

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2017/103295 A1

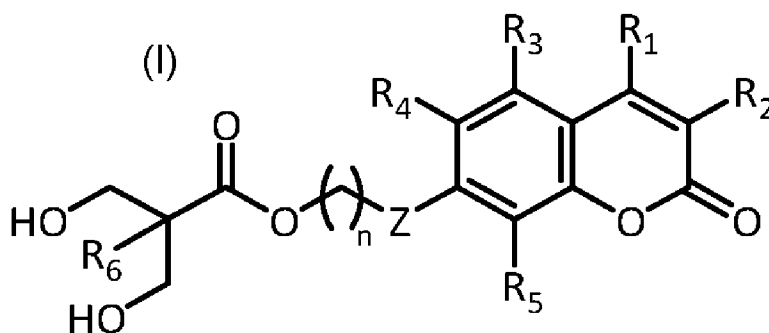
(43) Fecha de publicación internacional
22 de junio de 2017 (22.06.2017)

WIPO | PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07D 311/16 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C08L 75/08* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/070920
- (22) Fecha de presentación internacional:
16 de diciembre de 2015 (16.12.2015)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (71) Solicitantes: **FUNDACION GAIKER** [ES/ES]; Parque Tecnológico, Edificio 202, E-48170 Zamudio - Bizkaia (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores: **SEOANE RIVERO, Rubén**; Fundacion Gaiker, Parque Tecnológico, Edificio 202, E-48170 Zamudio - Bizkaia (ES). **GONDRA ZUBIETA, Joseba Koldo**; Fundacion Gaiker, Parque Tecnológico, Edificio 202, E-48170 Zamudio - Bizkaia (ES). **BILBAO SOLAGUREN, Maria Pilar**; Fundacion Gaiker, Parque Tecnológico, Edificio 202, E-48170 Zamudio - Bizkaia (ES). **MARCOS FERNÁNDEZ, Ángel Antonio**; Consejo Superior De Investigaciones Científicas, Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **ARETXEDERRETA MONTERO, Unai**; Iñigo López de Haro, 10, 2ºB, E-48300 Gernika - Bizkaia (ES).
- (74) Mandatario: **ARIAS SANZ, Juan**; ABG Patentes, S.L., Avenida de Burgos, 16D, Edificio Euromor, E-28036 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: SELF-REPAIRING POLYMERS

(54) Título : POLÍMEROS AUTORREPARABLES



(57) Abstract: The invention relates to coumarins of formula (I), polyols and polyurethanes produced from said coumarin, as well as the method for producing said polyurethanes, the use thereof in the preparation of coating films and method thereof for repairing a damaged surface of said polyurethane. Formula (I)

(57) Resumen: La presente invención se relaciona concumarinas 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 reparación de una superficie dañada de dicho poliuretano. Fórmula (I)

WO 2017/103295 A1

POLÍMEROS AUTORREPARABLES

Campo de la invención

5 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 reparación de una superficie dañada de dicho poliuretano.

10

Antecedentes de la invención

En el estado de la técnica se conocen sistemas de autorreparación de materiales poliméricos basados en la microencapsulación de un agente reparador, aplicación de
15 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 polímero dañado. Sin embargo, únicamente permite realizar la recuperación una
20 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 este tipo de materiales.

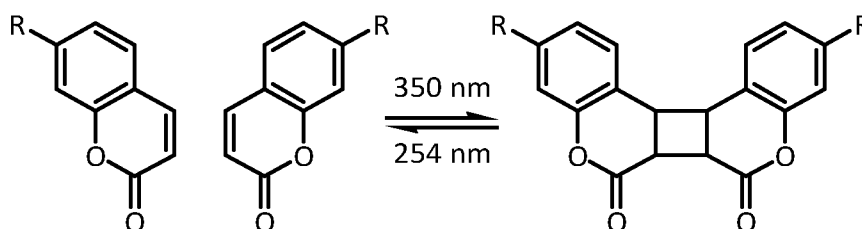
25

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

30 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 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 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 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.

20



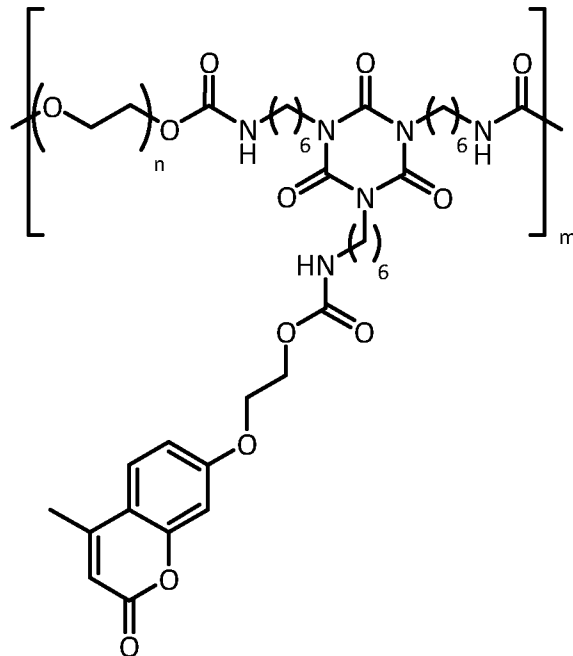
Esquema 1

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.

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

30

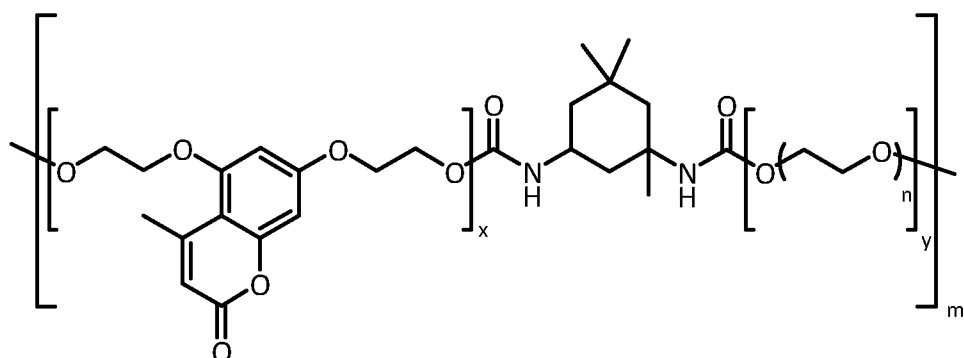
obtenido presenta problemas de gelificación, presentando por lo tanto dificultades para su aplicación como recubrimiento en forma de película.



5

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.

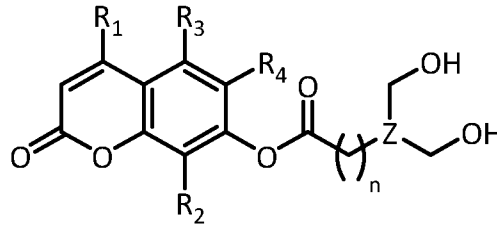
10



No obstante, hay una necesidad de disponer de poliuretanos autorreparables mejorados en cuanto a propiedades mecánicas, así como en los tiempos de irradiación necesarios para la autorreparación, y en la eficiencia de dicha autorreparación.

15

En el documento ES 2537618 A1 se describen poliuretanos autorreparables que comprenden derivados dihidroxilados de cumarina, cuya estructura se muestra a continuación.



5

Recubrimientos de poliuretano que comprenden dichos derivados dihidroxilados de cumarina funcionando como extendedores de cadena, presentan una alta reactividad al ser irradiados y por lo tanto un alto porcentaje de autorreparación, además de presentar capacidad de sufrir múltiples ciclos de autorreparación, transparencia y buenas prestaciones mecánicas. En cuanto a la obtención de polioles a partir de dicho derivado, debido a la reacción de trans-esterificación generada, se obtuvieron moléculas de cumarina no unidas a la cadena de poliol y especies de funcionalidad 3 que posteriormente conducían a un poliuretano entrecruzado.

15 Por tanto, hay una necesidad de disponer de nuevos derivados de cumarina, que además de actuar como extendedores de cadena generando poliuretanos fotosensibles y autorreparables con buenas propiedades mecánicas, en particular superiores a la de un recubrimiento convencional (54MPa de tensión de rotura) y con capacidad de sufrir múltiples ciclos de autorreparación, permitan obtener polioles, es decir, el derivado de cumarina pueda actuar como iniciador de polioles evitando la reacción de trans-esterificación que se producía en la obtención de polioles con el anterior derivado de cumarina. En este caso se generan elastómeros fotosensibles y autorreparables de alta tenacidad. También existe una necesidad de disponer de nuevos iniciadores de polioles, dando lugar a elastómeros fotosensibles y autorreparables de alta tenacidad.

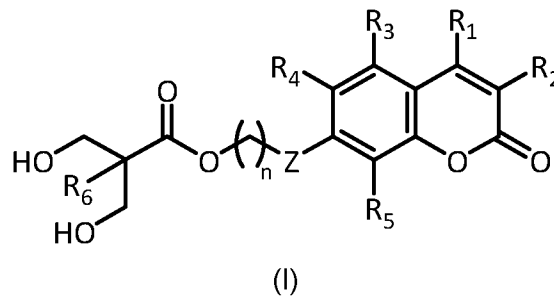
Sumario de la invención

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que poliuretanos formulados con cumarina de fórmula (I) según la presente invención como extensor de cadena, dan lugar a recubrimientos fotosensibles y autorreparables que presentan la capacidad de sufrir múltiples ciclos de autorreparación además de presentar buenas propiedades

30

mecánicas, en particular muy superiores a las de un recubrimiento convencional. Dichos compuestos de fórmula (I) además pueden actuar como iniciadores de polioles dando lugar a elastómeros de alta tenacidad.

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



en donde

- 10 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1 - C_6 y alcoxilo C_1 - C_6 ;

Z es CH_2 u O; y

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

o un estereoisómero del mismo.

- 15 En un segundo aspecto, la invención se relaciona con un poliol (A) obtenible por reacción 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:

- 20 a) un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$, y opcionalmente al menos un grupo hidroxilo, con la condición de que cuando el grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forma parte de un ciclo los grupos hidroxilos deben de estar presentes; o
- b) un grupo funcional del tipo $-O-CH(CH_3)-C(=O)-$ y al menos un grupo hidroxilo.

- 25 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:

- 30 - 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 en el segundo aspecto y un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en el primer aspecto o mezclas de los mismos, y

- opcionalmente uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural,

5 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 polioliol (A), compuesto de fórmula (I) y polioliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2, y

10 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%.

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

- uno a más poliisocianatos (C) que comprenden al menos dos grupos isocianato,
- uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles
20 de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural, y
- un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en el primer aspecto.

en un disolvente orgánico aprótico,

en presencia de un catalizador,

en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes
25 del polioliol (D) y compuesto de fórmula (I) 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 polioliol (D) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%.

30

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

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

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

5

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra la disminución de la absorbancia al irradiar el poliuretano del ejemplo 3 con una longitud de onda de 350 nm.

10

La figura 2 muestra el aumento de la absorbancia al irradiar el poliuretano del ejemplo 3 con una longitud de onda de 254 nm.

La figura 3 muestra la capacidad de autorreparación del poliuretano del ejemplo 3 tras provocar una agresión en dicho poliuretano.

15

La figura 4 muestra la capacidad de autorreparación del poliuretano del ejemplo 3 tras 1 y 2 ciclos de agresión sobre dicho poliuretano.

20 Descripción detallada de la invención

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.

25

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.

30

El término "alquilenos", 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 (-

35

CH₂-CH₂-), n-propilen (-CH₂-CH₂-CH₂-), n-butilen (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), n-pentilen (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), etc.

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.

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.

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.

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.

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, fenentrilo y antracilo.

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).

5 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.

10 Compuesto de fórmula (I)

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.

15 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 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_3 y alcoxilo C_1-C_3 ; Z es CH_2 u O; y n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1, 2, 3 y 4.

20 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.

25

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

30 etilo; lo más preferido R_2 es H.

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, alquilo C_1-C_3 y alcoxilo C_1-C_3 ; 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.

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I),
5 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 R₅ 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 R₅ es H.

15

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde R₆ 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
20 etilo; lo más preferido R₆ es metilo.

En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde Z es CH₂.

25 En otra realización particular, la invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I), tal como se ha definido anteriormente, en donde Z es O.

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
30 grupo que consiste en 1, 2 y 3; preferiblemente del grupo que consiste en 1 y 2; lo más preferido n es 2.

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

35

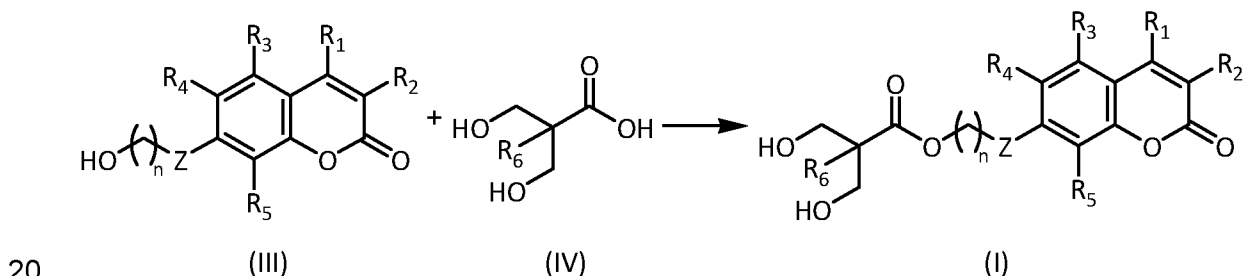
En otra realización preferida, la presente invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente en el que R_1 y R_6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo, y R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son H.

5

En otra realización preferida, la presente invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, en donde R_1 y R_6 son metilo, R_2 , R_3 y R_4 y R_5 son H, y Z es O.

10 En otra realización preferida, la presente invención está dirigida a un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, en donde R_1 y R_6 son metilo, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son H, Z es O y n es 2.

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 cumarina (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, 6ª Ed. John Wiley & Sons.

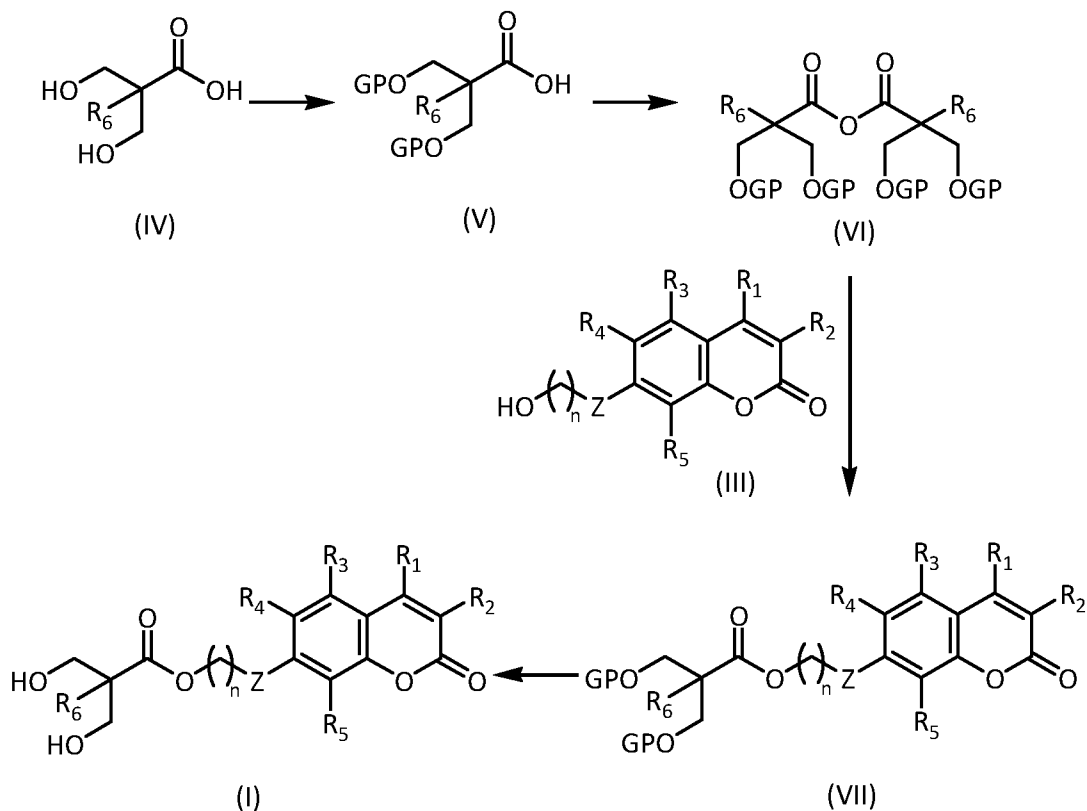


Esquema 2

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, 4ª Ed. Wiley-Interscience, y en Kocienski P.J. en Protecting Groups, 3ª Ed. Georg Thieme Verlag, tal como se muestra en el Esquema 3. Por ejemplo, éteres (incluyendo la formación de acetal) y derivados sililados.

30

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).



Esquema 3

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 dicianhidrido de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), y reacción del anhídrido (VI) con la cumarina (III) para rendir el éster (VII), que, tras desprotección de los grupos hidroxilo mediante métodos convencionales rinde el compuesto de fórmula (I).

Poliol (A)

En el segundo aspecto, la invención se relaciona con un poliol (A) obtenible por reacción de condensación de uno o más compuestos de fórmula (I) según se ha
5 definido anteriormente, con uno o más compuestos (B) en presencia de un catalizador, en donde el compuesto (B) comprende:

- a) un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ (que participará en la reacción de condensación para unirse a los grupos hidroxilo del compuesto (I)) y opcionalmente al menos un grupo hidroxilo con la condición de que cuando el
10 grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forma parte de un ciclo el grupo hidroxilo deber estar presente; o
- b) un grupo funcional $-O-CH(CH_3)-(C=O)-$ y al menos un grupo hidroxilo.

En una realización de la presente invención el compuesto (B) es una lactona o un éter cíclico, es decir un heterociclo alifático que comprende uno o más grupos $-C(=O)-O-$ o $-O-$ formando parte de un ciclo. Ejemplos de este tipo de compuestos son las lactonas tales como la ϵ -caprolactona, butirrolactona, varelolactona, lactida, etc y los copolímeros entre ellas; y los éteres cíclicos tales como óxido de etileno y óxido de propileno.
20

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 hidroxiacidos, que comprenden un ácido carboxílico en un
25 extremo y un grupo hidroxilo en el otro extremo, los hidroxieésteres, que comprenden un éster en un extremo y un grupo hidroxilo en el otro extremo.

En otra realización de la presente invención el compuesto (B) comprende el grupo funcional $-O-CH(CH_3)-(C=O)-$ presente en el ácido láctico y al menos un grupo
30 hidroxilo. Ejemplos de este tipo de compuestos son el ácido L-láctico, D-láctico y sus oligómeros a partir de L-láctico, D-láctico o mezclas de ambos.

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 -butirrolactona, y β -propiolactona; más preferiblemente seleccionada
35

del grupo que consiste en ϵ -caprolactona, δ -valerolactona; lo más preferido la lactona es ϵ -caprolactona.

El catalizador utilizado puede ser una amina terciaria, 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 y potasio, como por ejemplo 2-etilhexanoato de estaño (comúnmente denominado octanoato de estaño), isooctanoato de estaño dilaurato de dibutilestaño, octanoato de potasio y acetato de potasio.

5

10 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-diazabiciclo[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.

15

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

20 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

25 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.

30 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.

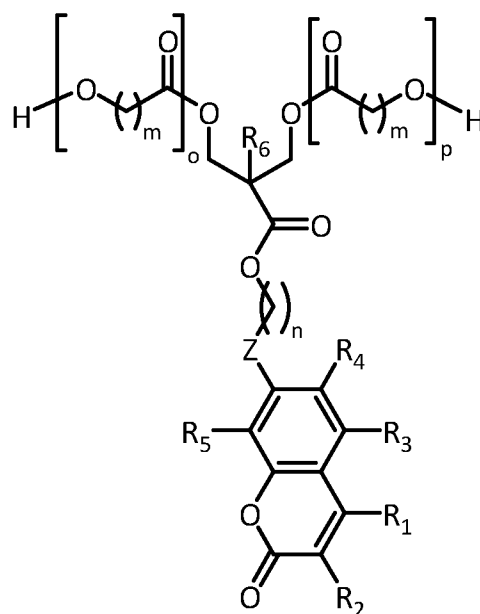
En una realización particular, la invención se dirige a un poliol (A) obtenible por

35 reacción 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.

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

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



(II)

en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , Z y n son como se han definido para el compuesto de fórmula (I), 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.

Poliuretano

En general, los poliuretanos se obtienen a partir de tres monómeros: un polioliol de cadena relativamente larga y flexible, que constituye los segmentos blandos del poliuretano, un poliisocianato, y un polioliol 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 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 anteriormente y un compuesto de fórmula (I) o mezclas de los mismos, y
- opcionalmente uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural,

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), compuesto de fórmula (I) 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%.

En una realización particular, el procedimiento del tercer aspecto comprende hacer reaccionar la mezcla definida anteriormente, en donde tanto el poliol (A) como el compuesto de fórmula (I) están presentes. En esta realización particular, la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de poliol (A), compuesto de fórmula (I) y poliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida preferiblemente entre 2:1 y 1:1,2.

En otra realización particular, el procedimiento del tercer aspecto comprende hacer reaccionar la mezcla definida anteriormente, en donde los polioles de la mezcla no comprenden el poliol (A) (es decir, están presentes el compuesto de fórmula (I) y el poliol (D)) o bien en donde los polioles de la mezcla no comprenden el compuesto de

fórmula (I) (es decir, están presentes el polioliol (A) y el polioliol (D)). En estas realizaciones particulares, la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de o bien polioliol (A) y polioliol (D), o bien de compuesto de fórmula (I) y polioliol (D), en la mezcla de reacción está comprendida preferiblemente entre 2:1 y
5 1:1,2.

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

- 10 - uno a más poliisocianatos (C) que comprenden al menos dos grupos isocianato,
 - uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural, y
 - un compuesto de fórmula (I) (que actuaría como extendedor de cadena).
- 15 en un disolvente orgánico aprótico,
en presencia de un catalizador,
en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes del polioliol (D) y compuesto de fórmula (I) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2, y
- 20 en donde la relación entre la suma de los equivalentes de polioliol (D) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%.

El término "poliisocianato", en el contexto de la presente invención, debe entenderse
25 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, diisocianato de dodecametileno,
30 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
35 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-metil)benzoceno, diisocianato de *meta*-xilileno y mezclas de los mismos.

- 5 En una realización preferida, el poliisocianato (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;
- 10
- 15 preferiblemente el poliisocianato (C) 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, 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).
- 20
- 25
- 30 El poliol (D) con al menos dos grupos hidroxilos se refiere a un compuesto que presenta al menos dos grupos hidroxilo y se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos (éstos también incluyen los polioles de polibutadienos, en donde el fragmento alifático es una cadena proveniente de la polimerización de uno o varios grupos butadieno), polioles de policarbonato,
- 35 polioles de polietercarbonatos y polioles de origen natural como los mencionados

anteriormente. Preferiblemente el poliol (D) se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos (éstos también incluyen los polioles de polibutadienos, en donde el fragmento alifático es una cadena proveniente de la polimerización de uno o varios grupos butadieno), polioles de policarbonato y polioles de polietercarbonatos. Más preferiblemente, se selecciona del grupo que
5 consiste en polioles de poliéster y polioles de poliéter.

Preferiblemente los polioles presentan un peso molecular promedio comprendido entre 200 Dalton y 10000 Dalton, preferiblemente entre 200 Dalton y 4000 Dalton; más
10 preferiblemente dichos polioles se seleccionan del grupo que consiste en polioles de poliéster y polioles de poliéter.

Los polioles alifáticos comprenden solamente los grupos hidroxilo terminales como grupos funcionales. Polioles alifáticos preferidos son los dioles, tales como 1,2-
15 butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol y mezcla de los mismos. Los polioles alifáticos también incluyen los polibutadienos, en donde el fragmento alifático es uno o varios grupos butadieno.

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.

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 y los polioles
25 (met)acrílicos. 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 polihídricos. 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,
30 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)
5 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.

Los polioles de policarbonato comprenden, además de los grupos hidroxilo, grupos
10 carbonato no terminales. Ejemplos de estos polioles son el policarbonato de hexanodiol, el policarbonato de butanodiol, el policarbonato de 1,2-propanodiol y otros dioles y mezcla de dioles, como por ejemplo los Oximer de Perstorp, los Eternacoll de UBE, o los Desmophen de Bayer.

15 También se pueden utilizar combinaciones de polioles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles (met)acrílicos y polioles de policarbonato.

Los polioles de polietercarbonato comprenden, además de los grupos hidroxilo terminales, grupos carbonato y grupos éter. Ejemplos de polioles de polietercarbonato
20 son los polioles polietercarbonatos obtenidos a partir de óxido de propileno y anhídrido carbónico (CO₂) con una estructura alternante o al azar, con distintos contenidos de grupos carbonato en su estructura, como por ejemplo los Converge de Novomer.

Los polioles de origen natural son los que provienen de aceites vegetales. Como
25 ejemplos cabe mencionar el aceite de ricino o los polioles obtenidos por derivatización de aceites como el de soja, girasol o la canola.

En una realización preferida, el polirol (D) con al menos dos grupos hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles,
30 polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno, politetrametilenglicoles, politetrahidrofuranos y mezcla de los mismos, en donde el polirol (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 10000 Dalton, preferiblemente entre 200 Dalton y 10000 Dalton; preferiblemente el polirol (D) se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles,
35 polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno y

mezcla de los mismos, en donde el polioli (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 10000 Dalton; lo más preferido el polioli (D) se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles y mezcla de los mismos, en donde el polioli (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 4000 Dalton.

5

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;

10 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.

15 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-diazabicyclo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina, dimetilpiperazina; derivados orgánicos de estaño, mercurio, plomo, bismuto, zinc o potasio, como por ejemplo octanoato de
20 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,
25 trietilendiamina, metiletanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, piridina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, dimetilciclohexilamina y octanoato de potasio; 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.

30

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

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).

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 compuestos de fórmula (I) 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), uno o más compuestos de fórmula (I) y uno o más polioles (A).

25

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).

30 En una realización del procedimiento de la invención, la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes de compuesto de fórmula (I), 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. En el procedimiento de la invención, los

35 polioles presentes en la mezcla de reacción pueden ser el compuesto de fórmula (I), el

poliol (A) y el poliol (D), o bien puede realizarse en ausencia del compuesto de fórmula (I) (es decir, los polioles presentes en la mezcla de reacción serían el poliol (A) y el poliol (D)) o en ausencia del poliol (A) (es decir, los polioles presentes en la mezcla de reacción serían el compuesto de fórmula (I) y el poliol (D)).

5

En otra realización del procedimiento de la invención, 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 1,2:1, 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 1,05:1, lo
10 más preferido 1,05:1.

En una realización del procedimiento de la invención, 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%,
15 preferiblemente entre un 2% y un 60%.

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
20 al menos dos grupos isocianato,
- un compuesto de fórmula (I) según se ha definido anteriormente, y
- un compuesto de fórmula (II) (poliol (A)) según se ha definido anteriormente, en un disolvente orgánico aprótico, en presencia de un catalizador,

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

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) (poliol (A)) según se ha definido anteriormente, y
 - opcionalmente uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato y polioles de polietercarbonato, según se han definido anteriormente,
- en un disolvente orgánico aprótico,
en presencia de un catalizador,
- en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a los equivalentes de poliol (A), compuesto de fórmula (I) y poliol (D) 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 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%.

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

25

Usos del poliuretano

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.

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

35

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 .

5

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 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.

10
15

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.

20 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.

25

Reparación del poliuretano

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.

30 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

35

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 y 360 nm, preferiblemente durante 120 minutos a 180 minutos.

5

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.

10 Preferiblemente, la exposición se realiza a 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.

15 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.

20 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 200 nm y 260 nm, preferiblemente durante 1 minuto a 20min.

25 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.

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.

30

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
5 limitativos de la invención.

Ejemplos

Materiales y métodos

10

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} .

15

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

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°C/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
25 (espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35) y un espectrofotómetro microscópico Raman Renishaw in Vía. El filme (recubrimiento) se hizo por evaporación de una disolución en DMF sobre una cara de una cubeta de cuarzo. En el caso de la espectroscopía UV-Visible se registró entre 240 nm y 400 nm, con el fin de cuantificar esta fotorreversibilidad.

30

Las propiedades mecánicas se realizaron en la máquina de ensayos MTS Synergie 200 equipada con una célula de carga de 100 N. Las probetas ensayadas eran de dimensiones de 3,8 mm de ancho y 30 mm de largo. El ensayo se realizó a una velocidad de 5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

La agresión del recubrimiento se lleva a cabo bien 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 velocidad de 0,02 m/s o bien mediante indentación. En este caso se utiliza una punta de 0,75 mm de diámetro y se aplica una fuerza determinada durante un tiempo fijado sobre el material. Finalmente se evalúa el daño generado en los materiales mediante microscopía confocal.

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:

- UVP 1000: irradiación a 254 nm y 365nm
- Equipo UV DYMAX 2000-PC: irradiación de 320-400 nm

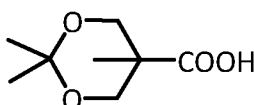
15

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

20

Ejemplo 1: Síntesis del éster 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 4-hidroxi-3-hidroximetil-3-metilbutírico

Síntesis de ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxano-5-carboxílico (DMPA)

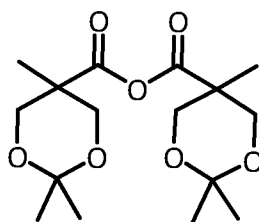


25

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. Se añade aproximadamente 600 mL de diclorometano (CH₂Cl₂). Se extrae con agua (3x120 mL).

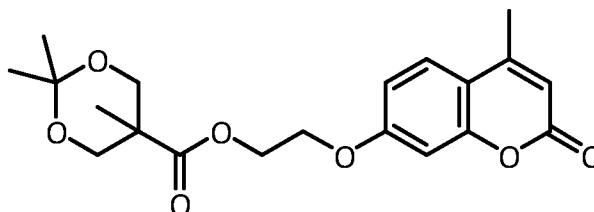
El diclorometano decantado se seca con sulfato magnésico anhidro durante toda la noche. Al día siguiente, se filtra el $MgSO_4$ con un embudo cónico y un filtro de pliegues y se elimina el diclorometano en el rotavapor a presión atmosférica. Cuando se ha destilado todo, se seca a vacío en el desecador y se obtiene un sólido de color beige-anaranjado.

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



44,6 gramos de DMPA (0,256mol) (174,1g/mol) se disuelve en 179 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) (84,93g/mol; 1,326g/cm³), (40% p/v) junto a 26,49g (0,128mol) (estequiometría 2:1) de N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (206,4g/mol) y se deja agitando durante 48h a temperatura ambiente. Finalmente, el complejo de DCC-urea se filtra a vacío y se evapora el disolvente.

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

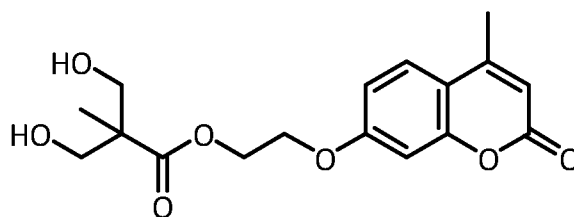


15,1 g de 7-hidroxietoxi-4-metilcumarina (0,07mol) (HEOMC, 220,20g/mol) (1,5 eq/OH) se adiciona junto a 4,16g (0,03mol) de 4-dimetilamino piridina (DMAP, 122,17g/mol, 0,2 eq/OH), la cual se disuelve en 138 mL de piridina anhidra (C_5H_5N ; 79,10g/mol; 0,978g/cm³, 34 eq/OH) y posteriormente se diluye con 554 mL de diclorometano (CH_2Cl_2 ; 84,93g/mol; 1,326g/cm; 96 eq/OH). El anhídrido (DMPAA) (330,37g/mol) se añade posteriormente 34 g (0,1mol) dejándose reaccionar durante 9 horas a temperatura ambiente. El exceso del anhídrido se destruye agitando la reacción durante toda la noche con 66 mL de una disolución de piridina:agua en una relación 1:1.

Posteriormente, la fase orgánica se extrae con NaHSO_4 (1M) (120,06 g/mol) posteriormente con Na_2CO_3 (105,99 g/mol) al 10% y finalmente con una disolución saturada de NaCl (58,44 g/mol).

- 5 Finalmente, la fase orgánica se seca con sulfato magnésico anhidro (MgSO_4 ; 120,37 g/mol) y posteriormente se filtra y se evapora el disolvente en el rotavapor.

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



10

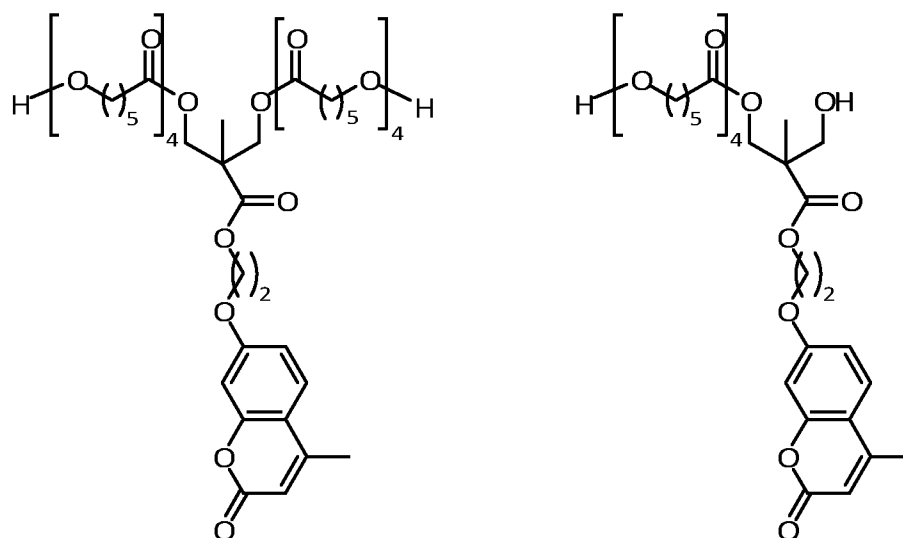
Se disuelven 20,9gr (6,021 mmol) del éster 4-metilcumarina-7-etoxilo del ácido 2,2,5-trimetil-[1,3]dioxan-5-il)acético en 200 mL de metanol (MeOH ; 32,04 g/mol; 0,792 g/cm³). Posteriormente, se adiciona aproximadamente 10 g de la resina Dowex H⁺, se filtra y se lava con cuidado con metanol. El metanol se evapora en el rotavapor para dar lugar al compuesto deseado (cristales de color blanco). El producto obtenido se purifica mediante recristalización en tolueno.

15

¹H-RMN (400 MHz, Cl_3CD (7,26 ppm) ppm): 7,51 (d, 1H; J=8,8Hz), 6,87 (dd, 1H; J1=8,8Hz, J2=2,4Hz), 6,83 (d, 1H, J=2,4Hz), 6,15 (d, 1H, J=1,2Hz), 4,56 (t, 2H, J=4,8Hz), 4,27 (t, 2H, J=4,8Hz), 3,92 (d, 2H, J=11,2Hz), 3,74 (d, 2H, J=11,2Hz), 2,40 (d, 3H, J=1,2Hz), 1,08 (s, 3H).

20

Ejemplo 2: Síntesis del poliol



Se introducen dentro del balón de reacción 15,5 g (136 mol) de ϵ -caprolactona y cumarina obtenida en el ejemplo 1 (3 g, 8,92 mmol). A continuación se adiciona el catalizador octanoato de estaño (SnOct_2) con una concentración del 0,1% respecto al peso de cumarina monómero (compuesto obtenido en el ejemplo 1). Una vez que se adicionan todos los reactivos, se procede a calentar a 120° la reacción durante 24 h bajo continua agitación. Pasado este periodo de tiempo, el polirol formado se seca a vacío. La caracterización se realizó mediante $^1\text{H-RMN}$, determinando su peso molecular promedio de 2054 g/mol. Mediante esta técnica se pudo comprobar que se habían obtenido una mezcla de productos; siendo con un porcentaje del 66% para el polirol disustituido y un 44% para el polirol monosustituido.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Cl_3CD (7,26 ppm) ppm): 7,51 (d, 1H; $J=2,2\text{Hz}$), 6,83 (d, 2H, $J=1,1\text{Hz}$), 6,15 (d, 1H, $J=1,2\text{Hz}$), 4,56 (t, 2H, $J=4,8\text{Hz}$), 4,27 (t, 2H, $J=4,8\text{Hz}$), 4,03 (m, 26H), 3,65 (m, 4H), 2,39 (s, 3H), 2,29 (m, 29H), 1,63 (m, 59H), 1,37 (m, 29H) 1,24 (s, 1H), 1,21 (s, 2H).

Ejemplo 3: Síntesis de recubrimiento de poliuretanos, compuesto de fórmula I como iniciador de polioles

En un balón de 25 mL se adiciona 1,8 g del polirol del ejemplo 2 junto a una mezcla de polioles de naturaleza lineal (0,3 g de butanodiol) y de poliéster (1,2 g de policaprolactona 527 g/mol) y el correspondiente diisocianato alifático (1,8 g diisocianato de isoforona). Esta mezcla de componentes se disuelve en 20 mL

dicloroetano. Se adicionan 2 gotas de catalizador SnOct_2 y la solución se agita durante 3 horas a 80°C y posteriormente el producto se deposita sobre un molde para la evaporación del disolvente.

- 5 Las propiedades mecánicas en tracción del producto obtenido son de 0,6 MPa de tensión de rotura y 2 MPa de módulo, que se transforman en una tensión de rotura de 52MPa y 3 MPa de módulo tras la exposición a una fuente de luz ultravioleta que provoca el proceso de dimerización del poliols del ejemplo 2.
- 10 Para la verificación de la fotorreversibilidad del compuesto se realizaron filmes de 2-5 μm para su posterior caracterización por UV-Visible. Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2. Como se puede observar, en la figura 1, cuando se irradia el filme a una longitud de onda de 350 nm la absorbancia disminuye debido a que tiene lugar el proceso de dimerización; es decir, el doble enlace de la cumarina se rompe para dar
- 15 lugar a un ciclobutano por reacción de cicloadición (2+2). Al irradiar a 254 nm, se pudo observar que la absorbancia aumentaba (figura 2) debido al proceso de fotoescisión que estaba teniendo lugar en el compuesto. Es por ello por lo que se volvía a recuperar la disposición inicial de la molécula.
- 20 La autorreparación se cuantificó mediante indentación. Ejerciendo una fuerza constante durante un periodo determinado se provoca una agresión en el material. Mediante microscopía confocal se cuantifica la profundidad de la agresión antes y tras aplicar una fuente de luz UV. De esta manera se evalúa la autorreparación del recubrimiento. La figuras 3 y 4 muestran esta propiedad.
- 25 FTIR-ATR: 3332 $\nu(\text{N-H})$, 2940 $\nu(\text{CH}_2)$, 2884 $\nu(\text{CH}_2)$, 1725 $\nu(\text{C=O})$, 1624 $\nu(\text{C=O}$ (grupos uretano)), 1551 $\delta(\text{N-H}) \nu(\text{C-N})$, 1232 $\delta(\text{N-H}) \nu(\text{C-N})$, 1158 $\nu(\text{C-O-C})$.

Ejemplo 4. Síntesis de recubrimiento de poliuretanos, compuesto de fórmula I
30 **como extendedor de cadena**

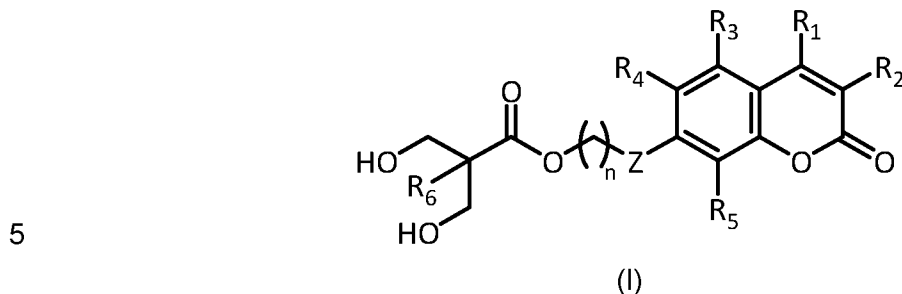
- En un balón de 25 mL se adicionan 0,5 g la cumarina del ejemplo 1. Este producto se utiliza junto a una mezcla de poliols de naturaleza lineal y de poliéster (0,4 g de butanodiol y 2,1 g de policaprolactona 527g/mol) y el correspondiente diisocianato
- 35 alifático (2,2 g de diisocianato de isoforona). Esta mezcla de componentes se disuelve

en 20 mL de dicloroetano. Se adicionan 2 gotas de catalizador SnOct_2 y la solución se agita durante 3 horas a 80°C y posteriormente el producto se deposita sobre un molde para la evaporación del disolvente

- 5 Las propiedades mecánicas en tracción del poliuretano obtenido son de 17 MPa de tensión de rotura y 127 MPa de módulo, que se transforman en una tensión de rotura de 54MPa y 338 MPa de módulo tras la exposición a una fuente de luz ultravioleta que provoca el proceso de dimerización.
- 10 FTIR-ATR: 3350 $\nu(\text{N-H})$, 2918 $\nu(\text{CH}_2)$, 2809 $\nu(\text{CH}_2)$, 1703 $\nu(\text{C=O})$, 1590 $\nu(\text{C=O}$ (grupos uretano)), 1511 $\delta(\text{N-H})$ $\nu(\text{C-N})$, 1225 $\delta(\text{N-H})$ $\nu(\text{C-N})$, 1118 $\nu(\text{C-O-C})$.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I):



en donde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1 - C_6 y alcoxilo C_1 - C_6 ;

10 Z se selecciona del grupo que consiste en CH_2 y O; 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 O, y n se selecciona del grupo que consiste en 1 y 2.

20 3. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde R_1 y R_6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo y etilo, y R_2 , R_3 y R_4 y R_5 son H.

4. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R_1 y R_6 son metilo, R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son H, Z es O, y n es 2.

25 5. Poliol (A) obtenible por reacción 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:

30 a) un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ y opcionalmente un grupo hidroxilo, con la condición de que cuando el grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forma parte de un ciclo el grupo hidroxilo debe estar presente; o

b) un grupo funcional $-O-CH(CH_3)-(C=O)-$ y al menos un grupo hidroxilo.

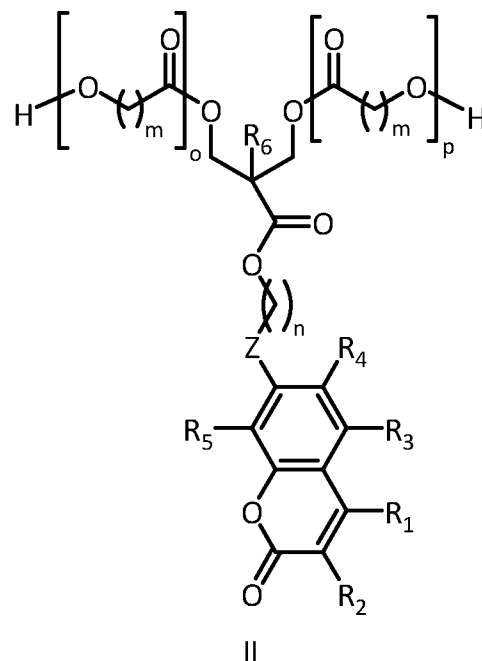
6. Polioliol (A) según la reivindicación 5, en donde el compuesto (B) comprende un grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ y opcionalmente un grupo hidroxilo, con la condición de que cuando el grupo funcional seleccionado de $-C(=O)-O-$ y $-O-$ no forma parte de un ciclo el grupo hidroxilo debe estar presente.

5

7. Polioliol (A) según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en donde el compuesto (B) es una lactona.

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

10



- 15 en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , Z y n son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 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.

- 20 9. Procedimiento para la obtención de un poliuretano que comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende:
- 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 8 y un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o mezclas de los mismos, y
- 5
- opcionalmente uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural,
- 10
- 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), compuesto de fórmula (I) y poliol (D) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2:1 y 1:1,2 y
- 15
- 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. Procedimiento para la obtención de un poliuretano que comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende:
- 20
- uno o más poliisocianatos (C) que comprenden al menos dos grupos isocianato,
 - uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural, y
- 25
- un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- 30
- en un disolvente orgánico aprótico,
- en presencia de un catalizador,
- en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a la suma de equivalentes del poliol (D) y compuesto de fórmula (I) 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 (D) y los equivalentes de compuesto de fórmula (I) respecto a los equivalentes de poliisocianato (C) está comprendida entre un 1% y un 95%.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde el poliisocianato (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 halógenos, 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.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el polioliol (D) se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonas, polietilenglicoles, prolipropilenglicoles, poliglicoles mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno, politetrametilenglicoles, y politetrahidrofuranos, y el polioliol (D) presenta un peso molecular promedio entre 200 Dalton y 10000 Dalton.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde 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, octanoato de potasio.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde el disolvente orgánico aprótico se selecciona del grupo que consiste en dimetilformamida, acetato de butilo y mezcla de los mismos.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14 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 reivindicaciones 1 a 4, y
 - un polioliol (A) según se ha definido en la reivindicación 8, y
 - opcionalmente uno o más polioles (D) con al menos dos grupos hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles alifáticos, polioles de policarbonato, polioles de polietercarbonato y polioles de origen natural,
- 5 en un disolvente orgánico aprótico,
en presencia de un catalizador,
- 10 en donde la relación de equivalentes de poliisocianato (C) a los equivalentes de polioliol (A), polioliol (D) y el compuesto de fórmula (I) en la mezcla de reacción está comprendida 2:1 y 1:1,2 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%.
- 15
16. Poliuretano obtenible mediante el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15.
- 20 17. Uso de un poliuretano según la reivindicación 16 en la preparación de un recubrimiento.
18. Procedimiento de reparación de un recubrimiento que comprende un poliuretano según se ha definido en la reivindicación 17 comprendiendo el procedimiento la
- 25 exposición de dicho recubrimiento a luz que comprende una radiación con una longitud de onda comprendida entre 310 nm y 370 nm .
19. Procedimiento de reparación según la reivindicación 18 que además comprende exponer la superficie dañada del poliuretano a luz que comprende una radiación
- 30 con una longitud de onda comprendida entre 240 nm y 260 nm con anterioridad a la exposición definida en la reivindicación 18.

FIGURAS

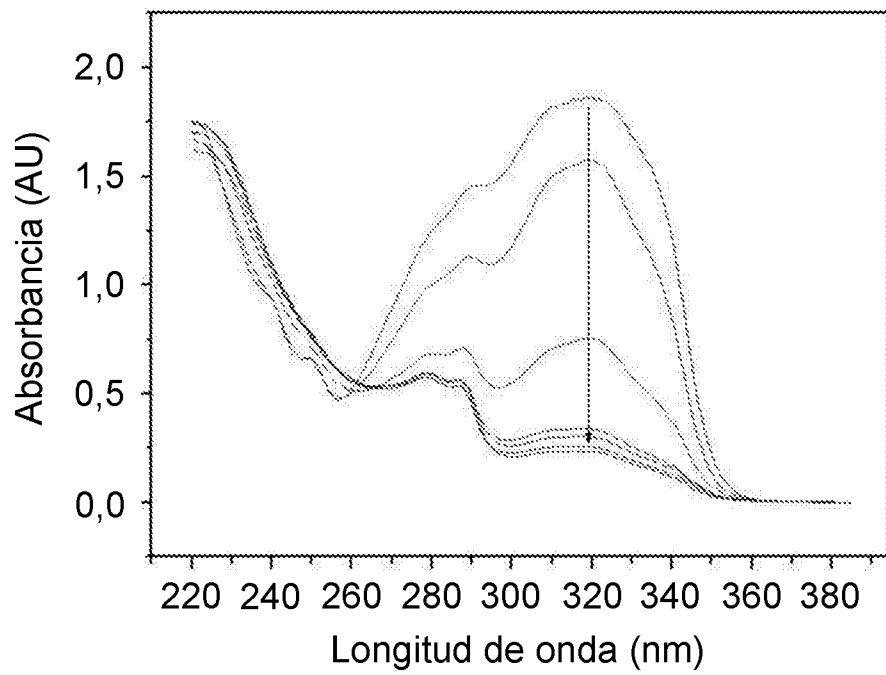


FIG. 1

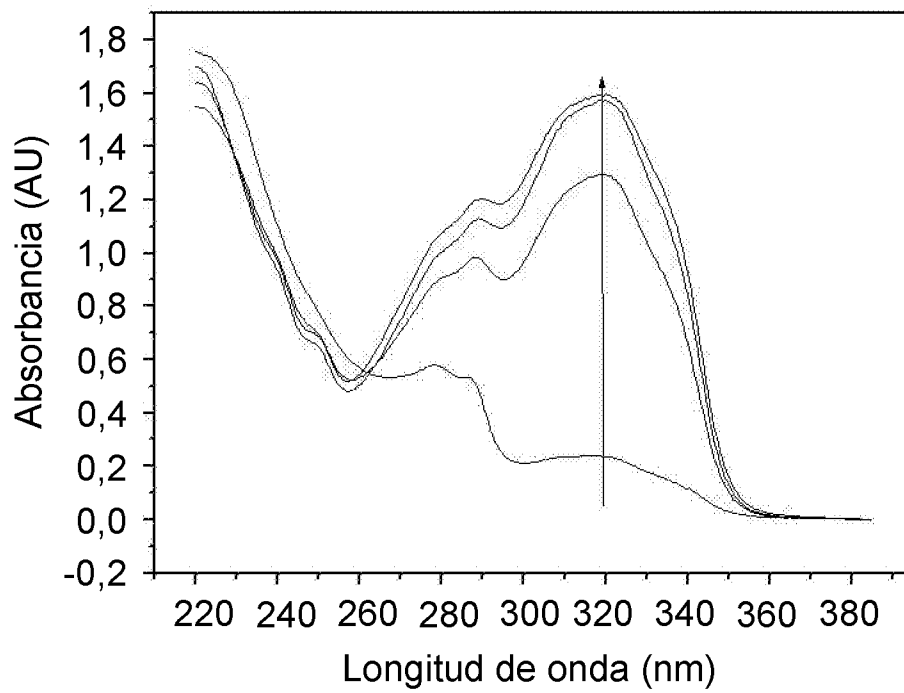


FIG. 2

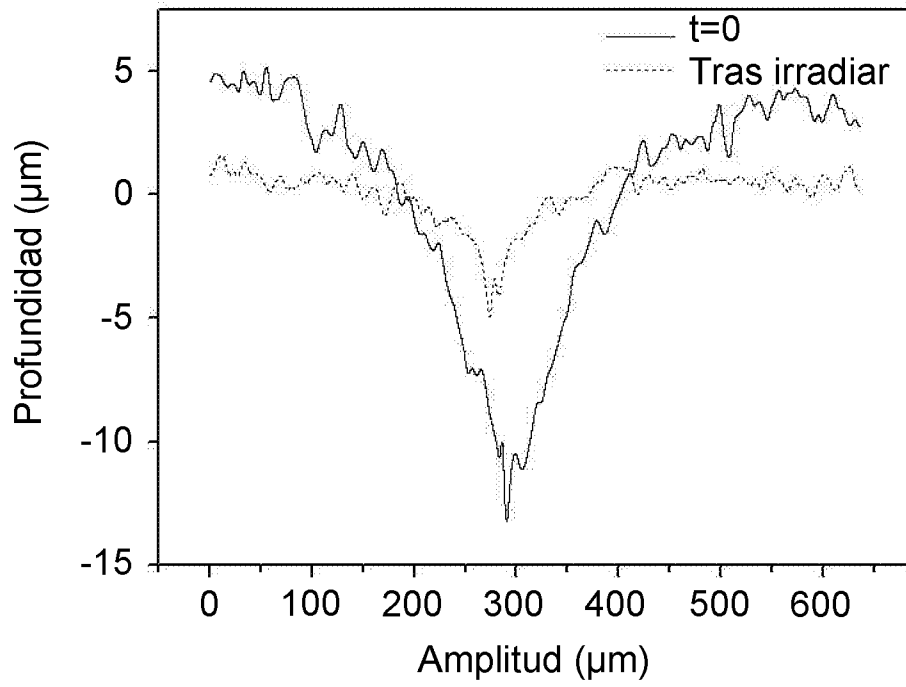


FIG. 3

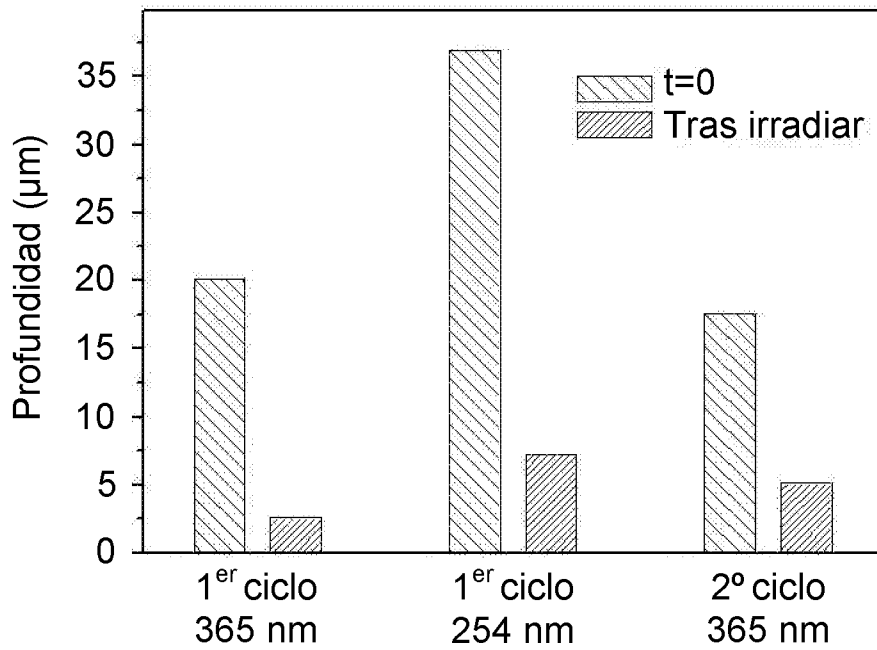


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/070920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D, C08G, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS, NPL, REGISTRY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015067833 A1 (FUNDACION GAIKER Y CSIC) 14/05/2015, the whole document	1-19
A	CN 102153856 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 17/08/2011, abstract in English in the DataBase ESPACENET (European Patent Office)	1-19
A	2012, J Ling et al, Polymer 2012, vol 53, n° 13, pp 2691-2698. "Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives"	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18/08/2016

Date of mailing of the international search report
23/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Fernández Fernández

Telephone No. 91 3495489

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2015/070920

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2015067833 A1	14.05.2015	ES2537618 A1 ES2537618 B1	10.06.2015 05.04.2016
----- CN102153856 A -----	----- 17.08.2011 -----	----- CN102153856B B -----	----- 12.02.2014 -----

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D311/16 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08L75/08 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070920

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C07D, C08G, C08L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS, NPL, REGISTRY

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2015067833 A1 (FUNDACION GAIKER Y CSIC) 14/05/2015, todo el documento	1-19
A	CN 102153856 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 17/08/2011, resumen en inglés en la base de datos ESPACENET (European Patent Office)	1-19
A	J Ling et al, Polymer 2012, vol 53, nº 13, pp 2691-2698. "Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives"	1-19

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
18/08/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
23 de agosto de 2016 (23/08/2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Fernández Fernández
Nº de teléfono 91 3495489

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2015/070920

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2015067833 A1	14.05.2015	ES2537618 A1	10.06.2015
-----	-----	ES2537618 B1	05.04.2016
CN102153856 A	17.08.2011	CN102153856B B	12.02.2014
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C07D311/16 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08L75/08 (2006.01)