

**CONVENI ESPECÍFIC DE COL·LABORACIÓ ENTRE L'EMPRESA CROMOGENIA UNITS, S.A. I LA UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI PER AL DESENVOLUPAMENT D'UN PROJECTE DE DOCTORAT INDUSTRIAL EN LA MODALITAT DE COFINANÇAMENT**

**PARTS**

*Entorn empresarial*

D'una banda, CROMOGENIA UNITS, S.A. (en endavant, l'EMPRESA), representada pel Sr. RAMON CABESTANY ILLANA, en qualitat d'APODERAT, segons l'escriptura número tres mil quatre-cents trenta-cinc de 23/12/2003. L'EMPRESA té el domicili al Carrer Quaranta, 14-16, Pol. Ind. Zona Franca, sector E, 08040 Barcelona, i amb CIF: A08012270.

*Entorn acadèmic*

D'altra banda, la Universitat Rovira i Virgili (en endavant, la URV), representada pel Dr. JOSEP ANTON FERRÉ VIDAL, rector en virtut del seu nomenament pel Decret 72/2014, de 27 de maig (DOGC 6633, de 29 de maig de 2014), d'acord amb les competències que preveu l'article 66 de l'Estatut de la URV, aprovat pel Decret 202/2003, de 26 d'agost (DOGC 3963, de 8 de setembre de 2003) i modificat per l'Acord GOV/23/2012, de 27 de març (DOGC 6100, de 2 d'abril de 2012). La URV té el domicili al carrer de l'Escorxador, s/n, codi postal 43003 de Tarragona, i el seu NIF és Q-9350003-A.

I compareix també en aquest acte, la Dra. MARINA GALIÀ CLUA, professora del Departament de QUÍMICA ANALÍTICA I QUÍMICA ORGÀNICA (QAQO) de la URV.

Les parts ens reconeixem mútuament la capacitat legal suficient per obligar les entitats respectives.

**ANTECEDENTS**

1. L'EMPRESA té com un dels seus objectius principals desenvolupar línies de recerca relacionades amb la química de poliuretans.
2. La Dra. M. Galià, del Departament de QAQO de la URV, desenvolupa línies de recerca en l'àmbit de Polímers.



3. L'EMPRESA i la Dra. M. Galià de la URV estem interessats a desenvolupar línies de recerca conjuntes en el desenvolupament de nous poliuretans **per participar en el Pla de doctorats industrials impulsat per la Generalitat de Catalunya**, els objectius del qual són:

- Contribuir a la competitivitat i internacionalització del teixit industrial català mitjançant la transferència de talent investigador a les empreses.
- Retenir el talent investigador.
- Oferir als estudiants de doctorat la incorporació a l'EMPRESA per dur a terme projectes d'R+D+I.
- Establir, enfortir i consolidar les relacions i la recerca col·laborativa entre universitats i empreses.

4. El Pla esmentat preveu que la Generalitat de Catalunya, mitjançant l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i Recerca (AGAUR), gestioni la **convocatòria d'ajuts de doctorats industrials**. Segons les bases de la convocatòria de doctorats industrials 2016 (DI 2016) (DOGC número 7085, de 23 de març de 2016), en cas de concessió d'un ajut en la modalitat de cofinançament, l'AGAUR farà efectives les aportacions següents:

- A l'entorn empresarial: finançament pels costos de tutorització del projecte de recerca a l'EMPRESA.
- A l'entorn acadèmic: subvenció dels preus públics i taxes de la matrícula al programa de doctorat, finançament al grup de recerca, costos indirectes i borsa de mobilitat del doctorand o doctoranda.

UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI  
RECTORAT

## CLÀUSULES

### Primera. Objecte del conveni

L'objecte d'aquest conveni és establir el règim de col·laboració entre l'EMPRESA i la URV per dur a terme el projecte de recerca i de doctorat industrial "Functionalization of Polyurethanes" per a la convocatòria de DI 2016, el contingut del qual es detalla en l'annex 1 que esdevindrà l'objecte de la tesi doctoral de l'investigador en formació seleccionat. El pla de treball, validat per la Comissió Acadèmica del programa de doctorat, s'adjunta en l'annex 2.

### Segona. Persones responsables de la direcció del projecte

Les persones de l'entorn empresarial i acadèmic següents dirigiran el projecte de recerca:

*Per l'entorn empresarial:*

- **EMPRESA:**
  - ANTONI TORRELLES NOGUES (Direcció I+D)
  - CALLE 42, 2-10, P.I. ZONA FRANCA, SECTOR E, 08040 BARCELONA. TELEF.: 93 264 3450. E-mail: atorrelles@cromogenia.com

Per l'entorn acadèmic:

- URV:
  - MARINA GALIÀ CLUA i GERARD LLIGADAS PUIG
  - Departament QAQO, Marcel·lí Domingo 1, 43007, Tarragona a/e: [marina.galia@urv.cat](mailto:marina.galia@urv.cat), [gerard.lligadas@urv.cat](mailto:gerard.lligadas@urv.cat)

### Tercera. Contractació laboral i distribució del temps

L'EMPRESA contracta el doctorand o doctoranda i es fa càrrec de la totalitat dels costos laborals derivats de la normativa laboral vigent, d'acord amb les condicions i característiques que s'estableixen a continuació:

Durada del contracte laboral: Contracte de treball indefinit a jornada completa.

- Condicions retributives: 33.875€ de salari brut anual l'any 2016. Incrementos anuals posteriors establerts al conveni general d'indústria química.

El doctorand o doctoranda s'ha de dedicar exclusivament al projecte de recerca i ha de distribuir el seu temps, aproximadament, de la manera següent: 50 % a l'EMPRESA i 50 % a la URV.

Les parts signatàries hem d'informar el doctorand o doctoranda dels riscos dels centres de treball, respectivament, i formar-lo en la seguretat de les seves instal·lacions. En tot cas, hem d'establir mecanismes de coordinació entre les parts signatàries per garantir el compliment de la normativa vigent en matèria de seguretat i riscos laborals.

Atès que el contracte laboral se subscriu entre l'EMPRESA i el doctorand o doctoranda, la URV queda exonerada de qualsevol responsabilitat que derivi del fet que l'EMPRESA o el treballador incompleixin la normativa laboral aplicable.

### Quarta. Finançament

Per executar el projecte de recerca, les parts signatàries assumim les obligacions econòmiques següents:

L'EMPRESA es fa càrrec de les despeses següents:

- Les derivades de la **contractació laboral** del doctorand o doctoranda, d'acord amb el que estableix la clàusula tercera del present conveni.
- **Altres despeses associades al desenvolupament del projecte** (per exemple, material fungible, inventariable, desplaçaments i altres despeses directament relacionades amb el projecte i l'activitat formativa de l'estudiant de doctorat). Es financen amb càrrec als ajuts atorgats per la convocatòria d'ajuts de doctorats industrials. En cas que es consideri oportú, també es poden finançar amb fons propis.



La URV assumeix les despeses següents:

- Amb càrrec als ajuts atorgats per la convocatòria d'ajuts de doctorats industrials, les derivades de la **matrícula** al programa de doctorat de la URV. Aquest ajut cobreix totes les despeses que s'inclouen en el decret de preus de la Generalitat de Catalunya vigent en el moment de signatura del present conveni.
- Amb càrrec als ajuts atorgats per la convocatòria d'ajuts de doctorats industrials, les derivades de les **accions de mobilitat del doctorand o doctoranda**.
- **Altres despeses associades al desenvolupament del projecte** (per exemple, material fungible, inventariable, desplaçaments i altres despeses directament relacionades amb el projecte i l'activitat formativa de l'estudiant de doctorat). Es financen amb càrrec als ajuts atorgats per la convocatòria d'ajuts de doctorats industrials. En cas que es consideri oportú, també es poden finançar amb fons propis del grup de recerca.

En relació amb la provisió de les **30 hores de formació en competències transversals d'interès empresarial**, a càrrec de la URV o l'EMPRESA:

- La URV ha d'informar periòdicament els estudiants de doctorat de les activitats formatives que es poden finançar per al doctorat industrial d'entre les activitats organitzades per la Universitat o per organismes i entitats vinculats a la institució.
- L'empresa pagarà les accions formatives en competències transversals, com la de prevenció de riscos laborals de nivell bàsic, així com d'altres previstes als plans anuals de formació.

#### Cinquena. Obligacions de les parts

##### *Obligacions de l'entorn empresarial*

En virtut de la signatura del present conveni, l'EMPRESA s'obliga als compromisos següents:

- a) Fer totes les gestions necessàries per a la contractació laboral del doctorand o doctoranda, d'acord amb el que s'ha exposat en les clàusules tercera i quarta d'aquest conveni.
- b) Garantir l'accés de l'estudiant de doctorat a les seves instal·lacions durant tota la durada del projecte de recerca i vigència del conveni, així com també al personal de l'entorn acadèmic que intervingui directament en el desenvolupament del projecte.
- c) Portar la supervisió científica empresarial del projecte, mitjançant la persona designada en la clàusula segona d'aquest conveni.
- d) Facilitar al doctorand o doctoranda el material fungible, les infraestructures i les instal·lacions indispensables per dur a terme les tasques derivades del projecte de recerca.
- e) Facilitar al doctorand o doctoranda la informació i formació necessàries en matèria de prevenció de riscos laborals, per assegurar que farà les seves tasques en les condicions idònies de seguretat dins de les instal·lacions de l'EMPRESA, així com també a les

UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI  
RECTORAT



persones de la Universitat que hagin de participar activament en el desenvolupament d'alguna o totes les tasques del projecte en les seves instal·lacions.

- f) Facilitar les accions de mobilitat (assistència a congressos, seminaris, estada en una seu internacional de l'empresa o grup de recerca internacional) que el doctorand o doctoranda faci al llarg del desenvolupament del projecte.
- g) Vetllar pel compliment de les obligacions recollides en el present conveni.
- h) Assumir les obligacions econòmiques que s'indiquen en la clàusula quarta.
- i) Permetre i facilitar al doctorand o doctoranda l'assistència a les activitats formatives en competències transversals d'interès empresarial.
- j) Complir amb les obligacions estipulades a la convocatòria d'ajuts de doctorat industrial.

#### *Obligacions per a l'entorn acadèmic*

En virtut de la signatura del present Conveni, la URV s'obliga als compromisos següents:

- a) Designar un director o directora de tesi que compleixi amb els requisits exigits pel Pla de doctorats Industrials.
- b) Garantir l'accés del doctorand o doctoranda a les seves instal·lacions durant tota la durada del projecte de recerca i vigència del conveni.
- c) Facilitar a l'EMPRESA, sota la seva responsabilitat i en el cas que correspongui, la informació necessària sobre la persona o les persones que requerirà accedir a les seves instal·lacions per fer alguna tasca del projecte.
- d) Facilitar al doctorand o doctoranda el material fungible, les infraestructures i les instal·lacions indispensables per dur a terme les tasques derivades del projecte de recerca.
- e) Facilitar les accions de mobilitat (assistència a congressos, seminaris, estada en una seu internacional de l'empresa o grup de recerca internacional) que l'estudiant de doctorat faci al llarg del desenvolupament del projecte.
- f) Vetllar pel compliment de les obligacions recollides en el present conveni.
- g) Assumir les obligacions econòmiques que s'indiquen en la clàusula quarta.
- h) Permetre i facilitar al doctorand o doctoranda l'assistència a les activitats formatives en competències transversals d'interès empresarial.
- i) Complir amb les obligacions estipulades a la convocatòria d'ajuts de doctorat industrial.

#### *Obligacions per a l'entorn empresarial i per a l'entorn acadèmic*

Proveir l'estudiant de doctorat de les 30 hores de formació en competències transversals d'interès empresarial que han de facilitar ambdues institucions de manera coordinada al llarg del període d'execució del projecte. La temàtica ha d'estar alineada amb les àrees que s'estableixin en el Pla:

- a. Lideratge, coordinació i gestió de projectes d'R+D+I i negociació.
- b. Transferència de resultats de la recerca.
- c. Desenvolupament de noves empreses: emprenedoria, gestió empresarial, fonts de finançament.

- d. Patents, propietat intel·lectual i industrial.

### **Sisena. Mecanismes per al seguiment dels progressos del projecte**

Per al seguiment correcte dels progressos del projecte de recerca, es constituirà una comissió de seguiment del projecte, formada com a mínim per les persones responsables de la direcció empresarial i acadèmica, i el doctorand o doctoranda.

La comissió s'ha de reunir, presencialment o telemàticament, com a mínim dues vegades l'any i hi poden assistir altres persones relacionades amb el projecte.

Aquesta comissió de seguiment s'estableix de manera complementària i sens perjudici de les obligacions acadèmiques que ha d'atendre el doctorand o doctoranda d'acord amb la normativa vigent en matèria d'estudis de doctorat.

En tot cas, a més de complir amb les regulacions normatives referides als estudis de doctorat, l'estudiant de doctorat està obligat a seguir les recomanacions que es derivin tant de la comissió de seguiment del projecte com de la comissió acadèmica del programa de doctorat.

L'entorn empresarial i acadèmic es comprometen a fer un seguiment del projecte de tesi del doctorat industrial basat en la presentació dels següents lliurables (vegeu també annex 2. Pla de treball):

- 1) Un resum de l'estat de la recerca cada sis mesos.
- 2) Un informe parcial cada dotze mesos.
- 3) La memòria de la tesi.

La gestió d'aquests lliurables dependrà del responsable tècnic de l'EMPRESA o del director o directora de la tesi, segons si les activitats impliquen les tasques desenvolupades als laboratoris de recerca de l'EMPRESA o de la URV. Els lliurables, excepte la memòria de la tesi, són confidencials. Igualment, el responsable tècnic de l'EMPRESA, el director o directora de la tesi, i l'estudiant de doctorat s'han de reunir de forma regular, com a mínim, cada 6 mesos per avaluar l'estat del projecte.

D'altra banda, anualment s'ha de redactar un informe, segons el model facilitat per la Generalitat, que ha de certificar que l'activitat del doctorand o doctoranda segueix el curs previst amb relació al projecte, així com una relació de les despeses que s'han de justificar quan finalitzi l'ajut.

### **Setena. Publicacions**

Quan una de les parts signatàries vulgui utilitzar els resultats parcials o finals, en part o totalment, per difondre'ls o publicar-los com a article, conferència, etc., haurà de sol·licitar la conformitat de l'altra part per escrit (pot ser per correu electrònic). Aquesta haurà de comunicar

l'autorització o manifestar el seu desacord en un termini màxim de 30 dies. Transcorregut aquest termini sense resposta, s'entendrà que el silenci és l'autorització tàcita per a la difusió.

El doctorand o doctoranda pot redactar, previ consentiment de l'EMPRESA, articles o publicacions sobre el projecte. Per publicar o difondre dels resultats totals o parcials de la recerca en articles, conferències, memòries, etc. el doctorand o doctoranda ha d'obtenir l'autorització prèvia i expressa del responsable del projecte de l'EMPRESA perquè poden contenir informació confidencial o subjecta a propietat intel·lectual titularitat de l'EMPRESA.

La prohibició per publicar o difondre resultats ha de ser motivada i proporcionada en relació amb el perjudici que es podria ocasionar amb la publicació. Així mateix, qualsevol publicació ha d'incloure la filiació dels autors a l'EMPRESA i a la URV, la referència al projecte i l'esment que es tracta d'un estudi elaborat en el marc del Pla de doctorats industrials.

Les parts signatàries podem utilitzar els resultats que s'hagin fet servir en el desenvolupament del projecte, en part, o en la seva totalitat, per publicar-los, difondre'ls, comunicar-los o divulgar-los per qualsevol mitjà. En tots aquests actes de comunicació al públic, s'haurà de mencionar la participació de l'altra part, així com les persones que han intervingut activament en el projecte.

En qualsevol cas, en totes les publicacions s'ha de respectar sempre la menció dels autors del treball.

#### **Vuitena. Confidencialitat de la informació i dels resultats**

D'acord amb el que estableix l'article 14.6 del Reial decret 99/2011, de 28 de gener (BOE núm. 35 de 10 de febrer de 2011), en circumstàncies excepcionals com poden ser l'existència de convenis de confidencialitat amb empreses o la possibilitat de generar patents que recaiguin sobre el contingut de la tesi, les universitats han d'habilitar els procediments oportuns per tal que s'asseguri la no publicitat d'aquests aspectes durant l'acte de defensa, el dipòsit de la tesi doctoral en format electrònic obert en un repositori institucional i la remissió corresponent al Ministerio de Educación, Cultura y Deportes.

De la mateixa manera, l'EMPRESA es compromet a facilitar la implementació d'aquests processos per facilitar la defensa i avaluació de la tesi doctoral i la posterior publicació, en els termes prèviament establerts per les parts.

En qualsevol cas, la informació que les parts ens intercanviem per dur a terme el projecte s'ha de tractar de manera confidencial.

Així, prèviament a la posada en comú, les parts ens hem de comunicar per escrit quina informació, de tota la que es comparteixi, ha de tenir aquest caràcter confidencial, per motius d'interès empresarial, estratègic o qualsevol altre. A priori, tindrà la consideració de confidencial tota aquella informació científica, tècnica, comercial, els gràfics, plànols, dibuixos i qualsevol altra, continguda en qualsevol suport que, amb anterioritat a la signatura del present conveni

UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI  
RECTORAT





fos propietat exclusiva de cadascuna de les parts i no hagués estat divulgada o comunicada al públic per cap mitjà.

En conseqüència, les parts no podem revelar aquesta informació definida com a confidencial, ni fer-la pública de manera unilateral per cap mitjà sense la autorització escrita prèvia de la part propietària de la informació, ni utilitzar-la per a finalitats diferents de les del desenvolupament del projecte.

En relació amb el que s'ha expressat més amunt, les parts hem de vetllar perquè, dins de les respectives organitzacions, la informació que compartim, sigui coneguda i utilitzada únicament per les persones que participin en el projecte, les quals han d'estar convenientment informades d'aquest caràcter confidencial.

També s'han de tractar de manera confidencial els resultats derivats del projecte, sense perjudici que el doctorand o doctoranda els utilitzi per a l'elaboració i defensa de la seva tesi doctoral, en virtut de la normativa aplicable als estudis de doctorat. S'entén per resultat derivat del projecte tota aquella informació, documentació, coneixements tècnics, científics, equips o materials, "know-how", mètodes de treball, dades, estadístiques obtinguts en el desenvolupament del projecte objecte d'aquest conveni.

Les parts ens obliguem, així mateix, a informar-nos immediatament de qualsevol actuació contrària als pactes recollits en aquesta clàusula de què tinguem coneixement i a posar tots els mitjans al nostre abast per bloquejar els usos indeguts de la informació confidencial.

L'obligació de confidencialitat es manté en vigor fins a cinc anys després de la finalització d'aquest conveni.

#### **Novena. Propietat intel·lectual i industrial**

Les parts ens comprometem a respectar la propietat dels drets de propietat intel·lectual i industrial ja existents sobre el coneixement de l'altra part, en tot moment. Tanmateix, les modificacions i obres derivades basades en aquest coneixement previ desenvolupades paral·lelament a la col·laboració aquí pactada continuaran sent propietat de la part que l'hagi generat.

En cas que una part unilateralment vulgui publicar o utilitzar els resultats del projecte ha de demanar la corresponent autorització prèvia i escrita de la part que tingui la titularitat dels drets d'explotació, especificant clarament l'abast de la utilització i respectant la clàusula setena d'aquest conveni.

L'autorització per a l'ús o publicació dels resultats no comporta, en cap cas, la cessió de la titularitat dels drets de la part que la té.



Corresponen a l'EMPRESA els drets de propietat industrial derivats dels resultats de la recerca generats per l'estudiant de doctorat com a treballador, d'acord amb la legislació aplicable en la matèria.

Els drets de propietat intel·lectual sobre l'obra objecte de tesi es regeixen pel que estableix la normativa vigent.

#### **Desena. Protecció de dades personals**

D'acord amb la Llei orgànica 15/1999, de 13 de desembre, de protecció de dades de caràcter personal, i la normativa que la desenvolupa, les dades de caràcter personal a què tenim accés qualsevol de les parts no poden ser aplicades, utilitzades amb finalitats diferents de les previstes en aquest conveni, ni cedides de cap manera a altres persones o entitats a excepció de les previstes en el present conveni o com a conseqüència d'aquest, ni tan sols per a la seva conservació.

#### **Onzena. Ús de la imatge corporativa**

Si per fer menció de la participació de les parts es considera necessari l'ús de la imatge corporativa o el logotip de les parts, s'ha de demanar l'autorització prèvia i per escrit a la part corresponent, especificant-hi l'ús i el tipus d'imatge que s'utilitzarà i sobre quin suport es reproduirà.

Si com a conseqüència i en aplicació dels acords aquí establerts l'EMPRESA considera necessari usar els logotips de la URV, cal que en demani l'autorització prèvia a la URV, especificant l'aplicació corresponent (sigui gràfica o electrònica i sobre qualsevol suport) i el tipus d'ús sol·licitat. El vicerectorat de la URV competent en temes de transferència, d'acord amb l'EMPRESA, ha de verificar el contingut, la forma i l'oportunitat temporal de l'esmentada publicitat.

Tanmateix, quan l'ús dels logotips i altres marques identificatives de la URV hagi de tenir caire lucratiu per a l'entitat sol·licitant, cal formalitzar el contracte de llicència de marca corresponent.

En les publicacions i altres resultats que es puguin produir gràcies a la convocatòria de doctorats industrials, caldrà fer esment del suport del Pla de doctorats industrials de la Generalitat de Catalunya.

#### **Dotzena. Durada i resolució del conveni**

El desenvolupament d'aquest conveni està condicionat a l'obtenció de l'ajut per a projectes de doctorat industrial cofinançats per la Generalitat de Catalunya. Si no es concedeix el projecte dins del marc del Pla de doctorats industrials de la Generalitat de Catalunya, aquest conveni queda sense efecte.

UNIVERSITAT  
RODRIU I SERGILI  
RECTORAT



El present conveni té una durada de tres anys, a comptar des de la data d'inici del projecte que es faci constar en el document d'acceptació de l'ajut.

Són causes de resolució del present conveni:

- El mutu acord entre les parts signatàries.
- L'expiració del termini de vigència del conveni.
- La cancel·lació del projecte per qualsevol de les parts signatàries o per la renúncia del doctorand o doctoranda al desenvolupament i contracte laboral.
- L'incompliment manifest del que preveuen les clàusules acordades, especialment les de confidencialitat i propietat intel·lectual i industrial.
- El fet que el doctorand o doctoranda no superi les avaluacions que es facin en el marc dels estudis de doctorat.

En el cas que es resolgui el conveni per qualsevol de les causes enumerades anteriorment, finalitzarà qualsevol obligació econòmica de l'EMPRESA envers el doctorand o doctoranda o la URV amb efectes immediats.

#### **Tretzena. Modificació del conveni**

Les parts podem acordar la modificació parcial o total dels termes del present conveni, per assegurar-ne la viabilitat o adaptar-lo a les noves necessitats. Aquestes modificacions han de constar per escrit, en forma d'addenda de modificació de l'actual que, en qualsevol cas, hauran de ser degudament signades per totes les parts.

#### **Catorzena. Litigis**

Les parts signatàries expressem el compromís de complir les obligacions respectives de bona fe i dur a bon terme totes i cadascuna de les negociacions que siguin necessàries per complir aquest acord de manera satisfactòria.

Qualsevol controvèrsia que derivi de la interpretació, el compliment o l'execució dels acords d'aquest document s'ha de resoldre de mutu acord entre les parts.

Els assumptes que no estiguin expressament regulats en aquest conveni han de ser resolts de comú acord i per escrit, i han de ser signats per les parts. Aquests escrits s'han d'annexar al present conveni, del qual passen a formar part integrant.

Les parts acordem, amb renúncia expressa de qualsevol altre fur que ens pugui correspondre, sotmetre'ns a la jurisdicció i competència dels tribunals de Tarragona.



I, en prova de conformitat, les parts signem aquest conveni de col·laboració, per duplicat i a un sol efecte.

Tarragona, 29/09/2016

L'apoderat de l'Empresa

Ramon Cabestany Illana



El rector de la Universitat Rovira i Virgili

Dr. Josep Anton Ferré Vidal



La professora de la Universitat Rovira i Virgili

Dra. Marina Galià Clua

## ANNEXOS AL CONVENI

### Annex 1. Descripció del projecte de recerca

The research project of this doctoral thesis is focused on the topic of polyurethanes containing blocked isocyanates. Blocked isocyanates contain a leaving group that allows for the formation of an isocyanate under specific conditions but otherwise keeps the reactive isocyanate in a much less reactive form. There are different methods for producing blocked isocyanates, mainly involving the use of a nucleophile containing an active proton (acidic proton). Compounds with active protons include oximes, phenols, and N-based compounds (e.g., amines, amides, imides, and azoles). Ideally, a weak nucleophile will need to react with the isocyanate, since a strong nucleophile would make regeneration of the isocyanate difficult.

Since the introduction of blocked isocyanates, certain applications have embraced their use. The most prominent example is found in polyurethane technology, where the reversible nature of blocked isocyanates has been classically used to cure shelf-stable 1K formulations by heating, at relatively high temperatures (100-200°C), a blocked polyurethane prepolymer in the presence of a hydroxyl functional polyol. Commonly industrially used blocking agents are ethyl methyl ketone oxime, benzyl tert-butylamine, ε-caprolactam, diisopropylamine, 3,5-dimethylpyrazol, and 1,2,4-triazol. However this method presents the drawback of the release of blocking agents when polymerized after the unblocking reaction. They can evaporate and generate bubbles in the material (so they are air polluting) or they can remain in the final polymer and act as plasticizer.

More recently, blocked isocyanates have received increasing attention in contemporary polymer and materials science applications. Several examples have been reported that employed bisulfite-blocked and oxime-blocked isocyanates as monolayers or polymer thin films for DNA microarrays. Blocked isocyanate chemistries have also recently used



in dendrimer synthesis and post-polymerization modification processes. In recent years, there has been much interest in using reversible chemistries in the design and development of structurally dynamic polymers which act as stimuli-responsive “smart materials”. Such polymers generally include a dynamic bond or interaction within their architecture and thus inherently exhibit the ability to rearrange their structures in response to stimulus. These dynamic bonds/interactions may be supramolecular in nature (such as hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  stacking, or metal-ligand coordination) or alternatively a dynamic covalent bond (such as Diels-Alder adducts, boronic esters or disulfide bonds). Differing from polymers formed with strong, irreversible covalent bonds and stable bulk properties, polymers prepared through reversible non-covalent interactions or covalent bonds exhibit interesting dynamic properties that have been employed in the design of self-healing, shape memory, and environmentally adaptive materials. The dynamic nature of sterically hindered urea linkages that can reversibly dissociate into isocyanate and amine, the reverse process of typical urea bond formation, has recently been exploited for the design of autonomous self-healing polymers and malleable/recyclable poly(urea-urethane) thermosets.

Despite all the work done so far, there is still room to bring blocked isocyanate chemistry into innovative possibilities both in the field of polyurethane coatings and other recent applications. In this context, this thesis doctoral pursues the development of novel polyurethanes functionalized with blocked isocyanates located either on the main chain or as chain ends. The inherent intrinsic ability of these polymers to unblock the protected isocyanate moieties will be explored to obtain a variety of materials for a broad range of final applications. This main goal will be attained through two main strategies:

- 1) To develop anionic and non-ionic hydrophilic polyurethanes containing new blocked isocyanates at the chain ends that could be activated at moderate temperatures while not releasing volatiles to the atmosphere or if they do, the volatiles should be non-toxic and environmentally friendly.

- 2) To develop polyurethanes containing blocked isocyanates in the main chain to be used as smart thermally-responsive materials (e.g., self-healing, shape-memory or improved processing).

Vistiplau de la Comissió Acadèmica del programa de doctorat Ciència i Tecnologia Química:



Dra. Rosa Caballol Lorenzo  
Presidenta de la Comissió Acadèmica



## Annex 2. Pla de treball del doctorand o doctoranda

<b>Títol del projecte</b>	Functionalization of Polyurethanes
<b>Direcció de tesi</b>	Dr Marina Galià i Dr Gerard Lligadas

<b>Bibliografia necessària</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>- U. Meier-Westhues. Polyurethanes-Coatings, Adhesives and Sealants. Vincentz Network, Hannover, 2007.</li><li>- E. Delebecq, J.P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane, Chem Rev 2013, 113, 80118</li><li>- H. Ying, Y. Zhang, J. Cheng, Dynamic Urea Bond for the Design of Reversible and Self-healing Polymers, Nat Comm 2014, 5, 3218</li></ul>
<b>Lliurables</b>
The main output will be scientific reports, publications in indexed journals and contributions at national/international meetings. Moreover, experimental and theoretical work necessary for the training of the candidate and the successful defense of a PhD thesis will be carried out.
<b>Any 1</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>-Synthesis of small molecules containing oxime, formate, or phenol as a functional groups to be used as model blocking agents for isocyanates.</li><li>-Study the effect of a number of parameters (i.e. nature of blocking agent and isocyanate, temperature, catalyst) on the reversibility of the blocking reactions using previously synthesized or commercially available model compounds.</li><li>-Evaluation of the model reactions to select the optimum blocking agents for each application.</li><li>-Preparation and characterization of anionic and non-ionic hydrophilic polyurethanes containing new blocked isocyanates at the chain ends (type A polymers).</li><li>-Preparation and characterization of thermoset polyurethanes containing blocked isocyanates in the network (type B polymers).</li><li>-Submission of the reports.</li></ul> <p>All this work, which involves synthesis and characterization as main methodologies, will be developed mainly at the URV laboratories where the necessary facilities are located.</p>
<b>Any 2 i 3</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>-In parallel, the two above mentioned types of polyurethanes will be investigated in terms of:<ul style="list-style-type: none"><li>a) Type A polymers will be unblocked by heating it in the presence of polyols. The characterization of the obtained polymers will be carried out in order to give a feedback to the preparation step. (URV/Cromogenia Units SA)</li><li>b) In Type B polymers, the thermal-triggered reversibility of blocked isocyanates will be investigated as a mechanism to allow reprocessing or self-healing. (URV)</li></ul></li><li>-Preparation of selected Type A polymers will be scaled up as a preliminary step to their study in a pilot plant. The evaluation of the obtained results will be carried out in order to give a feedback to the preparation step.( Cromogenia Units SA)</li><li>-Together with the annual reports, publications and contributions to conferences are expected in these 2 years, especially in the third year.</li><li>-Preparation of PhD manuscript and PhD defense.</li></ul>

Vistiplau de la Comissió Acadèmica del programa de doctorat Ciència i tecnologia química:



Rosa Caballol Lorenzo

Presidenta de la Comissió Acadèmica