

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216948**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395338**

(22) Data zgłoszenia: **21.06.2011**

(51) Int.Cl.

**C08G 71/04 (2006.01)**

**C08G 18/34 (2006.01)**

**C08G 18/36 (2006.01)**

**C08G 18/42 (2006.01)**

**C08G 18/80 (2006.01)**

**C08G 67/04 (2006.01)**

**C08K 5/04 (2006.01)**

**C09D 175/16 (2006.01)**

(54) **Telecheliczny makromer, sposób wytwarzania telechelicznego makromeru  
i kompozycja wytworzona na bazie telechelicznego makromeru**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**07.01.2013 BUP 01/13**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.05.2014 WUP 05/14**

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MIROSŁAWA EL FRAY, Dobra, PL  
JĘDRZEJ SKROBOT, Iława, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

**PL 216948 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest telecheliczny makromer podatny na działanie czynnika zewnętrznego, sposób wytwarzania telechelicznego makromeru podatnego na działanie czynnika zewnętrznego i kompozycja wytworzona na bazie telechelicznego makromeru. Materiał otrzymany z makromeru może znaleźć zastosowanie, jako materiał uszczelniający na opakowania, jako materiał powłokowy, jak również między innymi materiał powłokowy na cewniki lub elementy sprzętu medycznego będące w czasowym kontakcie z tkankami żywego organizmu.

Z opisów patentowych i literatury znane są przykłady otrzymywania makromerów nabierających pożądanych właściwości fizykochemicznych po ekspozycji na promieniowanie UV. W opisie patentowym US 4919151 ujawnione są poli(etero-uretany), które otrzymywano na drodze reakcji polieteru z izocyjanianem i odpowiednią pochodną akrylanową. Wrażliwe na światło układy o potencjalnych zastosowaniach w medycynie opisano w artykule Nagata M., Ioka E., Europ Polym J, 42, 2617 (2006). Otrzymano je na drodze reakcji pochodnej kwasu cynamonowego z zakończoną grupami karboksylowymi aromatyczno-alifatyczną pochodną heksanu.

Opis patentowy US 6747088 ujawnia sposób otrzymywania liniowych i rozgałęzionych wodorozcieńczalnych poliuretanów sieciujących pod wpływem światła UV lub bodźca temperaturowego. Otrzymane wieloskładnikowe dyspersje wodne charakteryzowały się obecnością blokera grup izocyjanianowych. Materiały te znalazły zastosowanie do wytwarzania powłok na powierzchniach odpornych termicznie. Publikacja patentowa WO 1999/019003 opisuje żelowe układy polimerowe napełniane ceramiką, które zmieniają swą postać fizyczną w temperaturze 37°C. W warunkach fizjologicznych następuje zestalenie układu. Preferowane w tym rozwiązaniu polimery to polisacharydy, poliamidy oraz poli(aminokwasy). Zastosowanie światła jako bodźca inicjującego sieciowanie wykorzystano w opisie patentowym US 2009/0074868, gdzie opisano fotożelujące napełniacze kosmetyczne składające się m.in. z pochodnej poli(glikolu etylenowego) i kwasu hialuronowego.

Telecheliczny makromer, według wynalazku, zakończony grupami (met)akrylanowymi i zawierający rdzeń, charakteryzuje się tym, że makromer o wzorze 1 ma rdzeń Y zdefiniowany wzorem 1 oraz wzorem 3 z podstawnikiem od  $X_1$  do  $X_5$  połączony poprzez wiązania uretanowe z grupami (met)akrylanowymi. Makromer ma rdzeń o wzorze 4 albo 5 albo 6 albo 7 albo 8 albo 3 połączony poprzez wiązania estrowe z grupami (met)akrylanowymi. Makromer ma rdzeń o wzorze 9 połączony poprzez wiązania bezwodnikowe z grupami (met)akrylanowymi. Liczba jodowa telechelicznego makromeru wynosi od 5 do 75.

Prekursor rdzenia o wzorze 2 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce i posiadających na końcach łańcucha grupy aminowe (I), a jego liczba aminowa wynosi 200-210 mg KOH/g.

Makromer z rdzeniem o wzorze 2 ma wiązania uretanowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z węglanem trimetylenu lub węglanem propylenu i wiązania estrowe utworzone poprzez dalsze reakcje z chlorkami kwasu akrylowego lub metakrylowego.

Prekursor rdzenia o wzorze 3 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małącząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadających na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a jego liczba hydroksylowa wynosi 50-210 mg KOH/g, lub jest pochodną liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów lub poliestrów i polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy są zakończone grupami hydroksylowymi, lub jest pochodną rozgałęzionych cząsteczek o budowie polieterów o masie molowej 1500 g/mol zakończonych grupami hydroksylowymi.

Makromer z rdzeniem o wzorze 3 ma wiązania uretanowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z 1,6-diizocyjanianem heksametylenu lub diizocyjanianem izoforonowym lub bis-(4-izocyjaniano-cykloheksylo)metanem.

Prekursor rdzenia o wzorze 4 lub 5 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małącząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadających na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a jego liczba hydroksylowa wynosi 50-210 mg KOH/g.

Prekursor rdzenia makromeru o wzorze 6 zbudowany jest z liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów i poliestrów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Prekursor rdzenia makromeru o wzorze 7 zbudowany jest z liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Prekursor rdzenia makromeru o wzorze 8 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek polieterów o masie molowej 1500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Telecheliczny makromer z rdzeniem o wzorze 4 albo 5 albo 6 albo 7 albo 8 ma wiązania estrowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z chlorkami kwasu metakrylowego lub akrylowego.

Prekursor rdzenia o wzorze 9 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 570 do 3000 g/mol, i posiadających na końcach łańcucha grupy karboksylowe, a jego liczba karboksylowa wynosi 35-200 mg KOH/g.

Telecheliczny makromer z rdzeniem o wzorze 9 ma wiązania bezwodnikowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z chlorkami kwasu metakrylowego lub akrylowego.

Sposób wytwarzania telechelicznego makromeru, według wynalazku, zakończonego grupami (met)akrylanowymi na drodze reakcji chemicznej, charakteryzuje się tym, że wytwarza się go w obecności rozpuszczalnika organicznego-aprotycznego, który jest mniej lub bardziej polarny, w czasie od 6 do 24 godzin. W dwóch etapach poddaje się reakcji prekursor rdzenia o wzorze 2 lub 3 ze związkami tworzącymi wiązania uretanowe. W jednym etapie poddaje się reakcji prekursor rdzenia o wzorze od 4 do 8 ze związkami tworzącymi wiązania estrowe. Podobnie w jednym etapie poddaje się reakcji prekursor rdzenia o wzorze 9 ze związkami tworzącymi wiązania bezwodnikowe. Reszty uretanowe, estrowe i bezwodnikowe posiadają ugrupowania zdolne do polimeryzacji wolnorodnikowej, a powstały produkt izoluje się poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Prekursor rdzenia rozpuszcza się w rozpuszczalniku, następnie do środowiska reakcji można wprowadzić współreagent (na przykład trietyloamina) oraz związek reagujący z grupami funkcyjnymi telechelicznego rdzenia (na przykład izocyjanian, chlorek). Związek reagujący może zawierać ugrupowania nienasycone. Po zakończeniu tej reakcji, do środowiska można wprowadzić związek (na przykład 2-hydroksyetylometakrylan) zawierający wiązania nienasycone oraz końcowe grupy funkcyjne zdolne do reakcji z otrzymanym w poprzednim etapie produktem pośrednim. Następnie, produkt reakcji jest poddawany wyodrębnieniu z roztworu poreakcyjnego i oczyszczaniu.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 2 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce i posiadających na końcach łańcucha grupy aminowe (I), a ich liczba aminowa wynosi 200-210 mg KOH/g.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 3 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadające na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a ich liczba hydroksylowa wynosi 50-200 mg KOH/g, lub w postaci cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów albo poliestrów i polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy są zakończone grupami hydroksylowymi, lub w postaci rozgałęzionych cząsteczek o budowie polieterów o masie molowej 1500 g/mol zakończonych grupami hydroksylowymi.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 4 lub 5 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadające na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a ich liczba hydroksylowa wynosi 50-200 mg KOH/g.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 6 stosuje się prekursor w postaci liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów i poliestrów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 7 stosuje się prekursor w postaci liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 8 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek polieterów o masie molowej 1500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

Do otrzymania rdzenia o wzorze 9 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 570 do 3000 g/mol, i posiadające na końcach łańcucha grupy karboksylowe, a ich liczba karboksylowa wynosi 35-210 mg KOH/g.

Do prekursora rdzenia o wzorze 2 dodaje się węglan trimetylenu lub węglan propylenu uzyskując produkt pośredni z wiązaniami uretanowymi oraz dodaje się chlorki kwasu akrylowego lub metakrylowego uzyskując makromer z wiązaniami estrowymi.

Do prekursora rdzenia o wzorze 3 dodaje się 1,6-diizocyjanian heksametylenu lub diizocyjanian izoforonowy lub bis-(4-izocyjanianocykloheksylo)metan uzyskując makromer z wiązaniami uretanowymi.

Do prekursora rdzenia o wzorze 3 dodaje się 2-hydroksyetylometakrylan lub hydroksypropylenometakrylan.

Do prekursora rdzenia o wzorze 4 albo 5 albo 6 albo 7 albo 8 dodaje się chlorki kwasu akrylowego lub metakrylowego uzyskując makromer z wiązaniami estrowymi.

Do prekursora rdzenia o wzorze 9 dodaje się chlorki kwasu akrylowego lub metakrylowego uzyskując makromer z wiązaniami bezwodnikowymi.

Telecheliczny makromer z rdzeniem o wzorze 3 wytwarza się prowadząc reakcję w chlorku metylenu jako rozpuszczalniku organicznym. Pierwszy etap prowadzi się w zakresie temperatur 4 do 40°C, a drugi w temperaturze pokojowej. Stosunek molowy reagujących ze sobą grup hydroksylowej do izocyjanianowej w pierwszym etapie wynosi od 1:1,5 do 1:3, w drugim etapie przynajmniej 1:1. Produkt końcowy wytrąca się w zimnym heksanie i/lub zimnym metanolu, przemywa metanolem i/lub heksanem i suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Telecheliczny makromer z rdzeniem o wzorze 3 można również wytworzyć prowadząc reakcję w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku organicznym. Pierwszy etap prowadzi się w zakresie temperatur 4 do 60°C, a drugi w temperaturze pokojowej. Stosunek molowy reagujących ze sobą grup hydroksylowej do izocyjanianowej w pierwszym etapie jest w granicach od 1:1,5 do 1:3, w drugim etapie przynajmniej 1:1, zaś produkt końcowy wytrąca się w zimnym heksanie i/lub zimnym metanolu, przemywa metanolem i/lub heksanem i suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Gdy stosuje się jako rozpuszczalnik chlorek metylenu podczas wytwarzania makromeru z rdzeniem o wzorze 3 korzystnie stosuje się katalizator, w pierwszym etapie związek cyno- lub bizmutoorganiczny, zaś w drugim etapie związek z grupy trzeciorzędowych amin cykloalifatycznych w postaci 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu lub 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu.

Podczas wytwarzania makromeru z rdzeniem o wzorze 2 pierwszy etap prowadzi się w temperaturze 20-40°C, przy czym stosuje się związek z grupą węglanową w ilości molowej, co najmniej takiej jak związek z grupą aminową, otrzymując telecheliczny produkt pośredni zawierający ugrupowania uretanowe o liczbie hydroksylowej w zakresie 140-160 mg KOH/g. Następnie prowadzi w drugim etapie, w zakresie temperatur 4-20°C, w obecności trietyloaminy, reakcję produktu pośredniego w rozpuszczalniku organicznym chlorku metylenu.

Telecheliczny makromer wyodrębnia się dzięki dwukrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, następnie dwukrotnej ekstrakcji wodą destylowaną i jednokrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem chlorku sodu, przy czym warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, a rozpuszczalnik odprowadza się pod obniżonym ciśnieniem.

Podczas wytwarzania makromerów z rdzeniem o wzorze 4 albo 5 albo 6 albo 7 albo 8 albo 9 jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się chlorek metylenu. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 4-20°C, w obecności trietyloaminy, stosując nadmiar związku z grupą acylową. Korzystnie po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną poddaje się dwukrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, następnie dwukrotnej ekstrakcji wodą destylowaną i jednokrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem chlorku sodu, przy czym warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, a rozpuszczalnik odprowadza się pod obniżonym ciśnieniem.

Kompozycja wytworzona na bazie telechelicznego makromeru, według wynalazku zakończonego grupami (met)akrylanowymi i zawierającego rdzeń, charakteryzuje się tym, że zawiera makromer opisany powyżej i fotoinicjator. Fotoinicjator wprowadza się metodą roztworową z użyciem rozpuszczalnika, który rozpuszcza zarówno produkt jak i inicjator w stopniu wystarczającym do otrzymania założonej zawartości fotoinicjatora. Fotoinicjator dodaje w zakresie 0,5-2% wag. w stosunku do pozostałych składników kompozycji (jeżeli kompozycja w podstawowej wersji - tylko makromer i fotoinicja-

tor to w stosunku do makromeru, jeżeli w kompozycji są rozcieńczalniki to w stosunku do mikromeru z rozcieńczalnikiem).

Korzystnie jako fotoinicjator stosuje się związek posiadający grupę karbonylową w położeniu a w stosunku do pierścienia aromatycznego, ewentualne podstawniki przy pierścieniu lub ugrupowanie fosfinotlenkowe, w ilości 0,5-2% wag. Na przykład można stosować 2-hydroksy-1-[4-(2-hydroksyetoxy)fenylo]-2-metylo-1-propanon, 2,2-dimetoksy-1,2-difenylo-1-etanon lub tlenek bis(2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfiny. Kompozycja zawiera reaktywny rozcieńczalnik w postaci  $\alpha,\omega$ -diakrylanu poli(glikolu etylenowego) o masie molowej od 250 do 700, przy czym udział wagowy mikromeru z fotoinicjatorem do reaktywnego rozcieńczalnika wynosi od 1:99 do 99:1. Kompozycja zawiera reaktywny rozcieńczalnik w postaci triakrylanu trimetylolopropanu lub diakrylanu glikolu tripropylenowego lub etoksylowanej pochodnej triakrylanu trimetylolopropanu, przy czym udział wagowy mikromeru z fotoinicjatorem do reaktywnego rozcieńczalnika wynosi od 1:99 do 99:1 lub jego mieszaninę z reaktywnym rozcieńczalnikiem w postaci  $\alpha,\omega$ -diakrylanu poli(glikolu etylenowego) o masie molowej od 250 do 700.

Telecheliczne makromery uzyskane według wynalazku są zdolne do przemiany z postaci ciekłej lub lepiałego wosku w postać litego ciała stałego pod wpływem promieniowania UV o niskim natężeniu. Otrzymane makromery stanowią pochodne kwasu tłuszczowego, poliestrów i polieterów, jak również są to związki z grupy bezwodników, eterów i estrów o średniej masie molowej poniżej 15 000 Da (oznaczonej metodą GPC) i liczbie jodowej mniejszej od 75 (oznaczonej metodą Wijsa). Charakterystyczną cechą ich budowy chemicznej jest obecność ugrupowań indukujących tworzenie się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, między innymi grup uretanowych, ale nie tylko.

Zaletą rozwiązania jest to, że makromery zawierają ugrupowania estrowe, bezwodnikowe i uretanowe, a ich cząsteczki zakończone są wiązaniami nienasyconymi. Materiały tego typu mogą być z łatwością formowane w temperaturze pokojowej, a następnie nabierają pożądanych właściwości fizykochemicznych produktu, ciała stałego, pod wpływem czynnika zewnętrznego, jakim jest promieniowanie świetlne o niskim natężeniu. Do makromerów, jak i do kompozycji można dodawać napełniacze takie jak- bioaktywne szkło, mikrokapsułki alginianowe, hydroksyapatyt, proszek skrobiowy.

Rozwiązanie bliżej zostało opisane w poniższych przykładach wykonania i na rysunku, na którym wzór 1 przedstawia makromer telecheliczny, wzór 2 przedstawia rdzeń z wiązaniami estrowo-uretanowymi, wzór 3 przedstawia inny rdzeń z podstawnikami X i R<sub>n</sub>, wzór 4 przedstawia inny rdzeń z wiązaniami estrowymi, wzór 5 przedstawia inny rdzeń z wiązaniami estrowymi, wzór 6 przedstawia inny rdzeń z wiązaniami estrowymi, wzór 7 przedstawia inny rdzeń z wiązaniami estrowymi, wzór 8 przedstawia inny rdzeń z wiązaniami estrowymi, wzór 9 przedstawia inny rdzeń z wiązaniami bezwodnikowymi.

Sposób wytwarzania telechelicznych makromerów został opisany w przykładach 1-10, natomiast w przykładach 11-14 przedstawiono otrzymywanie kompozycji i jej sieciowanie.

#### **Przykład I**

W suchym i ochłodzonym do temperatury 4°C chlorku metylenu o czystości analitycznej rozpuszcza się 1 część wagową  $\alpha,\omega$ -dikarboksylowej nasyconej pochodnej dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce i liczbie kwasowej około 196 oraz dodaje 0,44 części wagowych suchej trietyloaminy. Włącza się przepływ gazu obojętnego. Zawartość reaktora miesza się przez około 30 minut, po czym stopniowo w czasie około 30 minut wprowadza się 0,43 części wagowych chlorku metakryloilu, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej poniżej 5°C. Po dodaniu chlorku kwasowego reakcja prowadzona jest w temperaturze pokojowej. Postęp reakcji monitorowany jest metodą chromatografii cienkowarstwowej (eluent stanowi mieszanina heksanu z chlorkiem metylenu). Po zakończeniu reakcji odfiltrowuje się powstały osad. Przesącz przemywa się dwukrotnie nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, dwukrotnie wodą destylowaną i jeden raz nasyconą solanką. Następnie warstwę organiczną poddaje się suszeniu bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, po czym dodaje niewielką ilość fenotiazyny, a rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem. W końcowym etapie usuwania rozpuszczalnika produkt wytrąca się bezwodnym eterem dietylowym, który jest następnie usuwany pod zmniejszonym ciśnieniem. Proces usuwania rozpuszczalnika odbywa się w zakresie temperatur 10-40°C. W wyniku procesu uzyskuje się lepłą ciecz o barwie ciemno-żółtej.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

<sup>1</sup>H NMR: 0,72-1,71 ppm (m, 68H), 1,97 (s, 6H), 2,50 ppm (t, 4H), 5,79 ppm (s, 2H), 6,18 ppm (s, 2H), 6,65-7,15 ppm (m, br)

masa molowa:  $\overline{M}_n = 2\ 800$  [g/mol], współczynnik dyspersyjności  $DI = 1,22$   
(roztwory w THF, kalibracja na wzorcu PS w zakresie  $M_n$  od 7200 do 523000 g/mol)  
liczba jodowa  $LJ = 49,0$

#### Przykład II

Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I. Używa się 1 część wagową poli(adypinianu glikolu dietylenowego) o  $M_n=2500$  Da, dodaje 0,1 części wagowej suchej trietyloaminy oraz 0,08 części wagowych chlorku akryloilu. Reakcję i wyodrębnianie produktu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1H$  NMR: 1,65 ppm (m, 52H), 2,34 ppm (t, 54H), 3,67 ppm (t, 54H), 4,21 ppm (t, 54H), 5,84 ppm (m, 2H), 6,14 ppm (m, 2H), 6,41 ppm (m, 2H)

liczba jodowa  $LJ = 19,0$

#### Przykład III

Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I. Używa się 1 część wagową poli(glikolu etylenowego) o stopniu polimeryzacji 14, dodaje 0,42 części wagowych suchej trietyloaminy oraz 0,39 części wagowych chlorku metakryloilu. Reakcję i wyodrębnianie produktu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1H$  NMR: 1,94 ppm (s, 6H), 3,56 ppm (m, 50H), 3,63 ppm (t, 4H), 4,24 (t, 4H), 5,51 ppm (s, 2H), 6,10 ppm (s, 2H)

liczba jodowa  $LJ = 59,0$

#### Przykład IV

Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I. Używa się 1 część wagową rozgałęzionego poli(1,3-propanodiolu) o  $M_n = 1500$  Da, dodaje 0,24 części wagowe suchej trietyloaminy oraz 0,21 części wagowych chlorku akryloilu. Reakcję i wyodrębnianie produktu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1H$  NMR: 1,65-1,83 ppm (m, 48H), 3,30 ppm (t, 3H), 3,35-3,54 ppm (m, 94H), 3,88 ppm (m, 1H), 4,13 ppm (t, 6H), 5,85 ppm (m, 3H), 6,14 ppm (m, 3H), 6,40 ppm (m, 3H)

liczba jodowa  $LJ = 26,7$

#### Przykład V

Wszystkie reakcje prowadzi się w chlorku metylenu w zakresie temperatur od 4 do 40°C. Do kolby okrągłodennej wprowadza się 1 część wagową  $\alpha,\omega$ -diaminowej rozgałęzionej pochodnej dimearyzowanego kwasu tłuszczowego o liczbie aminowej około 205 oraz dodaje 0,42 części wagowe węglanu trimetylenu. Reakcję prowadzi się do zaniku w widmie w podczerwieni pasma pochodzącego od cyklicznego węglanu. Otrzymany produkt przemywa się eterem. Następnie oznacza się jego liczbę hydroksylową i w drugim etapie poddaje reakcji z taką ilością chlorku metakryloilu, aby zapewnić prze-reagowanie wszystkich grup hydroksylowych. Drugi etap i oczyszczanie produktu końcowego prowadzi się analogicznie jak podano w Przykładzie I.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1H$  NMR: 0,7-1,7 ppm (m, 72H), 1,94 ppm (s, 6H), 2,01 ppm (m, 4H), 3,15 ppm (t, 4H), 4,16 ppm (t, 4H), 4,25 ppm (t, 4H), 4,67 ppm (br, 2H), 5,56 ppm (s, 2H), 6,10 ppm (s, 2H)

masa molowa:  $\overline{M}_n = 1\ 200$  [g/mol], współczynnik dyspersyjności  $DI = 1,09$

(roztwory w THF, kalibracja na wzorcu PS w zakresie  $M_n$  od 7200 do 523000 g/mol)

liczba jodowa  $LJ = 58,1$

#### Przykład VI

Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I. Używa się 1 część wagową oligoestrodolu, będącego produktem reakcji pochodnej dimearyzowanego kwasu tłuszczowego z małowcząsteczkowym diolem, o liczbie hydroksylowej około 56, dodaje 0,15 części wagowych suchej trietyloaminy oraz 0,13 części wagowych chlorku metakryloilu. Reakcję i wyodrębnianie produktu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1H$  NMR: 0,7-1,8 ppm (m, 200H), 1,94 (s, 6H), 2,28 ppm (t, 12H), 2,53 (s, br), 4,05 ppm (t, 12H), 4,14 (t, 4H), 5,54 ppm (m, 2H), 6,09 ppm (m, 2H)

masa molowa:  $\overline{M}_n = 6\ 0000$  [g/mol], współczynnik dyspersyjności  $DI = 1,37$

(roztwory w THF, kalibracja na wzorcu PS w zakresie  $M_n$  od 7200 do 523000 g/mol)

liczba jodowa  $LJ = 23,8$

### Przykład VII

Reakcję prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I. Używa się 1 część wagową rozgałęzionej pochodnej dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o liczbie hydroksylowej około 205, dodaje 0,44 części wagowych suchej trietyloaminy oraz 0,4 części wagowych chlorku metakryloilu. Reakcję i wyodrębnianie produktu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1\text{H}$  NMR: 0,7-1,8 ppm (m, 68H), 1,94 (s, 6H), 2,28 ppm (t, 12H), 2,53 (s, br), 4,13 ppm (t, 4H), 5,53 ppm (m, 2H), 6,09 ppm (m, 2H)

masa molowa:  $\overline{M}_n = 1\ 000$  [g/mol], współczynnik dyspersyjności DI = 1,05

(roztwory w THF, kalibracja na wzorcu PS w zakresie  $M_n$  od 7200 do 523000 g/mol)

liczba jodowa LJ = 74,2

### Przykład VIII

Do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i zawierającego suchy chlorek metylenu wprowadza się 0,23 części wagowych diizocyjanianu izoforonowego, a następnie dodaje niewielką ilość dilaurynianu dibutylocyny (IV). Powoli wkrapla się roztwór oligoestrodolu opisanego w przykładzie VI w chlorku metylenu w takiej ilości, aby ilość wprowadzonego diolu wynosiła 1 część wagową. Po wkropleniu roztworu podnosi się temperaturę do 40°C. Gdy dwie kolejne próby oznaczania grup izocyjanianowych z użyciem n-butyloaminy dają niezmienną wartość, pierwszy etap reakcji uznaje się za zakończony, dodaje się niewielką ilość fenotiazyny i wprowadza się 0,13 części wagowych 2-hydroksyetylometakrylanu oraz niewielką ilość 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. Reakcję prowadzi się do zaniku grup izocyjanianowych według oznaczania z użyciem n-butyloaminy lub metodą spektroskopii w podczerwieni. Roztwór poreakcyjny zatęża się odprowadzając część rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt wytrąca się w pięciokrotnej objętości zimnego metanolu. Wytrącony produkt przemywa się kilkakrotnie metanolem i wodą destylowaną o temperaturze 40-50°C i suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1\text{H}$  NMR: 0,7-1,8 ppm (m, 228H), 1,94 (s, 6H), 1,96 (m, 2H), 2,28 ppm (t, 12H), 2,53 ppm (br, 4H), 2,92 i 3,29 ppm (br, 4H), 3,78 ppm (br, 2H), 4,05 ppm (t, 12H), 4,31 ppm (m, br, 12H), 4,4-4,9 ppm (vbr, 4H), 5,54 ppm (s, 2H), 6,09 ppm (s, 2H)

masa molowa:  $\overline{M}_n = 12\ 500$  [g/mol], współczynnik dyspersyjności DI = 1,21

(roztwory w THF, kalibracja na wzorcu PS w zakresie  $M_n$  od 7200 do 523000 g/mol)

liczba jodowa LJ = 10,5

### Przykład IX

Do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną i zawierającego suchy tetrahydrofuran wprowadza się 0,14 części wagowych 1,6-diizocyjanianu heksametylenu, a następnie dodaje niewielką ilość n-heksanianu bizmutu (III). Powoli wkrapla się roztwór poli(adypinianu glikolu dietylenowego) o  $M_n=2500$  Da w tetrahydrofuranie w takiej ilości, aby ilość wprowadzonego diolu wynosiła 1 część wagową. Po wkropleniu roztworu podnosi się temperaturę do 60°C. Gdy dwie kolejne próby oznaczania grup izocyjanianowych z użyciem n-butyloaminy dają niezmienną wartość, pierwszy etap reakcji uznaje się za zakończony, dodaje się niewielką ilość fenotiazyny i wprowadza się 0,12 części wagowej 2-etylometakrylanu. Reakcję prowadzi się do zaniku grup izocyjanianowych według oznaczania z użyciem n-butyloaminy lub metodą spektroskopii w podczerwieni. Roztwór poreakcyjny zatęża się odprowadzając część rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt wytrąca się w pięciokrotnej objętości zimnego heksanu. Wytrącony produkt przemywa się kilkakrotnie heksanem o temperaturze 30-40°C i suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1\text{H}$  NMR: 1,31 ppm (m, 8H), 1,47 ppm (m, 8H), 1,65 ppm (m, 48H), 1,93 ppm (s, 6H), 2,34 ppm (t, 48H), 3,15 ppm (t, 8H), 3,67 ppm (t, 48H), 4,21 ppm (t, 48H), 4,29 ppm (t, 8H), 4,87 (br, 4H), 5,57 ppm (s, 2H), 6,11 ppm (s, 2H).

masa molowa:  $\overline{M}_n = 7\ 900$  [g/mol], współczynnik dyspersyjności DI = 1,82

(roztwory w THF, kalibracja na wzorcu PS w zakresie  $M_n$  od 7200 do 523000 g/mol)

liczba jodowa LJ = 8,2

### Przykład X

Reakcję oraz oczyszczanie produktu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie IX. Używa się 0,36 części wagowych bis-(4-izocyjanianocykloheksylo)metanu, 1 część wagową rozgałęzionego poli(1,3-propanodiolu) o  $M_n=1500$  Da oraz 0,18 części wagowych 2-hydroksyetylometakrylanu.

Otrzymany telecheliczny makromer ma następujące właściwości:

$^1\text{H}$  NMR: 1,15-1,89 ppm (m, 88H), 1,94 ppm (s, 6H), 3,35-3,50 ppm (m, 94H), 3,56-3,71 (m, 5H), 3,88 ppm (m, 1H), 4,22 ppm (t, 4H), 4,29 ppm (m, 8H), 4,50-4,82 ppm (br, 4H), 5,58 ppm (s, 2H), 6,13 ppm (s, 2H).

liczba jodowa LJ = 11,4

#### **Przykład XI**

0,04 g fotoinicjatora Irgacure™ 2959 rozpuszcza się w 1 cm<sup>3</sup> chloroformu.

Otrzymany roztwór wprowadza się do fiolki zawierającej 2 cm<sup>3</sup> chloroformu i 2 g produktu z Przykładu VIII. Po dokładnym wymieszaniu lepki roztwór wylewa się do formy i odparowuje rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Usuwanie rozpuszczalnika kontrolowane jest gravimetrycznie. Następnie, otrzymany płynny materiał poddawany jest ekspozycji na promieniowanie UV/Vis o długości fali powyżej 280 nm i o natężeniu całkowitym 10 mW/cm<sup>2</sup> przez czas 200 sekund. Efektem ekspozycji jest usieciowanie kompozycji i uzyskanie elastycznej błony.

Otrzymana błona charakteryzuje się:

frakcją żelową oznaczaną w chlorku metylenu GF = 0,25

temperaturą przejścia szklistego -49°C (oznaczana przy ogrzewaniu od -90°C, 10K/min)

wytrzymałość na zerwanie  $\sigma_{br}$  = 2950 kPa

odkształcenie przy zerwaniu  $\varepsilon_{max}$  = 150 [%]

#### **Przykład XII**

0,05 g fotoinicjatora w postaci tlenku fenylo-bis-(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny rozpuszcza się w 2 cm<sup>3</sup> chloroformu. Otrzymany roztwór wprowadza się do fiolki zawierającej 8 cm<sup>3</sup> chloroformu i 4 g produktu z Przykładu IX. Po dokładnym wymieszaniu roztwór wylewa się do formy i odparowuje rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Usuwanie rozpuszczalnika kontrolowane jest gravimetrycznie. Następnie, otrzymany materiał w postaci pasty poddawany jest ekspozycji na promieniowanie UV/Vis o długości fali powyżej 280 nm i o natężeniu całkowitym 10 mW/cm<sup>2</sup> przez czas 100 sekund. Efektem ekspozycji jest usieciowanie materiału i otrzymanie elastycznej błony.

Otrzymana błona charakteryzuje się:

frakcją żelową oznaczaną w chlorku metylenu GF = 0,92

temperaturą przejścia szklistego -53°C (oznaczana przy ogrzewaniu od -90°C, 10K/min)

wytrzymałość na zerwanie  $\sigma_{br}$  = 1200 kPa

odkształcenie przy zerwaniu  $\varepsilon_{max}$  = 70 [%]

#### **Przykład XIII**

0,05 g fotoinicjatora w postaci tlenku fenylo-bis-(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny rozpuszcza się w 1 g reaktywnego rozcieńczalnika, jakim jest diakrylan poli(glikolu etylenowego) o masie molowej 700 g/mol. Następnie, do kompozycji wprowadza się 1,5 g produktu z Przykładu V, po czym otrzymany materiał w postaci lepkiej cieczy poddawany jest ekspozycji na promieniowanie UV/Vis o długości fali powyżej 280 nm i o natężeniu całkowitym 20 mW/cm<sup>2</sup> przez czas 100 sekund. Efektem ekspozycji jest usieciowanie materiału i otrzymanie elastycznej błony.

Otrzymana błona charakteryzuje się:

frakcją żelową oznaczaną w chlorku metylenu GF = 0,85

temperaturą przejścia szklistego 45°C (oznaczana przy ogrzewaniu od -90°C, 10K/min)

#### **Przykład XIV**

0,03 g fotoinicjatora w postaci tlenku fenylo-bis-(2,4,6-trimetylobenzoilo)fosfiny rozpuszcza się w 1,5 g reaktywnego rozcieńczalnika, jakim jest diakrylan glikolu tripropylenowego. Następnie, do kompozycji wprowadza się 1,5 g produktu z Przykładu VIII, po czym otrzymany materiał w postaci lepkiej cieczy poddawany jest ekspozycji na promieniowanie UV/Vis o długości fali powyżej 280 nm i o natężeniu całkowitym 20 mW/cm<sup>2</sup> przez czas 100 sekund. Efektem ekspozycji jest usieciowanie materiału i otrzymanie elastycznej błony.

Otrzymana błona charakteryzuje się:

frakcją żelową oznaczaną w chlorku metylenu GF = 0,69

temperaturą przejścia szklistego 103°C (oznaczana przy ogrzewaniu od -90°C, 10K/min)



## Zastrzeżenia patentowe

1. Telecheliczny makromer zakończony grupami (met)akrylanowymi i zawierający rdzeń, **znamienny tym**, że makromer o wzorze 1 ma rdzeń Y zdefiniowany wzorem od 2 do 9 połączony poprzez wiązania uretanowe lub estrowe lub bezwodnikowe z grupami (met)akrylanowymi, przy czym liczba jodowa telechelicznego makromeru wynosi od 5 do 75.

2. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia o wzorze 2 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce i posiadających na końcach łańcucha grupy aminowe (I), a jego liczba aminowa wynosi 200-210 mg KOH/g.

3. Telecheliczny makromer według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ma wiązania uretanowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z węglanem trimetylenu lub węglanem propylenu i wiązania estrowe utworzone poprzez dalsze reakcje z chlorkami kwasu akrylowego lub metakrylowego.

4. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia o wzorze 3 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadających na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a jego liczba hydroksylowa wynosi 50-210 mg KOH/g, lub jest pochodną liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów lub poliestrów i polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy są zakończonych grupami hydroksylowymi, lub jest pochodną rozgałęzionych cząsteczek o budowie polieterów o masie molowej 1500 g/mol zakończonych grupami hydroksylowymi.

5. Telecheliczny makromer według zastrz. 4, **znamienny tym**, że ma wiązania uretanowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z 1,6-diizocyjanianem heksametylenu lub diizocyjanianem izoforonowym lub bis-(4-izocyjanianocykloheksylo)metanem.

6. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia o wzorze 4 lub 5 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadających na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a jego liczba hydroksylowa wynosi 50-210 mg KOH/g.

7. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia makromeru o wzorze 6 zbudowany jest z liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów i poliestrów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

8. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia makromeru o wzorze 7 zbudowany jest z liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

9. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia makromeru o wzorze 8 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek polieterów o masie molowej 1500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

10. Telecheliczny makromer według zastrz. 6 albo 7 albo 8 albo 9, **znamienny tym**, że ma wiązania estrowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z chlorkami kwasu metakrylowego lub akrylowego.

11. Telecheliczny makromer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor rdzenia o wzorze 9 zbudowany jest z rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 570 do 3000 g/mol, i posiadających na końcach łańcucha grupy karboksylowe, a jego liczba karboksylowa wynosi 35-200 mg KOH/g.

12. Telecheliczny makromer według zastrz. 11, **znamienny tym**, że ma wiązania bezwodnikowe utworzone przez reakcje prekursora rdzenia z chlorkami kwasu metakrylowego lub akrylowego.

13. Sposób wytwarzania telechelicznego makromeru zakończonego grupami (met)akrylanowymi na drodze reakcji chemicznej, **znamienny tym**, że w obecności rozpuszczalnika organicznego, w czasie od 6 do 24 godzin poddaje się reakcji w dwóch etapach prekursor rdzenia o wzorze 2 lub 3 ze związkami tworzącymi wiązania uretanowe, lub prekursor rdzenia o wzorze od 4 do 8 poddaje się reakcji w jednym etapie ze związkami tworzącymi wiązania estrowe lub prekursor rdzenia o wzorze 9 poddaje się reakcji w jednym etapie ze związkami tworzącymi wiązania bezwodnikowe, przy czym reszty ure-

tanowe, estrowe i bezwodnikowe posiadają ugrupowania zdolne do polimeryzacji wolnorodnikowej, a powstały produkt izoluje się poprzez odparowanie rozpuszczalnika.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 2 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce i posiadających na końcach łańcucha grupy aminowe (I), a ich liczba aminowa wynosi 200-210 mg KOH/g.

15. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 3 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadające na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a ich liczba hydroksylowa wynosi 50-200 mg KOH/g, lub w postaci cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów albo poliestrów i polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy są zakończone grupami hydroksylowymi, lub w postaci rozgałęzionych cząsteczek o budowie polieterów o masie molowej 1500 g/mol zakończonych grupami hydroksylowymi.

16. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 4 lub 5 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 540 do 2000 g/mol, i posiadające na końcach łańcucha grupy hydroksylowe, a ich liczba hydroksylowa wynosi 50-200 mg KOH/g.

17. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 6 stosuje się prekursor w postaci liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów i poliestrów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

18. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 7 stosuje się prekursor w postaci liniowych cząsteczek o budowie alifatycznych polieterów o masie molowej od 600 do 2500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

19. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 8 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek polieterów o masie molowej 1500 g/mol, których łańcuchy zakończone są grupami hydroksylowymi.

20. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do otrzymania rdzenia o wzorze 9 stosuje się prekursor w postaci rozgałęzionych cząsteczek dimeryzowanego kwasu tłuszczowego o 36 atomach węgla w cząsteczce lub jego pochodnych będących produktami estryfikacji z małowcząsteczkowymi diolami o 2, 4 lub 6 atomach węgla, o masach molowych od 570 do 3000 g/mol, i posiadające na końcach łańcucha grupy karboksylowe, a ich liczba karboksylowa wynosi 35-210 mg KOH/g.

21. Sposób, według zastrz. 14, **znamienny tym**, że dodaje się węglan trimetylenu lub węglan propylenu uzyskując produkt pośredni z wiązaniami uretanowymi oraz dodaje się chlorki kwasu akrylowego lub metakrylowego uzyskując makromer z wiązaniami estrowymi.

22. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że dodaje się 1,6-diizocyjanian heksametylenu lub diizocyjanian izoforonowy lub bis-(4-izocyjanianocykloheksylo)metan uzyskując makromer z wiązaniami uretanowymi.

23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że dodaje się 2-hydroksyetyloetakrylan lub hydroksypropyloetakrylan.

24. Sposób według zastrz. 16 albo 17 albo 18 albo 19, **znamienny tym**, że dodaje się chlorki kwasu akrylowego lub metakrylowego uzyskując makromer z wiązaniami estrowymi.

25. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że dodaje się chlorki kwasu akrylowego lub metakrylowego uzyskując makromer z wiązaniami bezwodnikowymi.

26. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w chlorku metylenu jako rozpuszczalniku organicznym, przy czym pierwszy etap prowadzi się w zakresie temperatur 4 do 40°C, a drugi w temperaturze pokojowej, przy czym stosunek molowy reagujących ze sobą grup hydroksylowej do izocyjanianowej w pierwszym etapie wynosi od 1:1,5 do 1:3, w drugim etapie przynajmniej 1:1, zaś produkt końcowy wytrąca się w zimnym heksanie i/lub zimnym metanolu, przemywa metanolem i/lub heksanem i suszy pod obniżonym ciśnieniem.

27. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że reakcje prowadzi się w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku organicznym, przy czym pierwszy etap prowadzi się w zakresie temperatur 4 do 60°C, a drugi w temperaturze pokojowej, przy czym stosunek molowy reagujących ze sobą grup hydroksylowej do izocyjanianowej w pierwszym etapie jest w granicach od 1:1,5 do 1:3, w drugim etapie

przynajmniej 1:1, zaś produkt końcowy wytrąca się w zimnym heksanie i/lub zimnym metanolu, przeemywa metanolem i/lub heksanem i suszy pod obniżonym ciśnieniem.

28. Sposób według zastrz. 26, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w pierwszym etapie związek cyno- lub bizmutoorganiczny, zaś w drugim etapie związek z grupy trzeciorzędowych amin cykloalifatycznych w postaci 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu lub 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-enu.

29. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że pierwszy etap prowadzi się w temperaturze 20-40°C, przy czym stosuje się związek z grupą węglanową w ilości molowej co najmniej takiej jak związek z grupą aminową, otrzymując telecheliczny produkt pośredni zawierający ugrupowania uretanowe o liczbie hydroksylowej w zakresie 140-160 mg KOH/g, a następnie prowadzi w drugim etapie reakcję produktu pośredniego w rozpuszczalniku organicznym- chlorku metylenu, reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 4-20°C, w obecności trietyloaminy, zaś produkt wyodrębnia dzięki dwukrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, następnie dwukrotnej ekstrakcji wodą destylowaną i jednokrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem chlorku sodu, przy czym warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, a rozpuszczalnik odprowadza się pod obniżonym ciśnieniem.

30. Sposób według zastrz. 24 albo 25, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się chlorek metylenu, przy czym stosuje się nadmiar związku z grupą acylową, a reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 4-20°C, w obecności trietyloaminy.

31. Sposób według zastrz. 30, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną poddaje się dwukrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu, następnie dwukrotnej ekstrakcji wodą destylowaną i jednokrotnej ekstrakcji nasyconym roztworem chlorku sodu, przy czym warstwę organiczną suszy się bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, a rozpuszczalnik odprowadza się pod obniżonym ciśnieniem.

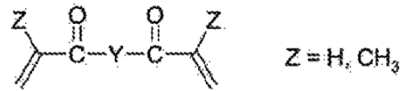
32. Kompozycja wytworzona na bazie telechelicznego makromeru zakończonego grupami (met)akrylanowymi i zawierającego rdzeń, **znamienna tym**, że zawiera makromer opisany w zastrzeżeniach 1 do 12 i fotoinicjator.

33. Kompozycja według zastrz. 32, **znamienna tym**, że jako fotoinicjator stosuje się związek posiadający grupę karbonylową w położeniu  $\alpha$  w stosunku do pierścienia aromatycznego, ewentualne podstawniki przy pierścieniu lub ugrupowanie fosfinotlenkowe, w ilości 0,5-2% wagowych.

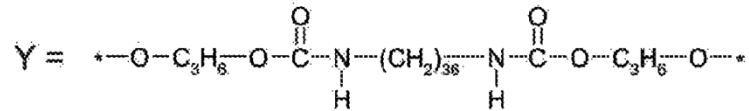
34. Kompozycja według zastrz. 32, **znamienna tym**, że zawiera reaktywny rozcieńczalnik w postaci  $\alpha,\omega$ -diakrylanu poli(glikolu etylenowego) o masie molowej od 250 do 700, przy czym udział wagowy makromeru z fotoinicjatorem do reaktywnego rozcieńczalnika wynosi od 1:99 do 99:1.

35. Kompozycja według zastrz. 32 albo 34, **znamienna tym**, że zawiera reaktywny rozcieńczalnik w postaci triakrylanu trimetylolopropanu lub diakrylanu glikolu tripropylenowego lub etoksylowanej pochodnej triakrylanu trimetylolopropanu, przy czym udział wagowy makromeru z fotoinicjatorem do reaktywnego rozcieńczalnika wynosi od 1:99 do 99:1.

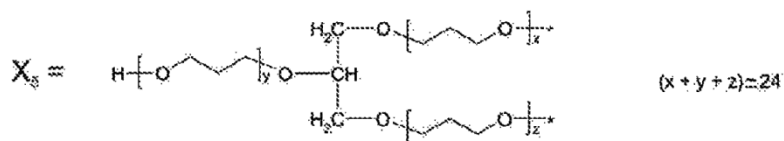
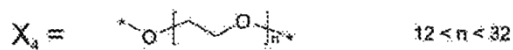
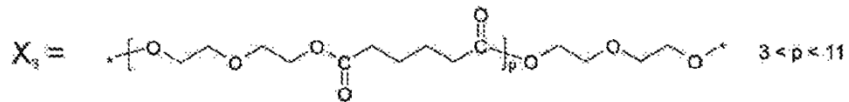
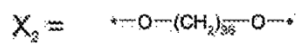
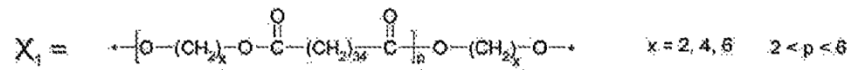
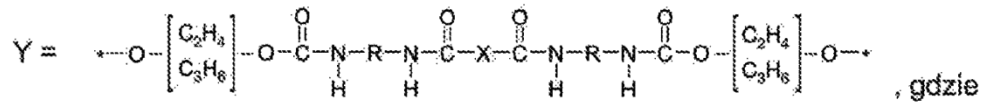
## Rysunki

Z = H, CH<sub>3</sub>

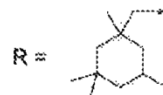
wzór 1



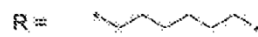
wzór 2



, a



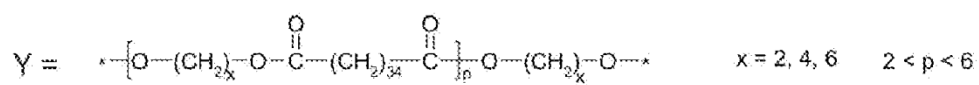
lub



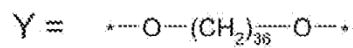
lub



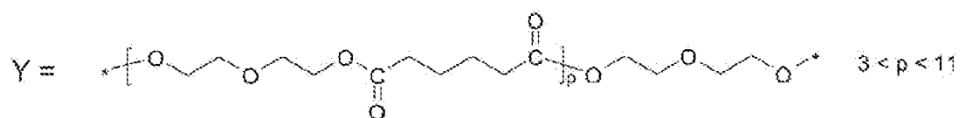
wzór 3



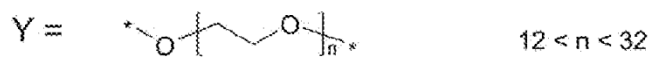
wzór 4



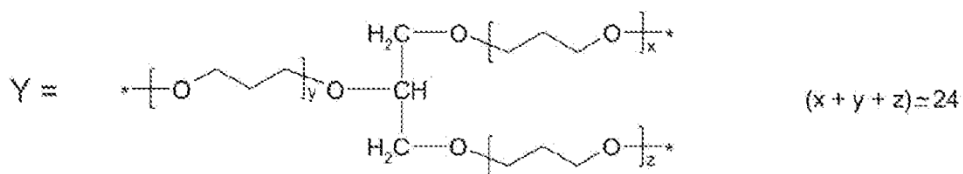
wzór 5



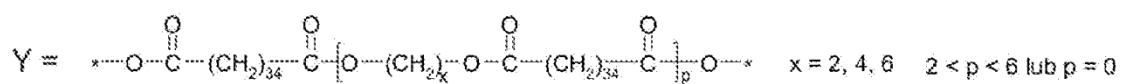
wzór 6



wzór 7



wzór 8



wzór 9

