

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 618**

21 Número de solicitud: 201331629

51 Int. Cl.:

C08G 18/30 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

06.11.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.06.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070824

71 Solicitantes:

FUNDACION GAIKER (80.0%)
Parque Tecnológico, Edificio 202
48170 Zamudio (Bizkaia) ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (20.0%)

72 Inventor/es:

SEOANE RIVERO, Ruben;
MARCOS FERNANDEZ, Angel Antonio;
GONDRA ZUBIETA, Joseba Koldo y
BILBAO SOLAGUREN, Maria Pilar

74 Agente/Representante:

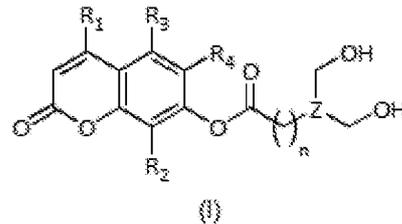
ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Poliuretanos autorreparables**

57 Resumen:

Poliuretanos autorreparables.

La presente invención se relaciona con cumarinas de fórmula (I), polioles y poliuretanos que comprenden dicha cumarina, así como el procedimiento de obtención de dichos poliuretanos, su uso en la preparación de películas de recubrimiento y su procedimiento de reparación de una superficie dañada de dicho poliuretano.



DESCRIPCIÓN

Poliuretanos autorreparables.

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con cumarinas de fórmula (I), polioles y poliuretanos obtenidos a partir de dicha cumarina, así como el procedimiento de obtención de dichos poliuretanos, su uso en la preparación de películas de recubrimiento y su procedimiento de
10 reparación de una superficie dañada de dicho poliuretano.

Antecedentes de la invención

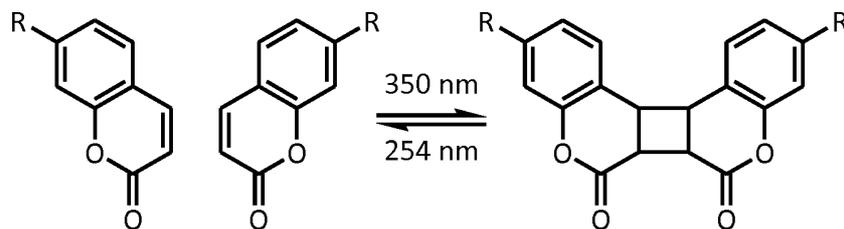
En el estado de la técnica se conocen sistemas de autorreparación de materiales
15 poliméricos basados en la microencapsulación de un agente reparador, aplicación de un estímulo externo, como por ejemplo calor o luz, y la química supramolecular, como por ejemplo, formación de enlaces de H.

La microencapsulación es un sistema que posee un alto porcentaje de recuperación del
20 polímero dañado. Sin embargo, únicamente permite realizar la recuperación una vez, es decir, si se vuelve a dañar la misma zona no hay recuperación. Otros inconvenientes de este sistema es la dificultad para asegurar que el contenido de las microcápsulas sea capaz de salir completamente al exterior, tener que disponer de un catalizador en la matriz del polímero, el coste elevado, la toxicidad medioambiental, la estabilidad y el procesado de
25 este tipo de materiales.

La autorreparación mediante el uso de la química supramolecular presenta como
30 inconveniente que no permite obtener polímeros transparentes, siendo la transparencia un aspecto esencial en muchas aplicaciones de los polímeros.

La autorreparación mediante aplicación de un estímulo externo, como por ejemplo la luz
(autorreparación fotoquímica) no utiliza catalizadores. Por ello, es un sistema
económicamente favorable y no daña el medioambiente. Además, permite obtener
35 polímeros transparentes.

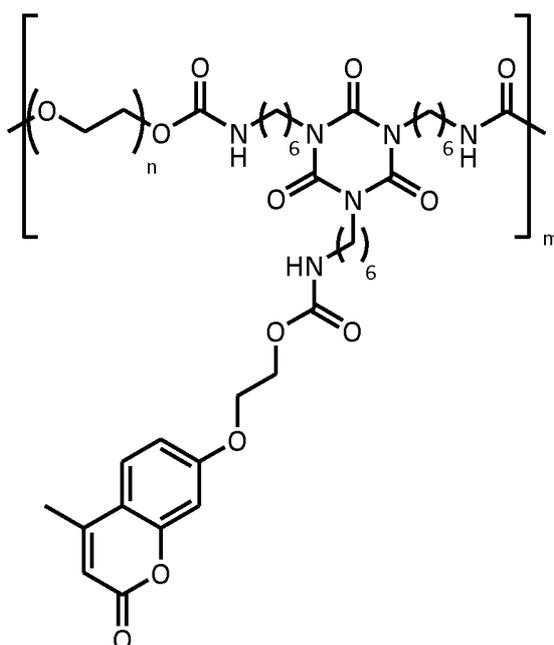
Se han descrito diversos sistemas de autorreparación fotoquímica de polímeros basados en
reacciones de fotoentrecruzamiento reversibles de grupos cromóforos [Liu Y.-L. y Chuo T.-
W., Polym Chem (2013), 4, 2194-2205; Froimowicz H. et al., Macromol Rapid Commun
(2011), 32, 468-473; y Ghosh B. y Urban M.W., Science (2009), 323, 1458-1460]. Entre los
40 grupos cromóforos, se ha descrito el uso de cumarinas debido a su capacidad para sufrir una dimerización reversible [Ling J. et al., J Mater Chem (2011), 21, 18373-18380; Ling J. et al., Polymer (2012), 53, 2691-2698; y CN1021535856]. Dicha dimerización reversible se da a longitudes de onda sobre 350 nm o radiación solar, produciéndose una fotodimerización [2 +2] entre dos cumarinas presentes en la estructura polimérica dando lugar a la formación de
45 un anillo de ciclobutano, y a longitudes de onda inferiores a 260 nm, se produce la reacción inversa, es decir, la fotoescisión y por lo tanto, se vuelven a regenerar los dos dobles enlaces, dando lugar a la cumarina de partida, tal como se muestra en el Esquema 1, en donde R representa la cadena polimérica. Esta fotodimerización-fotoescisión permite la autorreparación del polímero en la zona dañada, ya que al dañarse la superficie polimérica por estrés mecánico, los enlaces químicos más débiles son los del dímero, y por tanto, éstos son los enlaces que se escinden. Al irradiarse con luz de longitud de onda inferior a 260 nm, los enlaces previamente escindidos de las cumarinas dimerizan y dan lugar a la reparación del polímero.
50



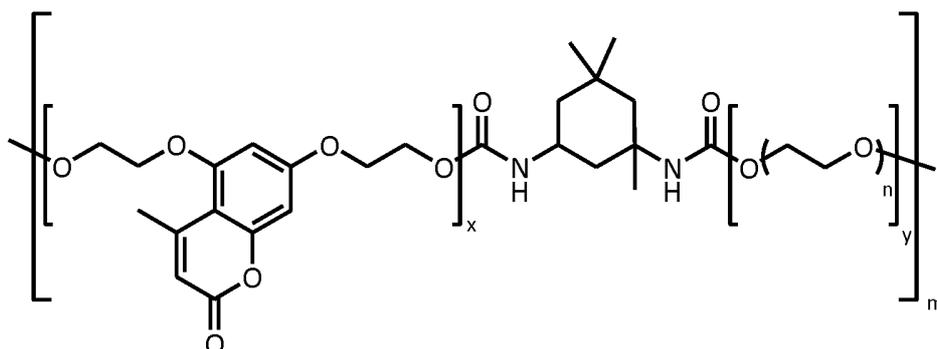
Esquema 1

5 La reversibilidad de las reacciones de fotodimerización-fotoescisión de las cumarinas permite obtener sistemas poliméricos de múltiple recuperación, es decir, la autorreparación puede tener lugar tantas veces como sea necesario.

10 En particular, Ling et al. describe [J Mater Chem (2011), 21, 18373-18380] la autorreparación de poliuretanos mediante la introducción de un derivado fenólico de la cumarina como cadena lateral de la estructura de un poliuretano obtenido a partir de un trímero de hexametilendiisocianato, polietilenglicol 400 y 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina, cuya estructura se muestra a continuación. Sin embargo, el poliuretano obtenido presenta problemas de gelificación, presentando por lo tanto dificultades para su aplicación como
15 recubrimiento en forma de película.



20 Para solventar los problemas de gelificación, Ling et al. [Polym (2012), 53, 2691-2698] describen el uso de cumarinas dihidroxiladas en la síntesis de poliuretanos autorreparables, de manera que la cumarina queda integrada en la cadena principal del poliuretano. Concretamente se describe un poliuretano obtenido a partir de isocianato de isoforona, polietilenglicol 400 u 800 y 5,7-bis(2-hidroxietoxi)-4-metilcumarina, cuya estructura se muestra a continuación.

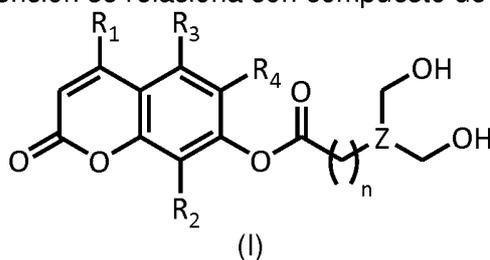


5 No obstante, hay una necesidad de disponer de poliuretanos autorreparables mejorados, en particular respecto a los tiempos de irradiación necesarios para la autorreparación, así como la eficiencia de dicha autorreparación.

10 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que recubrimientos de poliuretano que comprenden derivados dihidroxilados de cumarina de fórmula (I) presentan mayor reactividad al ser irradiados y por lo tanto un mayor porcentaje de autorreparación, además de presentar propiedades de múltiples ciclos de autorreparación, transparencia y elevadas prestaciones mecánicas.

Sumario de la invención

15 En un primer aspecto, la invención se relaciona con compuesto de fórmula (I):



en donde

20 R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1 - C_6 y alcoxilo C_1 - C_6 ;

Z es CR_5 o N;

R_5 se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C_1 - C_6 ; y

n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4;

o un estereoisómero del mismo.

25

En un segundo aspecto, la invención se relaciona con un polioliol (A) obtenible por reacción de de uno o más compuestos de fórmula (I) según se ha definido en el primer aspecto, con uno o más compuestos (B) en presencia de un catalizador, en donde el compuesto (B) comprende un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ y opcionalmente un grupo hidroxilo, con la condición de que cuando los grupos $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forman parte de un ciclo el grupo hidroxilo deber estar presente.

30

En un tercer aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de un poliuretano que comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende:

35

- uno a más poliisocianatos (C) que comprenden al menos dos grupos isocianato,
- uno o más poliholes seleccionados del grupo que consiste en un polioliol (A) según se ha definido en el segundo aspecto y un compuesto de fórmula (I) o mezclas de los mismos, y

- opcionalmente uno o más polioles (D) seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster y polioles de poliéter, en un disolvente orgánico aprótico, en presencia de un catalizador,

5 en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de poliol (A) y poliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2, y en donde la relación entre la suma de los equivalentes de poliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%.

10

En un cuarto aspecto, la invención se relaciona con un poliuretano obtenible mediante el procedimiento definido en el tercer aspecto.

15

En un quinto aspecto, la invención se relaciona con el uso de un poliuretano según se ha definido en el cuarto aspecto en la preparación de un recubrimiento.

20

En un sexto aspecto, la invención se relaciona con un procedimiento de reparación de un recubrimiento según se ha definido en el quinto aspecto que exponer dicho recubrimiento a luz que comprende una radiación con una longitud de onda comprendida entre 310 nm y 370 nm.

Descripción detallada de la invención

25

En el contexto de la presente invención, el término "alquilo" se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que no contiene insaturaciones, que tiene 1 a 6, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, n-pentilo, etc.

30

El término "alcoxilo", en el presente documento, se refiere a un radical alquilo, tal como se ha definido anteriormente, unido al resto de la molécula mediante un grupo -O-, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propioxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, t-butoxilo.

35

El término "alquileno", en el presente documento, se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que tiene el número de átomos de carbono indicado en cada caso y que está unido al resto de la molécula desde los dos extremos mediante enlaces sencillos, por ejemplo, etilen (-CH₂-CH₂-), n-propilen (-CH₂-CH₂-CH₂-), n-butilen (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), n-pentilen (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), etc.

40

El término "cicloalquilo", en el presente documento, se refiere a un anillo carbocíclico saturado que tiene desde 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

45

El término "cicloalquileno", en el presente documento, se refiere a un radical de anillo carbocíclico saturado que tiene desde 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula desde dos átomos de carbono diferentes mediante enlaces sencillos, por ejemplo, ciclopropileno, ciclobutileno, ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno y ciclooctileno.

50

El término "arilo", en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarbonado aromático tal como fenilo, naftilo o antracilo. El radical arilo puede estar opcionalmente

sustituido por uno o más sustituyentes tales como hidroxilo, halógeno, alquilo, y alcoxilo, tal como se definen en el presente documento.

El término “halógeno” o “halo”, en el presente documento, se refiere a -F, -Cl, -Br y -I.

5

El término “hidroxilo” o “hidroxi” se refiere a un grupo -OH.

El término “alifático”, en el presente documento, se refiere a compuestos hidrocarbonados cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, excluyendo compuestos aromáticos.

10

El término “aromático”, en el presente documento, se refiere a un hidrocarburo mono o policíclico que comprende al menos un anillo insaturado que satisface la regla de Hückel de aromaticidad. Ejemplos de anillos aromáticos son fenilo, indanilo, indenilo, naftilo, fenentriilo y antracilo.

15

El término “estereoisómero”, en el presente documento, se refiere a compuestos formados por los mismos átomos unidos por la misma secuencia de enlaces pero que tienen estructuras tridimensionales diferentes que no son intercambiables, por ejemplo isómeros debidos a la presencia de centros quirales (enantiómeros, diastereómeros y mezclas de los mismos incluyendo la mezcla racémica), isómeros debidos a la presencia de enlaces múltiples (*cis*, *trans* y mezclas de los mismos).

20

El término “equivalente”, en el presente documento, se refiere a los moles de compuesto por unidades reactivas presentes en dicho compuesto, por ejemplo, un mol de diisocianato son dos equivalentes de diisocianato, mientras que un mol de monoisocianato es un equivalente de monoisocianato.

25

Compuesto de fórmula (I)

30

En el primer aspecto, la invención se relaciona con un derivado de cumarina que es un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente.

En una realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_3 y alcoxilo C_1-C_3 ; Z es CR_5 o N; R_5 se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C_1-C_3 ; y n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4.

35

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde R_1 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_3 y alcoxilo C_1-C_3 ; preferiblemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_3 ; aún más preferiblemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo; lo más preferido R_1 es metilo.

40

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde R_2 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_3 y alcoxilo C_1-C_3 ; preferiblemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_3 ; aún más preferiblemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo; lo más preferido R_2 es H.

45

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde R_3 se selecciona del grupo que consiste en H,

50

alquilo C₁-C₃ y alcoxilo C₁-C₃; preferiblemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₃; aún más preferiblemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo; lo más preferido R₃ es H.

5 En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde R₄ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₃ y alcoxilo C₁-C₃; preferiblemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₃; aún más preferiblemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo; lo más preferido R₄ es H.

10

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde Z es CR₅ y R₅ se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₃; preferiblemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo; lo más preferido R₅ es metilo.

15

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1, 2 y 3; preferiblemente del grupo que consiste en 1 y 2; lo más preferido n es 1.

20

En una realización preferida, la presente invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I) en donde Z es CR₅ y n se selecciona del grupo que consiste en 1 y 2.

25

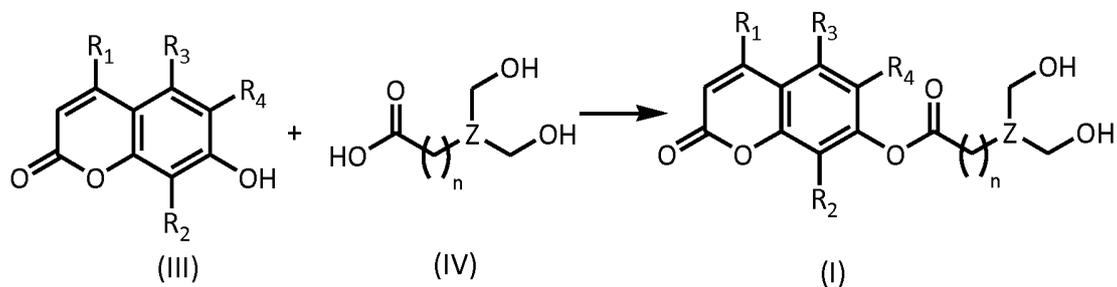
En otra realización preferida, la presente invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente en el que R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, metilo y etilo, y R₂, R₃ y R₄ son H.

30

En otra realización preferida, la presente invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, en donde R₁ es metilo, R₂, R₃ y R₄ son H, Z es CR₅, R₅ es metilo y n es 1.

35

El compuesto de fórmula (I) se puede obtener por reacción de esterificación entre el ácido (IV) o un precursor del mismo tal como un anhídrido o un haluro de ácido y la 7-hidroxicumarina (III) correspondientes, tal como se muestra en el esquema 2, mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia y descritos en Smith M.B. y March J. en March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure, 6^a Ed. John Wiley & Sons.



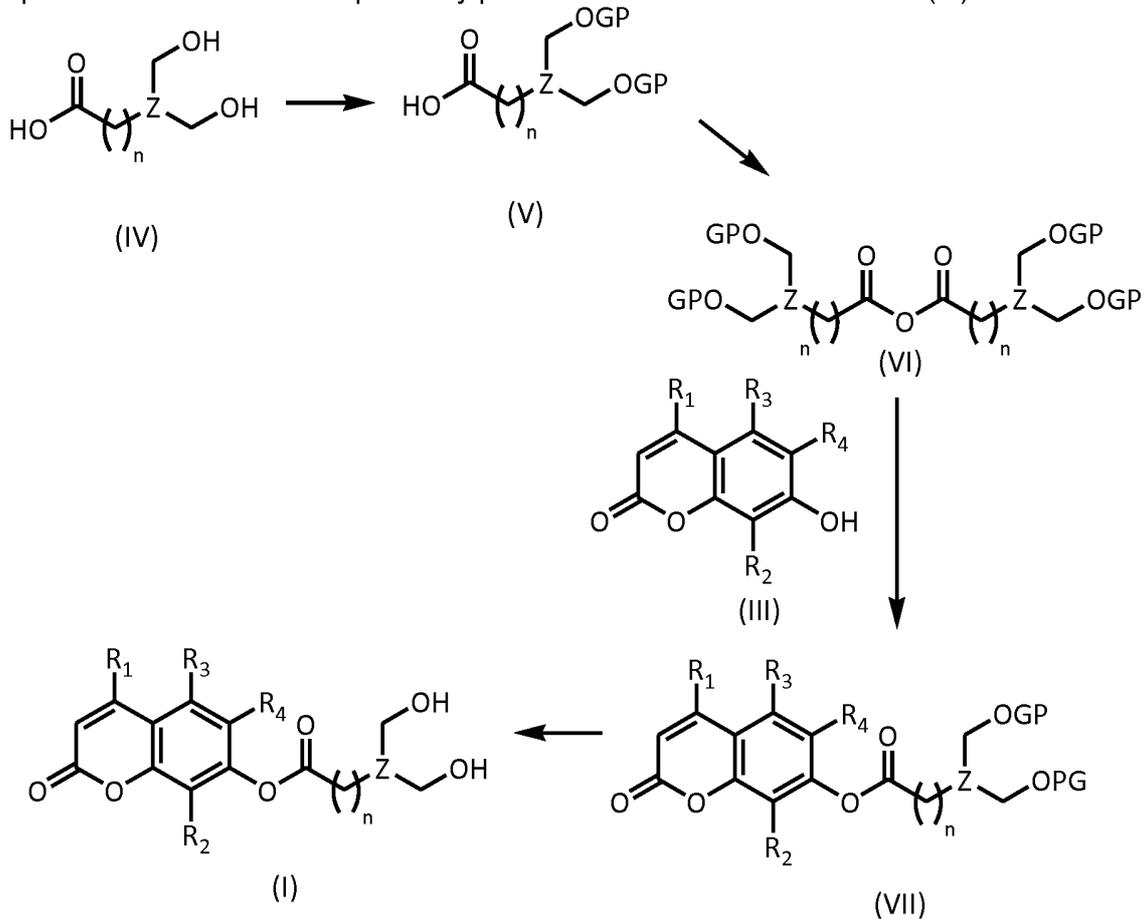
40

Esquema 2

45

Los grupos alcohol del ácido (IV) se pueden proteger mediante grupos protectores (GP) de alcohol conocidos por el experto en la materia y descritos, por ejemplo en Wuts, P.G.M. y Greene T.W. en Protecting groups in Organic Synthesis, 4^a Ed. Wiley-Interscience, y en Kocienski P.J. en Protecting Groups, 3^a Ed. Georg Thieme Verlag, tal como se muestra en el Esquema 3. Por ejemplo, éteres (incluyendo la formación de acetal) y derivados sililados.

- 5 La reacción de esterificación se puede realizar a partir del ácido (IV), preferiblemente con los grupos hidroxilo protegidos, con catálisis ácida, mediante procedimientos conocidos por el experto en la materia o también se puede realizar mediante activación del ácido (IV), preferiblemente con los grupos hidroxilo protegidos, por formación del anhídrido, por ejemplo en presencia de dimetilaminopiridina y posterior reacción con la cumarina (III).



- 10 Preferiblemente, el procedimiento de obtención del compuesto de fórmula (I) comprende las etapas definidas en el Esquema 3, es decir, protección de los grupos hidroxilo del ácido (IV) para rendir el ácido (V), mediante procedimientos convencionales, seguido de activación del ácido (V) por formación del anhídrido (VI) mediante métodos convencionales como por ejemplo en presencia de dicitohexilcarbodiimida (DDC), y reacción del anhídrido (VI) con la 7-hidroxicumarina (III) para rendir el éster (VII), que, tras desprotección de los grupos hidroxilo mediante métodos convencionales rinde el compuesto de fórmula (I).
- 15

Poliol (A)

- 20 En el segundo aspecto, la invención se relaciona con un polioliol (A) obtenible por reacción de condensación de uno o más compuestos de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, con uno o más compuestos (B) en presencia de un catalizador, en donde el compuesto (B) comprende un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ (que participará en la reacción de condensación para unirse a uno de los grupos hidroxilo del compuesto (I)) y
- 25 opcionalmente un grupo hidroxilo con la condición de que cuando los grupos $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forman parte de un ciclo el grupo hidroxilo deber estar presente.

En una realización de la presente invención el compuesto (B) es una lactona o un éter cíclico, es decir que comprende un grupo $-C(=O)-O-$ o un grupo $-O-$ formando parte de un ciclo. Ejemplos de este tipo de compuestos las lactonas tales como la ϵ -caprolactona y los éteres cíclicos tales como óxido de etileno y óxido de propileno.

5

En otra realización de la presente invención el compuesto (B) comprende un grupo $-C(=O)-O-$ o un grupo $-O-$ que participará en la reacción de para unirse a uno de los grupos hidroxilo del compuesto (I), y un grupo hidroxilo. Ejemplos de este tipo de compuestos son los hidroxiácidos, que comprenden un ácido carboxílico en un extremo y un grupo hidroxilo en el otro extremo, los hidroxiésteres, que comprenden un éster en un extremo y un grupo hidroxilo en el otro extremo.

10

En una realización preferida de la invención, el compuesto (B) es una lactona; preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, γ -butirolactona, y β -propiolactona; más preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en ϵ -caprolactona, δ -valerolactona; lo más preferido la lactona es ϵ -caprolactona.

15

El catalizador utilizado puede ser una amina terciaria, como por ejemplo trietilamina, trietilendiamina, metiletanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, piridina, 1,4-diazabicilo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina, dimetilpiperazina; derivados orgánicos de estaño, mercurio, plomo, bismuto, zinc y potasio, como por ejemplo octanoato de estaño, isooctanoato de estaño dilaurato de dibutilestaño, octanoato de potasio y acetato de potasio. Preferiblemente el catalizador se selecciona del grupo que consiste en octanoato de estaño, isooctanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, trietilamina, trietilendiamina, metiletanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, piridina, 1,4-diazabicilo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina; más preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en octanoato de estaño, isooctanoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño; lo más preferido, el catalizador es octanoato de estaño.

20

25

30

En una realización particular, la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente.

En otra realización la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico aprótico seleccionado independientemente del grupo que consiste en dimetilformamida, acetato de butilo, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, acetona, ciclohexanona, etilmetilcetona, acetonitrilo, hexano, tolueno, diclorometano y mezcla de los mismos; más preferiblemente se selecciona independientemente del grupo que consiste en dimetilformamida, acetato de butilo, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y mezcla de los mismos; lo más preferido, el disolvente orgánico aprótico es dimetilformamida, acetato de butilo o mezcla de los mismos.

35

40

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 °C y 150 °C, más preferiblemente entre 70°C y 130 °C, lo más preferido entre 90 °C y 110 °C.

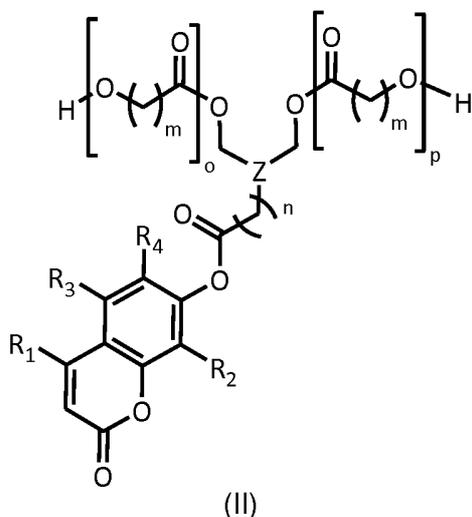
En una realización particular, la invención se dirige a un poliol (A) obtenible por reacción de de uno o más compuestos (B) y uno o más compuestos de fórmula (I) donde la proporción molar compuestos (B) a compuestos de fórmula (I) está comprendida entre 80: 1 y 1:1, más preferiblemente entre 40:1 y 1,5:1.

45

En una realización particular, la invención se dirige a un poliol (A) cuyo peso molecular promedio es de 200 Dalton a 10000 Dalton, preferiblemente de 200 Dalton a 2000 Dalton.

50

En otra realización preferida, el poliol (A) es un compuesto de fórmula (II):



5 en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z y n son como se han definido para el compuesto de fórmula (I), m es un número comprendido entre 2 y 6, y o y p se seleccionan independientemente de un número comprendido entre 0 y 40 con la condición de que al menos uno de o y p es distinto de cero.

10 Poliuretano

En general, los poliuretanos se obtienen a partir de tres monómeros: un poliol de cadena relativamente larga y flexible, que constituye los segmentos blandos del poliuretano, un poliisocianato, y un poliol de cadena corta, también denominado extendedor de cadena si es difuncional o entrecruzante si tiene una funcionalidad superior a 2. La reacción del poliisocianato con el extendedor de cadena forma los segmentos duros del poliuretano.

En el tercer aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento de obtención de un poliuretano que comprende el derivado de cumarina de fórmula (I) definido anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar una mezcla que comprende:

- uno a más poliisocianatos (C) que comprenden al menos dos grupos isocianato,
- uno o más polioles seleccionados del grupo que consiste en un poliol (A) según se ha definido anteriormente y un compuesto de fórmula (I) o mezclas de los mismos, y
- 25 - opcionalmente uno o más polioles (D) seleccionados del grupo que consiste en polioles alifáticos, polioles de poliéster y polioles de poliéter,

en un disolvente orgánico aprótico,
 en presencia de un catalizador,
 en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de poliol (A) y poliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2, y
 en donde la relación entre la suma de los equivalentes de poliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%, preferiblemente entre un 2% y un 60%.

35 El término "poliisocianato", en el contexto de la presente invención, debe entenderse como un compuesto que comprende dos o más, preferiblemente dos, grupos isocianato alifáticos y/o aromáticos, preferiblemente alifáticos. Ejemplos de poliisocianatos alifáticos son diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno,
 40 diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de dimerilo

(DDI), diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI), diisocianato de 1,3-diciclohexano, diisocianato de 1,2-diciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H₆XDI), diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (H₁₂MDI) y mezclas de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de *para*-fenileno (PPDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano y sus isómeros 2,4' y 2,2' (MDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-mtiletíl)benceno, diisocianato de *meta*-xilileno y mezclas de los mismos.

10 En una realización preferida, el isocianato (C) se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de alquileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado opcionalmente sustituido con de 1 a 10 sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, diisocianato de cicloalquileno C₃-C₈ opcionalmente sustituido con de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃ y halógeno, diisocianato de alquilen C₁-C₆-cicloalquileno C₃-C₈ opcionalmente sustituido con de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃ y halógeno, y diisocianato de cicloalquilen C₃-C₈-alquilen C₁-C₆-cicloalquileno C₃-C₈ opcionalmente sustituido con de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₃ y halógeno; preferiblemente se selecciona indel grupo que consiste en diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de dimerilo (DDI), diisocianato de 1,1,6,6-tetrahidroperfluorohexametileno (TFDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI), diisocianato de 1,3-diciclohexano, diisocianato de 1,2-diciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H₆XDI), diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (H₁₂MDI) y mezclas de los mismos; más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno; lo más preferido, el poliisocianato es diisocianato de hexametileno (HDI).

El poliol (D) se refiere a un compuesto que presenta al menos dos grupos hidroxilo terminales y se selecciona del grupo que consiste en polioles alifáticos, polioles de poliéster y polioles de poliéter. Preferiblemente, se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéster y polioles de poliéter y presenta un peso molecular promedio comprendido entre 200 Dalton y 10000 Dalton, preferiblemente entre 200 Dalton y 4000 Dalton, y se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéster y polioles de poliéter.

40 Polioles alifáticos preferidos son los dioles, tales como 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol y mezcla de los mismos.

45 Los polioles de poliéter comprenden, además de los grupos hidroxilo terminales, grupos éter no terminales. Los polioles de poliéter incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos basados en óxido de etileno y óxido de propileno, politetrametilenglicoles y politetrahidrofuranos.

50 Los polioles de poliéster comprenden, además de los grupos hidroxilo terminales, grupos éster no terminales. Los polioles de poliéster se obtienen por condensación de dioles y ácidos dicarboxílicos, sus anhídridos y ésteres. Ejemplos de polioles de poliéster son los productos de condensación basados en etilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexametilenglicol o neopentilglicol, con ácido adípico o ácido isoftálico. También pertenecen al grupo de poliésteres de poliol las policaprolactonas, los polioles (met)acrílicos y policarbonatos. Las policaprolactonas se obtienen a partir de la reacción entre fosgeno, carbonatos alifáticos o

carbonatos aromáticos, tales como difenilcarbonato o dietilcarbonato, con alcoholes dihidricos o polihidricos. Las policaprolactonas se obtienen por poliadición de lactonas, tales como por ejemplo ϵ -caprolactona, con un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, aminas o bisfenol A. Los polioles (met)acrílicos se obtienen por copolimerización radicalaria de (a) monómeros de ácidos o ésteres (met)acrílicos, tales como ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo y acrilato de hexilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo y metaacrilato de hexilo y (b) monómeros de (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilatos de hidroxietilo, metacrilatos de hidroxietilo acrilatos de hidroxipropilo, metacrilatos de hidroxipropilo, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. También se pueden utilizar combinaciones de poliésteres, policaprolactonas, polioles acrílicos y policarbonatos.

En una realización preferida, el polioliol (D) se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno, politetrametilenglicoles, politetrahidrofuranos y mezcla de los mismos, en donde el polioliol (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 10000 Dalton, preferiblemente entre 200 Dalton y 4000 Dalton; preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno y mezcla de los mismos, en donde el polioliol (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 10000 Dalton; lo más preferido el polioliol (D) se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles y mezcla de los mismos, en donde el polioliol (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 4000 Dalton.

Disolvente orgánico aprótico preferiblemente es un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en dimetilformamida, acetato de butilo, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, acetona, ciclohexanona, etilmetilcetona, acetonitrilo, hexano, tolueno, diclorometano y mezcla de los mismos; preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en dimetilformamida, acetato de butilo, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y mezcla de los mismos; lo más preferido, el disolvente orgánico aprótico es dimetilformamida, acetato de butilo o mezcla de los mismos.

El catalizador es un catalizador adecuado para llevar a cabo la reacción de formación del poliuretano, tales como aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, trietilendiamina, metiletanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, piridina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina, dimetilpiperazina; derivados orgánicos de estaño, mercurio, plomo, bismuto, zinc o potasio, como por ejemplo octanoato de estaño, isooctanoato de estaño dilaurato de dibutilestaño, octanoato de potasio y acetato de potasio.

En una realización preferida, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en octanoato de estaño, isooctanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, trietilamina, trietilendiamina, metiletanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, piridina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina; más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en octanoato de estaño, isooctanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño y octanoato de potasio; lo más preferido, el catalizador es octanoato de estaño.

Típicamente, el catalizador se añade en una cantidad comprendida entre el 0.01% y el 5% en moles respecto a los moles de isocianato (C), preferiblemente entre 0,01 % y el 0,05% en moles respecto a los moles de isocianato (C).

El procedimiento de formación de poliuretano preferiblemente se llegan a cabo a una temperatura comprendida entre 50 °C y 150 °C, más preferiblemente entre 50 °C y 100 °C, lo más preferido entre 65 °C y 85 °C.

- 5 Típicamente, la formación de poliuretanos se lleva a cabo mediante agitación durante un tiempo no superior a 24 horas, preferiblemente inferior a 12 horas, seguido de un calentamiento superior a temperatura ambiente, y no superior a 150°C, preferiblemente inferior a 100°C lo más preferido entre temperatura ambiente y 85 °C.
- 10 En una realización particular, el procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende uno o más poliisocianatos (C) y uno o más polioles (A).
- 15 En otra realización particular, el procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende uno o más poliisocianatos (C), uno o más polioles (A) y uno o más polioles (D).
- 20 En otra realización particular, el procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende uno o más poliisocianatos (C) mente, uno o más compuestos de fórmula (I) y uno o más polioles (D).
- 25 En otra realización particular, el procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende uno o más poliisocianatos (C), uno o más compuestos de fórmula (I) y uno o más polioles (A).
- 30 En una realización preferida, el procedimiento según la invención comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende uno o más poliisocianatos (C), uno o más compuestos de fórmula (I), uno o más polioles (A) y uno o más polioles (D).
- 35 En una realización del procedimiento de la invención, la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de polioliol (A) y polioliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2, preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,1, más preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,1, aún más preferiblemente entre 1,1:1 y 1:1,05, lo más preferido 1,05:1.
- 40 En una realización del procedimiento de la invención, la relación entre la suma de los equivalentes de polioliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%, preferiblemente entre un 2% y un 60%.
- 45 En una realización particular, la invención está dirigida a un procedimiento de obtención de poliuretanos según se ha definido anteriormente que comprende:
- hacer reaccionar una mezcla que comprende un poliisocianato (C) que comprende al menos dos grupos isocianato,
 - un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, y
 - un compuesto de fórmula (II) (polioliol (A)) según se ha definido anteriormente,
- 50 en presencia de un catalizador, en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a los equivalentes de polioliol (A) en la mezcla de reacción está comprendida 2:1 y 1:1,2, preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,1, más preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,1, aún más preferiblemente entre 1,1:1 y 1:1,05, lo más preferido 1,05:1, y

en donde la relación entre la suma de los equivalentes de polioliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%, preferiblemente entre un 2% y un 60%.

- 5 En una realización preferida, la invención está dirigida a un procedimiento de obtención de poliuretanos según se ha definido anteriormente que comprende:
- hacer reaccionar una mezcla que comprende un poliisocianato (C) seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, y diisocianato de tetradecametileno, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona,
 - un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, y
 - un compuesto de fórmula (II) (polioliol (A)) según se ha definido anteriormente,
- 10 en presencia de un catalizador,
- 15 en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a los equivalentes de polioliol (A) en la mezcla de reacción está comprendida 2:1 y 1:1,2, preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,1, más preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,1, aún más preferiblemente entre 1,1:1 y 1:1,05, lo más preferido 1,05:1, y
- 20 en donde la relación entre la suma de los equivalentes de polioliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%, preferiblemente entre un 2% y un 60%.

25 En otro aspecto, la presente invención se relaciona con un poliuretano obtenible mediante los procedimientos definidos anteriormente.

Usos del poliuretano

30 Otro aspecto, se relaciona con el uso de dicho poliuretano en la preparación de un recubrimiento, preferiblemente incorporado como aditivo de barnices y pinturas, preferiblemente en barnices y pinturas para sustratos plásticos y metálicos, más preferiblemente en barnices y pinturas para el sector de la automoción.

35 Preferiblemente el recubrimiento presenta un grosor inferior a 150 μm , más preferiblemente inferior a 140 μm , más preferiblemente inferior a 130 μm , más preferiblemente inferior a 120 μm , más preferiblemente inferior a 110 μm , 100 μm , más preferiblemente inferior a 90 μm , aún más preferiblemente inferior a 80 μm , aún más preferiblemente inferior a 70 μm , aún más preferiblemente inferior a 60 μm , aún más preferiblemente inferior a 50 μm , aún más preferiblemente inferior a 40 μm , aún más preferiblemente inferior a 30 μm , lo más preferido inferior a 20 μm .

40

Los recubrimientos de poliuretanos presentan un contenido de materia sólida de los poliuretanos diluibles con agua asciende a 75 a 90% en peso, preferiblemente a 70 a 90% en peso y con especial preferencia a 75 a 90% en peso. El resto que falta hasta el 100% en peso está constituido por y aditivos habituales en el campo de recubrimientos que comprenden poliuretanos.

45

Los agentes de recubrimiento que comprenden los poliuretanos según la invención son adecuados para todos los campos de utilización en los que se usan sistemas de pintado y recubrimiento, en particular en aquellos con elevadas exigencias en la calidad de la superficie y la resistencia de las películas, p.ej. recubrimiento de superficies de material de construcción mineral, barnizado y sellado de madera y materiales derivados de la madera, recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento de metales), recubrimiento y lacado de

50

revestimientos asfálticos o bituminosos, lacado y sellado de diversas superficies de plástico (recubrimiento de plásticos) así como lacas de alto brillo, en particular para el sector de la automoción.

5 Los agentes de recubrimiento que contienen los poliuretanos según la invención se utilizan habitualmente en lacas monocapa o en la capa transparente o de cubrición (capa superior) de estructuras multicapa.

10 La aplicación del recubrimiento puede realizarse por los distintos procedimientos de pulverización como por ejemplo pulverización con aire comprimido, directa o electrostática usando instalaciones de pulverización de uno o dado el caso dos componentes. Las lacas y agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones descritas anteriormente pueden sin embargo aplicarse también por otros métodos, por ejemplo por extensión, rodillos o rasquetas.

15

Reparación del poliuretano

20 Dicho (recubrimiento de) poliuretano definido anteriormente, incorpora fragmentos de cumarina de fórmula (I) en su estructura que le confieren las propiedades de autorreparación por fotodimerización-fotoescisión de los derivados de cumarina, y permite obtener sistemas poliméricos de múltiple recuperación.

25 Por lo tanto, en otro aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento de reparación de un recubrimiento que comprende un poliuretano según se ha definido anteriormente que comprende exponer dicho recubrimiento a luz que comprende una radiación con una longitud de onda comprendida entre 310 nm y 370 nm, preferiblemente entre 340 nm, preferiblemente durante 120 minutos a 180 minutos.

30 Dicha exposición a radiación que comprende las longitudes de onda definidas logra la formación de los dímeros del derivado de cumarina y por tanto la reparación del poliuretano.

35 Preferiblemente, la exposición se realiza luz que comprende radiación de longitudes de onda comprendidas entre 330 nm y 370 nm; más preferiblemente entre 340 nm y 360 nm; lo más preferido a 350 nm.

40 Debe entenderse por "reparación de un recubrimiento" la disminución del número o de la magnitud de los defectos presentes en dicho recubrimiento, entendiéndose por "defectos" las discontinuidades observables al examinar el recubrimiento a un aumento de x20. Ejemplos de dichos defectos son los arañazos y las grietas.

45 En una realización más preferida, el procedimiento de reparación comprende una etapa previa de exposición un recubrimiento que comprende el poliuretano a luz que comprende una radiación con una longitud de onda comprendida entre 240 e 260 nm, preferiblemente durante 1 min a 20min.

50 Preferiblemente, la irradiación se realiza a longitudes de onda comprendidas entre 200 nm y 260 nm; más preferiblemente entre 240 nm y 260 nm; lo más preferido a 254 nm.

50 Dicha irradiación escinde los dímeros que no se habían escindido al dañarse el poliuretano, y posteriormente se vuelven a formar los dímeros mediante la etapa de irradiación definida anteriormente.

5 Preferiblemente los defectos presentan una profundidad inferior a 70 μm , más preferiblemente inferior a 65 μm , aún más preferiblemente inferior a 60 μm , aún más preferiblemente inferior a 55 μm , aún más preferiblemente inferior a 50 μm , aún más preferiblemente inferior a 45 μm , aún más preferiblemente inferior a 40 μm , aún más preferiblemente inferior a 35 μm , aún más preferiblemente inferior a 30 μm , aún más preferiblemente inferior a 25 μm , lo más preferido inferior a 20 μm .

Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos y no se deben considerar como limitativos de la invención.

10

Ejemplos

Materiales y métodos

15 Los espectros de IR se registraron mediante un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One con accesorio ATR (espectrómetro de reflectancia total atenuada). Para llevar a cabo la medida se realizaron 4 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros ^1H y ^{13}C RMN se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian Inova 400 (400MHz ^1H y 100 MHz ^{13}C). Como disolvente se utilizó DMSO- d_6 . Los espectros fueron referenciados con la señal residual del disolvente [δ (ppm) 2,50 (^1H) y 39,51 (^{13}C)].

20

25 La caracterización de las propiedades térmicas de los poliuretanos sintetizados, se realizó en un calorímetro Mettler Toledo DSC822e, registrando los espectros a una velocidad de calentamiento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Para llevar a cabo la observación de la fotorreversibilidad de la escisión-dimerización del derivado de cumarina comprendido en los recubrimientos de poliuretano, se utilizó la espectrometría UV/Visible. Para ello, se utilizó el espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35. El filme (recubrimiento) se hizo por evaporación de una disolución en DMF sobre una cara de una cubeta de cuarzo. Se registró entre 240 nm y 400 nm. Con el fin de cuantificar esta fotorreversibilidad, se utilizó la espectrofotómetro microscopio Raman

30 Renishaw in Vía.

30

La agresión del recubrimiento se lleva a cabo mediante el rayador Erichsen 239-II, el cual permite la realización de rayas con diferentes fuerzas desde 1 hasta 20N. Este aparato posee una punta de 1mm de diámetro, que se desliza sobre el recubrimiento 2,2 cm a una

35 velocidad de 0,02 m/s.

35

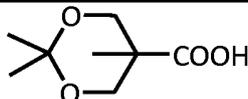
En este trabajo se ha utilizado radiación UV para llevar a cabo la reacción de fotodimerización y fotoescisión de los poliuretanos sintetizados. Hay que señalar que se han utilizado dos tipos de hornos UV:

40

- UVP 1000: irradiación a 254 nm
- Equipo UV DYMAX 2000-PC: irradiación de 320-400 nm

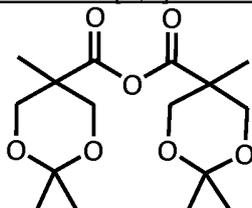
45

Para llevar a cabo la cuantificación de la autorreparación, el equipo empleado es un perfilómetro óptico 3D de la casa SENSOFAR (modelo PL μ NEOX), que permite medir la rugosidad de la superficie de la muestra en la escala micrométrica y nanométrica sin necesidad de contacto.

Ejemplo 1: Síntesis del éster 4-metilcumarina-7-ilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroxi-3-metilbutíricoSíntesis de ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxano-5-carboxílico (DMPA)

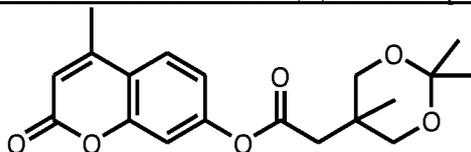
5

En un matraz de fondo redondo de 500 mL se adiciona 50 g de ácido 2,2-bis(metoxi)propiónico (0,373 mol) (DMPA), 69 mL de 2,2-dimetoxipropano (0,569 mol) (DMP) y 3,55 g (0,0187 mol) de ácido p-toluensulfónico monohidratado. Posteriormente, se adiciona 250 mL de acetona (58,08 g/mol) y se agita a temperatura ambiente durante 4h. Una vez transcurrido este periodo de tiempo se añade 18 mL de NH₃ 2M en EtOH (0,036 mol). Aparece un precipitado blanco fino. Se pone la reacción en el rotavapor y elimina a temperatura ambiente el disolvente (después del fin de semana) se añade aproximadamente 600 mL de diclorometano (CH₂Cl₂). Se extrae con agua (3x120 mL). El diclorometano decantado se seca con sulfato magnésico anhidro durante toda la noche. Al día siguiente, se filtra el MgSO₄ con un embudo cónico y un filtro de pliegues y se elimina el diclorometano en el rotavapor a presión atmosférica. Cuando se ha destilado todo, se seca a vacío en el desecador y se obtiene un sólido de color beige-anaranjado.

20 Síntesis del anhídrido del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxano-5-carboxílico (DMPAA)

25

2,5 gramos de DMPA (14,36 mmol) se disuelve en 10 mL de diclorometano junto a 1,48 g (7,17 mmol) de N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y se deja agitando durante 48 h a temperatura ambiente. Finalmente, el complejo de DCC-urea se filtra a vacío y se evapora el disolvente. El anhídrido aceitoso obtenido se seca a vacío.

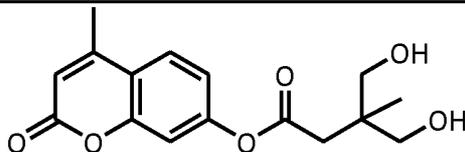
Síntesis del éster 4-metilcumarina-7-ilo del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxan-5-il)acético

30

35

0,71 g 7-hidroxi-4-metilcomarina (4,04 mmol) (HMC) se adiciona junto a 0,09885 g de 4-dimetilaminopiridina (0,81 mmol) (DMAP), la cual se disuelve en 11,01 mL de piridina anhidra y posteriormente se diluye con 24,84 mL de diclorometano. El anhídrido DMPAA obtenido en la etapa anterior se añade posteriormente 2 g (6,05 mmol) dejándose reaccionar durante 5 horas a temperatura ambiente. El exceso del anhídrido se extingue agitando la reacción durante toda la noche con 4 mL de una disolución de piridina:agua en una relación 1:1. Posteriormente, la fase orgánica se diluye con 100 mL de diclorometano (84,93 g/mol; 1,326 g/cm³) y se extrae con NaHSO₄ (1M) (2x40 mL) y otras dos extracciones con Na₂CO₃ al 10% y 40 mL de NaCl. Finalmente, la fase orgánica se seca con sulfato magnésico anhidro y posteriormente se filtra y se evapora el disolvente en el rotavapor. El producto sólido de color blanco obtenido de seca a vacío.

40

Síntesis del éster 4-metilcumarina-7-ilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico

- 5 Se disuelven 2 g (6,021 mmol) del éster 4-metilcumarina-7-ilo del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxan-5-il)acético sintetizado en el apartado anterior en 25 mL de metanol. Posteriormente, se adicionan 3,8 g de la resina Dowex H⁺ se filtra y se lava con cuidado con metanol. El metanol se evapora en el rotavapor para dar lugar al compuesto del título en forma de cristales de color blanco.
- 10 ¹H RMN (400MHz, DMSO-_{d6}) δ: 7,81(s, 1H, H-Ar), 7,13 (s, 1H, H-Ar), 7,10 (d, J=8,7Hz, 1H, H-Ar) 6,38 (s, 1H, C=C-H), 4,98 (dd, J=8,6, 2,4, 2H, OH), 3,68 (m, 2H, C-H), 3,51 (m, 2H, C-H) 2,43 (s, 3H, CH₃) 1.17 (s, 3H, CH₃)

Ejemplo 2: Síntesis del poliol

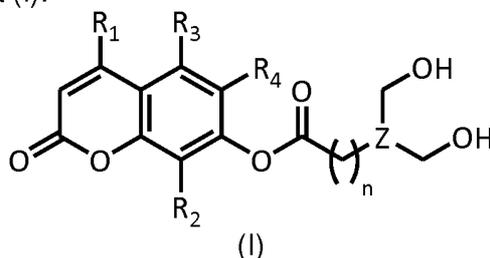
- 15 Se introduce dentro del balón de reacción 6 g (0,052mol) de ε-caprolactona y cumarina obtenida en el ejemplo 1 (4 g, 0,0136 mol). A continuación se adiciona el catalizador octanoato de estaño (SnOct₂) con una concentración sobre el 0,1% respecto al peso de ε-caprolactona . Una vez que se adicionan todos los reactivos, se procede a calentar a 100°C la reacción durante 24h bajo continua agitación. Pasado este periodo de tiempo, el poliol
- 20 formulado se seca a vacío. La caracterización del peso molecular se llevo a cabo mediante RMN ¹H, cuantificando un peso molecular de 725 g/mol .

Ejemplo 3: Síntesis de recubrimiento de poliuretanos

- 25 El diisocianato de hexametileno (HDI, 1,31g = 15,6 meq) se introduce en un balón de reacción totalmente seco de 25 mL de volumen. A continuación, se introduce el poliol PCL 530 (diol de policaprolactona de peso molecular promedio 530 Dalton) (3,52 g = 13,4 meq) y se adiciona 15 mL de DMF anhidra. Posteriormente, se vierte el derivado éster de cumarina obtenido en el ejemplo 1 (0,26g = 1,8 meq) y se añaden 2 mL de DMF anhidra. A
- 30 continuación se adiciona el catalizador, octanoato de estaño (SnOct₂, 63 mg = 0,15 meq). Se deja reaccionar bajo agitación a 80°C y durante tres horas. Cuando ha transcurrido este periodo de tiempo, se deja reaccionando a temperatura ambiente toda la noche y al día siguiente, se realiza el correspondiente recubrimiento. Para ello, se vierte el polímero dentro de un molde, el cual está sobre una placa y se deja secar hasta la evaporación del
- 35 disolvente DMF. Se obtiene un recubrimiento de un grosor de 100 μm.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I):



5

en donde

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_6 y alcoxilo C_1-C_6 ;

Z es CR_5 o N;

10

R_5 se selecciona del grupo que consiste en H y alquilo C_1-C_6 ; y

n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4; o un estereoisómero del mismo.

15

2. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 en donde Z es CR_5 , y n se selecciona del grupo que consiste en 1 y 2.

3. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde R_1 se selecciona del grupo que consiste en H, metilo y etilo, y R_2 , R_3 y R_4 son H.

20

4. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R_1 es metilo, R_2 , R_3 y R_4 son H, Z es CR_5 , R_5 es metilo y n es 1.

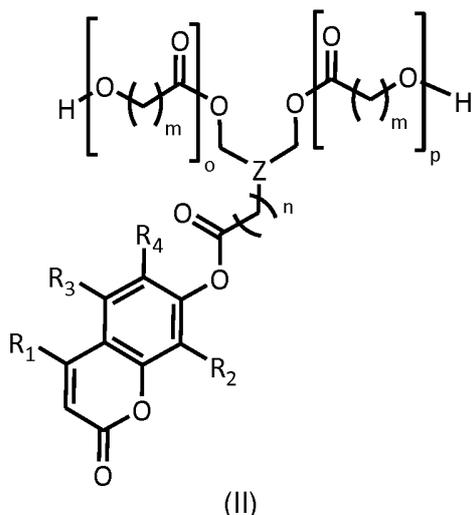
25

5. Polioliol (A) obtenible por reacción de de un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, con un compuesto (B) en presencia de un catalizador, donde el compuesto (B) comprende un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ y opcionalmente un grupo hidroxilo, con la condición de que cuando los grupos $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forman parte de un ciclo el grupo hidroxilo deber estar presente.

30

6. Polioliol (A) según la reivindicación 5, en donde el compuesto (B) es una lactona.

7. Polioliol (A) según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6 que es un compuesto de fórmula (II):



en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Z y n son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, m es un número comprendido entre 2 y 6, y o y p se seleccionan independientemente de un número comprendido entre 0 y 40 con la condición de que al menos uno de o y p es distinto de cero.

5

8. Procedimiento para la obtención de un poliuretano que comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende:

10

- uno o más poliisocianatos (C) que comprenden al menos dos grupos isocianato,
 - uno o más polioles seleccionados del grupo que consiste en un poliol (A) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 y un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o mezclas de los mismos, y

15

- opcionalmente uno o más polioles (D) seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster y polioles de poliéter,

en un disolvente orgánico aprótico,

en presencia de un catalizador,

20

en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de poliol (A) y poliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2, y en donde la relación entre la suma de los equivalentes de poliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%.

25

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde el poliisocianato (C) se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de alquileo C_2 - C_{20} lineal o ramificado opcionalmente sustituido con de 1 a 10 sustituyentes seleccionados independientemente de halógenos, diisocianato de cicloalquileo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_3 y halógeno, diisocianato de alquileo C_1 - C_6 -cicloalquileo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_3 y halógeno, y diisocianato de cicloalquileo C_3 - C_8 -alquileo C_1 - C_6 -cicloalquileo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido con de 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_3 y halógeno.

30

35

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en donde el poliol (D) se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles, prolipropilenglicoles, poliglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno,

politetrametileglicoles, politetrahidrofuranos y mezcla de los mismos, en donde el poliol (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 10000 Dalton.

- 5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste en octanoato de estaño, isoctanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, trietilamina, trietilendiamina, metiletanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, piridina, 1,4-diazabicilo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina, octanoato de potasio.
- 10 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el disolvente orgánico aprótico se selecciona del grupo que consiste en dimetilformamida, acetato de butilo y mezcla de los mismos.
- 15 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 que comprende:
 - hacer reaccionar una mezcla que comprende un poliisocianato (C) seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, y diisocianato de tetradecametileno,
 - un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en cualquiera de las
 20 reivindicaciones 1 a 4, y
 - un poliol (A) según se ha definido en la reivindicación 7, en presencia de un catalizador, en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a los equivalentes de poliol (A) en la mezcla de reacción está comprendida 2:1 y 1:1,2, y
 25 en donde la relación entre la suma de los equivalentes de poliol (A) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%.
- 30 14. Poliuretano obtenible mediante el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13.
15. Uso de un poliuretano según la reivindicación 14 en la preparación de un recubrimiento.
- 35 16. Procedimiento de reparación de un recubrimiento que comprende un poliuretano según se ha definido en la reivindicación 15 comprendiendo el procedimiento la exposición de dicho recubrimiento a luz que comprende una radiación con una longitud de onda comprendida entre 310 nm y 370 nm .
- 40 17. Procedimiento de reparación según la reivindicación 16 que comprende exponer la superficie dañada del poliuretano a luz que comprende una radiación con una longitud de onda comprendida entre 240 nm y 260 nm con anterioridad a la exposición definida en la reivindicación 16.