

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 155**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2005 E 05026211 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 1792925**

54 Título: **Nuevo material formador de estructuras supramoleculares, proceso y usos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.01.2016**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**HAYES, WAYNE;  
WOODWARD, PHILIP JAMES;  
CLARKE, ALEX y  
SLARK, ANDREW TREVITHICK**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 557 155 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Nuevo material formador de estructuras supramoleculares, proceso y usos

5 La invención se refiere a un nuevo material formador de estructuras supramoleculares por debajo de su temperatura de transición, a un proceso para la elaboración del material y a sus usos.

10 La química supramolecular se centra en ir "más allá" de la química molecular, que son sistemas que contienen más de una molécula. Estos sistemas se basan en interacciones no covalentes tales como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones pi-pi y/o efectos electrostáticos. Por ejemplo, un polímero supramolecular es un compuesto orgánico que obtiene sus propiedades poliméricas a través de combinaciones de enlaces covalentes y de interacciones secundarias específicas con potentes fuerzas de enlace físicas que contribuyen sustancialmente a las propiedades del material resultante. Estos polímeros muestran unas características únicas debido a la presencia de interacciones físicas adicionales que se basan, lo más normalmente, en múltiples interacciones de puentes de hidrógeno, que se denominan interacciones supramoleculares.

15 Los compuestos supramoleculares, tales como los polímeros, son descritos, por ejemplo, en Macromolecules (1995, 28, 782-783) por Lange y Meijer. El método ahí descrito es una polimerización radical de, por ejemplo, estireno y un monómero de maleimida que produce unidades de enlace de H que contienen 3 enlaces de H en una fila. El polímero resultante se mezcló con melamina, dando lugar a una estructura supramolecular que es bastante quebradiza y que no tiene las propiedades mecánicas adecuadas.

20 El documento EP 1 310 533 A2 describe una composición de tinta que contiene un colorante capaz de autoensamblarse en las condiciones apropiadas, de ensamblarse con otros colorantes análogos así como de formar estructuras supramoleculares. Estas últimas se basan en al menos tres interacciones aceptor / donante por unidad de interacción, mientras que al menos una de estas interacciones procede de una unidad heterocíclica. Por lo tanto, son difíciles de elaborar, y por lo tanto, son caros.

25 Sijbesma et al (Science, 278, 1601) desvelan polímeros supramoleculares que comprenden unidades de puentes de hidrógeno cuádruples que son capaces de formar al menos cuatro puentes de H entre sí, dando lugar a unas interacciones físicas entre las diferentes cadenas de polímero. Las interacciones físicas se originan a partir de las múltiples interacciones entre los puentes de hidrógeno (interacciones supramoleculares) entre unidades autocomplementarias, que se basan en 2-ureido-4-pirimidonas, que comprenden al menos cuatro puentes de hidrógeno en una fila.

30 El documento WO 98/14504 A1 describe polímeros supramoleculares que contienen unidades monoméricas que forman puentes de H entre sí, mientras que las unidades monoméricas formadoras de puentes de H por parejas forman al menos 4 puentes de H entre sí. Preferentemente, las unidades monoméricas formadoras de puentes de H son autocomplementarias y constituyen una estructura esencialmente plana. La unidad monomérica que da lugar a la formación del puente de H contiene lo más normalmente un heterociclo y es de naturaleza compleja, y por lo tanto es difícil y cara de elaborar.

35 El documento US 2004/0034190 A1 describe la preparación de polímeros supramoleculares mediante la copolimerización de monómeros que contienen unidades cuádruples de puentes de hidrógeno con monómeros regulares. Los monómeros tienen un grupo polimerizable (a), una fracción de conexión (b) y un elemento estructural (c) que es capaz de formar cuatro puentes de hidrógeno o más. Los elementos estructurales (c) contienen lo más normalmente un heterociclo y son de una naturaleza bastante compleja. Por lo tanto (c), y en particular el propio monómero, es bastante difícil de elaborar, y por lo tanto es caro.

40 El documento WO2005/042641 A1 describe la preparación de un polímero supramolecular que comprende unidades cuádruples de puentes de hidrógeno en el esqueleto del polímero, en el que hay incorporado al menos un monómero que comprende una unidad de 4H en el esqueleto del polímero a través de al menos dos-cuatro grupos reactivos.

45 En todos estos casos, las unidades estructurales 4-H que dan lugar a la formación de los puentes de hidrógeno contienen lo más normalmente un heterociclo y son de naturaleza compleja, y por lo tanto son difíciles y caras de elaborar. Debido a su rigidez, pueden aparecer dificultades en la compatibilidad, la solubilidad y la procesabilidad durante la elaboración o el uso de los polímeros supramoleculares.

50 El documento US 2004/0087755 A1 desvela una cadena polimérica de poliuretano con grupos funcionales capaces de formar un polímero supramolecular. Normalmente se forman a partir de aminas heterocíclicas que reaccionan con grupos terminales de isocianato para producir múltiples enlaces de H por unidades de unión. Debido a su naturaleza, las aminas heterocíclicas son difíciles de disolver o de compatibilizar con otros materiales. Esto limita el número de posibles estructuras que pueden ser producidas y su aplicación.

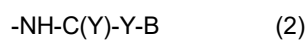
55 El documento US 6.683.151 B1 describe un compuesto que comprende un producto de reacción de (A) un compuesto de isocianato funcional en el que al menos un 40 % en peso, relativo a la cantidad total de (A), tiene un

peso molecular de al menos aproximadamente 500, y (B) un compuesto que contiene nitrógeno capaz de reaccionar con dicho compuesto de isocianato funcional (A). Este compuesto de isocianato funcional (A) es por sí mismo el producto de una reacción entre un isocianato y un compuesto que contiene al menos un grupo funcional y teniendo al menos un 40 % en peso del último un peso molecular medio en peso de al menos aproximadamente 450. El compuesto que contiene nitrógeno (B) es, por ejemplo, melamina, urea, acetoguanamina, benzoguanamina, cianamida y/o isocitosina. El producto de la reacción entre (A) y (B) tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 20.000 y comprende una cantidad eficaz de grupos que son capaces de formar interacciones físicas intermoleculares reversibles, de forma que un compuesto resultante muestre unas propiedades mecánicas poliméricas a una temperatura por debajo de una temperatura de transición. Este compuesto tiene una naturaleza muy compleja, es caro, y debido a las muchas restricciones, no imparte una gran flexibilidad al diseño del producto.

El objeto de la presente invención era proporcionar nuevos tipos de materiales que son capaces de formar reversiblemente estructuras supramoleculares a diferentes temperaturas. Debería ser simple modificar su composición fácilmente, dando lugar a muchos tipos diferentes de propiedades de las estructuras supramoleculares, por lo tanto, adaptándolas y optimizándolas para los diversos requisitos de aplicación. La temperatura de transición, la naturaleza hidrófila y lipófila, así como la polaridad del material deben ser fácilmente ajustables para optimizar las propiedades. Los precursores deberían permitir una síntesis y un procesado fácil y versátil, y los productos resultantes deberían ser fácilmente solubles y/o compatibles con otros materiales. Ambos, los precursores y los productos, deberían ser rentables para permitir su uso en una gran diversidad de aplicaciones. Adicionalmente, las estructuras supramoleculares deben impartir una buena estabilidad a temperaturas elevadas para evitar reacciones secundarias y/u oxidaciones. Ahora se ha averiguado sorprendentemente que todos estos objetivos pueden conseguirse mediante un material que contiene al menos una unidad de "C=O" y/o de "C=S" y al menos un grupo N-H, O-H y/o S-H y en el que el material tiene la estructura



en la que A es un grupo cíclico, aromático y/o alifático y tiene un peso molecular ( $M_n$ ) de menos de 1.000, siendo n un número entre 2 y 4, -X-B es, si n es 2, igual o diferente, y si n es 3 o 4, igual, parcialmente a igual o diferente, y tiene una de las estructuras (2) hasta (3)



siendo Y un átomo de oxígeno y/o de azufre, siendo B un grupo orgánico con al menos un heteroátomo, en el que el heteroátomo está unido a al menos dos átomos de carbono cuando B es lineal o cíclico, y en el que el heteroátomo está unido al menos a un átomo de carbono cuando B está ramificado, teniendo B un peso molecular ( $M_n$ ) de menos de 500 y siendo R un átomo de hidrógeno, un grupo cíclico, aromático y/o alifático u otro grupo B que sea igual o diferente.

La temperatura de transición indica la temperatura por debajo de la cual las interacciones supramoleculares cambian sustancialmente las propiedades físicas de los materiales. Se obtiene mediante mediciones reológicas. Cuando  $G'$  ( $T_1$ ) es la meseta de  $G'$  a baja temperatura y  $G'$  ( $T_2$ ) es la meseta de  $G'$  a elevada temperatura, la temperatura de transición se calcula como la temperatura en la que  $G' = [G'(T_1) - G'(T_2)] / 2$ . La temperatura de transición es amplia y se produce a lo largo de un intervalo de temperatura. El punto medio de la temperatura de transición de los materiales inventivos está entre  $-50^\circ\text{C}$  y  $+200^\circ\text{C}$ , preferentemente entre  $-30^\circ\text{C}$  y  $+150^\circ\text{C}$ , más preferentemente entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $+120^\circ\text{C}$  y en particular entre  $-10^\circ\text{C}$  y  $+80^\circ\text{C}$ .

Bastante por debajo de la temperatura de transición, el material se comporta más como un sólido elástico, y bastante por encima de la temperatura de transición, más como un líquido. Por ejemplo, la estructura supramolecular tiene,  $40^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de transición, un elevado módulo de almacenamiento de 1.000.000 Pa o superior, preferentemente de 5.000.000 Pa o superior, y en particular de 10.000.000 o superior. Sin embargo, una vez que la temperatura aumenta por encima de la temperatura de transición, el módulo de almacenamiento disminuye rápidamente, a  $40^\circ\text{C}$  por encima de la temperatura de transición, hasta aproximadamente menos de 100.000 Pa o menor, y en particular hasta 10.000 Pa o menor, que son típicos de los materiales que tienen un segmento polimérico A. Tienen a presentar un módulo de almacenamiento mayor que los materiales de bajo peso molecular, que tienen preferentemente un módulo de almacenamiento a esta temperatura de incluso 1.000 Pa o menor, preferentemente de 100 Pa o menor, y en particular de 10 Pa o menor. Sin embargo, la diferencia en el módulo de almacenamiento medido estas dos temperaturas es de al menos 1.000 Pa y preferentemente de al menos 10.000 Pa, lo que se aplica en particular a materiales poliméricos. Sin embargo, para los materiales con un peso molecular menor, es preferentemente de al menos 100.000 Pa y en particular de 1.000.000 Pa o superior.

Es de particular importancia que la estructura supramolecular del material inventivo sea reversible. Por lo tanto, la estructura supramolecular se pierde una vez que la temperatura aumenta bastante por encima de la temperatura de transición. Sin embargo, cuando la temperatura cae de nuevo bastante por debajo de la temperatura de transición,

se forma de nuevo esta estructura supramolecular. Este ciclo puede repetirse siempre que la estructura del material siga siendo la misma o prácticamente la misma.

5 Aunque la verdadera estructura supramolecular del material inventivo es desconocida, se cree que se forma una estructura tridimensional ventajosa, dando lugar normalmente a unas mejores propiedades mecánicas que los compuestos planos, que tienden a formar únicamente estructuras bidimensionales.

10 El grupo A de la estructura (1) es de naturaleza cíclica, aromática y/o alifática. Los grupos cíclicos son aromáticos, parcialmente insaturados y/o saturados, mientras que se prefieren los grupos aromáticos y saturados. Los grupos cíclicos también pueden contener heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, aunque dichos heterociclos, que son en particular grupos aromáticos, son menos preferidos. Los grupos alifáticos pueden estar totalmente saturados, parcialmente insaturados y/o pueden contener heteroátomos. Los grupos alifáticos preferidos son hidrocarburos saturados lineales o ramificados. A tiene un peso molecular medio Mn de menos de 1.000, preferentemente menor de 750, más preferentemente menor de 500, y en particular menor de 300.

15 En otra forma de realización, A contiene un segmento oligomérico o incluso polimérico con al menos 3 unidades monoméricas de repetición. Esto es normalmente un polímero de adición o un polímero de crecimiento gradual, aunque pueden usarse asimismo otros tipos de polímeros. No hay ninguna restricción con respecto al tipo de dicho segmento y son un factor importante para la optimización del comportamiento del producto para los diversos requisitos de aplicación. La mayoría de los segmentos oligoméricos o poliméricos típicos son homopolímeros, copolímeros, polímeros en bloque y copolímeros en bloque tales como poliolefina, por ejemplo poli(isobutileno), poli(etileno-co-butileno), poliestirenos, poli(hidroxi estireno), poliacrílicos, ácidos poli(met)acrílicos, poli(met)acrilatos, polialquil(met)acrilatos, polihidroalquil(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, polibutadieno, poliéteres, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), polibutilenglicol, poliésteres, por ejemplo, formados a partir de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos con entre 2 y 15 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos con entre 2 y 14 átomos de carbono, policarbonatos, poliamidas, poliimidaz, poliuretanos, por ejemplo, los elaborados a partir de cualquier diol y diisocianato, poliureas, poliacetales, polisiloxanos, éteres de polivinilo, ésteres de polivinilo y/o de acetato de polivinilo. Los preferidos son poli(isobutileno), poli(etileno-co-butileno), polibutadieno, poli(propilenglicol) y poli(etilenglicol), mientras que los poliuretanos y las poliureas son menos preferidos.

20 Un grado adicional de flexibilidad es el peso molecular de estos segmentos oligoméricos y/o poliméricos. Si contienen únicamente 3 unidades monoméricas de repetición, el peso molecular es más bien bajo. Sin embargo, básicamente no tiene limitación, con la condición de que A tenga un peso molecular (Mn) de menos de 1.000.

25 Un método típico para la elaboración de dichos grupos A de alto peso molecular es dejar reaccionar un diisocianato con el segmento oligomérico y/o polimérico terminado en hidroxilo, en amina y/o en mercapto, en la proporción necesaria para la obtención de oligómeros y/o de polímeros terminados en isocianato, que pueden usarse para reacciones adicionales. Estas reacciones pueden llevarse a cabo a granel o en un disolvente, y son bien conocidas por la persona experta en la materia.

30 El material puede tener entre dos y cuatro sustituyentes diferentes de la fórmula "-X-B". Estos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Si hay 3 o 4 sustituyentes, pueden ser todos iguales, parcialmente iguales y parcialmente diferentes, o pueden ser todos diferentes. En muchos casos se prefieren dos o tres sustituyentes, en particular 2 sustituyentes. A menudo es útil cuando los sustituyentes son iguales o similares. Similar significa, en este contexto, que el peso molecular difiere en no más del 100 %, preferentemente en no más del 50 %, y en particular en no más del 20 %.

35 Adicionalmente, a menudo es ventajoso, pero no es imprescindible, que el tipo de ramificación y/o de grupos cíclicos y/o la ubicación de los heteroátomos de la cadena sea igual o similar, por ejemplo, que difiera en no más de 10 átomos de carbono, preferentemente en no más de 5, y en particular en no más de 3 átomos de carbono.

40 La restricción relativa al peso molecular medio Mn del grupo orgánico B, es que sea menor de 500, preferentemente menor de 150. Los grupos alifáticos preferidos son hidrocarburos saturados lineales o ramificados. Aunque no hay restricciones relativas a la longitud de la cadena, se prefiere que tenga cadenas C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, preferentemente C<sub>3</sub>-C<sub>35</sub>, más preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, y en particular cadenas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

45 Cuando B es lineal o cíclico, contiene al menos un heteroátomo, que está unido a al menos dos átomos de carbono. Cuando B está ramificado, el heteroátomo está unido a al menos un átomo de carbono. Si A y/o B contienen grupos cíclicos, entonces se prefiere que sean grupos cíclicos saturados o aromáticos. También pueden contener heteroátomos, aunque esto es menos preferido, en particular en el caso de los grupos aromáticos. Preferentemente, el heteroátomo en B es nitrógeno, oxígeno y/o y azufre. Por lo tanto, en las estructuras lineales o cíclicas se prefieren éteres, tioéteres y/o aminas secundarias. En las estructuras ramificadas, el heteroátomo también puede formar aminas primarias, alcoholes y/o tioles.

50 En algunos casos se prefiere que tenga dos o más heteroátomos. En dichos casos puede ser ventajoso tener al menos un heteroátomo, preferentemente un átomo de nitrógeno, que está unido a al menos dos átomos de carbono, y otro heteroátomo unido a un átomo de carbono, formando una amina primaria, un alcohol y/o un tiol. Los

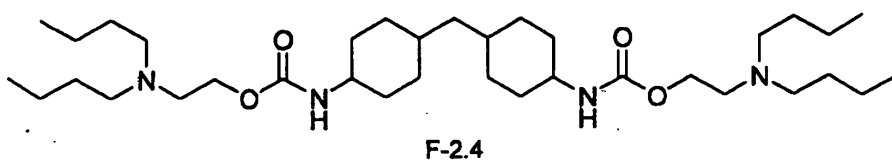
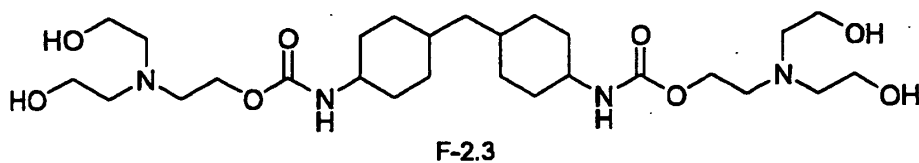
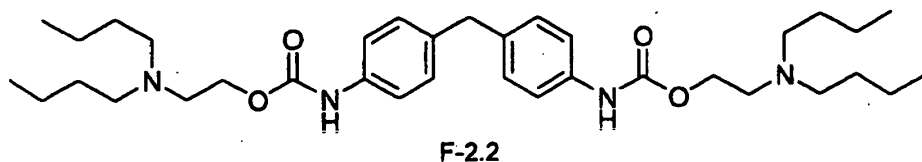
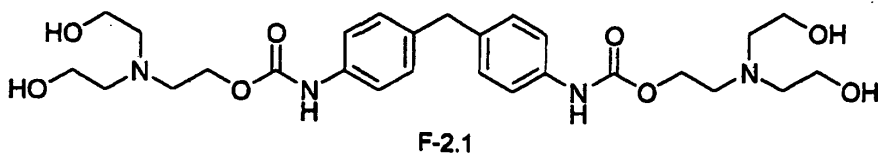
heteroátomos pueden ser incorporados en una secuencia en particular para ayudar a unas interacciones más fuertes, pero también pueden estar distribuidos aleatoriamente.

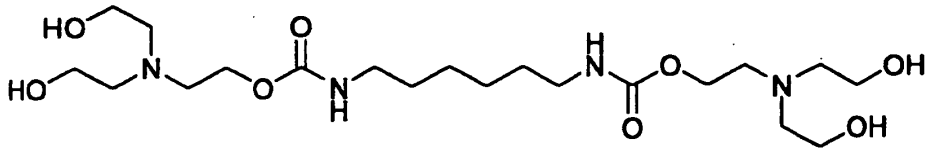
Adicionalmente es posible que B contenga uno o más átomos de halógeno y/o grupos carboxílicos. Se prefiere que estos grupos estén en el final o hacia el final de la cadena. Cuando se usan, a menudo están junto con al menos uno de los heteroátomos preferidos. Por lo tanto, puede obtenerse fácilmente un gran número de estructuras diferentes mediante la modificación de la cantidad y de la posición de los heteroátomos, que aportarán al producto diferentes propiedades. Por lo tanto, puede hacerse uso de esta gran flexibilidad para la optimización del producto para diversos fines, lo que supone una gran ventaja de la actual invención.

Los grupos A y B están unidos entre sí por el grupo X, que contiene un átomo de carbono, al menos un átomo de nitrógeno y al menos un átomo de oxígeno y/o de azufre, así como dos átomos de hidrógeno, según se indica en las estructuras (2) y (3). La mayoría de los grupos típicos son urea, uretano, tiourea y/o tiouretano. Preferentemente, estos grupos se forman mediante la reacción de un isocianato con una amina para formar un enlace urea, o con un alcohol para formar el enlace uretano. Los correspondientes análogos que contienen azufre se obtienen tomando tioisocianato y/o tioles. Sin embargo, también es posible el uso de otros medios, como sabe el artesano experto. Es importante mencionar que los análogos que contienen uretano y azufre están unidos a A a través de nitrógeno, según se muestra en la estructura (2). Sin embargo, se prefieren los grupos urea y uretano.

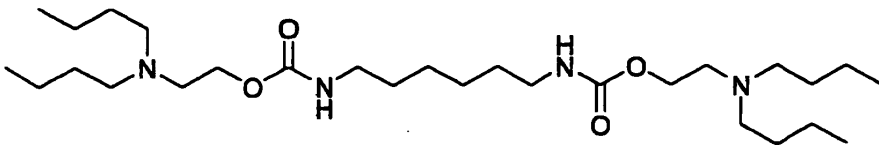
Cuando X es una urea y/o una tiourea, según se indica en la estructura (3), el átomo de nitrógeno, que es parte del grupo X, pero que conecta el grupo B a X, también contiene el grupo R, que es un átomo de hidrógeno, un grupo cíclico, aromático y/o alifático, u otro grupo B que es igual o diferente. En el caso de que R sea un grupo cíclico, aromático y/o alifático, no existen restricciones relativas a la longitud de la cadena, se prefiere que tenga cadenas C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, preferentemente C<sub>2</sub>-C<sub>35</sub>, más preferentemente C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y en particular cadenas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

Algunos de los materiales inventivos preferidos son:

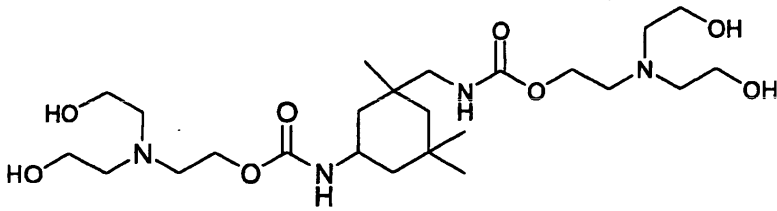




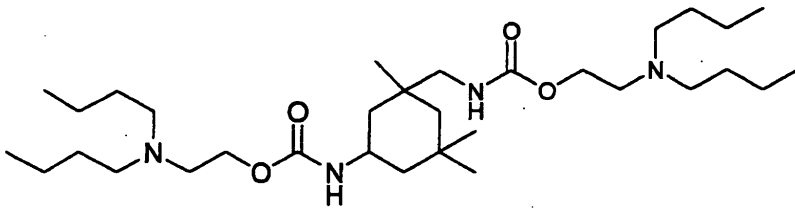
F-2.5



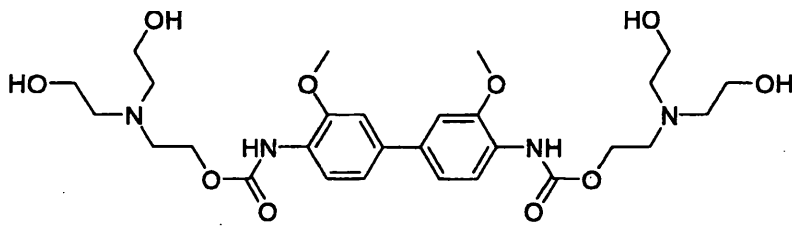
F-2.6



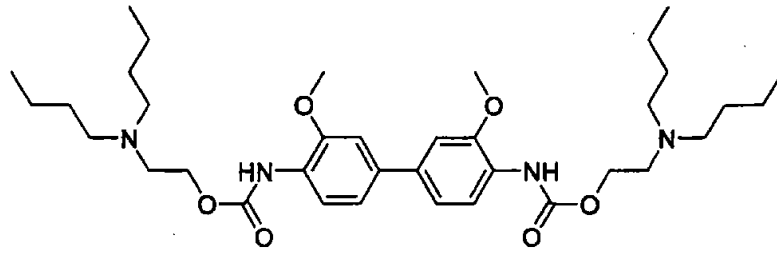
F-2.7



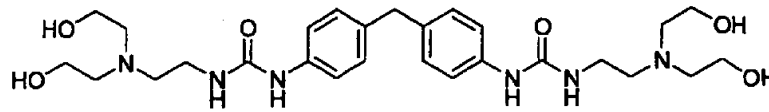
F-2.8



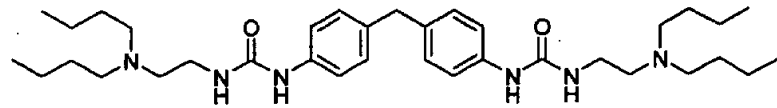
F-2.9



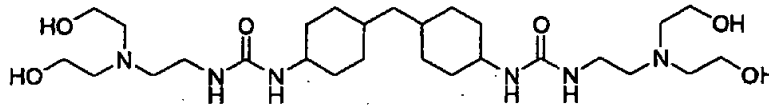
F-2.10



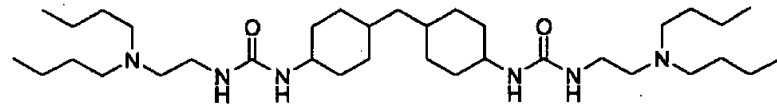
F-3.1



F-3.2



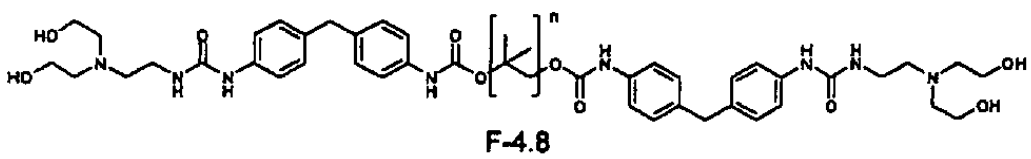
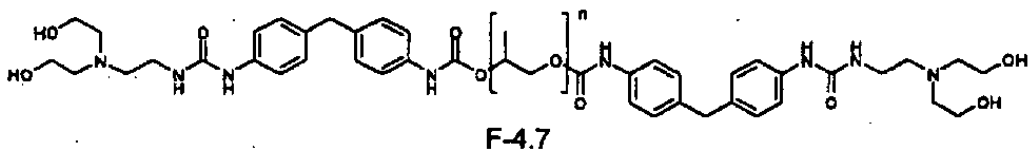
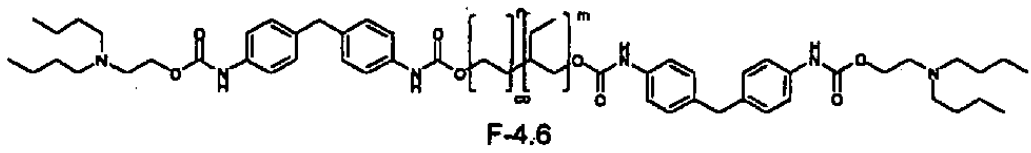
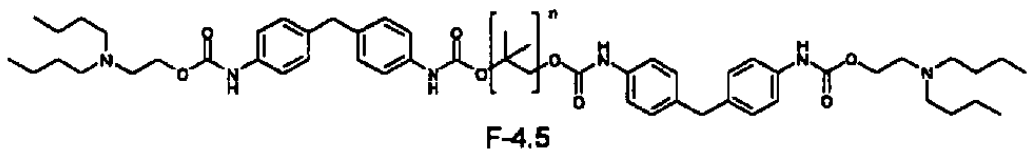
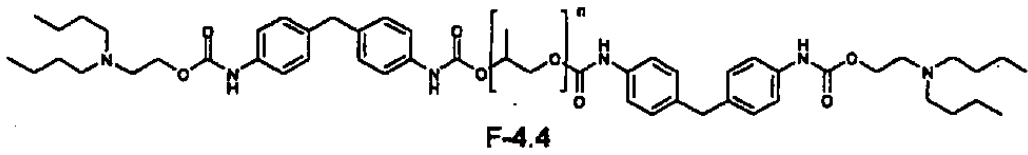
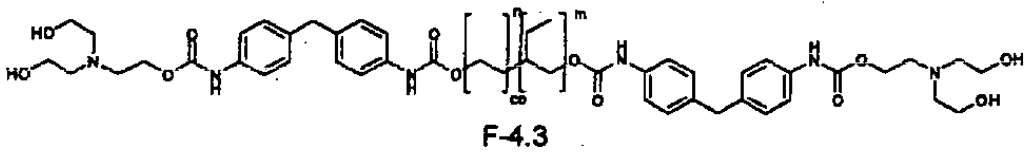
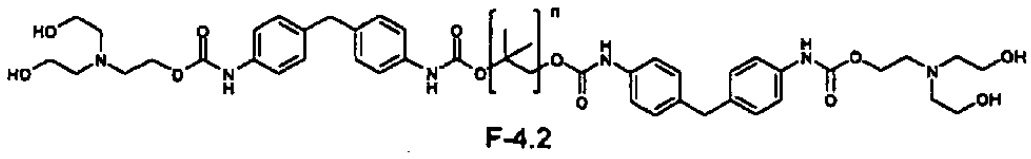
F-3.3

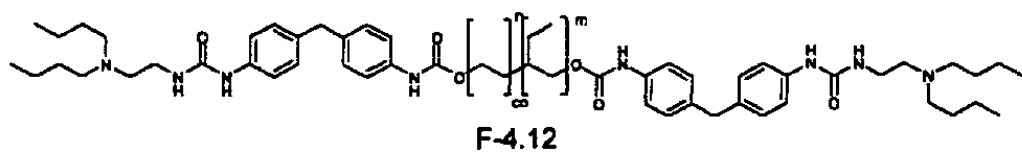
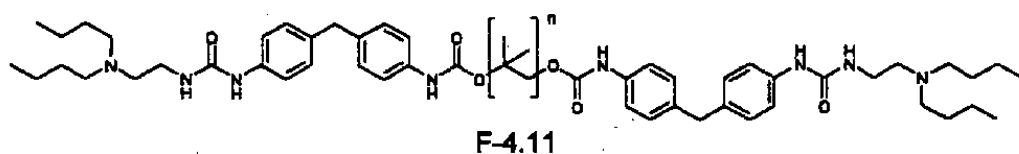
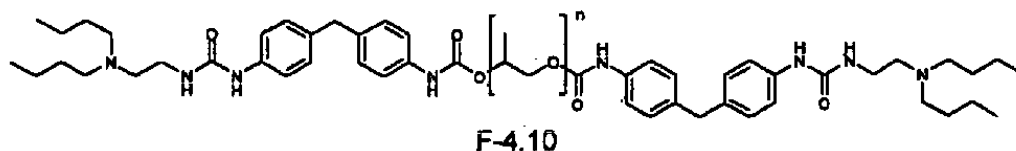
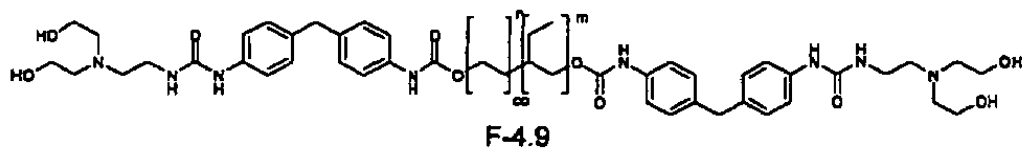


F-3.4









En una forma de realización preferida, el material contiene al menos un grupo reactivo, estable a una temperatura elevada, pero capaz de reaccionar tras una activación no térmica. Esto permite la fijación del material curado. Por lo tanto, el material puede actuar en primer lugar, por ejemplo, como un medio portador, capaz de experimentar una transición de fase, impartiendo los muy diferentes perfiles de viscosidad por encima y por debajo de la temperatura de transición. Sin embargo, después de la aplicación final, a menudo es un requisito que el material ya no tenga más este comportamiento, sino que debería estar en un estado irreversible. Esto puede obtenerse mediante la adición de grupos reactivos al material. Pueden ser parte de A y/o de B, mientras que este último es a menudo, aunque no siempre, preferido. Sin embargo, es un requisito esencial que estos grupos experimenten una reacción después de la activación térmica salvo que sean estimulados mediante un medio descrito a continuación. Esto significa que al menos aproximadamente 50 °C por encima de la temperatura de transición, pero preferentemente aproximadamente 75 °C o más, más preferentemente aproximadamente 100 °C o más, y particularmente aproximadamente 125 °C o más por encima de la temperatura de transición, el material no muestra ningún comportamiento de curado durante al menos algunos minutos, pero preferentemente algunas decenas de minutos o incluso horas.

Dichos grupos reactivos incluyen, pero no se limitan a, un hidroxilo primario, secundario y/o terciario, una amina primaria y/o secundaria, ácidos, tales como grupos ácido carbónico, aldehído, cetona, amida, isocianato, epoxi, anhídrido, imida, carbodiimida, organosilano, haluro de alquilo, haluro de ácido, lactona, lactama, oxazolinona, aziridina, imina, oxazolidina y/o carbonato cíclico, enlaces olefínicos tales como dobles enlaces C-C individuales o diferentes, que pueden estar conjugados. Pueden ser parte de, por ejemplo, residuos vinil y/o (met)acrílicos y/o de alquenos.

El curado del material que contiene los grupos reactivos se produce preferentemente cuando el material ha obtenido su forma final después de la aplicación, que se lleva a cabo mediante medios conocidos por el artesano experto. Éstos incluyen la exposición a radicales, oxígeno, un ácido, una base, agua, catalizadores y/o radiación, tal como UV, infrarrojo, infrarrojo cercano, rayos X, microondas, radiación electrónica y/o ultrasonidos.

No existen restricciones en la elaboración de los materiales inventivos. De hecho, pueden ser elaborados mediante cualquier medio conocido por la persona experta. Sin embargo, un proceso particularmente preferido para la elaboración de un material que es capaz de formar estructuras supramoleculares por debajo de su temperatura de transición, es hacer reaccionar al menos un isocianato y/o un tioisocianato con al menos una amina, un alcohol y/o

un tiol. No hay requisitos generales adicionales sobre el proceso inventivo. Sin embargo, lo más normalmente, los propios reactivos y el producto que se va a obtener definen los parámetros de la reacción tales como la temperatura, el tipo y la cantidad de disolvente, si lo hubiera, así como la duración de la reacción. El proceso preciso depende de la composición química, del peso molecular y de la funcionalidad de los materiales componentes. Puede llevarse a cabo a granel, cuando no se usa nada de disolvente, o en un entorno en el que únicamente son necesarias o de ayuda unas cantidades muy pequeñas de disolvente. Por lo tanto, puede ser de ayuda mezclar únicamente uno de los componentes, tal como el isocianato, la amina o el alcohol, con un disolvente, y añadir el otro reactivo como tal. En particular, los materiales de partida sólidos se disuelven preferentemente en un disolvente, y/o se funden antes de mezclarlos con la amina y/o el alcohol. Por lo tanto, es posible elaborar una reacción por lotes o una reacción en la que uno de los reactivos se añade al otro durante un periodo de tiempo, que puede ser rápido o prolongarse durante horas. Alternativamente, también es posible elaborarlos en cualquier dispositivo de mezcla continua. Son preferidas las condiciones del proceso en las que se minimiza la cantidad de productos secundarios y el producto es fácilmente procesable, y cuando se disuelve en otro medio tal como un disolvente, es fácilmente separable. Dichas técnicas de separación, bien conocidas por la persona experta, pueden ser, pero no se limitan a, una precipitación, seguida de una filtración o una centrifugación, una evaporación, una destilación y/o un secado rotatorio.

Una gran ventaja de la actual invención es este sorprendentemente fácil y versátil proceso. Por lo tanto pueden elaborarse fácilmente una gran diversidad de materiales con diferentes propiedades materiales. Si, por ejemplo, se usan aminas o alcoholes terminados en alquilo, el material es más hidrófobo que cuando se usan, por ejemplo, reactivos terminados en hidroxilo, por lo tanto, las propiedades del material pueden ser fácilmente adaptadas a los requisitos del producto. Por ejemplo, modificando la hidrofilia del grupo A pueden obtenerse compuestos tensoactivos y/o el material puede optimizarse fácilmente como compatibilizador para otros materiales. Adicionalmente, muchos de los materiales inventivos pueden elaborarse con los materiales de partida habituales, dando lugar a productos rentables.

Si el reactivo tiene varios grupos funcionales, entonces a menudo es preferible que únicamente reaccione uno con el isocianato, con objeto de minimizar o incluso de evitar una oligomerización y/o una polimerización del isocianato con la amina, el alcohol y/o el tiol.

Una forma de realización preferida es llevar a cabo la reacción en disolventes. Algunos disolventes típicos son disolventes orgánicos apróticos, por lo que no intervienen en la reacción. Éstos incluyen todos los posibles disolventes-no hay ninguna restricción adicional sobre los mismos. Dichos disolventes pueden ser, pero no se limitan a, éteres cíclicos, lineales y/o ramificados, hidrocarburos tales como alcanos o alquenos, cetonas, disolventes aromáticos tales como piridina, tolueno y/o naftaleno, y disolventes halogenados tales como cloruro de metileno, así como otros. También es posible usar dos o más disolventes diferentes, o una mezcla de uno o más disolventes diferentes. A menudo es una ventaja que los disolventes usados sean al menos parcialmente miscibles en los intervalos de concentración elegidos. Es importante mencionar no es un requisito que los reactivos sean totalmente solubles en el disolvente. A menudo es suficiente con una solubilidad limitada, por lo que el resto del material reactivo está normalmente dispersado en el medio de reacción. Estas pueden ser unas condiciones de reacción favoritas cuando el reactivo está en forma sólida, dado que no es necesario que se disuelva completamente antes de comenzar la reacción. Esto también facilita una reacción controlada, que depende de la velocidad de disolución del material sólido en la fase líquida.

La concentración del reactivo en el disolvente es preferentemente lo más alta posible para reducir la cantidad de disolvente que será necesario eliminar posteriormente. Sin embargo, con objeto de reducir la cantidad de reacciones laterales, a menudo es de ayuda reducir la concentración del reactivo. Por lo tanto, a menudo se prefiere mezclar el isocianato en un primer disolvente a una concentración de menos de aproximadamente el 25 % en peso, preferentemente de menos de aproximadamente el 15 % en peso, más preferentemente de menos de aproximadamente el 10 % en peso, en particular de menos de aproximadamente el 5 % en peso, en el que es completamente miscible o dispersable y al menos ligeramente soluble, seguido de su combinación con la amina y/o el alcohol, que se disuelve o se dispersa en un segundo disolvente a una concentración de más de aproximadamente el 0,1 % en peso, preferentemente de más de aproximadamente el 1 % en peso, más preferentemente de más de aproximadamente el 5 % en peso, y en particular de más de aproximadamente el 10 % en peso, en los que el primer y el segundo disolventes son disolventes orgánicos apróticos y son iguales o diferentes, pero miscibles en los intervalos de concentraciones usados. El proceso inventivo es flexible con respecto al modo de adición de los reactivos. Por lo tanto, no es importante qué reactivo se añade en primer lugar. Para una síntesis continua, se prefiere tener controladas adecuadamente las cantidades añadidas de cada reactivo para evitar reacciones laterales innecesarias.

Mientras que las reacciones con aminas, alcoholes y/o mercaptanos que tienen un único sitio de reacción, son menos críticas de llevar a cabo, debe tenerse especial cuidado en la síntesis de materiales en los que los reactivos, en particular las aminas, los alcoholes y/o los mercaptanos, contienen más de un grupo capaz de reaccionar con los isocianatos. Por lo tanto, el modo de adición, la concentración, la temperatura, así como otros parámetros de la reacción deben ser controlados adecuadamente. Aunque la adición de los reactivos puede llevarse a cabo en algunos casos bastante rápido, tal como en unos minutos, a menudo es preferible en dichos casos la realización de ciclos de adición de varias horas.

Generalmente se prefiere controlar la reacción de una forma tal que la pureza obtenida sea lo suficientemente buena como para que el material pueda ser usado sin ninguna purificación adicional. Dicho grado de pureza puede ser tan bajo como del 50 %, pero a menudo se prefiere que sea tan alto como del 75 %, incluso del 85 %, y en particular del 90 % o superior. Los medios de purificación preferidos son los medios bien conocidos para la purificación de materiales orgánicos, tales como precipitación y/o extracción.

No existen restricciones respecto a los isocianatos que pueden usarse. Es posible el uso de monoisocianatos tales como fenilisocianato, o, normalmente, poliisocianatos orgánicos, que pueden usarse en la práctica de la invención, incluyen alquilen diisocianatos, cicloalquilen diisocianatos, diisocianatos aromáticos y diisocianatos alifáticos-aromáticos. Algunos ejemplos específicos de compuestos adecuados que contienen isocianato incluyen, pero no se limitan a, etilen diisocianato, etiliden diisocianato, propilen diisocianato, butilen diisocianato, trimetilen diisocianato, hexametilen diisocianato, tolueno diisocianato y/o su trímero, ciclopentilen-1,3-diisocianato, ciclohexilen-1,4-diisocianato, ciclohexilen-1,2-diisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato, 2,4'-difenilmetan diisocianato, 2,2-difenilpropan-4,4'-diisocianato, xililen diisocianato, 1,4-naftilen diisocianato, 1,5-naftilen diisocianato, m-fenilen diisocianato, p-fenilen diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobencen-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 2,4-toliliden diisocianato, diclorohexametilen diisocianato, furfuralidilen diisocianato, 1-clorobencen-2,4-diisocianato, 4,4',4''-triisocianato trifenilmetano, 1,3,5-triisocianato-benceno, 2,4,6-triisocianato tolueno, 4,4'-dimetil-difenil-metan-2,2',5,5-tetratetraisocianato, y similares. Aunque dichos compuestos están disponibles en el mercado, los métodos para la síntesis de dichos compuestos son bien conocidos en la materia. Además, pueden usarse los diversos isómeros de alfa., alfa., alfa.'-alfa.'-tetrametil xilen diisocianato. Algunos isocianatos aromáticos útiles incluyen fenilisocianato, los diversos isómeros del tolueno diisocianato tales como 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato y/o mezclas de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato y/o su trímero, meta-xilendiisocianato y para-xilendiisocianato, 4-cloro-1,3-fenilen diisocianato, 1,5-tetrahidronaftalen diisocianato, 4,4'-dibencil diisocianato y 1,2,4-bencen triisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato (MDI), 2,4'-difenilmetan diisocianato, mezclas de 4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato y 3,3'-dimetil-difenilmetan-4,4'-diisocianato. Algunos poliisocianatos alifáticos útiles incluyen los diisocianatos alifáticos tales como etilen diisocianato, 1,2-diisocianato propano, 1,3-diisocianato propano, 1,6-diisocianato hexano, 1,4-butilen diisocianato, lisin diisocianato, hexametilen diisocianato (HDI), bis-ciclohexilisocianato 1,4-metileno. Algunos poliisocianatos poliméricos adecuados son tales como poliisocianatos cicloalifáticos y/o aromáticos y/o polimetilen polifenilen poliisocianatos (MDI poliméricos). Entre los isocianatos usables están incluidos aquellas modificaciones que contienen estructuras de carbodiimida, de alofonato, de uretano o de isocianurato. Se prefieren los MDI poliméricos no modificados y las mezclas de MDI poliméricos y de MDI 2,4 y 4,4' puros, y MDI codificados con carbodiimida. Estos poliisocianatos se preparan mediante los métodos convencionales conocidos en la materia, por ejemplo, la fosgenación de la correspondiente amina orgánica. Algunos compuestos que contienen isocianato particularmente preferidos son fenil isocianato, metilendibis(fenildiisocianato) (MDI), 2,4'-MDI, 4,4'-MDI y MDI polimérico), isoforona diisocianato (IPDI) y/o su trímero, tolueno diisocianato (TDI) y/o su trímero, fenil isocianato, 4,4'-metilen bis(fenilisocianato) hidrogenado (HMDI) y/o hexano diisocianato y/o su trímero y/o tetrametilxililen diisocianato.

Puede usarse un amplio abanico de aminas diferentes. Es importante que contengan, además del grupo amino primario o secundario, que reaccionará con el isocianato o con el tioisocianato, otro heteroátomo para cumplir los requisitos de B como se ha definido anteriormente. Sin embargo, las aminas monofuncionales tienen generalmente la estructura  $R_1R_2NH$ , en la que  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente H o alquilo  $C_1$  hasta  $C_{22}$ ; arilo  $C_6$  hasta  $C_{28}$  o aralquilo  $C_6$  hasta  $C_{28}$ , que contienen al menos un heteroátomo adicional, preferentemente nitrógeno, oxígeno y/o azufre. Incluye cualquier grupo que contenga un grupo funcional que contenga dicho heteroátomo, tal como alcohol, amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria, cetona, y sustituciones con ácido carboxílico, aunque los grupos iónicos son menos preferidos. Las aminas monofuncionales preferidas son aquellas que tendrán una baja irritación cutánea si quedan sin reaccionar en la formulación, tales como 2-amino-2-metilpropanol o alquilaminas superiores primarias y secundarias, así como alcanolaminas primarias y secundarias. Otros ejemplos de diaminas lineales adecuadas incluyen la gama de Jeffamina™ tales como las polioxipropilen diaminas disponibles como Jeffamina™ D230, Jeffamina™ D400 y Jeffamina™ D2000, así como Jeffamina™ EDR-148, una trietilenglicol diamina. Algunos ejemplos de alquildiaminas sustituidas ramificadas incluyen 2 metil 1,5 pentano diamina, 2,2,4 trimetil-1,6 hexano diamina y 2,4,4 trimetil-1,6 hexano diamina. También pueden usarse diaminas cíclicas tales como isoforona diamina, ciclohexano diamina, piperazina y 4,4'-metilen bis(ciclohexil amina), 4,4'-2,4' y 2,2'-diaminodifenilmetano, 2,2,4 trimetil-1,6 hexano diamina, 2,4,4 trimetil-1,6 hexano diamina y polioxipropilen diaminas. Las alcanolaminas son compuestos que contienen fracciones de amina y fracciones de hidroxilo. Algunos ejemplos adecuados de alcanolaminas incluyen 2-(metil amino) etanol, N-metildietanolamina y similares. Algunos ejemplos adecuados de compuestos que contienen un grupo amino y un grupo adicional seleccionado de entre amino e hidroxil incluyen poliamidas o poliéteres terminados en diaminas, alcanolaminas y amina. También pueden usarse mezclas de dichos compuestos. La concentración global de uretano diol está en el intervalo del 1 al 99 % en peso, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 1 al 50 % en peso y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 2,5 al 25 % en peso, aunque esto no es limitante para trietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina. Algunas aminas polifuncionales útiles incluyen piperazina, tris(2-aminoetil)amina y poliéteres terminados en amina, tales como JEFFAMINE D230 y JEFFAMINE D400 de Huntsman Corporation, Salt Lake City, Utah. Adicionalmente, aminas primarias y/o secundarias, tales como aminas alifáticas (por ejemplo, 1,2-diaminoetano), oligómeros de 1,2-diaminoetano (por ejemplo, dietileno-triamina, trietilenotetramina o pentaetilenohexamina). Algunas aminas particularmente preferidas incluyen dialcanolamina tal como dietanolamina,

N-(2-aminoalquil) dialcanolamina, tal como N-(2-aminoetil) dietanolamina y/o N-(2-aminoetil) dibutilamina y estructuras cíclicas tales como 1-(2-aminoetil) piperazina.

En la práctica de la invención puede usarse cualquier alcohol, siempre que contenga un heteroátomo adicional para cumplir los requisitos de B. Este incluye dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, 1,1,1-trimetil propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,6-hexanotriol, o-metil glucósido, pentaeritritol, sorbitol, y sacarosa, fructosa, glucosa o cualquier otro alcohol de azúcar, trietanolamina, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, alcoholes polihídricos que tienen entre 2 y 15 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen entre 2 y 14 átomos de carbono. Algunos ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, 1,4,6-octanotriol, glicerol monalil éter, glicerol monoetil éter, 2-etilhexano-diol-1,4, ciclohexanodiol-1,4, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxi-etoxi) propano y similares. También es posible el uso de polioles tales como polihidroxi éteres (polialquilén éter glicoles o polihidroxi polialquilén éteres sustituidos o no sustituidos), polihidroxi poliésteres, los aductos de óxido de etileno o de propileno de polioles y ésteres de glicerol monosustituidos, así como mezclas de los mismos. Algunos ejemplos de poliéter polioles incluyen un poliéter lineal y/o ramificado que tiene cifras plurales de enlaces éter y al menos dos grupos hidroxilo, y no contiene sustancialmente ningún grupo funcional distinto a los grupos hidroxilo. Algunos ejemplos del poliol poliéter pueden incluir polioxialquilen polioliol tal como polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilén glicol y similares. Además, también puede emplearse un homopolímero y un copolímero de los polioxialquilén polioles. Los copolímeros particularmente preferibles de los polioxialquilén polioles pueden incluir un aducto de al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerina, 1,2,6-hexano triol, trimetilol propano, trimetilol etano, tris(hidroxifenil) propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilenodiamina y etanolamina; con al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. En el mercado hay disponibles varios polioles adecuados. Algunos ejemplos no limitantes incluyen Voranol P400, P725, P1.000, P2000, P4000 (Dow). Algunos poliésteres de polioles no limitantes disponibles comercialmente que pueden usarse en la práctica de la invención incluyen Dynacol 7360, 7380, 7381 (Degussa-Huls), Rucoflex S-105-30 (Bayer) y Stepanpol PN110 (Stepan). Algunos copolímeros de polioxietileno / polioxipropileno y aductos de polioxipropileno adecuados son poliéter polioles que tienen una funcionalidad de al menos dos. Algunos alcoholes preferidos incluyen trialcanolamina, tal como trietanolamina, dialquialcanolamina, tal como dialquiletanolamina y/o dibutiletanolamina, 4-(2-hidroxi-etil) morfolina, dietilenglicol, trietilenglicol y/o bis(O,O'-2-aminoetil) etilenglicol, glicerol y sus derivados, trimetilolpropano y derivados alcoxilados, pentaeritritol y derivados alcoxilados, dipentaeritritol y derivados alcoxilados, tripentaeritritol y derivados alcoxilados 1,4,6-octanotriol, 1,2,6-hexanotriol, sacarosa, glucosa, fructosa, poliéter trioles, etileno diamina propoxilada, dietileno triamina propoxilada y/o polioles de Mannich.

Algunos tioles o mercaptanos útiles son tioles alifáticos que incluyen alcanos, alquenos y alquinos tioles con al menos dos o más grupos -SH, tales como politioles tales como 2,2'-oxitris(etano tiol) y ésteres de di- y tri-mercaptopropionato de poli(oxietileno) dioles tioglicol, así como trioles. Sin embargo, también es posible tener monomercaptanos y/o tioéteres con al menos otro heteroátomo, preferentemente nitrógeno y/u oxígeno. En el caso de un tioéter, es importante que la molécula tenga al menos un grupo capaz de reaccionar con el isocianato, tal como un alcohol y/o un éter. Adicionalmente, también es posible el uso de polioles de silicona y/o de poliaminas y/o de perfluoroalquil polioles funcionales, trimetilol propano tris(3-mercaptopropionato), pentaeritritol tetraquis(3-mercaptopropionato), dipentaeritritol hexaquis(tioglicolato), tripentaeritritol octaquis(tioglicolato).

El material inventivo puede usarse muy ampliamente. Las aplicaciones más típicas hacen uso del comportamiento supramolecular del material inventivo, dado que imparte unas propiedades muy diferentes a unas temperaturas por debajo de su temperatura de transición en comparación con por encima. Sin embargo, el uso de estos materiales no está limitado a estos usos. En particular, si el material tiene unas características específicas adicionales, tales como, por ejemplo, propiedades de adherencia y/o adhesivas, el material puede ser usado como tal. Sin embargo, un uso preferido es aquel en el que el material está en primer lugar en un estado por debajo de su temperatura de transición, seguido de un aumento de la temperatura hasta aproximadamente o por encima de su temperatura de transición, llevar a cabo una etapa del proceso y posteriormente disminuir la temperatura por debajo de la temperatura de transición. Por lo tanto, el material se comporta en primer lugar en forma de un sólido y después de aumentar la temperatura, se reduce la viscosidad. La gran ventaja de estos materiales es que el intervalo de temperatura de transición es francamente amplio, permitiendo así ajustar básicamente cualquier viscosidad entre la viscosidad máxima y la mínima mediante la selección de la temperatura apropiada.

Dicha etapa del proceso puede ser básicamente cualquier etapa del proceso. Una particularmente preferida es la mezcla del material con otro material, en particular con polímeros, otro material supramolecular, oligómeros, monómeros, plastificantes, adherentes, disolventes, diluyentes, colorantes, pigmentos, tensioactivos y/o catalizadores. Otra etapa preferida del proceso es la aplicación del material sobre un sustrato, en particular papel, papel recubierto, madera, metal, plástico, tela, textiles, fibras y/o diversos materiales compuestos, celulosa, aluminio, estaño, acero, cobre, poliestireno, acrílico, policarbonato, PVC, poliolefinas tales como polipropileno y/o polietileno, ABS, poliéster, PET, PEN, poliamida, nailon, poliuretano, mientras que las superficies podrían experimentar un tratamiento superficial conocido en la materia, tal como la aplicación de imprimadores, un tratamiento de llama, un tratamiento de plasma tal como un tratamiento con plasma de aire y/o un tratamiento de corona. Una etapa del proceso preferida adicional es la encapsulación de otro material, que puede ser después liberado en diversas

condiciones. Dichos otros materiales son en particular compuestos farmacéuticos, agroquímicos y/o antisépticos, fungicidas, catalizadores, fragancias, fármacos y/o colorantes.

Adicionalmente, el material inventivo puede usarse de muchas formas. Algunos ejemplos no limitantes incluyen el uso del material inventivo como un adhesivo mono o bicomponente, en particular adhesivos de fusión en caliente, adhesivos reactivos de fusión en caliente, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos estructurales, adhesivos líquidos y/o adhesivos de contacto, tintas, en particular tintas para empaquetamiento y/o tintas para aplicaciones electrónicas tales como imágenes, fotografía y/o tintas para inyección de tinta, adicionalmente recubrimientos protectores, decorativos y funcionales, en particular pinturas, barnices y/o suelos, adicionalmente puede usarse en productos de extrusión, en moldeo por inyección, en moldeo por soplado, en moldeo por inyección reactiva, espuma, elastómeros, tensioactivos, modificadores de la reología, materiales para su uso en aplicaciones electrónicas, en particular embalajes semiconductores y ensamblajes microelectrónicos, materiales de circuito, recubrimientos conformacionales, materiales de gestión térmica, ensamblajes de componentes en dispositivos electrónicos, en tarjetas de circuitos impresos, en componentes de ordenadores y/o en pantallas planas; aplicaciones de cuidado personal tales como su uso en aerosoles para el cabello, champús, acondicionadores, lociones, filtros solares, preparaciones para el cuidado de la piel y productos cosméticos en forma de un material de encapsulación, tal como para la administración de fármacos y/o la liberación de catalizadores.

Esta invención puede ilustrarse mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Parte Experimental General:

Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich the Chemical Company Lancaster y en Acros Chimica, y se usaron según se recibieron, sin ninguna purificación adicional. Los diferentes disolventes usados se secaron mediante una destilación en una atmósfera inerte, tetrahydrofurano (THF) en cetil benzofenona sódica, acetona en sulfato de calcio anhidro, diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) en hidruro de calcio y etanol en tamices moleculares de 4 Å. La cromatografía en capa fina (TLC) se llevó a cabo en láminas de aluminio (10 x 5 cm) recubiertas con Merck 5735 Kieselgel 60F. El desarrollo de las placas se llevó a cabo bajo una lámpara de UV (longitud de onda,  $\lambda = 365$  y 254 nm) y si fue necesario se tiñeron con una solución de permanganato de potasio. Se usó Sorbisil 60 (de 0,040-0,063 mm de malla, Merck 9385) para llevar a cabo una cromatografía en columna. Los puntos de fusión de los ésteres de carbamato MDI se obtuvieron a partir de barridos de DSC y se presentan como los puntos iniciales. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN) se llevaron a cabo con un espectrómetro Bruker AC250 (a 250 MHz) o Bruker AMX400 (a 400 MHz) (mediante el uso del disolvente deuterado como inmovilizador y disolvente residual o tetrametilsilano como patrón interno). Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN) se llevaron a cabo con un espectrómetro Bruker AC250 (a 62,5 MHz) o Bruker AMX400 (a 100 MHz). Los análisis espectroscópicos por infrarrojos (IR) se llevaron a cabo con un espectrofotómetro de infrarrojos de transformada de Fourier Perkin-Elmer 1720-X mediante el uso de discos de KBr para la preparación de las muestras, salvo que se indique de otro modo. Los espectros de masas de baja resolución se llevaron a cabo mediante el uso de un espectrómetro de masas con cromatografía líquida Micromass (CL-EM), con un detector de matriz de fotodiodos Waters 996 y una bomba Hewlett Packard serie 1050. Los datos fueron adquiridos con el programa informático MassLynx (versión 3.5). Se llevó a cabo una calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments DSC 2920. La DSC se realizó un barrido desde  $-50$  °C hasta  $150$  °C y desde  $30$  °C hasta  $200$  °C a una velocidad de  $3$  °C/min modulada. Todos los datos de los análisis térmicos fueron analizados mediante el uso del programa de análisis universal de TA Instruments. El análisis de la DSC implicó el suavizado controlado informáticamente ( $15$  °C) de la derivada (diferencial) del  $C_p$  complejo. La estabilidad térmica fue evaluada mediante el uso de un analizador termogravimétrico TA Instruments Hi-Res TGA 2950, monitorizando el peso de la muestra en función de la temperatura mediante el calentamiento de la muestra desde la temperatura ambiente hasta  $500$  °C a una velocidad de  $10$  °C por minuto. La reología se evaluó mediante el uso de un reómetro TA Instruments AR 2000 en modo oscilatorio con una tensión del  $0,1$  % y una frecuencia angular de  $10$  radianes por segundo mediante el uso de placas paralelas a una velocidad de enfriamiento de  $3$  °C por minuto.

#### Ejemplo 1 (Comparaciones)

Ejemplo 1.1: síntesis y caracterización de 4,4'-metilenbis(2-metil éster del ácido fenil-carbámico).

Se añadió metanol seco (~ 50 ml) a un matraz que contenía MDI (2,50 g, 10 mmol) y la mezcla se agitó durante 3 horas. El exceso de disolvente se eliminó a vacío para producir el producto puro en forma de un sólido de color blanco (3,01 g, 96 %); p.f. de  $188$  °C; RMN  $^1\text{H}$  (DMSO)  $\delta$  3,64 (s, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 3,79 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 7,08-7,11 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 7,33-7,36 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 9,55 (s, 2H, 2 x NH); RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO) 8 48,95 ( $\text{CH}_3$ ), 51,87 ( $\text{CH}_2$ ), 118,69 (ArC), 129,20 (ArC), 135,84 (ArC), 137,40 (ArC), 154,35 ( $\text{CO}_2$ ).

Ejemplo 1.2: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(etil éster del ácido fenil-carbámico).

A una solución de MDI (2,50 g, 10 mmol) en THF seco (10 ml) se añadió etanol (30 ml). Esto se agitó a la temperatura ambiente durante 2 horas. Después el disolvente se eliminó a vacío para producir un sólido de color blanco. Esto se purificó mediante una separación cromatográfica sobre sílice con acetato de etilo como eluyente. El producto obtenido era un sólido de color blanco (3,20 g, 94 %); p.f. de  $134$  °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.974 (C-H),

2.860 (C-H), 1.733 (C=O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,26-1,32 (t, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,0$ ), 3,87 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ,  $J = 7,0$ ), 6,66 (s a, 2H, NH), 7,06-7,11 (AA'XX', 4H, ArH), 7,25-7,30 (AA'XX', 4H, ArH); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14,97 ( $\text{CH}_3$ ), 40,93 ( $\text{OCH}_2$ ), 61,58 ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 119,34 (ArC), 129,80 (ArC), 136,44 (ArC), 136,65 (ArC), 154,15 (C=O).

5 Ejemplo 1.3: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(n-propil éster del ácido fenil-carbámico).

A una solución de MDI (2,00 g, 8 mmol) en THF seco (10 ml), se añadió n-propanol (20 ml). Esto se agitó a la temperatura ambiente durante 2 horas. Después el disolvente se eliminó a vacío y el sólido de color blanco resultante se purificó mediante una separación cromatográfica sobre sílice con acetato de etilo como eluyente. Esto proporcionó el producto en forma de un sólido de color blanco, (2,30 g, 78 %); p.f. de 120 °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.974 (C-H), 2.861 (C-H), 1.733 (C=O); RMN  $^1\text{H}$  ( $d_6$ -DMSO)  $\delta$  0,89-0,95 (t, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,5$ ), 1,55-1,69 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 3,78 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 3,98-4,03 (t, 4H, 2 x  $\text{OCH}_2$ ,  $J = 7,0$ ), 7,07-7,11 (AA'XX', 4H, 2 x ArH), 7,34-7,37 (AA'XX', 4H, 2 x ArH), 9,52 (s, 2H, 2 x NH); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $d_6$ -DMSO)  $\delta$  10,62 ( $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ ), 22,26 ( $\text{OCH}_2$ ), 65,91 ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 118,66 (ArC), 129,18 (ArC), 135,76 (ArC), 137,49 (ArC), 154,00 (C=O).

15 Ejemplo 1.4: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(isopropil éster del ácido fenil-carbámico).

A una solución de MDI (2,00 g, 8 mmol) en THF seco (10 ml), se añadió isopropanol (20 ml). Esto se agitó a la temperatura ambiente durante dos horas. Después el disolvente se eliminó a vacío para producir el producto puro en forma de un sólido de color blanco, (2,77 g, 94 %); p.f. de 152 °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.975 (C-H), 2.861 (C-H), 1.730 (C=O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,27-1,29 (d, 12H, 4 x  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,5$ ), 3,87 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,95-5,05 (m, 2H, CH), 6,54 (s, 2H, 2 x NH), 7,07-7,10 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 7,26-7,30 (AA'XX', 4H, 4 x ArH); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  22,51 ( $\text{CH}_3$ ), 40,93 ( $\text{OCH}$ ), 69,06 ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 119,23 (ArC), 129,80 (2 x ArC), 136,54 (ArC), 153,72 (C=O).

25 Ejemplo 1.5: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(n-butil éster del ácido fenil-carbámico).

A una solución de MDI (2,00 g, 8 mmol) en THF seco (10 ml), se añadió n-butanol (20 ml). Esto se agitó a la temperatura ambiente durante dos horas. Después se eliminó a vacío una proporción del disolvente y el sólido oleoso de color blanco resultante se purificó mediante una separación cromatográfica sobre sílice con acetato de etilo como eluyente. Esto proporcionó el producto en forma de un sólido de color blanco (2,67 g, 84 %); p.f. de 117 °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.974 (C-H), 2.860 (C-H), 1.733 (C=O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,91-0,97 (t, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,5$ ), 1,39-1,48 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 1,59-1,70 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 3,88 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4,12-4,18 (t, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6,5$ ), 6,57 (s, 2H, 2 x NH), 7,07-7,11 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 7,27-7,30 (AA'XX', 4H, 4 x ArH); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,62 ( $\text{CH}_3$ ), 10,79 ( $\text{CH}_2$ ), 22,26 ( $\text{CH}_2$ ), 25,99 ( $\text{OCH}_2$ ), 65,91 ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 118,66 (ArC), 129,17 (ArC), 135,75 (ArC), 137,49 (ArC), 154,00 (C=O).

40 Ejemplo 1.6: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(t-butil éster del ácido fenil-carbámico).

A un matraz que contiene MDI (2,5 g, 10 mmol) se añadió t-butanol (20 ml) y la mezcla se agitó 50 °C durante cuatro horas. Se formó una suspensión de color blanco y esta se filtró a vacío. El sólido de color blanco resultante se lavó con éter y se filtró de nuevo a vacío. El sólido de color blanco se purificó después mediante una separación cromatográfica sobre sílice con acetato de etilo como eluyente. Esto proporcionó el producto en forma de un sólido de color blanco (1,17 g, 29 %); p.f. de 188 °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.974 (C-H), 2.861 (C-H), 1.727 (C=O) RMN  $^1\text{H}$  ( $d_6$ -DMSO)  $\delta$  1,51 (s, 18H, 6 x  $\text{CH}_3$ ), 3,82 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 7,10-7,13 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 7,38-7,41 (AA'XX', 4H, 4 x ArH); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  28,74 ( $\text{CH}_3$ ), 40,90 (C-O), 81,07 ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 119,14 (ArC), 129,76 (ArC), 136,38 (ArC), 136,73 (ArC), 153,50 (C=O).

50 Ejemplo 1.7: síntesis y caracterización del 4,4' metilenbis(n-hexil éster del ácido fenil-carbámico).

A una solución de MDI (2,00 g, 8 mmol) en THF seco (10 ml) se añadió n-hexanol (3,30 ml, 32 mmol). Esto se agitó a la temperatura ambiente durante dos horas. Después el disolvente se eliminó a vacío y el sólido de color blanco resultante se purificó mediante una separación cromatográfica sobre sílice con acetato de etilo como eluyente. Esto proporcionó el producto en forma de un sólido de color blanco (1,98 g, 54 %); p.f. de 108 °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.975 (C-H), 2.861 (C-H), 1.734 (C=O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,87-0,92 (t, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6,5$ ), 1,26-1,43 (m, 12H, 6 x  $\text{CH}_2$ ), 1,60-1,69 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 3,88 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4,11-4,17 (t, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6,5$ ), 6,55 (s, 2H, 2 x NH), 7,08-7,11 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 7,27-7,30 (AA'XX', 4H, 4 x ArH); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14,43 ( $\text{CH}_3$ ), 22,96 ( $\text{CH}_2$ ), 25,94 ( $\text{CH}_2$ ), 29,30 ( $\text{CH}_2$ ), 31,86 ( $\text{CH}_2$ ), 40,93 ( $\text{CH}_2$ ), 65,80 ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 119,25 (ArC), 129,82 (ArC), 136,42 (ArC), 136,64 (ArC), 153,93 (C=O).

60 Ejemplo 1.8: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(ciclohexil éster del ácido fenil-carbámico).

A una solución de MDI (2,00 g, 8 mmol) en THF seco (10 ml) se añadió ciclohexanol (3,30 ml, 32 mmol). Esto se agitó a la temperatura ambiente durante dos horas. Después el disolvente se eliminó a vacío y el sólido de color blanco resultante se purificó mediante una separación cromatográfica sobre sílice con acetato de etilo como eluyente. Esto proporcionó el producto en forma de un sólido de color blanco (2,82 g, 78 %); p.f. de 142 °C; IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.973 (C-H), 2.857 (C-H), 1.728 (C=O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1,18-1,95 (m, 20H, 10 x  $\text{CH}_2$ ), 3,87 (s, 2H,

ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,68-4,77 (m, 2H, 2 x CH), 6,53 (s, 2H, 2 x NH), 7,07-7,11 (AA'XX', 4H, 4 x ArH), 7,27-7,30 (AA'XX', 4H, 4 x ArH.); RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ 24,19 (CH<sub>3</sub>), 25,78 (CH<sub>2</sub>), 32,33 (CH<sub>2</sub>), 40,92 (OCH<sub>2</sub>), 73,98 (ArCH<sub>2</sub>Ar), 119,16 (ArC), 129,81 (ArC), 136,52 (ArC), 136,56 (ArC), 153,65 (C=O).

5 Tabla 1: resumen de las comparaciones realizadas de acuerdo con la descripción general del Ejemplo 1.

Exp. n.º	Alcohol		Isocianato		Producto obtenido	Rendimiento [ %]	p.f. [ °C]
	Tipo	[ml]	Tipo	[g]			
1.1	Metanol	50	MDI	2,50	4,4'-Metilenbis(2-metil éster del ácido fenil-carbámico)	96	188
1.2	Etanol	30	MDI	2,50	4,4'-Metilenbis(etil éster del ácido fenil-carbámico)	94	134
1.3	<i>n</i> -propanol	20	MDI	2,00	4,4'-Metilenbis( <i>n</i> -propil éster del ácido fenil-carbámico)	78	120
1.4	isopropanol	20	MDI	2,00	4,4'-Metilenbis(isopropil éster del ácido fenil-carbámico)	94	152
1.5	<i>n</i> -butanol	20	MDI	2,00	4,4'-Metilenbis( <i>n</i> -butil éster del ácido fenil-carbámico)	84	117
1.6	<i>t</i> -butanol	10	MDI	2,50	4,4'-Metilenbis( <i>t</i> -butil éster del ácido fenil-carbámico)	29	188
1.7	<i>n</i> -hexanol	3,3	MDI	2,00	4,4' Metilenbis( <i>n</i> -hexil éster del ácido fenil-carbámico)	54	108
1.8	Ciclo-hexanol	3,3	MDI	2,00	4,4'-Metilenbis(ciclohexil éster del ácido fenil-carbámico)	78	142

Ninguno de estos materiales mostró indicación alguna de tener un comportamiento supramolecular, según se confirmó mediante las mediciones de DSC. Sólo estaban los puntos de fusión observados, según se indicó anteriormente.

10

#### Ejemplo 2 (ejemplos con uretano)

Procedimiento experimental general para la síntesis de bis-uretanos terminados en hidroxilo.

15 A una solución de trietanolamina (3,04 g, 20,4 mmol) en THF seco (25 ml) en una atmósfera de argón mantenida a reflujo se añadió gota a gota una solución de un *bis*-isocianato (10,0 mmol) en THF seco (75 ml) durante un periodo de aproximadamente 90 minutos. Después, esta mezcla se calentó y se agitó durante 1 hora y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Después, la reacción se vertió en *n*-pentano (350 ml) que se enfrió a -78 °C. Se formó un precipitado de color blanco, que se eliminó mediante una filtración a vacío. Este material se precipitó de nuevo en *n*-pentano dos veces más, y el disolvente residual se eliminó a alto vacío para producir el producto deseado.

20

Procedimiento experimental general para la síntesis de bis-uretanos terminados en butilo.

25 A una solución de un *bis*-isocianato (10,0 mmol) en THF seco (50 ml) en una atmósfera de argón mantenida a reflujo se añadió una solución de *N*-dibutylaminoetanol (4,23 ml, 21,0 mmol) en THF seco. La mezcla de reacción se agitó y se calentó durante un periodo de 12 horas y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Tabla 2: tipos y cantidades de alcoholes y de isocianatos para los uretanos (o los carbamatos) sintetizados

Exp. n.º	Alcohol		Isocianato		Producto obtenido <sup>g)</sup>	Rendimiento [ %]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad		
2.1	Trietanolamina	3,04 g	MDI <sup>a)</sup>	2,50 g	F-2.1	64
2.2	N,N-dibutiletanolamina	4,40 ml	MDI <sup>a)</sup>	2,50 g	F-2.2	99
2.3	Trietanolamina	3,09 g	HMDI <sup>b)</sup>	2,50 ml	F-2.3	76
2.4	N,N-dibutiletanolamina	4,50 ml	HMDI <sup>b)</sup>	2,50 ml	F-2.4	81
2.5	Trietanolamina	4,70 g	HDI <sup>c)</sup>	2,50 ml	F-2.5	92
2.6	N,N-dibutiletanolamina	6,29 ml	HDI <sup>c)</sup>	2,50 ml	F-2.6	96
2.7	Trietanolamina	4,32 g	IPDI <sup>d)</sup>	2,49 g	F-2.7	90
2.8	N,N-dibutiletanolamina	7,14 ml	IPDI <sup>e)</sup>	2,50 g	F-2.8	67
2.9	Trietanolamina	2,57 g	MBPD <sup>e)</sup>	2,50 g	F-2.9	84
2.10	N,N-dibutiletanolamina	3,74 ml	MBPD <sup>e)</sup>	2,50 g	F-2.10	81

a) MDI representa 4,4'-metilenbis(fenilisocianato)



Exp. n.º	Alcohol		Isocianato		Producto obtenido <sup>g)</sup>	Rendimiento [ % ]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad		
b) HMDI representa 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) hidrogenado						
c) HDI representa hexano diisocianato						
d) IPDI representa isoforona diisocianato						
e) MBPD representa 3,3'-metioxi-4,4'-bifenileno diisocianato						
f) Las fórmulas se muestran en el apéndice						

Ejemplo 2.1: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(2-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-etil éster del ácido fenil-carbámico) (Fórmula F-2.1).

- 5 El producto obtenido estaba en forma de un sólido de color blanco que tras la exposición al aire y a la humedad cambió la forma física a un gel transparente. IR (película fina, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.313, 2.957, 1.702, 1.601, 1.540; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  2,57-2,62 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,77-2,82 (m, 4H, 2 X CH<sub>2</sub>), 3,39-3,46 (m, 8H, 4 X CH<sub>2</sub>), 3,78 (s, 2H, 1 X CH<sub>2</sub>), 4,06-4,11 (m, 4H, 2 X CH<sub>2</sub>) 4,33-4,37 (m, 4H, 4 X OH), 7,07-7,11 (sistema AA'XX', 4H, 2 X ArH), 7,34-7,37 (sistema AA'XX', 4H, 2 X ArH), 9,52 (s, 2H, 2 X NH); <sup>13</sup>C RMN (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  53,87 (CH<sub>2</sub>), 57,29 (CH<sub>2</sub>), 59,70 (CH<sub>2</sub>), 62,70 (CH<sub>2</sub>), 67,37 (ArCH<sub>2</sub>Ar), 118,74 (ArC), 129,18 (ArC), 135,81 (ArC), 134,45 (ArC), 153,93 (NCO<sub>2</sub>); CLEM calc. para C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup>: *m/z* 548,2846, *m/z* encontrado 549 [(M + H)<sup>+</sup>, 50 %].

Ejemplo 2.2: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(2-[bis-butilamino]-etil éster del ácido fenil-carbámico) (Fórmula F-2.2).

- 15 El producto obtenido se purificó mediante una cromatografía (sílice; 90:10 de diclorometano:metanol) para obtener un aceite incoloro. IR (THF, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.959, 1.730, 1.616, 1.522; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,80-0,86 (m, 12H, 4 X CH<sub>3</sub>), 1,15-1,42 (m, 16H, 8 X CH<sub>2</sub>), 2,37-2,43 (m, 8H, 4 X NCH<sub>2</sub>), 2,62-2,67 (t, 4H, 2 X CH<sub>2</sub>N, J = 6,1), 3,81 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,10-4,15 (t, 4H, 2 X OCH<sub>2</sub>, J = 6,1), 6,58 (s, 2H, 2 X NH), 7,00-7,03 (sistema AA'XX', 4H, 4 X ArH), 7,19-7,22 (sistema AA'XX', 4H, 4 X ArH); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  14,49 (CH<sub>2</sub>), 21,04 (CH<sub>2</sub>), 29,59 (CH<sub>2</sub>), 40,94 (CH<sub>2</sub>), 53,03 (CH<sub>2</sub>), 54,82 (CH<sub>2</sub>), 63,66 (ArCH<sub>2</sub>Ar), 119,32 (ArC), 129,79 (ArC), 136,37 (ArC), 136,38 (ArC), 154,06 (CO<sub>2</sub>); CLEM calc. para C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: *m/z* 596,4302, *m/z* encontrado 597 [(M + H)<sup>+</sup>, 100], 441 [(M + H)<sup>+</sup> - (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 18].

- 25 Ejemplo 2.3: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(2-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-etil éster del ácido ciclohexil-carbámico) (Fórmula F-2.3).

30 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.441 (O-H), 3.019 (N-H), 2933 (C-H), 1.707 (C=O), 1.510 (C-N), 1.216 (C-O); RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  1,06-1,09 (m, 2H, 2 x CH), 1,35-1,38 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 1,44-1,48 (m, 10H, 5 x CH<sub>2</sub>), 1,73-1,75 (m, 2H, 2 x CH), 2,54-2,59 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,68-2,71 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,38-3,43 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 3,94-4,01 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 4,32 (s, 4H, 4 x OH), 6,97-7,00 (d, 2H, 2 x NH, J = 7,42); CLEM calc. para C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup>: *m/z* 560,3785, *m/z* encontrado 561 [(M + H)<sup>+</sup>, 50 %].

- 35 Ejemplo 2.4: síntesis y caracterización del 4,4'-metilenbis(2-[bis-butilamino]-etil éster del ácido ciclohexil-carbámico) (Fórmula F-2.4).

40 IR (CHCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.017, 2.932, 1.708, 1.510, 1.216; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,88-0,93 (m, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>), 1,27-1,30 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 1,33-1,39 (m, 18H, 9 x CH<sub>2</sub>), 1,40-1,42 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 1,44-1,46 (m, 2H, 2 x CH), 2,43-2,48 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,65-2,69 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,78 (s, 2H, 2 x CH), 4,09-4,14 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 4,53-4,56 (d, Rotámero); RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,49 (CH<sub>3</sub>), 21,05 (CH<sub>2</sub>), 28,40 (CH), 29,55 (CH<sub>2</sub>), 30,14 (CH<sub>2</sub>), 32,41 (CH<sub>2</sub>), 32,99 (CH<sub>2</sub>), 53,04 (CH<sub>2</sub>), 54,90 (CH<sub>2</sub>), 60,79 (CH), 63,11 (OCH<sub>2</sub>), 156,22 (NCO<sub>2</sub>); CLEM calc. para C<sub>35</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: *m/z* 608,5241, *m/z* encontrado 610 [(M + H)<sup>+</sup>, 100 %].

- 45 Ejemplo 2.5: síntesis y caracterización del 1,6-bis(2-[bis-(2-hidroxietil)-amino]-etil esteril del ácido carbámico) hexano (Fórmula F-2.5).

50 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.353, 3.014, 2.938, 1.699, 1.539, 1.256; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  1,09-1,22 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,34-1,39 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2,54-2,57 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,68-2,70 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2,92-2,95 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,35-3,41 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 3,93-3,98 (t, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>, J = 6,29), 4,30-4,34 (m, 4H, 4 x OH), 7,03-7,08 (m, 2H, 2 x Nh); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  26,30 (CH<sub>2</sub>), 29,74 (CH<sub>2</sub>), 40,48 (CH<sub>2</sub>), 53,99 (CH<sub>2</sub>), 57,49(CH<sub>2</sub>), 59,66 (CH<sub>2</sub>), 62,24 (OCH<sub>2</sub>), 156,59 (NCO<sub>2</sub>); CLEM calc. para C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup>: *m/z* 466,3003, *m/z* encontrado 467 [(M + H)<sup>+</sup>, 80 %].

- Ejemplo 2.6: síntesis y caracterización del 1,6-bis(2-[bis-butil-amino]-etil esteril del ácido carbámico) hexano (Fórmula F-2.6).

55 IR (CHCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  2.932, 1.698, 1.536, 1.256; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,83-0,89 (t, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>, J = 7,10), 1,11-1,36 (m, 24H, 12 x CH<sub>2</sub>), 2,35-2,41 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,51-2,57 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2,89-2,97 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,91-3,96 (t, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>, J = 6,3), 7,01-7,06 (t, 2H, 2 x NH, J = 5,6); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  14,28 (CH<sub>3</sub>), 20,31

(CH<sub>2</sub>), 26,30 (CH<sub>2</sub>), 29,40 (CH<sub>2</sub>), 29,79 (CH<sub>2</sub>), 40,86 (CH<sub>2</sub>), 52,82 (CH<sub>2</sub>), 54,01 (CH<sub>2</sub>), 62,20 (OCH<sub>2</sub>), 156,52 (NCO<sub>2</sub>); CLEM calc. para C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [(M + H)<sup>+</sup>]: *m/z* 514,4458, *m/z* encontrado 515 [(M + H)<sup>+</sup>, 90 %].

5 Ejemplo 2.7: síntesis y caracterización del 3-(2-[bis-(2-hidroxi)etil]-amino]-etil esteroato del ácido carbámico)metil-3,5,5-trimetil cilcohexil 2-[bis-(2-hidroxi)etil]-amino]-etil éster del ácido carbámico (Fórmula F-2.7).

10 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}}$  / cm<sup>-1</sup> 3.423, 3.018, 2.957, 1.707, 1.520, 1.217; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,79-0,98 (m, 15H, (3 x CH<sub>2</sub>) + (3 x CH<sub>3</sub>)), 1,35-1,44 (m, 3H, CH<sub>2</sub> + CH), 2,54-2,59 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,69 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,37-3,41 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 3,96 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 4,31-4,34 (m, 4H, 4 x OH), 6,95-6,98 (d, 1H, NH, *J* = 7,5), 7,08-7,13 (t, 1H, NH, *J* = 6,4); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  23,55 (CH<sub>3</sub>), 25,48 (CH<sub>2</sub>), 27,85 (CH<sub>2</sub>), 27,85 (CH<sub>2</sub>), 35,35 (C), 36,68, (CH), 53,98 (CH<sub>2</sub>), 57,52 (CH<sub>2</sub>), 59,59 (CH<sub>2</sub>), 67,37 (OCH<sub>2</sub>), 157,27 (C=O); CLEM calc. para C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> [(M + H)<sup>+</sup>]: *m/z* 520,3472, *m/z* encontrado 521 ((M + H)<sup>+</sup>, 50 %).

15 Ejemplo 2.8: síntesis y caracterización del 3-(2-[bis-butil-amino]-etil esteroato del ácido carbámico)metil-3,5,5-trimetil cilcohexil 2-[bis-butil-amino]-etil éster del ácido carbámico (Fórmula F-2.8).

20 IR (CHCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}}$  / cm<sup>-1</sup> 3.017, 2.958, 1.708, 1.519, 1.217; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,84-0,92 (m, 21H, 7 x CH<sub>3</sub>), 0,96-0,98 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 1,21-1,37 (m, 14H, 7 x CH<sub>2</sub>), 2,35-2,38 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,49-2,52 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2,55-2,57 (m, 2H, 1 x CH<sub>2</sub>), 3,56-3,59 (m, 1H, 1 x CH), 3,90-3,97 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), Rotámero NH; RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  14,30 (CH<sub>3</sub>), 20,32 (CH<sub>2</sub>), 23,46 (CH<sub>3</sub>), 27,83 (CH<sub>3</sub>), 29,40 (CH<sub>2</sub>), 31,74 (C), 35,34 (CH<sub>3</sub>), 36,68 (C), 52,84 (CH<sub>2</sub>), 54,02 (CH<sub>2</sub>), 62,11 (CH), 62,33 (CH<sub>2</sub>), 157,18 (NCO<sub>2</sub>); CLEM calc. para C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [(M + H)<sup>+</sup>]: *m/z* 568,4928, *m/z* encontrado 569 [(M + H)<sup>+</sup>, 80 %].

25 Ejemplo 2.9: síntesis y caracterización del 3,3'-metioxi-4,4'-bifenil(2-[bis-(2-hidroxi)etil]-amino)-etil éster del ácido carbámico (Fórmula F-2.9).

30 RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  2,54-2,61 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,73-2,77 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3,43-3,45 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 3,89-3,91 (s, 6H, 2 x OCH<sub>3</sub>), 4,12 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 4,34-4,38 (s, 4H, 4 x OH), 7,21, 7,22 (m, 4H, 4 x ArH), 7,41-7,42 (m, 2H, 2 x ArH), 8,43 (s, 2H, 2 x NH); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  25,48 (CH<sub>2</sub>), 53,76 (NCH<sub>2</sub>), 56,21 (OCH<sub>3</sub>), 59,76 (CH<sub>2</sub>OH), 63,07 (OCH<sub>2</sub>), 109,85 (ArC), 126,74 (ArC), 136,40 (ArC), 150,10 (ArC), 154,17 (C=O); CLEM calc. para C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> [(M + H)<sup>+</sup>]: *m/z* 594,2901, *m/z* encontrado 595 [(M + H)<sup>+</sup>, 40 %].

35 Ejemplo 2.10: síntesis y caracterización del 3,3'-metioxi-4,4'-bifenil(2-[bis-butil-amino]-etil éster del ácido carbámico) (Fórmula F-2.10).

40 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}}$  / cm<sup>-1</sup> 3.019, 2.960, 1.728, 1.520, 1.215; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,84-0,90 (m, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>), 1,26-1,39 (m, 16H, 8 x CH<sub>2</sub>), 2,39-2,45 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,62-2,67 (t, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>, *J* = 6,20), 3,90-3,91 (m, 6H, 2 x OCH<sub>3</sub>), 4,07-4,12 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 7,25-7,26 (m, 4H, 4 x ArH), 7,69-7,73 (m, 2H, 2 x ArH), 8,33 (s, 2H, 2 x NH); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  14,30 (CH<sub>3</sub>), 20,32 (CH<sub>2</sub>), 25,48 (CH<sub>2</sub>), 29,40 (CH<sub>2</sub>), 54,05 (NCH<sub>2</sub>), 56,20 (OCH<sub>3</sub>), 63,07 (OCH<sub>2</sub>), 109,81 (ArC), 118,83 (ArC), 126,73 (2 x ArC), 136,50 (ArC), 150,05 (ArC), 154,08 (C=O); CLEM calc. para C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> [(M + H)<sup>+</sup>]: *m/z* 642,4356, *m/z* encontrado 643 [(M + H)<sup>+</sup>, 40 %].

### Ejemplo 3 (ejemplos con urea)

45 Procedimiento experimental general para la síntesis de bis-ureas terminadas en hidroxilo.

50 A una solución de 2-aminoetil-*N,N*-bis(2-hidroxi)etil amina (1,99 g, 13,4 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (25 ml) en una atmósfera de argón mantenida a reflujo se añadió gota a gota *bis*-isocianato (6,7 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (75 ml) durante un periodo de aproximadamente 90 minutos. Esta mezcla se calentó después a reflujo y se agitó durante 1 hora y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Después, la reacción se vertió en *n*-pentano (350 ml) que se enfrió a -78 °C. Se formó un precipitado de color blanco que se eliminó mediante una filtración a vacío. Este material se precipitó de nuevo en *n*-pentano dos veces más y el disolvente residual se eliminó a alto vacío para producir el producto deseado.

55 Procedimiento experimental general para la síntesis de bis-ureas terminadas en butilo.

60 A una solución de un *bis*-isocianato (8,7 mmol) en THF seco (40 ml) en una atmósfera de argón mantenida a reflujo se añadió una solución de 2-aminoetil-*N,N*-bisbutil amina (3 g, 17,4 mmol) en THF seco (10 ml). La mezcla de reacción se agitó y se calentó a reflujo durante un periodo de 12 horas y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La solución se concentró a vacío para producir el producto deseado, no siendo necesaria ninguna purificación adicional.

**Tabla 3:** tipos y cantidades de aminas y de isocianatos para las diferentes ureas (o amino carbonil amino) elaboradas.

Ej. n.º	Amina		Isocianato		Producto obtenido <sup>g)</sup>	Rendimiento [ %]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad		
3.1	AEBHEA <sup>a)</sup>	1,99 g	MOI <sup>c)</sup>	1,68 g	F-3.1	47
3.2	AEBBA <sup>b)</sup>	3,00 g	MDI <sup>c)</sup>	2,18 g	F-3.2	85
3.4	AEBBA <sup>b)</sup>	2,93 g	HMDI <sup>d)</sup>	2,23 g	F-3.4	73
3.6	AEBBA <sup>b)</sup>	3,00 g	HDI <sup>e)</sup>	1,46 g	F-3.6	17
3.7	AEBHEA <sup>a)</sup>	3,00 g	IPDI <sup>f)</sup>	2,25 g	F-3.7	65
3.8	AEBBA <sup>b)</sup>	3,00 g	IPDI <sup>f)</sup>	1,93 g	F-3.8	83

a) AEBHEA representa 2-aminoetil-*N,N*-bis(2-hidroxi)etil amina  
b) AEBBA representa 2-aminoetil-*N,N*-bisbutil amina  
c) MDI representa 4,4'-metilénbis (fenilisocianato)  
d) HMDI representa 4,4'-metilénbis (fenilisocianato) hidrogenado  
e) HDI representa hexano diisocianato  
f) IPDI representa isoforona diisocianato  
g) Las fórmulas se muestran en el apéndice

- 5 Ejemplo 3.1: síntesis y caracterización de la 3-(2-[*bis*-2-hidroxi)etil]-amino)-etil amino carbonil amino metil-3,5,5-trimetil ciclohexil aminocarbonil(2-[*bis*-2-hidroxi)etil]-amino)-etil amina) (Fórmula F-3.1).

10 El producto obtenido estaba forma de un sólido de color blanco. IR (MeOH, KBr)  $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$  3.384, 2.945, 2.832, 2.523, 2.229, 2.045, 1.455; RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  0,88-1,68 (m a, 15H, (3 x CH<sub>3</sub>) + (3 x CH<sub>2</sub>)), 2,78-2,90 (m a, 12H, 6 x CH<sub>2</sub>N), 3,23-3,33 (m a, 7H, NHCH<sub>2</sub> + (3 x NHCH<sub>2</sub>)), 3,64-3,77 (m a, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>OH).

Ejemplo 3.2: síntesis y caracterización de la 4,4'-metilénbis(fenil 2-[*bis*-butil-amino)-etil amino carbonil amina) (Fórmula F-3.1).

15 El producto obtenido estaba forma de un sólido de color amarillo. IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$  3.430, 3.338, 2.959, 2.933, 2.864, 2.817, 1.793, 1.662, 1.601, 1.513, 1.469, 1.412; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,83-0,89 (t, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>, *J* = 7,2), 1,17-1,43 (m, 16H, 8 x CH<sub>2</sub>), 2,38-2,44 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>), 2,53-2,57 (t, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>, *J* = 5,4), 3,24-3,30 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 5,44 (s a, 2H, 2 x NH), 6,98-7,09 (sistema AA'XX', 4H, 4 x ArCH), 7,17-7,21 (sistema AA'XX', 4H, 4 x ArCH); <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,461 (CH<sub>3</sub>), 21,02 (CH<sub>2</sub>), 29,24 (CH<sub>2</sub>), 38,89 (CH<sub>2</sub>NH), 41,00 (ArCH<sub>2</sub>Ar), 54,37 (CH<sub>2</sub>N + NCH<sub>2</sub>), 120,96 (ArC), 129,69 (ArC), 136,18 (ArC), 137,74 (ArC), 157,63 (C=O).

Ejemplo 3.4: síntesis y caracterización de la 4,4'-metilénbis(ciclohexil 2-[*bis*-butil-amino)-etil amino carbonil amina) (Fórmula F-3.1).

25 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$  3.365, 3.154, 2.959, 2.931, 2.861, 1.793, 1.648, 1.522, 1.468, 1380; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,84-0,88 (t, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>, *J* = 7,2), 1,00-1,78 (m a, 36H, (17 x CH<sub>2</sub>) + (2 x CH)), 2,38 (s a, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>), 2,99-3,03 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>N), 3,21-3,45 (m a, 4H, 2 x NHCH<sub>2</sub>), 3,63 (s a, 2H, 2 x CHNH), 5,57 (s a, 1H, NH), 5,69 (s a, 1H, NH), 5,89-5,91 (d, 1H, NH, *J* = 7,8), 6,07-6,08 (d, 1H, NH, *J* = 7,5).

30 Ejemplo 3.8: síntesis y caracterización de la 3-(2-[*bis*-butil-amino)-etil amino carbonil amino metil-3,5,5-trimetil ciclohexil amino-carbonil(2-[*bis*-butil-amino)-etil amina) (Fórmula F-3.1).

35 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\max}$  /  $\text{cm}^{-1}$  3.324, 3.154, 2.959, 2.933, 2.874, 1.793, 1.651, 1.566, 1.468, 1.383; RMN <sup>1</sup>H (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  0,76-1,4 (m a, 43H, (7 x CH<sub>3</sub>) + (11 x CH<sub>2</sub>)), 2,32-2,37 (m, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>), 2,73 (s a, 4H, CH<sub>2</sub>N), 2,98-3,02 (m, 6H, 3 x CH<sub>2</sub>NH), 3,7 (s a, 1H, CHNH), 5,55-5,60 (m, 1H, NH), 5,65-5,69 (m, 1H, NH), 5,80-5,83 (m, 1H, NH), 6,05-6,15 (m, 1H, NH); RMN <sup>13</sup>C (d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  13,97 (CH<sub>3</sub>), 20,04 (CH<sub>2</sub>), 23,29 (CH<sub>3</sub>), 27,59 (CH<sub>3</sub>), 28,91 (CH<sub>2</sub>), 37,63 (NHCH<sub>2</sub>), 42,30 (CH<sub>2</sub> + NHCH), 46,64 (CH<sub>2</sub>), 47,00 (CH<sub>2</sub>), 53,33 (CH<sub>2</sub>NH), 53,46 (NCH<sub>2</sub>), 53,86 (CH<sub>2</sub>N).

#### Ejemplo de referencia 4 (ejemplos con polímeros)

40 Procedimiento experimental general para la síntesis de polímeros modificados terminados en hidroxilo.

45 A una solución de trietanolamina (5,00 g, 0,86 mmol) en THF seco (25 ml) en una atmósfera de argón mantenida a reflujo, se añadió gota a gota una solución de un polímero terminado en 4,4'-metilénbis(fenilisocianato) (1,73 mmol) en THF seco (75 ml) durante un periodo de aproximadamente 90 minutos. Esta mezcla se calentó después y se agitó durante 1 hora y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Después, la reacción se vertió en metanol (350 ml) que se enfrió a -78 °C. Se formó un precipitado de color blanco que se eliminó mediante una

filtración a vacío. Este material se precipitó de nuevo en metanol dos veces más y el disolvente residual se eliminó a alto vacío para producir el producto deseado.

Procedimiento experimental general para la síntesis de polímeros modificados terminados en butilo.

A una solución agitada de un polímero terminado en 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) (0,86 mmol) en THF (50 ml) mantenida a reflujo en una atmósfera de argón se añadió 2-hidroxiethyl-*N,N*-bisbutilamina (0,3 g, 1,73 mmol). La mezcla se agitó a la temperatura de reflujo durante aproximadamente cuatro horas y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La mezcla se vertió después en metanol (350 ml) que se enfrió a -78 °C. Se formó un precipitado de color blanco roto que se eliminó mediante una filtración a vacío. Este material se precipitó de nuevo en metanol dos veces más y el disolvente residual se eliminó a alto vacío para producir el producto deseado.

**Tabla 4:** tipos y cantidades de aminas y de isocianatos para los diferentes uretanos y ureas poliméricos (o amino carbonil amino) elaborados.

Ej. de Referencia n.º	Alcohol o Amina		Isocianato		Producto obtenido <sup>f)</sup>	Rendimiento [%]
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad		
4.1	trietanolamina	0,60 g	MDI-PPG <sup>c)</sup>	5,00 g	F-4.1	24
4.2	trietanolamina	0,26 g	MDI-PIB <sup>d)</sup>	5,00 g	F-4.2	90
4.3	trietanolamina	0,38 g	MDI-PE-co-B <sup>e)</sup>	5,00 g	F-4.3	n. m. <sup>g)</sup>
4.4	HEBBA <sup>a)</sup>	0,30 g	MDI-PPG <sup>c)</sup>	5,00 g	F-4.4	n. m. <sup>g)</sup>
4.5	HEBBA <sup>a)</sup>	0,81 ml	MDI-PIB <sup>d)</sup>	5,00 g	F-4.5	80
4.10	AEBBA <sup>b)</sup>	0,69	MDI-PPG <sup>c)</sup>	5,00 g	F-4.10	n. m. <sup>g)</sup>

a) HEBBA representa 2-hidroxiethyl-*H,H*-bisbutilamina  
b) AEBBA representa 2-aminoethyl-*H,H*-bisbutil amina  
c) MDI-PPG representa poli(propilenglicol) terminado en MDI que se obtuvo mediante la adición de 320 g de poli(propilenglicol) Voranol P2000 con un Mn = 2.000 g/mol (de Dow Chemicals) a un matraz de fondo redondo y se calentó con agitación. Se aplicó vacío durante 1 hora a 110 °C. Después de liberar el vacío se añadieron 80 g de 4,4' MDI (de Bayer) (NCO/OH 2/1). Después de unos pocos minutos para permitir la mezcla, se volvió aplicar el vacío y la reacción continuó durante 1 hora a 110 °C, produciendo un poli(propilenglicol) terminado en isocianato. El contenido en MDI libre era de aproximadamente el 2 %.  
d) MDI-PIB representa poli(isobutilen) diol terminado en MDI que se obtuvo en forma de MDI-PPG, excepto porque se usaron 400 g de poli(etileno-co-butileno) KLP-L2203 con un Mn = 3.400 g/mol (de Kraton polymers) como diol, y se usaron 58,8 g de MDI para la producción de un poli(etileno-co-butileno) terminado en isocianato. El contenido en MDI libre era de aproximadamente el 2 %.  
e) MDI-PE-co-B representa poli(etileno-co-butileno) diol terminado MDI en que se obtuvo en forma de MDI-PPG, excepto porque se usaron 372,3 g de poli(isobutileno) Oppanol DL con un Mn = 5.300 g/mol (de BASF) como diol, y se usaron 27,7 g de MDI para la producción de un poli(isobutileno) terminado en isocianato. El contenido en MDI libre era de aproximadamente el 2 %.  
f) Para la fórmula, véase el texto.  
g) n. m. representa "no medido".

Ejemplo de referencia 4.1: síntesis y caracterización del poli(propileno) glicol terminado en 4-(((4'-2-[bis-(2-hidroxiethyl)-amino]-etil éster del ácido carbámico) fenil) metileno)-fenil-amino-carbonilo (Fórmula F-4.1).

IR (película fina, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.302, 3.122, 2.875, 2.019, 1.905, 1.733, 1.603, 1.538, 1.455; RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  1,16-1,18 (d a, 3H<sub>n</sub>, CH<sub>3</sub>, J = 5,3), 1,29-1,32 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 6,3), 2,75-2,80 (t, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>, J = 5,8), 2,89-2,94 (t, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>N, J = 5,9), 3,50-3,66 (m a, 8H + 3H<sub>n</sub>, (4 x CH<sub>2</sub>OH) + (OCH + CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>), 3,90 (s, 4H, 2 x ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,23-4,2 (t, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>, J = 5,9), 7,12-7,15 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH), 7,36-7,40 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH).

Ejemplo de referencia 4.2: síntesis y caracterización del poli(isobutileno) diol terminado en 4-(((4'-2-[bis-(2-hidroxiethyl)-amino]-etil éster del ácido carbámico) fenil) metileno)-fenil-amino-carbonilo (Fórmula F-4.2).

El producto obtenido era un gel gomoso transparente. IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.689, 3.436, 3.155, 2.955, 1.793, 1.713, 1.600, 1.522, 1.472, 1.413, 1.389, 1.366; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  1,11 (s, 6H<sub>n</sub>, 2 x CH<sub>3</sub>), 1,41 (s, 2H<sub>n</sub>, CH<sub>2</sub>), 2,72-2,76 (m, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>), 2,82-2,87 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>N), 3,60-3,64 (m, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>OH), 3,88 (s, 4H, 2 x ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,08-4,14 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 4,24-4,28 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 7,08-7,11 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH), 7,26-7,30 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH).

Ejemplo de referencia 4.3: síntesis y caracterización del poli(etileno-co-butileno) diol terminado en 4-(((4'-2-[bis-(2-hidroxiethyl)-amino]-etil éster del ácido carbámico) fenil) metileno)-fenil-amino-carbonilo (Fórmula F-4.3).

IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$  3.436, 3.154, 2.961, 2.926, 2.854, 1.793, 1.729, 1.595, 1.522, 1.463, 1.413, 1.380; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,80-0,85 (m, 3H<sub>n</sub>, CH<sub>3</sub>), 1,07-1,26 (m a, 7H<sub>n</sub>, (OCH<sub>2</sub> + (3 x CH<sub>2</sub>) + OCH)<sub>n</sub>), 2,71-2,75 (t, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>,

$J = 5,1$ ), 2,81-2,85 (t, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>N,  $J = 5,3$ ), 3,60-3,63 (t, 8H, 4 x CH<sub>2</sub>OH,  $J = 5,1$ ), 3,88 (s, 4H, 2 x ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,14-4,25 (m, 7H, (3 x OCH<sub>2</sub>) + CHO), 7,04-7,08 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH), 7,26-7,30 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH).

5 Ejemplo de referencia 4.4: síntesis y caracterización del poli(propilen glicol terminado en 4-(((4'-2-[bisbutil-amino]-etil éster del ácido carbámico)fenil)metilen)-fenil-amino-carbonilo (Fórmula F-4.4).

10 IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$ ; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,88-0,93 (t, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>,  $J = 7,2$ ), 1,13-1,15 (d a, 3H<sub>n</sub>, CH<sub>3</sub>,  $J = 4,3$ ), 1,25-1,46 (m, 16H, 8 x CH<sub>2</sub>), 2,45-2,50 (m, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>), 2,69-2,74 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>N), 3,37-3,60 (m a, 3H<sub>n</sub>, OCH + CH<sub>2</sub>O), 3,88 (s, 4H, 2 x ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,18-4,23 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 4,95-5,05 (m, 3H, OCH + CH<sub>2</sub>O), 7,07-7,11 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH), 7,26-7,29 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH).

Ejemplo de referencia 4.5: síntesis y caracterización del poli(isobutilen) diol terminado en 4-(((4'-2-[bisbutil-amino]-etil éster del ácido carbámico) fenil) metilen)-fenil-amino-carbonilo (Fórmula F-4.5).

15 El producto obtenido estaba forma de un aceite de color amarillo. IR (CDCl<sub>3</sub>, KBr)  $\nu_{\text{máx}} / \text{cm}^{-1}$ ; RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,90-1,41 (m a, 8H<sub>n</sub> + 28H, ((CH<sub>2</sub> + (2 x CH<sub>3</sub>))<sub>n</sub> + ((8 x CH<sub>2</sub>) + (4 x CH<sub>3</sub>))), 2,45-2,51 (m, 8H, 4 x NCH<sub>2</sub>), 2,72-2,75 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>N), 3,88 (s, 4H, 2 x ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,09-4,11 (m, 4H, 2 x O CH<sub>2</sub>), 4,18-4,23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 7,08-7,11 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH), 7,26-7,29 (sistema AA'XX', 8H, 8 x ArH).

20 Ejemplo 5 (caracterización del comportamiento supramolecular)

25 Los materiales inventivos sintetizados muestran, todos, el comportamiento muy típico de los materiales que forman estructuras supramoleculares por debajo de su temperatura de transición. Por lo tanto, por debajo de esta temperatura, se comporta más como un sólido. Por encima de su temperatura, se comporta más como un líquido, mientras que el material de comparación permanece cristalino hasta el punto de fusión, que es significativamente mayor que la temperatura de transición.

30 Algunos de los materiales fueron caracterizados con más detalle y apoyan el comportamiento de estructura supramolecular a bajas temperaturas. Algunos métodos típicos incluyen mediciones de reología y de cromatografía diferencial de barrido (DSC). Los datos de la TGA muestran la elevada resistencia térmica general del material, que normalmente se descompone únicamente alrededor de los 200 °C o superior. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: datos reológicos, de DSC y de TGA de algunos materiales inventivos seleccionados.

Comp. n.º	REOLOGÍA					DATOS DE LA DSC		TGA
	G' (máx) [Pa]	G' (min) [Pa]	Temperatura de [ °C]			Ttr1 <sup>d)</sup> [ °C]	Ttr2 <sup>d)</sup> [ °C]	[ °C] <sup>e)</sup>
			G' (máx) <sup>a)</sup>	G' (min) <sup>b)</sup>	Intervalo <sup>c)</sup>			
F-2.1	1,35 E+07	< 5	-12	40	52	-19	11	193
F-2.2	1,10 E+07	< 5	-13	20	33	-24	12	200
F-2.7	~ 1,2 E+08	< 5	-28	26	54	-27	12	226
F-2.3	~ 1,4 E+08	< 5	-20	38	58	-25	10	211
F-2.8	~ 1,1 E+07	< 5	-30	3	33	-35	10	155
F-2.4	~ 1 E+07	< 5	-32	2	34	-30	10	197
F-2.6							10	252

a) La temperatura de G' (máx) representa la temperatura a la que el módulo de almacenamiento G' alcanza su valor máximo.  
 b) La temperatura de G' (min) representa la temperatura a la que el módulo de almacenamiento G' alcanza su valor mínimo.  
 c) El intervalo es la diferencia de las dos temperaturas descritas en a) y b).  
 d) T<sub>TR</sub> representa la temperatura de transición medida.  
 e) Los datos de TGA se refieren a la temperatura de descomposición de los materiales

35 Se muestran las representaciones gráficas reológicas de los productos obtenidos en los ejemplos 2.1 (Fórmula F-2.1) y 2.8 (Fórmula F-2.8), que son típicos para todos los demás. La Fig. 1 muestra el módulo de almacenamiento G' (en Pa) frente a la temperatura. Puede observarse claramente que el módulo de almacenamiento, que está relacionado con la viscosidad, está bastante por debajo de la temperatura de transición a un nivel constante muy alto. Sin embargo, a lo largo de un intervalo de temperatura de entre aproximadamente -30 y 0 (F-2.8) y aproximadamente de entre 0 y 40 °C (F-2.1), respectivamente, disminuye de forma constante hasta un nivel muy bajo. Las grandes oscilaciones en el valor a elevada temperatura son causadas por errores en la medición del módulo de almacenamiento como resultado de la naturaleza extremadamente no viscosa del material a esta temperatura.

45

5 En la Fig. 2 se muestran gráficas representativas de la cromatografía diferencial de barrido (DSC), mostrando la representación gráfica de la DSC del compuesto de Fórmula F-2.1, y en la Fig. 3, mostrando la representación gráfica de la DSC del compuesto polimérico de Fórmula F-4.2. El eje de la izquierda indica el flujo térmico (desde -0,25 hasta -0,05 W / g), el eje interior derecho la derivación del Cp complejo (desde -0,04 hasta 0,10 J / g / °C / min) y el eje exterior derecho, indicado por fechas dobles, el Cp complejo (desde 0,5 hasta 2,5 J / g / °C). El eje x computa la temperatura desde -100 °C hasta +150 °C. Muestra la temperatura a la que se producen las transiciones entre las dos fases, que son un reordenamiento molecular, por ejemplo, en la Fig. 2 a baja temperatura (aprox. -13 °C) y otro a aproximadamente +10 °C como resultado de las interacciones de los puentes de hidrógeno. La Fig. 3 es análoga a la Fig. 2 y muestra un comportamiento multifásico como resultado de la naturaleza polimérica del compuesto medido.

10 Sin embargo, todos los experimentos comparativos 1.1 hasta 1.8 muestran exactamente un claro punto de fusión según se indica en la Tabla 1 y ningún signo de comportamiento supramolecular. Las mediciones reológicas indican únicamente el punto de fusión del material, que está a unas temperaturas mucho mayores, según se muestra en la tabla 1. Las muy significativas diferencias entre los materiales inventivos y los comparativos apoyan fuertemente que los productos inventivos muestren el comportamiento de materiales supramoleculares, lo que está en contraste con los materiales comparativos.

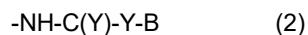
15 Adicionalmente también se han estudiado las interacciones supramoleculares a través de un abanico de técnicas espectroscópicas que incluyen RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , IR y espectroscopía UV / Vis. Se encontraron unas observaciones análogas para apoyar las estructuras supramoleculares como se cita en la bibliografía, como, por ejemplo, en a) E. Marand, Q. Huand H. W. Gibson, *Macromolecules*, 1996, 29, 2555, b) K. Yamauchi, J. R. Lizotte y T. E. Long, *Macromolecules*, 2002, 35, 8745, c) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6761, d) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, 'The Hydrogen Bond', W. H. Freeman and Company, 1960, e) C. C. Peng y V. Abetz, *Macromolecules*, 2005, 38, 5575.

## REIVINDICACIONES

1. Material, formador de estructuras supramoleculares por debajo de su temperatura de transición, caracterizado por que el material contiene al menos un grupo C=O y/o C=S y al menos un grupo N-H, O-H y/o S-H, y en el que el material tiene la estructura



en la que A es un grupo cíclico, aromático y/o alifático y tiene un peso molecular ( $M_n$ ) de menos de 1.000, siendo n un número entre 2 y 4, -X-B es, si n es 2, igual o diferente, y si n es 3 o 4, igual, parcialmente igual o diferente, y tiene una de las estructuras (2) hasta (3)



-NH-C(Y)-NR-B (3)

siendo Y un átomo de oxígeno y/o de azufre, siendo B un grupo orgánico con al menos un heteroátomo, donde el heteroátomo está unido a al menos dos átomos de carbono cuando B es lineal o cíclico, y donde el heteroátomo está unido a al menos un átomo de carbono cuando B está ramificado, teniendo B un peso molecular ( $M_n$ ) de menos de 500, y siendo R un átomo de hidrógeno, un grupo cíclico aromático y/o alifático u otro grupo B que es igual o diferente.

2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la estructura supramolecular tiene una temperatura de transición de entre aproximadamente  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $+200\text{ }^\circ\text{C}$ , en particular de entre aproximadamente  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $+150\text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Material de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la estructura supramolecular tiene,  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por encima de la temperatura de transición, un bajo módulo de almacenamiento, y  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por debajo de la temperatura de transición, un alto módulo de almacenamiento, y mientras que la diferencia entre los dos módulos de almacenamiento a estas temperaturas es de al menos aproximadamente 1.000 Pa, en particular de al menos aproximadamente 10.000 Pa.

4. Material de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el módulo de almacenamiento a la temperatura mayor es de aproximadamente 100.000 Pa o menor, y porque el módulo de almacenamiento a la temperatura menor es de aproximadamente 1.000.000 Pa o superior.

5. Material de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque A tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 750.

6. Material de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque A contiene un segmento polimérico con al menos 3 unidades monoméricas de repetición.

7. Material de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que B tiene un peso molecular medio en número  $M_n$  de menos de aproximadamente 150.

8. Material de acuerdo con al menos uno de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el al menos un heteroátomo en B es nitrógeno, oxígeno y/o azufre.

9. Material de acuerdo con al menos uno de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el al menos un heteroátomo en B es al menos un átomo de nitrógeno que está unido a al menos dos átomos de carbono y porque al menos un heteroátomo adicional está unido a un átomo de carbono.

10. Material de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que X es un grupo urea, uretano, tiourea y/o tiouretano.

11. Material de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material contiene al menos un grupo reactivo, estable a una temperatura elevada, pero capaz de reaccionar tras una activación no térmica.

12. Material de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que el grupo reactivo es un enlace C-C insaturado, un grupo hidroxilo, amina primaria, amina secundaria, ácido, amida, isocianato, epoxi, anhídrido, imida, carbodiimida, organosilano, haluro de alquilo, haluro de ácido, lactona, lactama, azlactona, oxazolina, aziridina, imina, oxazolidina y/o carbonato cíclico.

13. Material de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que la activación no térmica del grupo reactivo se produce tras el contacto con radicales, oxígeno, un ácido, una base, agua y/o radiación, en particular UV, infrarrojo, infrarrojo cercano, rayos X, microondas, electrones y/o ultrasonidos.

14. Proceso para la producción del material formador de estructuras supramoleculares por debajo de su temperatura de transición de acuerdo con al menos uno de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se hace reaccionar al menos un isocianato y/o un tioisocianato con al menos una amina, un alcohol y/o un tiol.
- 5 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que el isocianato se mezcla con un primer disolvente a una concentración menor de aproximadamente el 25 % en peso, en el que es completamente miscible o dispersable y al menos ligeramente soluble, seguido de su mezcla con la amina y/o el alcohol, que se disuelve en un segundo disolvente a una concentración mayor de aproximadamente el 0,1 % en peso, en el que el primer y el  
10 segundo disolventes son disolventes orgánicos apróticos y son iguales o diferentes, pero miscibles en los intervalos de concentración elegidos.
16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, caracterizado por que el isocianato es fenil isocianato, 4,4'-metilenbis(fenilisocianato), isofozona diisocianato y/o su trímero, 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) hidrogenado, tolueno diisocianato y/o su trímero, hexano diisocianato y/o su trímero y/o tetrametilxilileno diisocianato.
- 15 17. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que la amina es dialcanolamina y/o N-(2-aminoalquil)dialcanolamina y el alcohol es trialcanolamina dialquilalcanolamina, 4-(2-hidroxiethyl)morfolina, dietilenglicol, trietilenglicol y/o bis(O,O'-2-aminoethyl)etilenglicol.
- 20 18. Uso del material de acuerdo con al menos uno de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el material está al principio por debajo de su temperatura de transición, seguido de un aumento de la temperatura hasta aproximadamente o por encima de la temperatura de transición, llevando a cabo una etapa del proceso, y posteriormente disminuir la temperatura por debajo de la temperatura de transición.
- 25 19. Uso de un material formador de estructuras supramoleculares de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado por que la etapa del proceso es a) la mezcla del material con otro material, en particular con polímeros, oligómeros, monómeros, plastificantes, adherentes, diluyentes, colorantes, pigmentos, tensioactivos, disolventes y/o catalizadores, y/o b) la aplicación del material sobre un sustrato, en particular papel, papel recubierto, madera, metal, plástico, telas / textiles, fibras y/o materiales compuestos, y/o c) la encapsulación de otro material, en particular de  
30 compuestos farmacéuticos, agroquímicos y/o antisépticos, fungicidas, catalizadores, fragancias, fármacos y/o colorantes.
20. Uso de un material de acuerdo con al menos uno de las reivindicaciones 1 a 13 y/o 18 a 19, caracterizado por que el material se usa para adhesivos, en particular adhesivos de fusión en caliente, adhesivos reactivos de fusión  
35 en caliente, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos líquidos y/o adhesivos de contacto, adherentes, tintas, tintas electrónicas, tintas para inyección de tinta, artículos para moldeo rotacional y rotomoldeo, recubrimientos, componentes de espuma de poliuretano, elastómeros, aplicaciones para el cuidado personal, en particular en el cuidado del cabello, y/o como material de encapsulación, en particular para la administración de fármacos y/o la liberación del catalizador.
- 40



Fig. 1

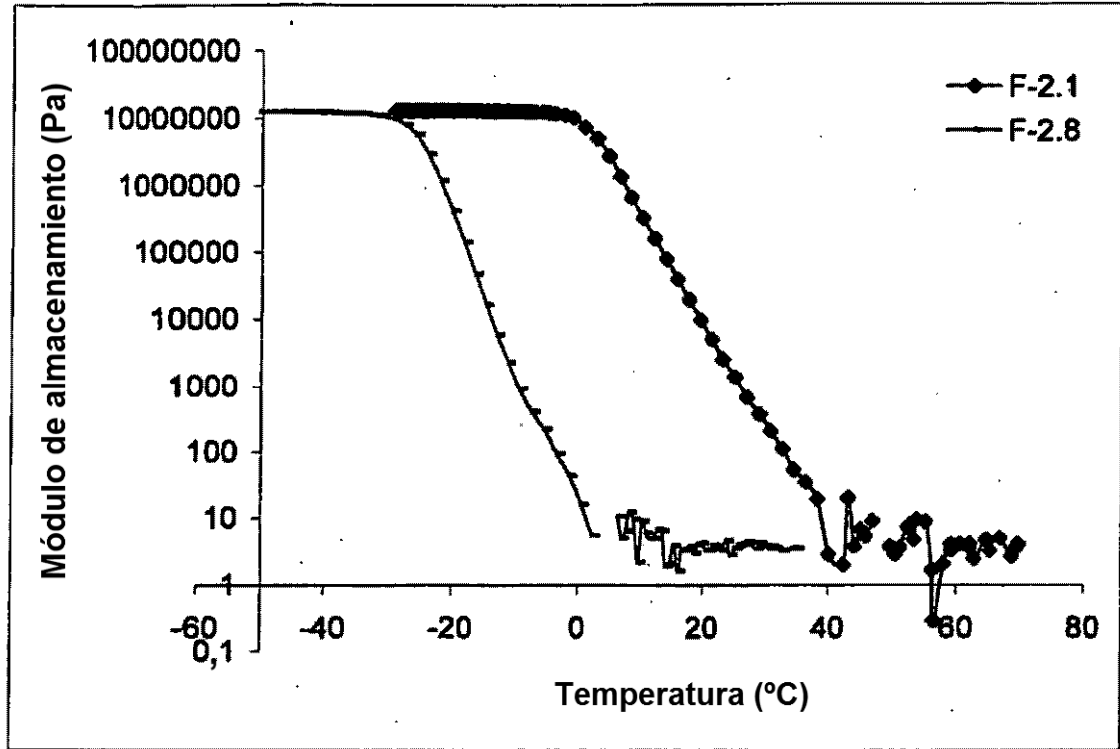


Fig. 2

Muestra: LY01-02  
 Tamaño: 4,9490 mg  
 Método: RCS STD-50TO 150R3A1P60  
 Comentario: NT0001859E PURGA DE NITRÓGENO

DSC

Archivo: W:\...IN-RW-AS-MD.104  
 Operador: GILLIAN HENDERSON  
 Fecha del análisis: 15-Mar-05 14:27

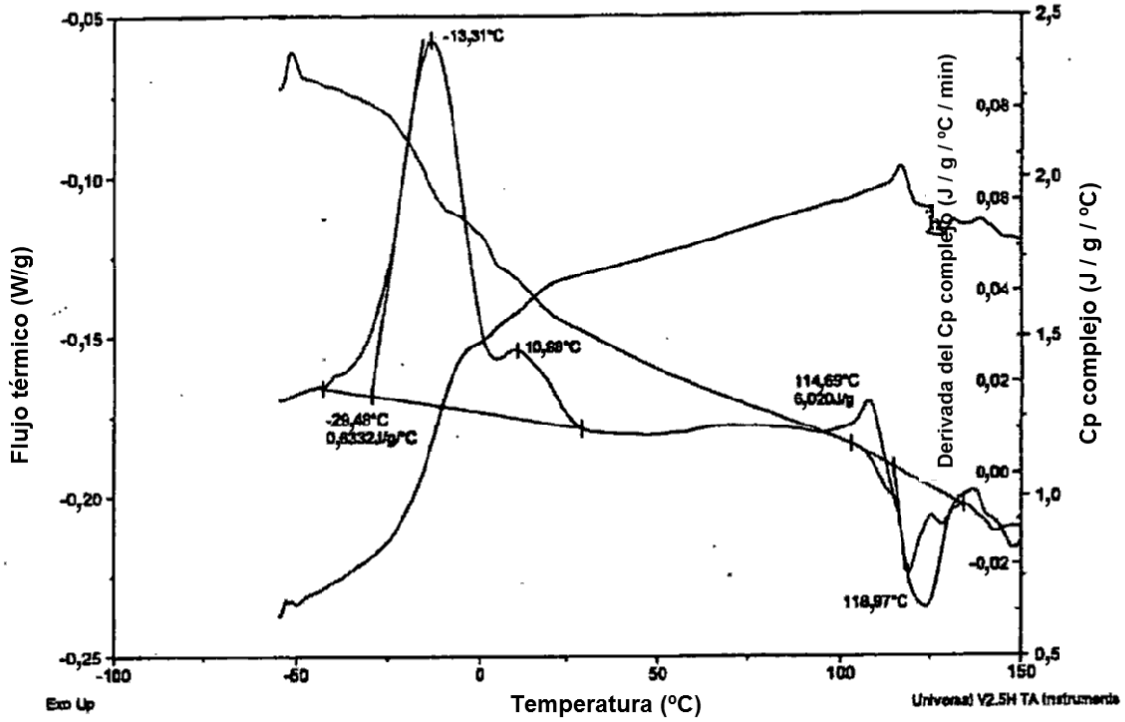


Fig. 3

