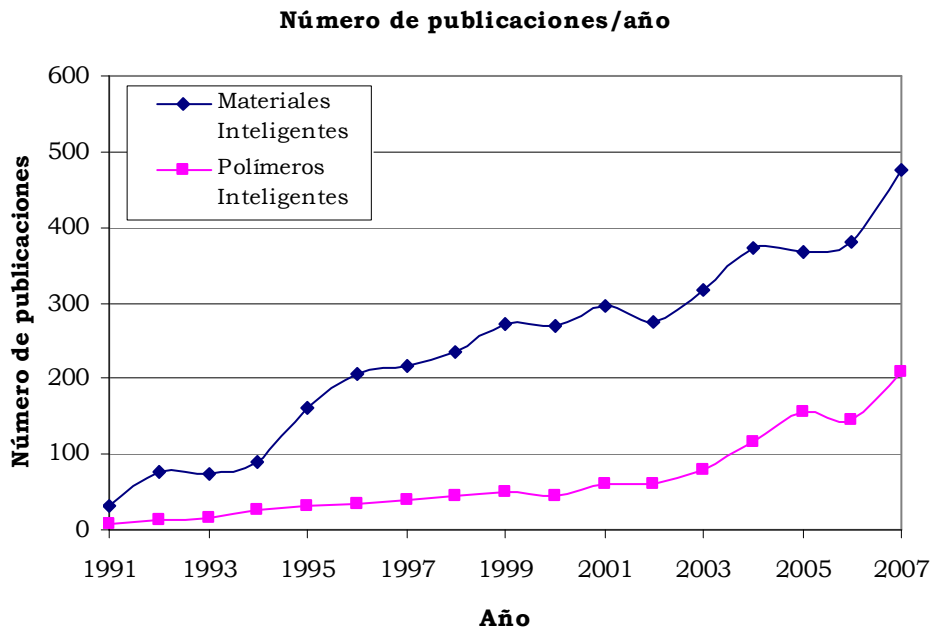


Figura 1. Evolución del número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes y materiales inteligentes entre 1991 y 2007.

III.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 entrecruzados¹⁷.

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 aplicaciones¹⁸.

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.

III.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 componentes¹⁹ 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 físicamente²⁰.

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 disuelve¹⁶.

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 eléctrico²¹. 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 artificiales²².

En un principio Tanaka encontró que los geles poliméricos sintéticos existían en dos fases, hinchadas y colapsadas ó contraídas^{23,24}. Posteriormente llegó a encontrar geles de cuatro fases²⁵.

III.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^{26,27,28}. Por ejemplo, es frecuente que presenten dos temperaturas de transición vítrea, una por cada bloque²⁹.

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 50³⁰. Inicialmente para la síntesis de copolímeros en bloque se utilizaron métodos mecanoquímicos³¹.

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 microfases³².

Los copolímeros en bloque sensibles a pH y temperatura, presentan aplicaciones prometedoras y se estiman de considerable importancia porque son fácilmente sintetizables³³. El trabajo de Zhao y Ni³³ 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.

III.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 peso³⁴. Se pueden producir de dos formas diferentes: mezclando dos polímeros formados separadamente o polimerizando in situ un monómero en presencia del otro polímero³⁵.

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 interactúan¹⁸.

III.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-IPN³⁴.

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. ³⁶ , 2005
Poliuretano	Poli(metilmetacrilato)	Amortiguar el sonido y la vibración	Kong et al. ³⁷ , 2008
Polietilenglicol	Ácido poliacrílico	Implantes corneales	Myung et al. ³⁸ , 2008
Poliuretano	Poli(metilmetacrilato)	Materiales para amortiguar	Widmaier et al. ³⁹ , 2006
Poli(vinilpirrolidina)	Poliacrilamida	Semi-IPN-nanocompuestos de plata para materiales antibacterianos	Murthy et al. ⁴⁰ , 2008

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

Este tipo de polímeros responde a estímulos como calor⁴¹, luz⁴² o agentes químicos⁴³ 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 material⁴⁴.

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: poliuretano⁴³, polinorborno⁴⁵, copolímeros de polietileno⁴⁶, copolímeros de poliestireno⁴⁷, poliésteres⁴⁸, 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 energético⁴⁴.

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 CO⁴⁹ 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 polinorborneno⁵⁰.

Más adelante en 1989, la compañía ASAHI CHEM IND CO LTD⁵¹ patentó un poliuretano con memoria de forma obtenido a partir de un polidíol 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 polidíol 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 LTD⁵² 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 poliol 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 aplicaciones⁴⁴. Actualmente los SMP se están combinando con nanomateriales lo que les confiere funcionalidades eléctricas⁵³. 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 robótica⁴⁴.

III.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 vivos⁵⁴.

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.

III.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)¹⁶. 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 disolución⁵⁵. En general, la incorporación de comonomeros hidrofílicos conduce a una LCST más alta, mientras que los comonomeros hidrofóbicos conducen a una LCST más baja¹⁶.

Se han investigado geles inteligentes termosensibles para aplicaciones en liberación de fármacos y procesos de separación de solutos¹⁶ 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 comportamiento¹⁶. De los muchos polímeros sensibles a la temperatura, la poli(N-isopropilacrilamida) es probablemente el polímero más utilizado⁵⁶.

M. Hruby et al.⁵⁵ 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 comonomero tipo metacrilamida que contiene grupos alquil hidrofóbicos de tres diferentes tamaños (C_3 , C_6 y C_{12}).

III.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 medio⁹.

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 polimérica⁵⁴.

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^{57,58}.

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 glucosa⁹.

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)⁹.

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

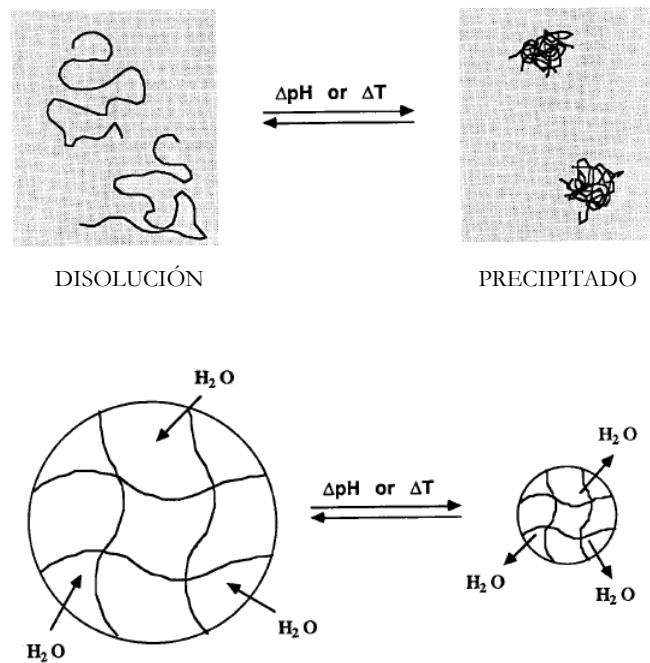


Figura 2. Cambio de fase de hidrogeles y polímeros sensibles al pH y a la temperatura¹⁵.

III.2.3. Luz

Los polímeros que exhiben cambios en sus propiedades en respuesta a un estímulo luminoso se conocen como polímeros fotosensibles^{59,60}. 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 propiedades¹⁶.

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 fácilmente⁵⁶. 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 luminoso⁶¹.

El trabajo publicado en 1990 por A. Suzuki y T. Tanaka⁶² 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.

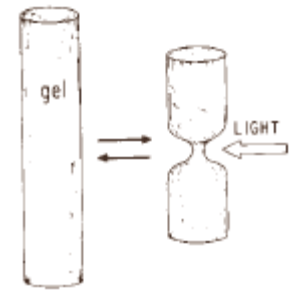


Figura 3. Gel en presencia de luz⁶²

III.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 fácilmente¹⁶. 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 electrosensibles¹⁶

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 todo⁶³. En general, los polímeros electroactivos se pueden clasificar en dos grandes grupos en función de su principio de funcionamiento⁶³:

- 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 intrínsecas¹⁶. Los materiales electroactivos también se pueden emplear para fabricar sistemas microelectromecánicos (MEMS) actuando tanto como sensores como actuadores⁶⁴.

III.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 químicamente¹⁶.

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 ferrogel⁶⁵.

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 magnética⁶⁶.

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 fármacos⁶⁵. 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.

III.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 investigadores⁶⁷. El método de reconocimiento (o grabado) molecular es empleado típicamente para preparar gels⁶⁸. 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.

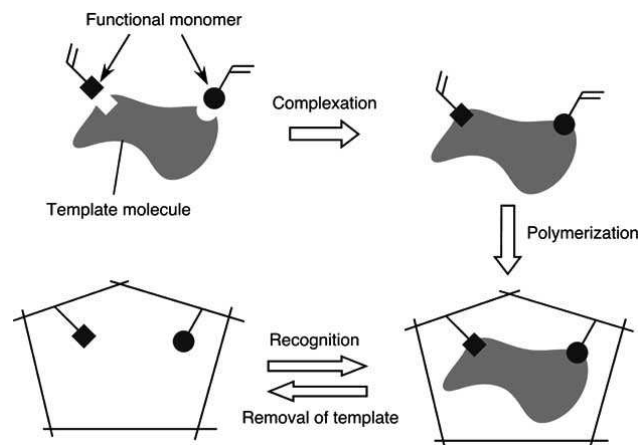


Figura 4. Esquema de reconocimiento molecular⁶⁸

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.

III.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 aplicaciones⁹.

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 ⁶⁹
Hidrogeles entrecruzados químicamente	Hinchamiento/encogimiento	Liberación de fármacos pulsada ^{56,70}
Superficies modificadas	Interfases sensibles	Nuevos sustratos para cultivos celulares ⁷¹

III.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^{72,73}.

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 boca⁵⁶.

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 carboxílicos⁵⁶.

En su artículo “Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions”, Mohan et al.⁷⁴ 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.

III.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.⁷⁵ 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^{76,77}.

X.T. Zheng⁷⁸ 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.⁵³ 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.⁷⁹, 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 forma⁷⁹

III.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 eléctrica⁸⁰. Hay un gran número de especies químicas que muestran propiedades electrocrómicas⁸¹, entre ellas los polímeros conductores⁸¹ tales como las láminas delgadas de polipirrol, politiofeno y polianilina.

En 1998, E. Vaganova y S. Yitzchaik⁸² descubrieron una clase de gel inteligente, basado en poli(4-vinilpiridina) (PvPy) que bajo fotoexcitación a distintas longitudes de onda (λ_{ex} = 395, 455, 557 nm), emitía tres colores independientes: azul, verde y rojo (λ_{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 antideslumbramiento⁸³, indicadores electrocrómicos para las baterías y gafas de sol. Otras aplicaciones son las “ventanas inteligentes”, gafas de protección o materiales de camuflaje⁸⁰.

III.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 bajas⁴⁴.

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 poliacrílico⁸⁴.

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

III.3.5. Luminiscencia

En ocasiones los polímeros producen emisiones luminosas en respuesta a diferentes estímulos recibidos. El primer artículo publicado⁸⁵ 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-ciclo-exil-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 Onoda⁸⁶, 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. Rowan⁸⁷ 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.

III.3.6. Conductividad

En el artículo “The effect of temperature on the electric conductivity of poly(dimethyl siloxane) ferromagnetic gel”⁸⁸, 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 $2 \times 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

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. La información obtenida sobre polímeros inteligentes ha proporcionado una muestra de 575 artículos y 109 patentes, a partir de las cuales se ha 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, transporte, construcción y agroalimentación, entre otros. Para el análisis de bibliografía científica se ha utilizado la aplicación Web of Science de la ISI WoK y para el estudio de patentes se utilizó la aplicación Derwent Innovation Index de la ISI Wok.

Las búsquedas se han realizado en el periodo de tiempo comprendido entre los años 2005 y 2008 y las sentencias de búsqueda empleadas se han indicado en el Anexo V (ver palabras clave para “polímeros inteligentes”).

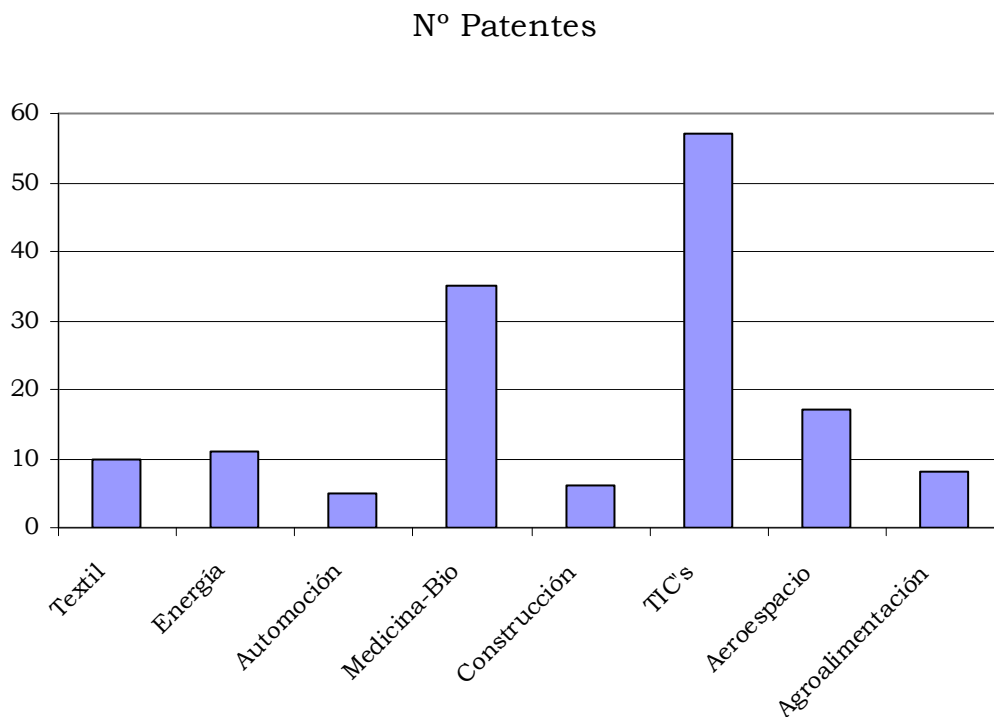


Figura 7. Número de patentes de invención relativas a polímeros inteligentes clasificadas por sectores entre los años 2005 y 2008.

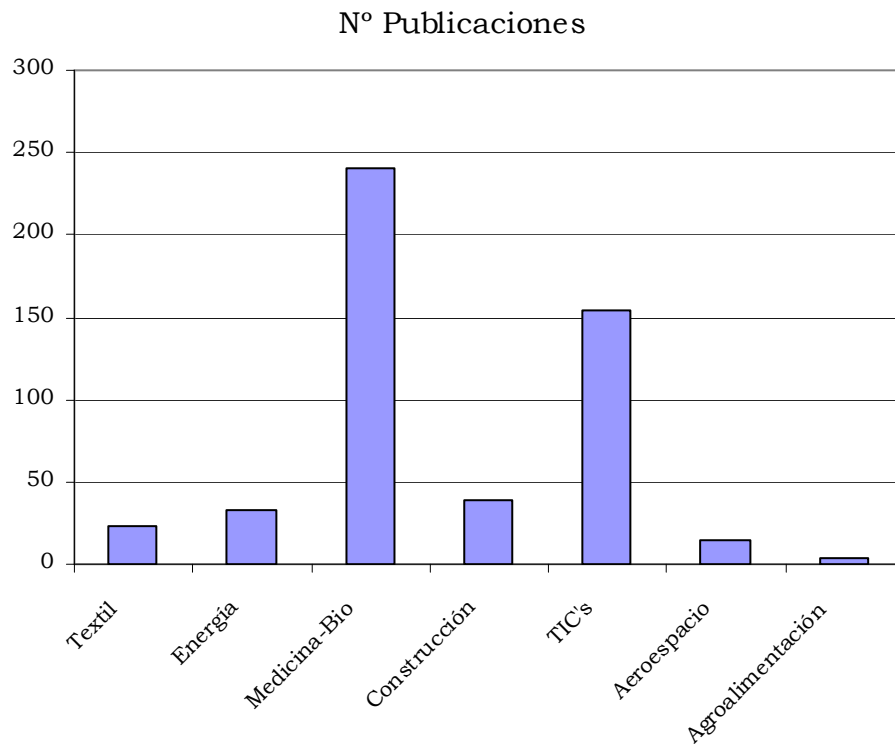


Figura 8. Número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes clasificadas por sectores entre los años 2005 y 2008.

Patentes vs Artículos

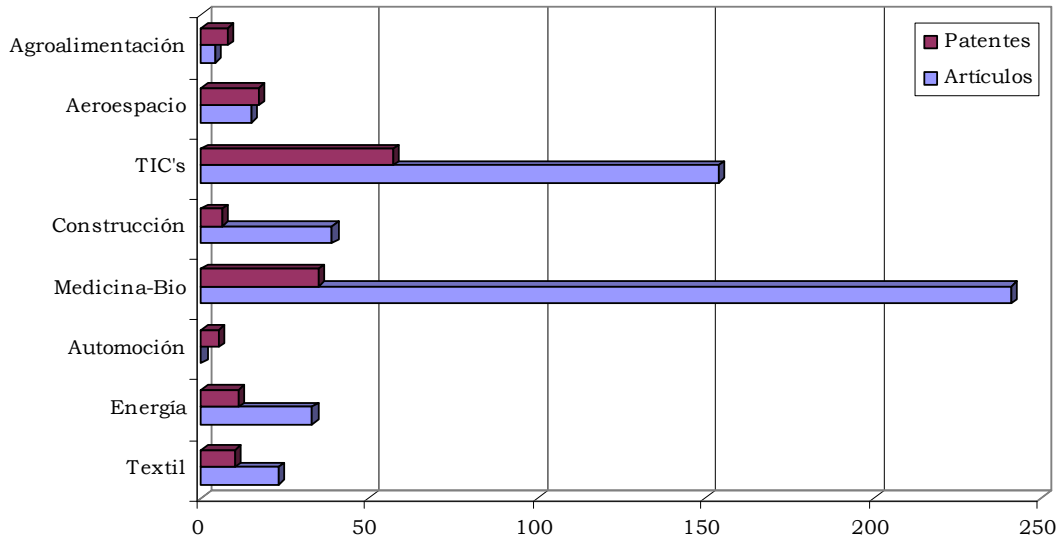


Figura 9. Comparativa entre el número de publicaciones y patentes relativas a polímeros inteligentes recogidas entre los años 2005 y 2008.

Se puede observar que el mayor número de patentes está relacionado con el sector de las tecnologías de la información y comunicaciones 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

A continuación se analizan las publicaciones científicas en función de las materias, de las instituciones y de los países que más publican. Las búsquedas se realizaron entre 2005 y 2008 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 que la institución con mayor número de publicaciones científicas en polímeros inteligentes es la Universidad de Washington:

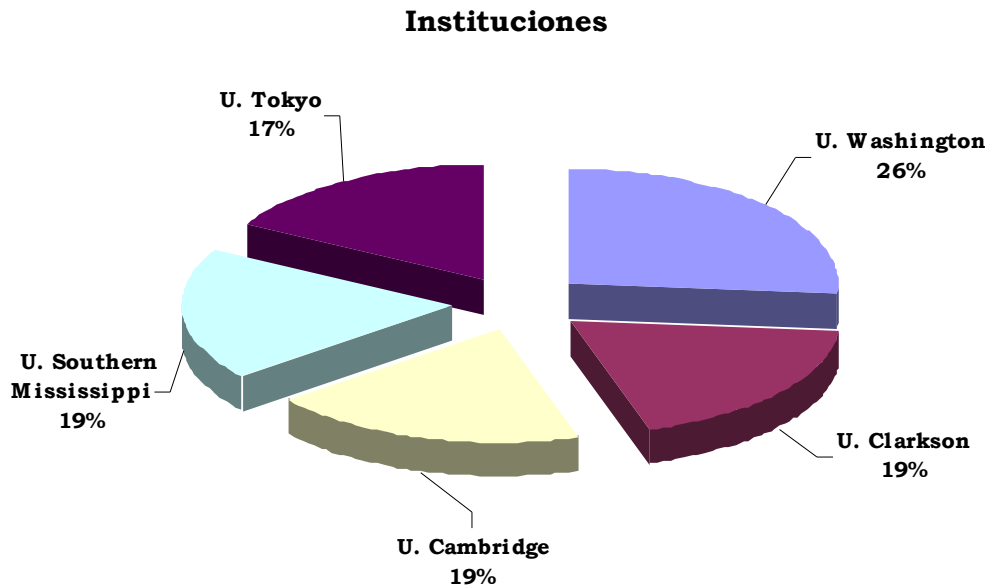


Figura 10. Análisis del número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes por institución.

Según la figura 11 se puede observar que EEUU es el país con mayor número de publicaciones, seguido de Alemania y China. La figura 12 representa el porcentaje de patentes de invención publicadas por diversos países entre 2005 y 2008. Estados Unidos, China y Japón son los países con más actividad inventiva.

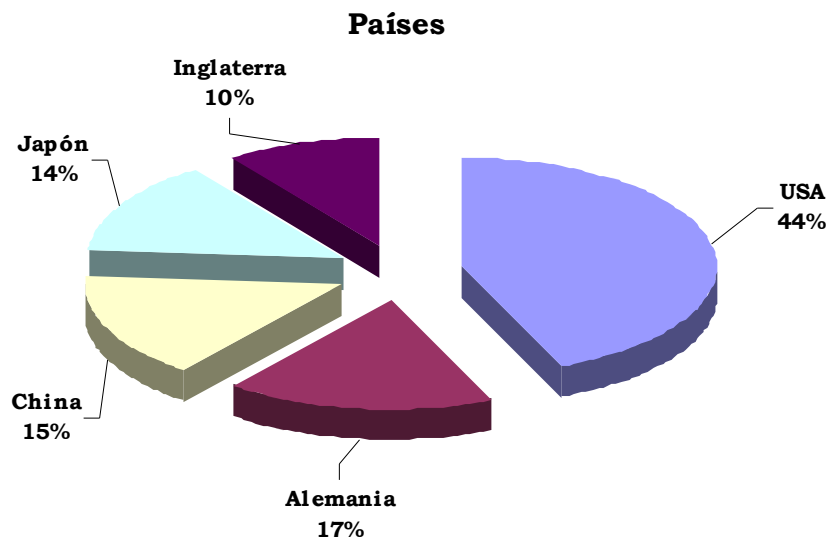


Figura 11. Análisis del número de publicaciones científicas relativas a polímeros inteligentes por países.

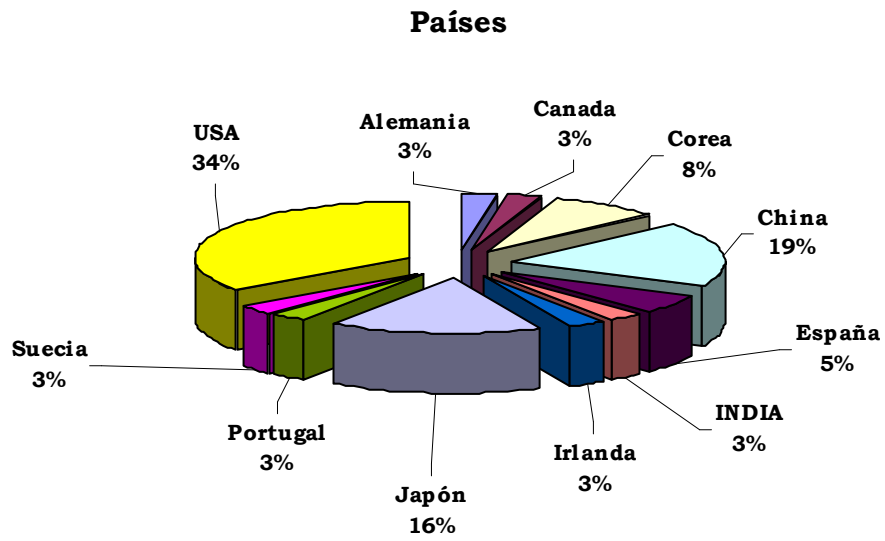


Figura 12. Análisis del número de patentes de invención relativas a polímeros inteligentes por países.

V. 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.
9. 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.
10. Ringsdorf H. Structure and properties of pharmacologically active polymers. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium. 1975; (51):135-153.
11. Duncan R, Kopecek J. Soluble synthetic-polymers as potential-drug carriers. Advances in Polymer Science. 1984; 57:51-101.
12. Tirrel DA, Donaruma G, Tureck AB. Macromolecules as Drugs and as Carriers for Biologically Active Materials. Ann. NY Acad. Sci., 1985.
13. 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.
14. Garnier F. Functionalized conducting polymers - towards intelligent materials. Angewandte Chemie-International Edition in English. 1989; 28(4):513-517.
15. Hoffman AS. Environmentally sensitive polymers and hydrogels - smart biomaterials. MRS Bull. 1991; 16(9):42-46.
16. Bag DS, Rao KUB. Smart polymers and their applications. Journal of Polymer Materials. 2006; 23(3):225-248.
17. Vincent Vela MC, Álvarez Blanco S, Zaragoza Carbonell JL. Ciencia y Tecnología De Polímeros. Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

18. Lipatov YS. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. *Progress in Polymer Science*. 2002; 27(9):1721-1801.
19. Panyukov S, Rabin Y. Statistical physics of polymer gels. *Physics Reports*. 1996; 269:1.
20. Ahn SK, Kasi RM, Kim SC, Sharma N, Zhou YX. Stimuli-responsive polymer gels. *Soft Matter*. 2008; 4(6):1151-1157.
21. Encyclopedia Britannica. Toyochi Tanaka
<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/713175/Toyochi-Tanaka>>. 2008.
22. 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.
23. Tanaka T. Collapse of gels and critical endpoint. *Phys Rev Lett*. 1978; 40(12):820-823.
24. 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.
25. Annaka M, Tokita M, Tanaka T, Tanaka S, Nakahira T. The gel that memorizes phases. *J Chem Phys*. 2000; 112(1):471-477.
26. IUPAC. Commission on macromolecular nomenclature. *Pure and Applied Chemistry*. 1985; 57:1427.
27. IUPAC. Basic definitions of terms relating to polymers. *Pure and Applied Chemistry*. 1974; 40:479.
28. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (Gold Book). 2nd Edición ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
29. Rogovina LZ, Slonimskii GL. Structure and properties of block-copolymers and their solutions. *Usp Khim*. 1977; 46(10):1871-1902.
30. Mark H. Darstellung und eigenschaften einiger block-mischpolymerisate und zweig-mischpolymerisate. *Angewandte Chemie-International Edition*. 1955; 67(2):53-56.
31. Kargin VA, Kovarskaya BM, Golubenkova LI, Akutin MS, Slonimskii GL. *Khim Prom*. 1957; 2:77.
32. Riess G, Hurtrez G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: J. Kroschwitz, 1985.
33. Zhao Q, Ni PH. Recent progress in pH. *Progress in Chemistry*. 2006; 18(6):768-779.
34. Utracki LA. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic, 2002.
35. Hans-Georg E. *Macromolecules 2: Synthesis, Materials, and Technology*. Plenum Press, 1984.
36. Ng LT, Swami S. IPNs based on chitosan with NVP and NVP. *Carbohydr Polym*. 2005; 60(4):523-528.
37. Kong XH, Narine SS. Sequential interpenetrating polymer networks produced from vegetable oil based polyurethane and poly(methyl methacrylate). *Biomacromolecules*. 2008; 9(8):2221-2229.

38. 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.
39. Widmaier J, Bonilla G. In situ synthesis of optically transparent interpenetrating organic. *Polym Adv Technol.* 2006; 17(9-10):634-640.
40. 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.
41. Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie-International Edition.* 2002; 41(12):2034-2057.
42. Jiang HY, Kelch S, Lendlein A. Polymers move in response to light. *Adv Mater.* 2006; 18(11):1471-1475.
43. 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.
44. Dietsch B, Tong T. A review - features and benefits of shape memory polymers (SMPs). *J Adv Mater.* 2007; 39(2):3-12.
45. Jeon HG, Mather PT, Haddad TS. Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) copolymers. *Polym Int.* 2000; 49(5):453-457.
46. 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.
47. Li FK, Larock RC. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. v. shape memory effect. *J Appl Polym Sci.* 2002; 84(8):1533-1543.
48. 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.
49. 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).
50. Council of European Energy Regulators. 1984; 16:34.
51. 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).
52. MITSUBISHI JUKOGYO KK. Shape Memory Polymer Foam. 1990; (EP0361418A2).
53. 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.
54. Schmaljohann D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev.* 2006; 58(15):1655-1670.
55. Hruby M, Kucka J, Lebeda O, et al. New bioerodable thermoresponsive polymers for possible radiotherapeutic applications. *J Controlled Release.* 2007; 119(1):25-33.

56. Qiu Y, Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev.* 2001; 53(3):321-339.
57. Nakamae K, Miyata T, Hoffman AS. Swelling behavior of hydrogels containing phosphate groups. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics.* 1992; 193(4):983-990.
58. Miyata T, Onakamae K, Hoffman AS, Kanzaki Y. Stimuli-sensitivities of hydrogels containing phosphate groups. *Macromolecular Chemistry and Physics.* 1994; 195(4):1111-1120.
59. Irie M. Functional monomers and polymers. In: K. Takemoto, Y. Inaki y R.M. Ottenbrite (ed). New York: Marcel Dekker, 1987.
60. Irie M. Molecular Models of Photoresponsiveness. G. Montagnoli y B.F. Erlanger ed. New York: Plenum, 1983.
61. Mamada A, Tanaka T, Kungwachakun D, Irie M. Photoinduced phase-transition of gels. *Macromolecules.* 1990; 23(5):1517-1519.
62. Suzuki A, Tanaka T. Phase-transition in polymer gels induced by visible-light. *Nature.* 1990; 346(6282):345-347.
63. Fernández Infante D. Metodología de caracterización de polímeros electroactivos y diseño de músculos artificiales [dissertation]. Leganés: Universidad Carlos III de Madrid, 2007.
64. Osada Y, DeRossi DE. *Polymer Sensors and Actuators.* 2000.
65. 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.
66. 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.
67. Yoshida R. Design of functional polymer gels and their application to biomimetic materials. *Current Organic Chemistry.* 2005; 9(16):1617-1641.
68. Komiyama M, Takeuchi T, Mukawa T, Asanuma H. *Molecular Imprinting from Fundamentals to Applications.* Wiley-VCH, 2003.
69. 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.
70. Galaev IY, Mattiasson B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine. *Trends Biotechnol.* 1999; 17(8):335-340.
71. Lupitskyy R, Roiter Y, Tsitsilianis C, Minko S. From smart polymer molecules to responsive nanostructured surfaces. *Langmuir.* 2005; 21(19):8591-8593.
72. Hoffman AS. Intelligent Polymers. In: K. Park (ed). *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies.* Washington, D.C.: American Chemical Society, 1997:485.
73. Bae YH. Stimuli-Sensitive Drug Delivery. In: K. Park (ed). *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies.* Washington, D.C.: American Chemical Society, 1997:147.

74. 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.
75. Rezanejad S, Kokabi M. Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene. *European Polymer Journal*. 2007; 43(7):2856-2865.
76. Liu YP, Gall K, Dunn ML, McCluskey P. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mech Mater*. 2004; 36(10):929-940.
77. Gall K, Dunn ML, Liu YP, Finch D, Lake M, Munshi NA. Shape memory polymer nanocomposites. *Acta Materialia*. 2002; 50(20):5115-5126.
78. Zheng XT, Zhou SB, Li XH, Weng H. Shape memory properties of poly(D,L-lactide). *Biomaterials*. 2006; 27(24):4288-4295.
79. 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.
80. Mortimer RJ, Dyer AL, Reynolds JR. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*. 2006; 27(1):2-18.
81. Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR. Electrochromism: fundamentals and applications. In: VCH (ed). 1995.
82. Vaganova E, Yitzchaik S. Tunable emission in poly(4-vinylpyridine)-based gel. *Acta Polymerica*. 1998; 49(10-11):636-641.
83. Green M. The promise of electrochromic systems. *Chem Ind*. 1996; (17):641-644.
84. Kwon IC, Bae YH, Kim SW. Electrically erodible polymer gel for controlled release of drugs. *Nature*. 1991; 354(6351):291-293.
85. 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.
86. Tada K, Onoda M. Polymer light-emitting devices for artificial fingerprints. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*. 2003; 42(9AB):L1093-L1095.
87. Beck JB, Rowan SJ. Multistimuli, multiresponsive metallo-supramolecular polymers. *J Am Chem Soc*. 2003; 125(46):13922-13923.
88. 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).

ANEXO I. PATENTES

A continuación se reflejan las patentes de invención más relevantes sobre polímeros inteligentes publicadas entre los años 2005 y 2008.

N.º de solicitud	Título	Aplicante	País	Fecha de Publicación
US2008220531-A1	New stimuli-responsive magnetic nanoparticle having responsivity to magnetic fields comprises core having responsivity to magnetic field and stimuli-responsive polymers attached to the core, useful for capturing a diagnostic target	UNIV WASHINGTON	USA	11/09/2008
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
DE102006048997-B3	Process to apply a coating of hydrophilic or hydrophobic agent to a surface roughened glass tumbler	ULLRICH GMBH	Alemania	19/06/2008
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
US2008065128-A1	Surgical device for use during endoscopic or laparoscopic surgery, has actuator in communication with smart memory material, for causing change in physical state of smart memory material and causing movement of knife	Individual	USA	13/03/2008
WO2008012512-A2	Activator composition for forming conductive metal region on substrate, includes single phase aqueous composition having curable oligomers and co-solvents, and activator for reaction to form a conductive metal region	CONDUCTIVE INKJET TECHNOLOGY LTD	USA	31/01/2008
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
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	USA ?	03/01/2008


N.º de solicitud	Título	Aplicante	País	Fecha de Publicación
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	Japón	27/12/2007
CN101093187-A	Optical fiber grating fiber reinforced polymer intelligent anchor head for e.g. monitoring health of fiber reinforced polymer anchor, has fiber reinforced polymer bar, felting medium and locating ring compounded with optical fiber grating	UNIV HARBIN IND	China	26/12/2007
WO2007137430-A1	Supramolecular oligomer useful e.g. as adhesives, comprises oligomeric chains each having backbone with pre-selected numbers and sequences of donor/acceptor hydrogen bonding heterocyclic units covalently attached in meta disposition	UNIV WESTERN ONTARIO	Canadá	06/12/2007
US2007248993-A1	New polymer-bead composite comprising a single layer planar assembly of encoded beads, useful in materials science and biology, including application in sensors, catalysts, membranes, micro-reactors or smart materials	Individual	USA	25/10/2007
CN101037510-A	Preparation and application of intelligent moisture permeable polymer composite film	UNIV DONGHUA	China	19/09/2007
WO2007097593-A1	New magnetic nanocomposite having a magnetic nanoparticle that is covered with an amphiphilic compound, useful for simultaneously diagnosing and treating disease, e.g., cancer	ATGEN CO LTD	Corea	30/08/2007
JP2007202489-A	Cell array sorter releases cells which are attached to metal film spot by giving external stimulation to surface of metal film spot	TOYO EITEC KK ;UNIV YAMAGUCHI ; UNIV KINKI	Japón	16/08/2007
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
JP2007154063-A	Moisture content indicator for determining moisture content in urine, contains stimuli-responsive polymer gels differing in physical property value	FUJI XEROX CO LTD	Japón	21/06/2007
JP2007146000-A	Polymer gel composition for optical element, contains volume-changeable stimuli-responsive polymer gel which is disperse-fixed in resin composition having specific crosslinkable polymer and crosslinking agent	FUJI XEROX CO LTD	Japón	14/06/2007


N.º de solicitud	Título	Aplicante	País	Fecha de Publicación
WO2007061058-A1	Stimuli-responsive degradable hydrogel useful as scaffolding material for cell culture, is obtained by cross-linking water-soluble polymer with compound having disulfide bond in its molecular chain	UNIV OSAKA	Japón	31/05/2007
CN1927913-A	Chemical preparation method of hollow polymer microsphere with controllable open pores	CHINESE ACAD SCI HEFEI INST PHYS SCI	China	14/03/2007
WO2007024132-A1	Separating moisture/contaminants from process gas comprises contacting process gas with sorption material, discharging gas, and regenerating sorption material by relinquishing moisture/contaminants sorbed to auxiliary gas	OPTMAIR HOLDING BVIO		01/03/2007
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	25/01/2007
CN1869087-A	Environment response dielement intelligent gel and its preparation method	UNIV TIANJIN TECHNOLOGY	China	29/11/2006
WO2006117702-A2	Microcapsules for intelligent textile materials to produce controlled release of microencapsulated product, comprise sole shells of polymer, where sole/outer shell contains reactive functional groups for chemical binding to textile fibers	UNIV DO MINHO	Portugal	09/11/2006
US2006240953-A1	Human performance enhancement apparatus for use in e.g. skiing and snowboarding, comprises biomimetic quasi-leg having first end that mounts with ankle or foot of human, and second end that mounts with buttocks of human	Individual	USA	26/10/2006
CN1844553-A	Stimuli-responsive textile fabric and method for preparing same	UNIV TIANJIN POLYTECHNIC	China	11/10/2006
US2006222594-A1	Smart magnetic nanosphere useful for diagnosing tumors comprises capsules, composed of iron oxide as core material and biodegradable polymer encapsulating the iron oxide, and are bound to an antibody on their surface	KOREA ADV INST SCI & TECHNOLOGY	Corea	05/10/2006
WO2006091631-A2	Sensor element for detecting degradation of environmentally sensitive products e.g. food product comprises electrically conductive particles and control agent or polymeric component	Individual		31/08/2006
IN200300427-I3	Process for separation and purification of nucleic acids directly from cell lysates using reversibly soluble smart polymers	Individual	INDIA	05/05/2006

N.º de solicitud	Título	Aplicante	País	Fecha de Publicación
WO2006007393-A1	Forming polymer microrods useful in stabilized foaming composition e.g. cosmetics involves introducing shear stress in dispersed phase of polymer solution droplets formed by mixing polymer solution and dispersion medium	UNIV NORTH CAROLINA STATE	USA	19/01/2006
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
KR2006002443-A	Intelligent and high functional composite fiber containing phase change material	HUVIS CORP	Corea	09/01/2006
US2005200481-A1	Smart polymeric multilayer sensor for submarine detection, swimmer detection, wind shear detection, missiles detection and chemical warfare agent detection, comprises outer layer, intermediate layer, and core	Individual	USA	15/09/2005
CN1624029-A	Vanadium dioxide sun heat reflection intelligent temp control high polymer film	UNIV ZHONGSHAN UNIV SUN YET-SEN	China	08/06/2005
WO2005039750-A1	Production of polymer microparticles useful as drug delivery vehicles and as ultrasound contrast agents comprises mixing polyelectrolyte microgel and colloid in aqueous solution; and forming microparticles as suspension in liquid phase	Individual	Suecia	06/05/2005
ES2228233-A1	Intelligent optical laminated window incorporates glass and plastics, with metal hydride and an ionic polymer membrane, with contacts	UNIV VALENCIA POLITECNICA	España	01/04/2005
US2005043428-A1	Synthesis of polymer involves dispersing monomers in a solution, capturing the quiescent fluid solution in a liquid chamber, passing ionizing energy radiation through a device and irradiating the solution to initiate polymerization	UNIV CHICAGO	USA	24/02/2005
WO2005015301-A1	Electrochromic device for e.g. smart windows, comprises conductive polymer acting as electrochromic material and current collector	FUNDACION CIDETEC PT 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

ANEXO II. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

En este epígrafe se recogen los proyectos de investigación relativos a polímeros inteligentes encontrados en distintas bases de datos.

Base de Datos	
Título	PEGASUS: Integrating engineering processing and materials technologies for the European automotive sector.
Referencia	26673
Duración	01-09-2006 hasta 31-08-2010
Coste del proyecto	11011465 EURO
Descripción	The main goal of PEGASUS is to develop a new and highly innovative methodology for SMEs working in the automotive industry, specifically aimed at integrating engineering and new processing concepts. It will combine state-of-the-art thermoplastics (TPs); TP composites in the polymer processing industry in a single modular system.
Título	Development of smart polymer surfaces
Referencia	29540
Duración	01-01-2006 hasta 31-12-2009
Coste del proyecto	-
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.
Título	Nanotechnology with single Macromolecules
Referencia	980015
Duración	06-03-2006 hasta 05-03-2007
Coste del proyecto	-
Descripción	Molecular scale interactions at artificial and naturally occurring responsive surfaces, e.g. the cell membrane, play a crucial role in many biological and biomedical processes. Responsive surfaces with molecular level control are considered as key to many crucial problems in nanobiotechnology. We aim at contributing to the development of such surfaces starting from a fundamental understanding of structure-property relationships in advanced nanomaterials and processes from the molecular scale. Specifically we propose to investigate the translation of external stimuli into forces in single macromolecules by means of atomic force microscopy (AFM) measurements for two classes of stimuli-responsive polymers, i.e. unique redox-active organometallic poly(ferrocenyl silanes) and elastin-based biopolymers.

Base de Datos	
Título	Stimuli sensitive polymers for nano- and microdevices
Referencia	509841
Duración	01-09-2004 hasta 31-08-2008
Coste del proyecto	667449 EURO
Descripción	<p>The project combines training of experienced researchers and transfer of knowledge based upon the research program aimed at synthesis, investigations and applications of micro- and nanostructured materials obtained from stimuli sensitive polymers. The interdisciplinary research program is divided into individual tasks. The synthetic polymer chemistry tasks encompass the modern methods of living/controlled polymerisation of heterocyclic and vinyl monomers to polymers exhibiting stimuli sensitive behaviour. The synthesis will tailor the polymers to optimise their reaction towards stimuli, their morphology, their solution behaviour and their reactivity. The properties in solution and the organisation (characterisation task - micellisation and aggregation) will be studied using modern analytical tools. Gels (materials task) will be obtained and their behaviour under environmental (temperature, pH, ion strength etc) stimuli studied. Therefore synthesis will be optimised to obtain materials best suited for possible applications. Recruited experienced researchers will transfer their knowledge to the researchers at host's lab while assuming co-responsibility for significant parts of the research program, leading groups carrying out the research and teaching them the techniques of experimental work. More experienced researchers are expected to perform consulting, lecturing and teaching in their fields, not assuming direct responsibility for the individual research tasks. Researchers of the host institution will be trained at partner organisations to learn special experimental techniques, carry out defined experiments or measurements using modern techniques, not available at the host lab and to acquire knowledge about methods and techniques to be transferred to the host institution. As a result, the quality of the host institution will be improved to an extent that will increase and strengthen its leading role in the field of the project at regional and European scale.</p>
Título	Estudio del beneficio para la salud de antioxidantes de romero mediante ensayos in vivo y ensayos clínicos con niños diabéticos tipo 1. purificación de ácido carnósico por cromatografía supercrítica (prep.-sfc) con rellenos poliméricos selectivos
Referencia	Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros- CSIC Código: AGL2004-06893-C02-01/ALI
Duración	12-2004 hasta 12-2007
Coste del proyecto	91.000 €.
	<p>El objetivo general del proyecto es contribuir al conocimiento del potencial terapéutico de los extractos de romero y del ácido carnósico aislado de estos extractos mediante procesos selectivos de purificación que incluyen la utilización de polímeros inteligentes, como antioxidantes naturales con propiedades nutracéticas que pudiera incorporarse como parte de la dieta para tratar enfermedades como la diabetes infantil de Tipo 1 asociada a procesos de estrés oxidativo.</p>

ANEXO III. GRUPOS DE INVESTIGACIÓN

A continuación se indica un listado 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/>

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, 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.

Responsable: Julio San Román

Departamento de Química Macromolecular

<http://www.ictp.csic.es/qm/>

El Departamento lo forman dos grupos de trabajo dedicados a la síntesis, caracterización y evaluación de polímeros especiales y con aplicaciones específicas. Las líneas fundamentales son: 1) Modificación química de polímeros y redes poliméricas y 2) Polímeros de condensación y membranas poliméricas.

Universidad de Valladolid

<http://www.uva.es/>

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

Universidad Complutense de Madrid

<http://www.ucm.es/>

Facultad de Farmacia

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica

<http://www.ucm.es/info/galenica/>

Universidad Politécnica de Valencia

www.upv.es

Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular

<http://www.upv.es/cb/index-es.html>

La actividad de investigación del Centro de Biomateriales se ha centrado en los biomateriales poliméricos, materiales biocompatibles de naturaleza polimérica.

Responsable: Manuel Monleón Pradas

Universidad de Santiago de Compostela

www.usc.es

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica

<http://www.usc.es/tfarm/>

Nanotecnologías aplicadas al diseño de sistemas liberación de fármacos

ANEXO IV. TESIS DOCTORALES

En la siguiente tabla se muestran las tesis doctorales cuya temática principal son los polímeros inteligentes.

TITULO	AUTOR	FECHA	NOTA
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.
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 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.
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 2008. 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*)	575	103
APLICACIONES POLÍMEROS INTELIGENTES (GENERAL)		
TS=((smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR TS=(intelligent* SAME polymer*)) SAME TS=(application*)	61	7
APLICACIONES INDUSTRIALES		
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=(industrial* SAME application*)	6	1
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)	23	9
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*)	33	11
SECTOR TRANSPORTE		
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*)	0	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*)	241	34
SECTOR TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN		
TS=(smart* SAME polymer*) OR TS=(stimuli* SAME responsive* SAME polymer*) OR TS=(environmental* SAME sensitive* SAME polymer*) OR	154	55



Web of Knowledge (WoK)

Palabras clave	Artículos	Patentes
TS=(intelligent* SAME polymer*) AND TS=(TS=((technolog* SAME information) OR electr* OR comunicacion*))		
SECTOR CONSTRUCCIÓN		
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=(build* OR construct* OR civil engineering)	39	6
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)	15	16
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	7

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>)
- 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/>)

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 (<https://www.micinn.es/teseo/login.jsp>)