

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 381**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2015 E 15171511 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3103846**

54 Título: **Polímeros de poliuretano autorreparables**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2018

73 Titular/es:

**UBE CORPORATION EUROPE, S.A.U. (100.0%)
Polígono Industrial El Serrallo, s/n, Castellón
12100-Castellón, ES**

72 Inventor/es:

**COLERA LLAVATA, MANUEL;
COSTA VAYÁ, VICTOR IGNACIO;
JOFRE RECHE, JOSÉ ANTONIO y
MARTÍN MARTÍNEZ, JOSÉ MIGUEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones:

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

ES 2 664 381 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

Polímeros de poliuretano autorreparables

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de poliuretanos como polímeros autorreparables. Más específicamente, esta invención se refiere a poliuretanos preparados con un policarbonato diol que exhibe un comportamiento espontáneo de autorreparación a temperatura ambiente sin aplicar presión, tanto en el aire como sumergidos en fluidos.

10

Antecedentes de la invención

Los materiales autorreparables tienen un gran interés en una amplia variedad de aplicaciones donde una vez que se producen microgrietas o cortes, se pueden reparar por sí mismos con el tiempo sin la aplicación adicional de calor o presión. Un material autorreparable ideal debería recuperar sus propiedades iniciales después de repararse a sí mismo. Se han propuesto y desarrollado varios mecanismos de autorreparación para materiales y más particularmente para polímeros, dependiendo de la naturaleza y estructura del material, con diferente nivel de éxito. Algunos de estos métodos incluyen la microencapsulación del agente de reparación en la formulación o estructura del polímero, la interdifusión molecular, la existencia de enlaces reversibles, la reticulación y la creación de redes interpenetrantes supramoleculares.

15

20

Uno de los métodos más comunes para obtener materiales autorreparables, principalmente para polímeros termoestables, es la microencapsulación, que se basa en la inserción de pequeñas cápsulas que contienen un agente de autorreparación y catalizador por separado dentro del volumen del polímero. Cuando se produce una fisura a lo largo del material, las microcápsulas se rompen y vacían su contenido, llenan el espacio y producen la curación y evitan un mayor crecimiento de grietas. Se han usado algunos agentes de autorreparación diferentes que incluyen dicitopentadieno dentro de resinas epoxi o incluso la resina epoxi con una diamina.

25

El documento US 2013/0196071 divulga poliuretanos que comprenden microcápsulas que contienen isocianato líquido y polioli como agentes de reparación. El método de reparación de microencapsulación muestra algunas limitaciones en cuanto a que el área dañada solo se puede reparar una vez. Además, las propiedades mecánicas se modifican y la región reparada es más rígida después de la cicatrización.

30

Otras soluciones que se han propuesto en el estado de la técnica son las siguientes:

35

El documento WO 2014/019843 describe un artículo óptico que comprende, entre otros, un recubrimiento externo autorreparable obtenido secando y curando una composición que comprende al menos un policarbonato polioli, al menos un poliisocianato, al menos un disolvente y al menos un tensioactivo. El propósito de la invención es desarrollar un artículo óptico con una resistencia mejorada al rayado y a la abrasión.

40

El documento WO 2015/033183 describe un método para obtener una composición capaz de curarse en un recubrimiento que es transparente a la luz visible, donde el método comprende mezclar una solución de revestimiento autorreparable con una dispersión de nanopartículas coloidales y al menos un disolvente o un tensioactivo.

45

Finalmente, el documento US 8846801 se refiere a un caucho de poliuretano autorreparable que comprende un poliuretano termoplástico sintetizado a partir de 3-metil-1,5-pentanodiol, poli(hexametilen carbonato) diol, un extensor de cadena y un isocianato en presencia de un catalizador. Además, requiere la presencia de nanotubos de carbono dispersos dentro del poliuretano para mejorar el rendimiento de autorreparación. Sin embargo, todavía existe una necesidad en la técnica de poliuretanos mejorados que tengan propiedades de autorreparación. Más particularmente, existe una necesidad de poliuretanos que se autorreparan a temperatura ambiente sin añadir agentes de reparación. Además, existe la necesidad de poliuretanos que tengan propiedades de autorreparación, donde el área dañada recupera sus propiedades mecánicas y donde el área dañada puede repararse más de una vez. Además, existe la necesidad de poliuretanos que tengan propiedades de autorreparación cuando están sumergidos en un fluido.

55

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un primer aspecto del uso de un poliuretano, que se puede obtener haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato y opcionalmente un extensor de cadena, como un polímero autorreparable, como se divulga en la reivindicación 1. En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para reparar un corte, rotura u otro daño a un poliuretano, que se puede obtener haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato y opcionalmente un extensor de cadena, arreglando las partes cortadas, rotas o dañadas del poliuretano que están en contacto físico entre sí, como se describe en la reivindicación 8.

60

65

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una estructura parcial o completamente sumergida que comprende dicho poliuretano que se puede obtener haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato, y opcionalmente un extensor de cadena, donde el poliuretano está localizado en la parte sumergida de la estructura sumergida.

5

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 contiene fotos del poliuretano preparado en el Ejemplo 1 después de cortar y volver a unir, antes y después de una prueba de esfuerzo-deformación.

10 La Figura 2 muestra las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano sin cortar y cortado preparado en el Ejemplo 1.

La Figura 3 contiene fotos del poliuretano preparado en el Ejemplo 2 después de cortar y volver a unir, antes y después de una prueba de esfuerzo-deformación.

15 La Figura 4 muestra las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano sin cortar y cortado preparado en el Ejemplo 2.

La Figura 5 muestra las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano sin cortar y cortado preparado en el Ejemplo 4.

La Figura 6 contiene fotos del poliuretano preparado en el Ejemplo comparativo 5 después de cortar y volver a unir, antes y después de una prueba de esfuerzo-deformación.

20 La Figura 7 muestra las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano sin cortar y cortado preparado en el Ejemplo comparativo 5.

La Figura 8 contiene fotos del poliuretano preparado en el Ejemplo comparativo 6 después de cortar y volver a unir, antes y después de una prueba de esfuerzo-deformación.

25 La Figura 9 muestra las curvas de esfuerzo-deformación del elastómero de poliuretano sin cortar y cortado preparado en el Ejemplo comparativo 6.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención se refiere en un primer aspecto al uso de un poliuretano, que puede obtenerse haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato y, opcionalmente, un extensor de cadena, como un polímero autorreparador.

35 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para reparar un corte, rotura u otro daño en un poliuretano, que se puede obtener haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato y opcionalmente un extensor de cadena, arreglando las partes cortadas, rotas o dañadas del poliuretano que están en contacto físico entre sí.

40 Se ha observado que el poliuretano según la presente invención también muestra un carácter de autorreparación sumergido en agua. Por lo tanto, en un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una estructura parcial o completamente sumergida que comprende un poliuretano obtenible haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato, y opcionalmente un extensor de cadena, donde el poliuretano se encuentra sumergido parte de la estructura sumergida.

Definiciones

45 En el contexto de la presente invención, la expresión "polímero de autorreparación" se refiere a un polímero que, después de haber sido cortado, roto o dañado, vuelve sustancialmente a sus propiedades mecánicas originales con poca o ninguna influencia externa. Por lo tanto, un "polímero autorreparable" no necesita ningún calentamiento significativo, presión externa, agentes de reparación secuestrados u otras fuerzas externas para recuperar sustancialmente sus propiedades mecánicas originales. En una realización, la expresión "polímero autorreparador" se refiere a un polímero, donde la resistencia en tracción del material polimérico después ser cortado en dos por la mitad y disponer las dos mitades para que entren en contacto físico en los cinco minutos posteriores al corte y durante 24 horas a una temperatura de 25 °C, sin un agente de reparación secuestrado, es al menos el 45 % de la resistencia en tracción de un material polimérico idéntico que no ha sido cortado por la mitad. El material polimérico se corta y mide de acuerdo con la norma ISO 37 mediante el uso de probetas de pesa de tipo 2.

60 En el contexto de la presente invención, la expresión "estructura parcialmente o completamente sumergida" se refiere a una estructura parcialmente o completamente sumergida en un cuerpo de un medio acuoso, tal como agua. Dicho cuerpo de agua puede ser un cuerpo de agua dulce, solución acuosa tamponada o agua de mar.

65 En el contexto de la presente invención, la expresión "agente de reparación secuestrado" se refiere a un agente de reparación externo ajeno al material que se repara, y que se libera tras el daño del material. Por lo tanto, un "polímero autorreparable sin un agente cicatrizante secuestrado" se refiere a un polímero que se autorrepara sin añadir un agente de reparación externo en cápsulas, canales capilares o similares.

Los extensores de cadena son conocidos por los expertos en la materia de preparación de poliuretano. Por lo tanto,

en el contexto de la presente invención, la expresión “extensores de cadena” se usa en el significado habitual en la técnica. Los ejemplos de extensores de cadena para poliuretanos conocidos en la técnica incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, etanolamina, dietanolamina, metildietanolamina, fenildietanolamina, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, trietanolamina, pentaeritritol, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina, dietiltoluendiamina y dimetiltoluendiamina, etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, piperazina, 2-metilpiperazina, 2,5-dimetilpiperazina, isoforondiamina, 4,4'-díciclohexilmetanodiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-díciclohexilmetanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, aminoetiletanolamina, aminopropiletanolamina, aminohehexiletanolamina, aminoetilpropanolamina, aminopropilpropanolamina y aminohexilpropanolamina.

Preparación de poliuretanos

Policarbonato dioles

La preparación de poliuretanos a partir de policarbonato dioles es bien conocida en la técnica. Esta se divulga, entre otros, en las patentes US-3.639.354 y US-4.105.641. Además, los policarbonatos dioles se venden comercialmente con el objetivo de ser utilizados en la preparación de entre otros poliuretanos.

Los policarbonato dioles de acuerdo con la presente invención son polioles que contienen grupos carbonato y grupos alquileo cíclicos o acíclicos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los policarbonato dioles también pueden comprender grupos aromáticos. En una realización, los policarbonato dioles son polioles que comprenden grupos carbonato y grupos alquileo cíclicos o acíclicos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. En otra realización, los policarbonato dioles son polioles que comprenden grupos carbonato y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono. En otra realización más, los policarbonato dioles son polioles que comprenden grupos carbonato y grupos alquileo acíclicos o cíclicos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono y grupos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono (es decir, copolímeros).

Los proveedores de policarbonato dioles incluyen Ube Industries Ltd., Perstorp, Bayer MaterialScience e ICC Chemical Corporation. Los productos disponibles comercialmente incluyen:

Eternacoll UM90; Eternacoll UH 50; Eternacoll UH 100; Eternacoll UH 200; Eternacoll UH 300; Eternacoll PH 50; Eternacoll PH 80D; Eternacoll PH 100; Eternacoll PH 200D; Eternacoll PH 300D; Eternacoll BH 100; Eternacoll BH 200; Eternacoll UPH 100; Eternacoll UPH 200; Eternacoll UHC 50-50; Eternacoll UHC 50-100; Eternacoll UHC 50-200; Eternacoll PHC 50-50; Eternacoll PHC 50-100; Eternacoll PHC 50-200; Eternacoll UT 200; Oxymer C112; Oxymer M112; Oxymer HD56; Desmophen C2100; Desmophen C2200; Desmophen C XP 2613; Desmophen C 3100 XP; Desmophen C 3200 XP; Desmophen C XP 2716; Desmophen C1100; Desmophen C1200; Ravecarb 102; Ravecarb 103; Ravecarb 106; Ravecarb 107; Ravecarb 101; Ravecarb 108; Ravecarb 109; Ravecarb 111; Ravecarb 291; Ravecarb 292; Ravecarb 293; Ravecarb 294; Ravecarb 295; Nippollan 963; Nippollan 964; Nippollan 980R; Nippollan 981; Nippollan 982R; Sovermol 920; PLACCEL 220EC; y CAPA 2203A.

Poliéster dioles

La preparación de poliuretanos a partir de poliéster dioles también es bien conocida en la técnica. Esta se divulga, entre otros, en la patente GB-1097504 y US-3.542.709. Además, los poliéster dioles se venden comercialmente con el objetivo de ser utilizados en la preparación de, entre otros, poliuretanos.

Los proveedores de poliéster dioles incluyen Synthesia International, Croda Coatings & Polymers, y Bayer MaterialScience. Cualquier poliéster diol conocido en la técnica que sea útil para preparar poliuretano puede aplicarse en la presente invención. Algunos productos disponibles comercialmente incluyen:

HOOPOL F523; HOOPOL F-501; HOOPOL F-110-1000; HOOPOL F-113; HOOPOL F-116; HOOPOL F-123; HOOPOL F-330; HOOPOL F-412; HOOPOL F-523; HOOPOL F-690; HOOPOL F-9480; HOOPOL F-9900; HOOPOL F-9920; HOOPOL F-9690; HOOPOL F-881; HOOPOL F-5321; HOOPOL F-10670; HOOPOL F-10201; HOOPOL F-20013; HOOPOL S-101-55-1; HOOPOL S-101-135; HOOPOL S-1015-35; HOOPOL S-1015-120; HOOPOL S-1015-210; HOOPOL S-1017-70; HOOPOL S-1042-55; HOOPOL S-1063-35; HOOPOL S-1100-100; HOOPOL S-1155-55; HOOPOL F-900; HOOPOL F-580; HOOPOL F-531; HOOPOL F-970; HOOPOL F-972; HOOPOL F-931; HOOPOL F-902; HOOPOL F-911; HOOPOL F-930; HOOPOL F-3000; HOOPOL F-7931; HOOPOL F-88933; HOOPOL F-88931; Pripol 2033; Priplast 1838; Priplast 3196; Desmophen 1700; Desmophen 1652; Desmophen 850; Baycoll AD 2055; Baycoll AD 2047; Nippollan 1100; Nippollan 125P; Nippollan 131; Nippollan 141; Nippollan 179P; Nippollan 800; Nippollan 121E; Nippollan 1004; Nippollan 136; Nippollan 152; Nippollan 163; Nippollan 164; Nippollan 3027; Nippollan 4002; Nippollan 4009; Nippollan 4010; Nippollan 4040; Nippollan 4042; Nippollan 4073; Nippollan 5018; Nippollan 5035; YA-7210; YA-7220; YA-7410; YA-7120; YA7130M; YA-7140; YA-7155; YA-7710; YA-7720; YA-2520; YA-7610; Isoexter 3392; Isoexter 3714; Isoexter 3266; Isoexter 34787; CA-4010; CA-4020; CA-4030; CA-4010U; CA-4020U; CA-4030U; CA-4040U; CA-2410;

CA-2420; CA-2430; CA-2410U; CA-2420U; CA-2430U; CA-2510; CA-2520; CA-2530; CA-2010; CA-2020; CA-2030; CA-5010U; CA-5020U; CA-6010U; CA-6020U; CA-6030U; CA-6410; CA-6420; CA-6430; PO-5010; PO-7115; PO-7120; PO-7020; PO-6010; PO-6020; PO-6030; PO-6120; Fomrez 8066-72; Fomrez F15-175; Fomrez C24-53U; Fomrez 8012-56; Fomrez I24-112; Fomrez C23-33U; Fomrez F46-56; Fomrez 8166-74; Fomrez 66-20; Fomrez 11-56; Fomrez 66-112; Fomrez 66-28; Fomrez 66-56; Fomrez 66-32; Fomrez 11-112; Fomrez 11-45; PLACCEL 220EB; PLACCEL 220NP1; PLACCEL L205AL; PLACCEL L220AL; PLACCEL L320AL; DYNACOLL 7110; DYNACOLL 7111; DYNACOLL 7130; DYNACOLL 7131; DYNACOLL 7140; DYNACOLL 7150; DYNACOLL 7210; DYNACOLL 7230; DYNACOLL 7231; DYNACOLL 7250; DYNACOLL 7255; DYNACOLL 7320; DYNACOLL 7321; DYNACOLL 7330; DYNACOLL 7331; DYNACOLL 7340; DYNACOLL 7360; DYNACOLL 7361; DYNACOLL 7362; DYNACOLL 7363; DYNACOLL 7365; DYNACOLL 7366; DYNACOLL 7380; DYNACOLL 7381; DYNACOLL 7390; BEXTER 15; BEXTER 20; BEXTER 22 H; BEXTER 31; BEXTER 41; BEXTER 70 E; BEXTER 71 E; BEXTER 80 E; BEXTER 82 E; BEXTER 110 K; BEXTER 120 K; BEXTER 21 B; BEXTER 225 T; EXPOL PH 270; EXPOL PH 300; EXPOL PH 332; EXPOL PH 350; EXPOL PH 400; EXPOL PH 240; EXPOL PH 1752; NY - 110E; NY - 120E; NY - 120D; NY - 106B; NY - 110B; NY - 120B; NY - 130B; NY - 140B; NY - 220; NY - 222; NY - 313; NY - 320; NY - 332; NY - 410; NY - 415; NY - 425; NY - 418; TEROL 11; TEROL 198; TEROL 250; TEROL 563; TEROL 595; TEROL 1304; TEROL 1364; POLIMAXX A 8411; POLIMAXX A8411; Kurakay Polyol P-510; Kurakay Polyol P-1010; Kurakay Polyol P-2010; Kurakay Polyol P-3010; Kurakay Polyol P-4010; Kurakay Polyol P-5010; Kurakay Polyol P-6010; Kurakay Polyol F-2010; Kurakay Polyol P-2011; Kurakay Polyol P-520; Kurakay Polyol P-2013; Kurakay Polyol P-2020; Kurakay Polyol P-1012; Kurakay Polyol P-530; Kurakay Polyol P-2012; Kurakay Polyol N-2010; Kurakay Polyol P-2030; Kurakay Polyol P-2050; MELPOLY R400-2; MELPOLY V200-2; MELPOLY V460-3; CAPA 2043; CAPA 2047A; CAPA 2054; CAPA 2100A; CAPA 2101A; CAPA 2125; CAPA 2141A; CAPA 2161A; CAPA 2201A; CAPA 2205; CAPA 7201A; CAPA 8025D; POLIOS 55/20 A; POLIOS 55/20 N; POLIOS 55/20 N 01; POLIOS 55/20; POLIOS 60/20 A; POLIOS 50/20; POLIOS 40/21; POLIOS 60/20; STEPANPOL 2000; STEPANPOL 2001 KS; STEPANPOL PC 1011-55; STEPANPOL PC 1015-55; STEPANPOL PC 1017P-55; STEPANPOL PC 101P-55; STEPANPOL PC 102-56; STEPANPOL PC 1035-55; STEPANPOL PC 1040-55; STEPANPOL PC 1040P-55; STEPANPOL PC 107P-55; STEPANPOL PC 5070P-56; STEPANPOL PD 56; STEPANPOL PH 56; STEPANPOL PHN 56; CASPOL 5001; CASPOL 5003; y CASPOL 5007.

Los poliuretanos preparados usando una mezcla de policarbonato diol y poliéster diol se pueden preparar de acuerdo con los métodos para preparar poliuretanos basados en policarbonato dioles o poliéster dioles.

El poliuretano comprende tanto un policarbonato diol como un poliéster diol. En una realización adicional, el policarbonato diol y el poliéster diol están presentes en una relación molar de 99,5: 0,5 a 0,5: 99,5, por ejemplo, 95:5 a 5:95, 90:10 a 10:90, 80:20 a 20:80, 70:30 a 30:70, 60:40 a 40:60, 55:45 a 45:55 o 50:50.

El policarbonato diol y el poliéster diol pueden ser parte del mismo copolímero o pueden estar presentes como una mezcla física cuando se prepara el poliuretano. Por lo tanto, en otra realización, el policarbonato diol y el poliéster diol están presentes en el mismo copolímero o en una mezcla física.

40 *Isocianato*

El experto está familiarizado con los diversos tipos de isocianatos útiles para preparar poliuretanos. Se divulgan ejemplos de tales isocianatos, entre otros, en las patentes US-3.639.354. US-4.105.641, GB-1097504 y US-3.542.709. Por consiguiente, cualquier isocianato conocido en la técnica que sea útil para preparar poliuretano se puede aplicar en la presente invención.

Los ejemplos de isocianatos adecuados incluyen:

Suprasec® 5025 (Huntsman); Suprasec® 2085 (Huntsman); Suprasec® 2211 (Huntsman); Suprasec® 2050 (Huntsman); Suprasec® 2487 (Huntsman); Suprasec® 2495 (Huntsman); Suprasec® 2496 (Huntsman); Suprasec® 2030 (Huntsman); Suprasec® 2651 (Huntsman); Suprasec® 2330 (Huntsman); Suprasec® 2015 (Huntsman); Suprasec® 2214 (Huntsman); Suprasec® 2647 (Huntsman); Suprasec® 1000 (Huntsman); Suprasec® 1100 (Huntsman); Suprasec® 1306 (Huntsman); Suprasec® 1400 (Huntsman); Suprasec® 2004 (Huntsman); Suprasec® 2385 (Huntsman); Suprasec® 2386 (Huntsman); Suprasec® 4102 (Huntsman); Suprasec® 2020 (Huntsman); Suprasec® 2388 (Huntsman); Suprasec® 1042 (Huntsman); Suprasec® 9584 (Huntsman); Suprasec® 2060 (Huntsman); Suprasec® 2234 (Huntsman); Suprasec® 2237 (Huntsman); Suprasec® 2416 (Huntsman); Suprasec® 1007 (Huntsman); Suprasec® 2006 (Huntsman); Suprasec® 2144 (Huntsman); Suprasec® 2244 (Huntsman); Suprasec® 2445 (Huntsman); Suprasec® 2982 (Huntsman); Suprasec® 2783 (Huntsman); Suprasec® 2944 (Huntsman); Suprasec® 2980 (Huntsman); Suprasec® 2444 (Huntsman); Suprasec® 2733 (Huntsman); Suprasec® 2021 (Huntsman); Suprasec® 2029 (Huntsman); Suprasec® 2018 (Huntsman); Suprasec® 2010 (Huntsman); Suprasec® 2054 (Huntsman); Suprasec® 2067 (Huntsman); Rubinate® M (Huntsman); Rubinate® 1245 (Huntsman); Rubinate® 1820 (Huntsman); Rubinate® 9257 (Huntsman); Rubinate® 44 (Huntsman); Rubinate® 1680 (Huntsman); Rubinate® 9447 (Huntsman); Rubinate® 9480 (Huntsman); Rubinate® 9495 (Huntsman); Rubinate® 9009 (Huntsman); Rubinate® 9236 (Huntsman); Rubinate® 9040 (Huntsman); Rubinate® 9272 (Huntsman); Rubinate® 9511 (Huntsman);

Rubinate® 9234 (Huntsman); Rubinate® 9271 (Huntsman); Rubinate® 1790 (Huntsman); Rubinate® 1670 (Huntsman); Rubinate® 1209 (Huntsman); Rubinate® 9465 (Huntsman); Rubinate® 1920 (Huntsman); Rubinate® 1234 (Huntsman); Desmodur N 3800 (Bayer Material Science); NP 1200 (Mitsui Chemical Polyurethanes Inc.); XP2500 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2580 (Bayer Material Science); Basonat HA 100 (BASF); Basonat HA 200 (BASF); Basonat HA 300 (BASF); D 178 N (Mitsui Chemical Polyurethanes Inc.); Desmodur N 3400 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2730 (Bayer Material Science); Desmodur BL 1100/1 (Bayer Material Science); Desmodur BL 3175A (Bayer Material Science); Desmodur BL 3370 MPA (Bayer Material Science); Desmodur BL 3475 BA7SN (Bayer Material Science); Desmodur BL 4265 SN (Bayer Material Science); Desmodur BL 5375 (Bayer Material Science); Desmodur DA-L (Bayer Material Science); Desmodur DN (Bayer Material Science); Desmodur E-14 (Bayer Material Science); Desmodur E-15 (Bayer Material Science); Desmodur E-22 (Bayer Material Science); Desmodur E 23 A (Bayer Material Science); Desmodur E 28 (Bayer Material Science); Desmodur E 210 (Bayer Material Science); Desmodur E 305 (Bayer Material Science); Desmodur E 743 (Bayer Material Science); Desmodur E 744 (Bayer Material Science); Desmodur E 1160 MPA/X (Bayer Material Science); Desmodur E 1361 MPA/X (Bayer Material Science); Desmodur BL 1100/1 (Bayer Material Science); Desmodur HL BA (Bayer Material Science); Desmodur I (Bayer Material Science); Desmodur IL BA (Bayer Material Science); Desmodur E 1750 PR (Bayer Material Science); Desmodur E 3265 MPA7SN (Bayer Material Science); Desmodur H (Bayer Material Science); Desmodur IL 1351 (Bayer Material Science); Desmodur IL 1451 (Bayer Material Science); Desmodur IL EA (Bayer Material Science); Desmodur IL IN EA (Bayer Material Science); Desmodur L 67 BA (Bayer Material Science); Desmodur L 67 MPA/X (Bayer Material Science); Desmodur L 75 (Bayer Material Science); Desmodur N 75A BA (Bayer Material Science); Desmodur N 75A BA/X (Bayer Material Science); Desmodur N 100A (Bayer Material Science); Desmodur N 3200 (Bayer Material Science); Desmodur N 3300A (Bayer Material Science); Desmodur N 3390A BA/SN (Bayer Material Science); Desmodur N 3600 (Bayer Material Science); Desmodur N 3790 BA (Bayer Material Science); Desmodur N 3900 (Bayer Material Science); Desmodur PL 340 BA/SN (Bayer Material Science); Desmodur PL 350 MPA/SN (Bayer Material Science); Desmodur TS 35 (Bayer Material Science); Desmodur TS 50 (Bayer Material Science); Desmodur VL (Bayer Material Science); Desmodur VP LS 2078/2 (Bayer Material Science); Desmodur VP LS 2371 (Bayer Material Science); Desmodur VP LS 2397 (Bayer Material Science); Desmodur VP.PU ME 28TF04 (Bayer Material Science); Desmodur VP.PU MS 30TF01 (Bayer Material Science); Desmodur W (Bayer Material Science); Desmodur XP 2565 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2489 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2565 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2599 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2617 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2675 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2763 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2795 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2838 (Bayer Material Science); Desmodur XP 2840 (Bayer Material Science); Desmodur Z 4470 BA (Bayer Material Science); Desmodur Z 4470 MPA/X (Bayer Material Science); Desmodur Z 4470 SN (Bayer Material Science); Desmodur Z 4470 SN/BA (Bayer Material Science); Desmodur IL 1351 51% BA (Bayer Material Science); Desmodur IL 1351 51% EA (Bayer Material Science); Desmodur LD (Bayer Material Science); Desmodur LP BUEJ 471 (Bayer Material Science); Mondur 445 (Bayer Material Science); Mondur 448 (Bayer Material Science); Mondur 489 (Bayer Material Science); Mondur 501 (Bayer Material Science); Mondur 541-Light (Bayer Material Science); Mondur 582 (Bayer Material Science); Mondur 841 (Bayer Material Science); Mondur 1437 (Bayer Material Science); Mondur 1488 (Bayer Material Science); Mondur 1453 (Bayer Material Science); Mondur 1515 (Bayer Material Science); Mondur 1522 (Bayer Material Science); Mondur 3695 (Bayer Material Science); Mondur CD (Bayer Material Science); Mondur MA-2300 (Bayer Material Science); Mondur MA-2603 (Bayer Material Science); Mondur MA-2902 (Bayer Material Science); Mondur MA-2903 (Bayer Material Science); Mondur MA-2904 (Bayer Material Science); Mondur MB (Bayer Material Science); Mondur MLQ (Bayer Material Science); Mondur MQ (Bayer Material Science); Mondur MR (Bayer Material Science); Mondur MR LIGHT (Bayer Material Science); Mondur MR-5 (Bayer Material Science); Mondur MRS (Bayer Material Science); Mondur MRS-2 (Bayer Material Science); Mondur MRS-4 (Bayer Material Science); Mondur PC (Bayer Material Science); Mondur PF (Bayer Material Science); Mondur TD-65 (Bayer Material Science); Mondur TD-80 GRADE A (Bayer Material Science); Mondur TD-80 GRADE A/GRADE B (Bayer Material Science); Mondur TDS (Bayer Material Science); Lupranat M10R (BASF); Lupranat M20FB (BASF); Lupranat M20S (BASF); Lupranat M50 (BASF); Lupranat M70R (BASF); Lupranat ME (BASF); Lupranat MI (BASF); Lupranat MM103 (BASF); Lupranat MP102 (BASF); Lupranat MP105 (BASF); Lupranat MR (BASF); Lupranat T80A (BASF); Isonate 50 O (Dow Chemical); Isonate 125 M (Dow Chemical); Isonate 143 L (Dow Chemical); Isonate 181 (Dow Chemical); Isonate 240 (Dow Chemical); PAPI 20 (Dow Chemical); PAPI 27 (Dow Chemical); PAPI 94 (Dow Chemical); PAPI 95 (Dow Chemical); PAPI 580N (Dow Chemical); y PAPI 901 (Dow Chemical).

Extensores de cadena

El experto está familiarizado con los diversos tipos de extensores de cadena útiles para preparar poliuretanos. Los ejemplos de extensores de cadena útiles en la presente invención incluyen:

etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, etanolamina, dietanolamina, metildietanolamina, fenildietanolamina, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, trietanolamina, pentaeritritol, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina, dietiltoluidiamina, y dimetiltoluidiamina, etilendiamina, 1,2-propanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, piperazina, 2-

metilpiperazina, 2,5-dimetilpiperazina, isoforondiamina, 4,4'-diciclohexilmetanodiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diciclohexilmetanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, aminoetiletanolamina, aminopropiletanolamina, aminohexiletanolamina, aminoetilpropanolamina, aminopropilpropanolamina y aminohexilpropanolamina.

5 En una realización actualmente preferida, el extensor de cadena se selecciona del grupo que consiste en 1,4-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, etanolamina y dietanolamina. En una realización adicional, el extensor de cadena es 1,4-butanodiol.

10 Condiciones de autorreparación

15 La autorreparación de polímeros puede requerir la intervención de factores externos. Sin embargo, la autorreparación de polímeros debería ocurrir preferiblemente sin la intervención de factores externos. Por consiguiente, en una realización, la autorreparación ocurre a temperatura ambiente. En otra realización, la autorreparación ocurre a una temperatura en el intervalo de 15 a 50 °C, tal como de 25 a 40 °C. En una realización adicional, la autorreparación ocurre sin aplicar una presión externa. En otra realización más, la autorreparación ocurre sin un agente de reparación secuestrado. En otra realización más, la autorreparación ocurre en menos de 30 segundos, tal como en menos de 20 segundos, p.ej., en menos de 10 segundos.

20 En otra realización más, la autorreparación ocurre a temperatura ambiente y sin aplicar una presión externa. En otra realización más, la autorreparación ocurre a temperatura ambiente y sin un agente de reparación secuestrado. En otra realización más, la autorreparación ocurre sin aplicar una presión externa y sin un agente de reparación secuestrado. En una realización adicional, la autorreparación ocurre a temperatura ambiente, sin aplicar una presión externa, y sin un agente cicatrizante secuestrado.

25 Se ha observado que los poliuretanos como se describen en la presente memoria muestran propiedades de autorreparación cuando están sumergidos en un medio acuoso. Por consiguiente, en una realización, la autorreparación ocurre cuando el poliuretano está comprendido en una estructura parcialmente o completamente sumergida.

30 Estructuras sumergidas

35 Los poliuretanos se usan en muchas aplicaciones diferentes que implican sumergir el poliuretano en un medio acuoso. Tales aplicaciones incluyen materiales protésicos para aplicaciones biomédicas, catéteres, revestimientos en aplicaciones marinas y recubrimientos para tuberías internas.

40 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una estructura parcial o completamente sumergida que comprende un poliuretano obtenible haciendo reaccionar una mezcla que comprende un policarbonato diol, un poliéster diol, un isocianato, y opcionalmente un extensor de cadena, donde el poliuretano está localizado en la parte sumergida de la estructura sumergida. En una realización, dicha estructura parcialmente o completamente sumergida es un catéter.

45 **Ejemplos**

Ejemplo 1

50 Se obtuvo un elastómero de poliuretano por reacción de un poliisocianato (Suprasec® 2445 comercial, Huntsman), copolímero de policarbonato de 1,6-hexanodiol y policaprolactona (Pm = 1000 Da) (Eternacoll® UH50-100 comercial, UBE Chemical Europe, Castellón, España) y 1,4-butanodiol (Sigma Aldrich, Barcelona, España) como extensor de cadena. Se utilizó una relación NCO/OH de 1,1.

55 Las propiedades mecánicas del poliuretano se midieron mediante una prueba de esfuerzo-deformación en una máquina de ensayo Instron 4411 Universal aplicándola a diferentes muestras de poliuretano troqueladas en forma de pesa de tipo 2 de acuerdo con la norma ISO 37. La velocidad de tracción fue de 50 mm/min.

60 La autorreparación del elastómero de poliuretano se probó cortando la probeta de pesa por la mitad y volviendo a unir las dos piezas recién cortadas inmediatamente después del corte, en el sitio del corte y dejándola a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, se repitió la prueba de esfuerzo-deformación y se compararon las propiedades mecánicas.

65 La Figura 1 muestra el poliuretano con el corte por la mitad después de volver a unir, antes y después de la prueba de esfuerzo-deformación. Después de la prueba de esfuerzo-deformación, el poliuretano se alarga y se deshilacha, pero no se rompe y la parte que se ha vuelto a unir permanece como una parte integral del material. Esta es una confirmación de la autorreparación del material de poliuretano.

La Figura 2 compara las curvas de tensión-deformación del material de poliuretano antes y después de que se produjo el corte. El límite elástico, la resistencia en tracción y el alargamiento a la rotura del poliuretano antes y después del corte se comparan en la Tabla 1.

Se obtienen curvas muy similares, aunque la zona de deformación plástica es algo menos marcada en el poliuretano después de que se produjo el corte. Los módulos elásticos, la resistencia en tracción y los valores de elongación a la rotura son similares en el poliuretano antes y después del corte, lo que confirma la autorreparación.

Tabla 1 - Propiedades mecánicas obtenidas de las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano preparado de acuerdo con este ejemplo

Propiedad	Antes del corte	Después del corte
Límite elástico (MPa)	0,5	0,5
Resistencia en tracción (MPa)	1,2	1,0
Elongación a la rotura (%)	873	932

Ejemplo 2

Se obtuvo un elastómero de poliuretano por reacción de un poliisocianato (Suprasec® 2445 comercial, Huntsman), una mezcla de poliadipto de 1,4-butanodiol ($P_m = 1000$ Da) (poliéster HOOPOL F523 comercial, Synthesia International, Barcelona, España) y policarbonato de 1,6-hexanodiol ($P_m = 1000$ Da) (Eternacoll® UH100 comercial, UBE Chemical Europe, Castellón, España) (la relación molar es 50:50) y 1,4-butanodiol (Sigma Aldrich, Barcelona, España) como extensor de cadena. Se utilizó una relación NCO/OH de 1,1.

Las propiedades mecánicas del poliuretano se midieron mediante una prueba de esfuerzo-deformación en una máquina de ensayo Instron 4411 Universal aplicándola a diferentes muestras de poliuretano troqueladas en forma de pesa de tipo 2 de acuerdo con la norma ISO 37. La velocidad de tracción fue de 50 mm/min.

La autorreparación del elastómero de poliuretano se probó cortando la muestra de prueba con forma de pesa por la mitad y volviendo a unir las dos piezas recién cortadas inmediatamente después del corte, en el sitio del corte y dejándola a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, se repitió la prueba de esfuerzo-deformación y se compararon las propiedades mecánicas.

La Figura 3 muestra el poliuretano con el corte por la mitad después de volver a unir, antes y después de la prueba de esfuerzo-deformación. Después de la prueba de esfuerzo-deformación, el poliuretano se alarga y se deshilacha, pero no se rompe y la parte que se ha vuelto a unir permanece como una parte integral del material. Esta es una confirmación de la autorreparación del material de poliuretano.

La Figura 4 compara las curvas de esfuerzo-deformación del material de poliuretano antes y después de que se produjo el corte. El límite elástico, la resistencia en tracción y el alargamiento a la rotura del poliuretano antes y después del corte se comparan en la Tabla 2. Se obtienen curvas muy similares, aunque las propiedades mecánicas en el poliuretano se mejoran ligeramente después del corte. Los módulos elásticos, la resistencia en tracción y los valores de elongación a la rotura son similares en el poliuretano antes y después del corte, lo que confirma la autorreparación.

Tabla 2 - Propiedades mecánicas obtenidas de las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano no cortado y cortado preparado de acuerdo con este ejemplo

Propiedad	Antes del corte	Después del corte
Límite elástico (MPa)	0,1	0,2
Resistencia en tracción (MPa)	0,1	0,2
Elongación a la rotura (%)	850	1000

Ejemplo 3

Se preparó un elastómero de poliuretano con un copolímero de policarbonato de 1,6-hexanodiol y policaprolactona con un peso molecular de 2000 Da como polioliol (Eternacoll® UHC50-200), un poliisocianato (Suprasec® 2445) y 1,4-butanodiol como extensor de cadena. Se usó dilaurato de dibutilestaño como catalizador. El poliuretano se preparó mezclando los componentes (en una etapa) y se curó a temperatura ambiente durante 24 horas. Se sumergió una muestra en forma de pesa de este material en agua a 25 °C y se cortó por la mitad por medio de un cuchillo de laboratorio; las dos piezas se volvieron a unir dentro del agua.

El material que se había unido de nuevo se mantuvo empapado en agua a 25 °C durante 24 horas y a continuación se probaron sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas del poliuretano se midieron mediante una prueba de esfuerzo-deformación en una máquina de ensayo Instron 4411 Universal aplicándola a diferentes muestras de poliuretano troqueladas en forma de pesa tipo 2 de acuerdo con la norma ISO 37. La velocidad de tracción fue de 50 mm/min.

La curva esfuerzo-deformación (Figura 5) muestra el mismo comportamiento mecánico de los poliuretanos después de la reparación tanto al aire libre como sumergidos en agua; ambas muestras presentan el límite elástico del material virgen, alcanzando el mismo valor de resistencia en tracción en el punto de fluencia. La Tabla 3 muestra los valores de la resistencia en tracción y el porcentaje de eficacia de la reparación, que es casi del 100 %.

5

Tabla 3 - Propiedades mecánicas obtenidas a partir de las curvas de esfuerzo-deformación del elastómero de poliuretano preparado de acuerdo con este Ejemplo antes y después de cortar y volver a unir en agua.

Resistencia en tracción (virgen) =	0,476 MPa
Resistencia en tracción (reparado en agua) =	0,469 MPa
Eficiencia de reparación (24 horas, 25 °C) =	98,5 %

Ejemplo comparativo 4

10

Se obtuvo un elastómero de poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato (Suprasec® 2445 comercial, Huntsman), policaprolactona diol (Pm = 2000 Da) (Sigma Aldrich, Barcelona, España), y 1,4-butanodiol (Sigma Aldrich, Barcelona, España) como un extensor de cadena. Se utilizó una relación NCO/OH de 1,1.

15

Las propiedades mecánicas del poliuretano se midieron mediante una prueba de esfuerzo-deformación en una máquina de ensayo Instron 4411 Universal aplicándola a diferentes muestras de poliuretano troqueladas en forma de campana de descarga tipo 2 de acuerdo con la norma ISO 37. La velocidad de tracción fue de 50 mm/min.

20

La autorreparación del elastómero de poliuretano se probó cortando la muestra de prueba con forma de pesa por la mitad y volviendo a unir las dos piezas recién cortadas inmediatamente después del corte, en el sitio del corte, y dejándola a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, se repitió la prueba de esfuerzo-deformación y se compararon las propiedades mecánicas.

25

La Figura 6 muestra el poliuretano con el corte por la mitad después de volver a unir, antes y después de la prueba de esfuerzo-deformación. Después de la prueba de esfuerzo-deformación, el poliuretano no se alargó y se rompió en el mismo lugar donde se produjo el corte. Cuando se usa policaprolactona como polioliol, no hay autorreparación del material de poliuretano.

30

La Figura 7 compara las curvas de tensión-deformación del material de poliuretano antes y después de que se produjo el corte. El límite elástico, la resistencia en tracción y el alargamiento a la rotura del poliuretano antes y después del corte se comparan en la Tabla 4. Después de que se produjo el corte, el poliuretano se rompió justo después del comienzo de la prueba de esfuerzo-deformación. Por lo tanto, no hay autorreparación del poliuretano preparado con policaprolactona como el polioliol.

35

Tabla 4 - Propiedades mecánicas obtenidas de las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano no cortado y cortado preparado de acuerdo con este Ejemplo comparativo.

Propiedad	Antes del corte	Después del corte
Límite elástico (MPa)	5,3	0,4
Resistencia en tracción (MPa)	15,1	0,5
Elongación a la rotura (%)	766	3

Ejemplo comparativo 5

40

Se obtuvo un elastómero de poliuretano por reacción de un poliisocianato (Suprasec® 2445 comercial, Huntsman), poliadipto de 1,4-butanodiol (Pm = 1000 Da) (poliéster comercial HOOPOL F523, Synthesia International, Barcelona, España) y 1,4-butanodiol (Sigma Aldrich, Barcelona, España) como extensor de cadena. Se utilizó una relación NCO/OH de 1,1.

45

Las propiedades mecánicas del poliuretano se midieron mediante una prueba de esfuerzo-deformación en una máquina de ensayo Instron 4411 Universal aplicándola a diferentes muestras de poliuretano troqueladas en forma de pesa de tipo 2 de acuerdo con la norma ISO 37. La velocidad de tracción fue de 50 mm/min.

50

La autorreparación del elastómero de poliuretano se probó cortando la muestra de prueba con forma de pesa por la mitad y volviendo a unir las dos piezas recién cortadas inmediatamente después del corte, en el sitio del corte, y dejándola a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, se repitió la prueba de esfuerzo-deformación y se compararon las propiedades mecánicas.

55

La Figura 8 muestra el poliuretano con el corte en el medio después de volver a unir, antes y después de la prueba de esfuerzo-deformación. Después de la prueba de esfuerzo-deformación, el poliuretano no se alargó y se rompió en el mismo lugar donde se produjo el corte. Cuando se usa poliéster como polioliol, no hay autorreparación del material de poliuretano.

- La Figura 9 compara las curvas de esfuerzo-deformación del material de poliuretano antes y después de que se produjo el corte. El límite elástico, la resistencia en tracción y el alargamiento a la rotura del poliuretano antes y después del corte se comparan en la Tabla 5. Después de que se produjo el corte, el poliuretano se rompió justo después del comienzo de la prueba de esfuerzo-deformación. Por lo tanto, no hay autorreparación del poliuretano preparado con poliéster como el polioli.

Tabla 5 - Propiedades mecánicas obtenidas de las curvas de esfuerzo-deformación del poliuretano no cortado y cortado preparado de acuerdo con este Ejemplo comparativo.

Propiedad	Antes del corte	Después del corte
Límite elástico (MPa)	2,9	0,2
Resistencia en tracción (MPa)	2,9	0,2
Elongación a la rotura (%)	30	3

- 10 La Tabla 6 compara las propiedades mecánicas de los materiales de poliuretano como un porcentaje de variación. La autorreparación se produce cuando se obtienen valores del 100 %. Los valores en la Tabla 6 muestran autorreparación en todos los poliuretanos preparados con una mezcla que contiene policarbonato diol. Debido a la alta polaridad del grupo carbonato en comparación con los grupos éster o lactona, las interacciones entre el uretano y el carbonato por enlaces de hidrógeno se verán favorecidas y podrían ser responsables del comportamiento de autorreparación.
- 15

Tabla 6 - Resumen de eficiencias de autorreparación de los Ejemplos.

Ejemplo	Eficiencia de autorreparación (%)		
	Límite elástico	Resistencia en tracción	Elongación a la rotura
1	96	84	107
2	202	125	118
3		99	
Comp. 4	8	3	0
Comp. 5	8	8	9

REIVINDICACIONES

1. Uso de un poliuretano, que se puede obtener haciendo reaccionar una mezcla que comprende un isocianato, y:
- 5 (a) un policarbonato diol y un poliéster diol, o
(b) un copolímero de un policarbonato diol y un poliéster diol;
- como un polímero autorreparable, donde el policarbonato diol es un diol que contiene grupos carbonato y grupos alquilenos acíclicos o cíclicos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono y donde el polímero autorreparable se define como un material polimérico cuya resistencia en tracción después de ser cortado en dos por la mitad, dando como resultado dos mitades y poniéndose en contacto las dos mitades en los cinco minutos posteriores al corte sin un agente de reparación secuestrado, durante 24 horas a una temperatura de 25 °C, es al menos 45 % de la resistencia en tracción de un material polimérico idéntico que no se ha cortado por la mitad, con la condición de que el material polimérico se corte y se mida de acuerdo con la norma ISO 37 usando probetas de pesa tipo 2.
- 10
- 15
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla comprende adicionalmente un extensor de cadena.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el policarbonato diol y el poliéster diol están presentes en una relación molar de 99,5:0,5 a 0,5: 99,5.
- 20
4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el uso como un polímero autorreparable se produce a una temperatura en el intervalo de 15 a 50 °C.
- 25
5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la autorreparación se produce cuando el poliuretano está comprendido en una estructura parcialmente o completamente sumergida.
6. El uso de acuerdo con la reivindicación 5, donde el uso como polímero autorreparable se produce a una temperatura en el intervalo de 25 a 40 °C.
- 30
7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la autorreparación se produce sin aplicar una presión externa.
8. Un método de reparación de un corte o rotura de un polímero autorreparable que es un poliuretano que se puede obtener mediante la reacción de una mezcla que comprende un isocianato y
- 35 (a) un policarbonato diol y un poliéster diol; o
(b) un copolímero de un policarbonato diol y un poliéster diol;
- 40 donde el policarbonato diol es un diol que contiene grupos carbonato y grupos alquilenos acíclicos o cíclicos lineales o ramificados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, y donde el polímero autorreparable se define como un material polimérico cuya resistencia en tracción después de ser cortado en dos por la mitad, dando como resultado dos mitades y poniéndose en contacto las dos mitades en los cinco minutos posteriores al corte sin un agente de reparación secuestrado, durante 24 horas a una temperatura de 25 °C, es al menos 45 % de la resistencia en tracción de un material polimérico idéntico que no se ha cortado por la mitad, con la condición de que el material polimérico se corte y se mida de acuerdo con la norma ISO 37 usando probetas de pesa tipo 2
- 45 **caracterizándose** el método **por que** comprende poner las partes cortadas o rotas de un poliuretano en contacto físico entre sí sin un agente de reparación secuestrado.
- 50
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, donde la mezcla comprende adicionalmente un extensor de cadena.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, donde las partes cortadas o rotas del poliuretano se disponen para que estén en contacto físico entre sí a una temperatura en el intervalo de 15 a 50 °C.
- 55
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde las partes cortadas o rotas del poliuretano se disponen para que estén en contacto físico entre sí sin aplicar una presión externa a las partes cortadas o rotas del poliuretano.
- 60
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde el policarbonato diol y el poliéster diol están presentes en una relación molar de 99,5:0,5 a 0,5:99,5.

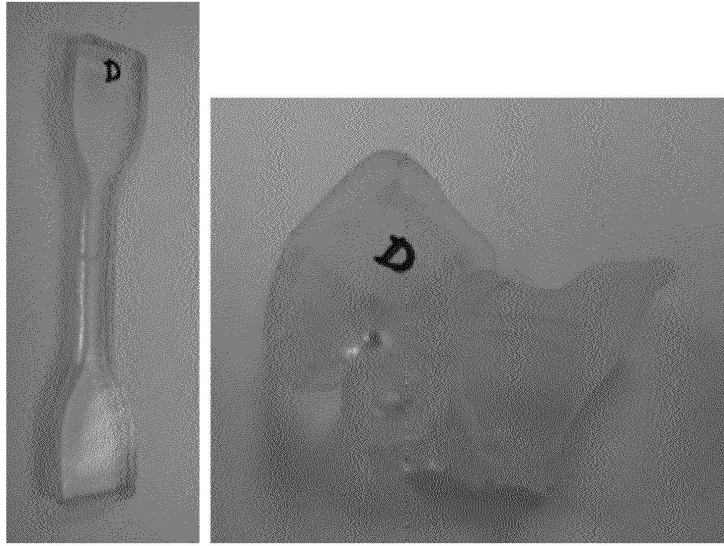


Fig. 1

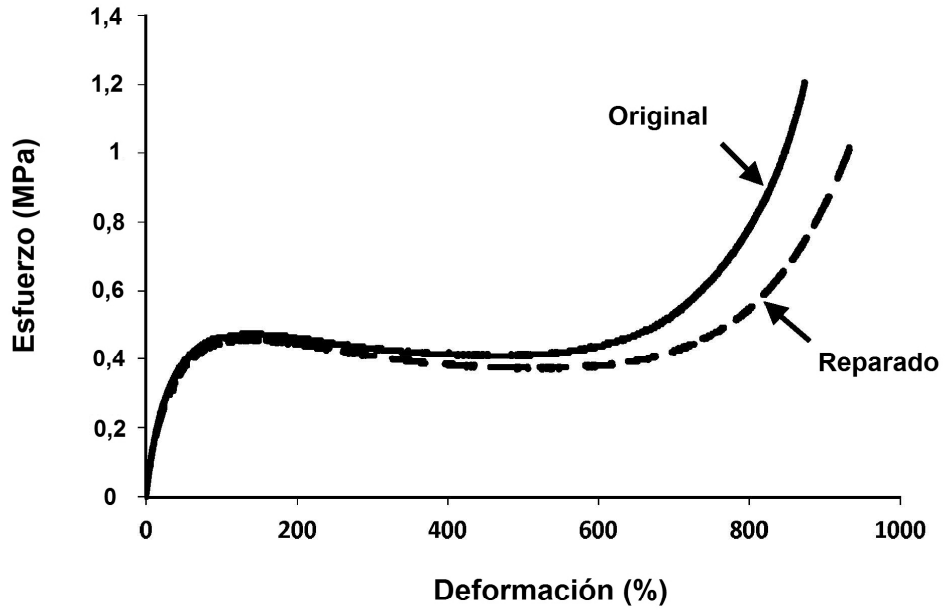


Fig. 2

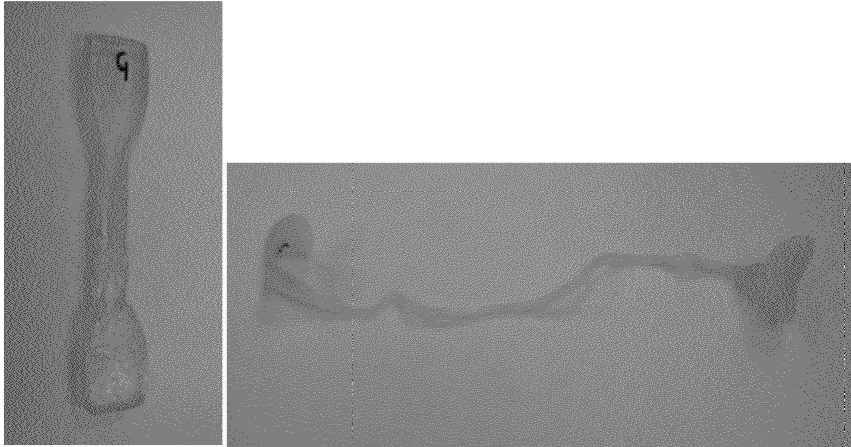


Fig. 3

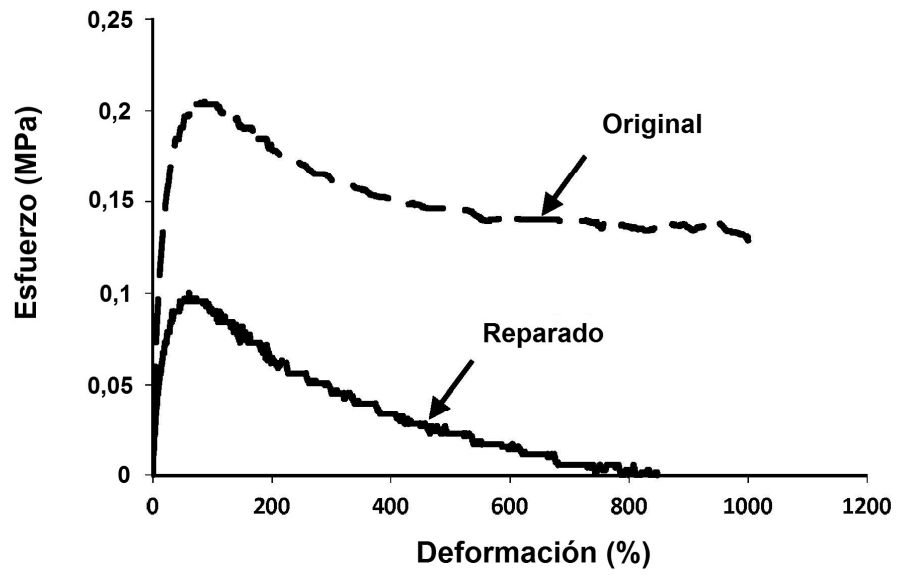


Fig. 4

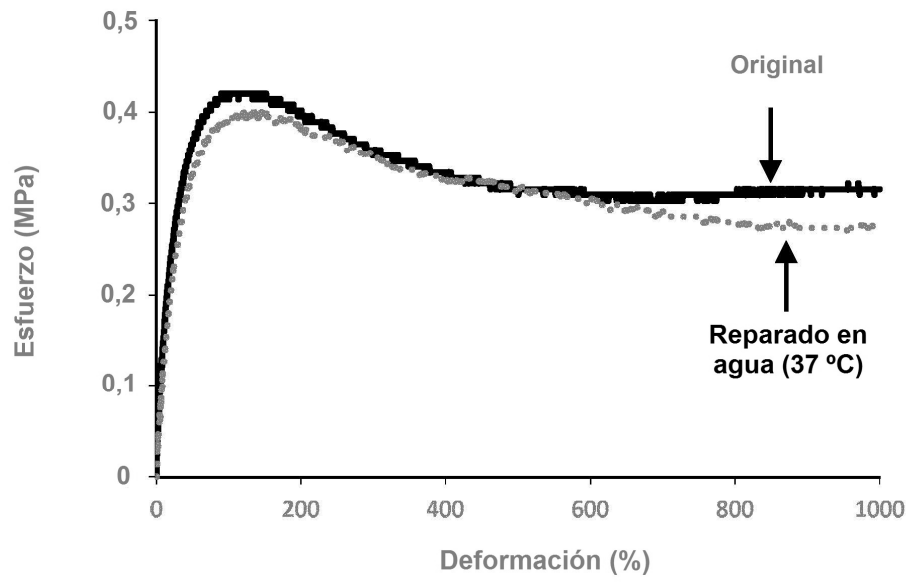


Fig. 5

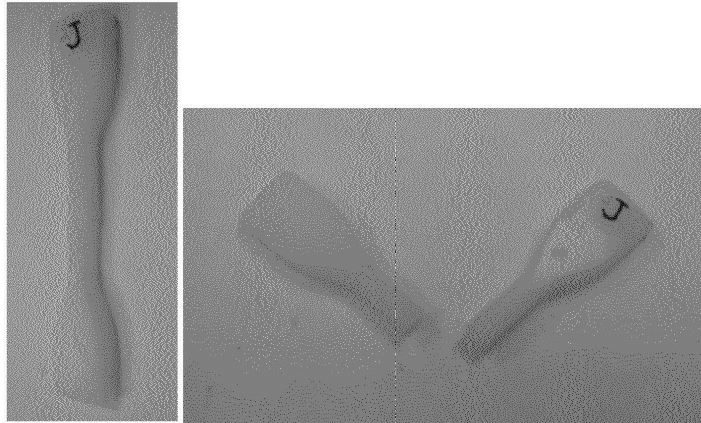


Fig. 6

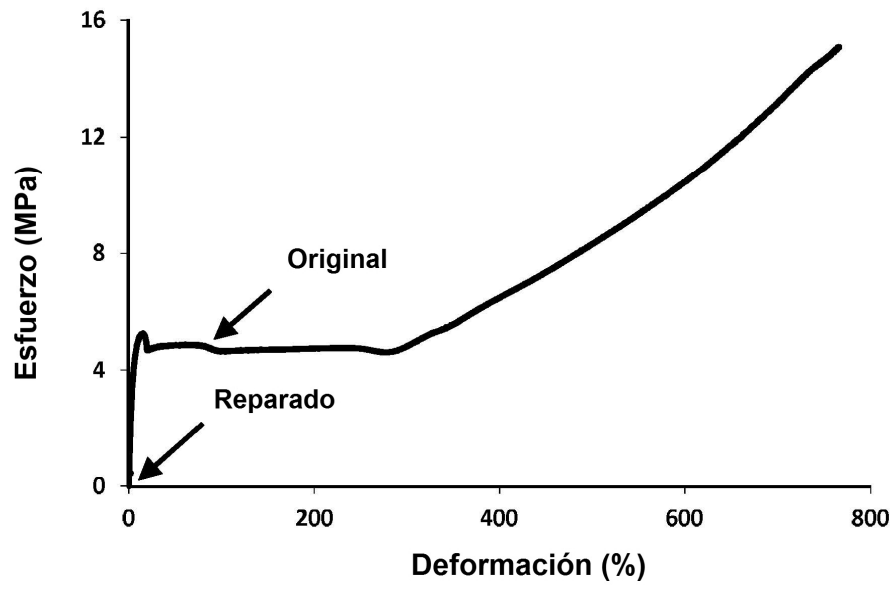


Fig. 7

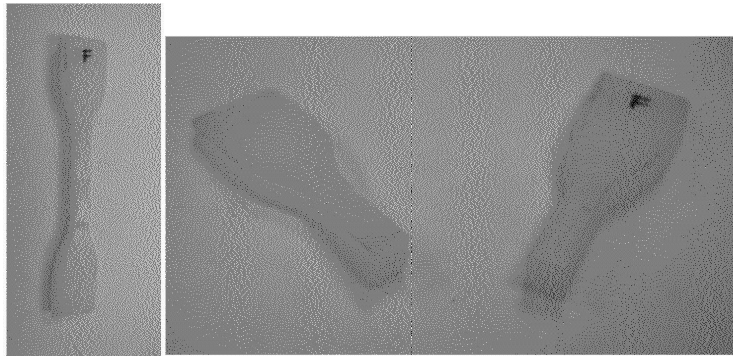


Fig. 8

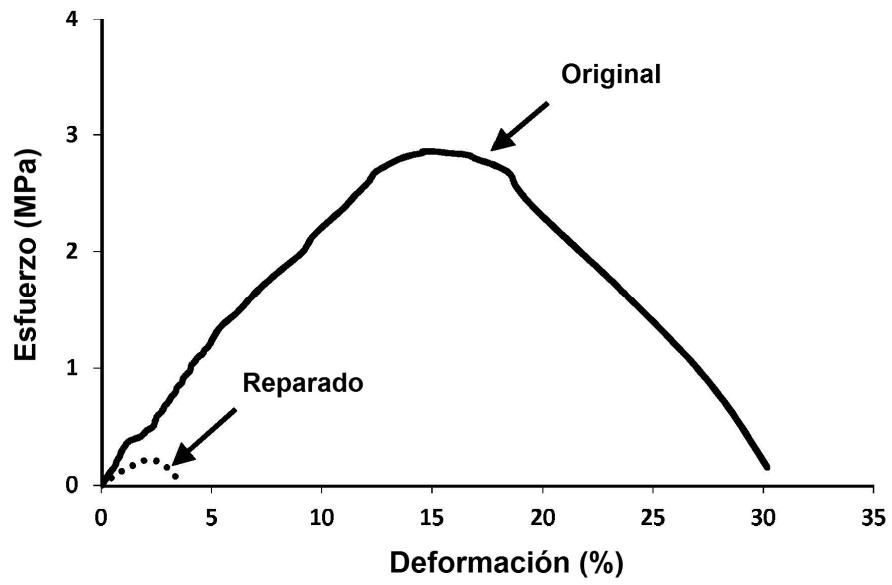


Fig. 9