

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244108 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438622**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.30 BUP 05/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.04 WUP 49/2023**

(51) MKP:

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PAULINA BEDNARCZYK, Dębostów, PL
PAULA OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Mierzyn, PL
JOANNA KLEBEKO, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej i kompozycja do wytwarzania powłoki

PL 244108 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej z wbudowanym adduktem reakcji Dielsa-Aldera i kompozycja zawierająca tak wytworzoną żywicę. Niniejszy wynalazek dotyczy nowych fotoutwardzalnych powłok lakierowych zdolnych do samonaprawy.

W literaturze można spotkać doniesienia na temat sposobów otrzymywania materiałów polimerowych, wytworzenia fotoutwardzalnych powłok i opracowania metod samonaprawy powłok lakierowych z wykorzystaniem odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera. Kluczowym elementem jest wbudowanie adduktów do reakcji Dielsa-Aldera w strukturę polimeru i użycie odpowiedniej pary adduktów, umożliwiających wystąpienie skoordynowanej cykloaddycji podstawionego alkenu do sprzężonego dienu oraz możliwości samonaprawy polimeru. Materiały samonaprawiające reagują na uszkodzenia strukturalne, takie jak pęknięcia, ubytki, czy wgłębienia. Mechanizm samonaprawy materiałów jest analogiczny do obserwowanego w przyrodzie (np. gojenie się skóry, zrastanie się złamanych kości) i opiera się na natychmiastowej reakcji na uszkodzenie bez (lub przy minimalnej) ingerencji człowieka.

Dotychczas prowadzone były badania nad materiałami funkcjonalnymi opartymi na termicznie odwracalnych reakcjach Dielsa-Aldera. Zwłaszcza reakcja Dielsa-Aldera oparta na strukturze furan-maleimid, która łączy doskonale działanie maleimidu oraz możliwość otrzymywania pochodnych furanu ze źródeł odnawialnych. Dlatego koncepcja ta jest szeroko stosowana w dziedzinie materiałów nadających się do recyklingu, inteligentnych materiałów kompozytowych i inteligentnych powłok. Niewiele jest informacji dotyczących otrzymywania monomerów czy żywic zawierających addukty Dielsa-Aldera, w których wykorzystywane jest utwardzanie z wykorzystaniem promieni UV. Z publikacji Vilela i współpracowników znane jest otrzymanie monomerów na bazie triglicerydów z wbudowanymi ugrupowaniami furanowymi, a następnie polimeryzacja tych monomerów przy użyciu polikondensacji Dielsa-Aldera [C. Vilela, L. Cruciani, A. J. D. Silvestre, A. Gandini, A Double Click Strategy Applied to the Reversible Polymerization of Furan/Vegetable Oil Monomers, *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 1319–1323]. Ponadto Huang i inni zastosowali reakcję Dielsa-Aldera do sprzężenia bezwodnika maleinowego na żywicy z oleju tungowego, którą następnie zmodyfikowano w celu otrzymania żywicy utwardzanej promieniowaniem UV [Y. G. Huang, G. D. Ye, J. W. Yang, Synthesis and properties of UV-curable acrylate functionalized tung oil based resins via Diels-Alder reaction, *Prog. Org. Coat.* 78 (2015) 28–34].

Z publikacji Fang i współpracowników znany jest poliuretan zdolny do samonaprawy oparty na odwracalnych reakcjach Dielsa-Aldera i retro-Dielsa-Aldera z użyciem diolu otrzymanego z N-(2-hydroksyetylo)-maleimidu i alkoholu furfurylowego. Następnie materiał przygotowuje się przez polimeryzację diolu, glikolu polipropylenowego, 1,4-butanodiolu i diizocyjanianu izofofonu oraz emulsyfikację prepolimeru wodą destylowaną [Y. Fang, X. Du, Yuxu Jiang, Z. Du, P. Pan, X. Cheng, H. Wang, Thermal-Driven Self-Healing and Recyclable Waterborne Polyurethane Films Based on Reversible Covalent Interaction, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 14490–14500].

Z publikacji Heo i Sodano znane są poliuretany zdolne do samonaprawy opartej na reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy ugrupowaniami furanowymi i maleimidowymi, które wykorzystują do samonaprawy efekt pamięci kształtu [Y. Heo, H. A. Sodano, Self-Healing Polyurethanes with Shape Recovery, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 5261–5268]. Znane jest również zastosowanie adduktu Dielsa-Aldera – 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycykl[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu w otrzymaniu poliuretanu na bazie N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroksypropylo)etylenodiaminie i diizocyjanianu heksametylenu [M. A. Kazemi-Lari, M. H. Malakooti, H. A. Sodano, Active photo-thermal self-healing of shape memory polyurethanes, *Smart Mater. Struct.* 2017, 26, 055003]. Grupa Irusta opracowała wodorozcieńczalne poliuretany zawierające ugrupowania Dielsa-Aldera zdolne do samonaprawy w wyniku syntezy one pot na bazie diizocyjanianu izofofonu, kwasu 2-bis(hydroksymetylo)propionowego, trietanolaminy (w pierwszym etapie do syntezy prepolimeru) i 1,4 butanodiolu (w etapie wydłużania łańcucha) [J. Aizpurua, L. Martin, E. Formoso, A. Gonzalez, L. Irusta, One pot stimuli-responsive linear waterborne polyurethanes via Diels-Alder reaction, *Progress in Organic Coatings* 130 (2019) 31–43].

Innym znanym z literatury kopolimerem akrylanowym utwardzanym UV zawierającym addukty Dielsa-Aldera są kopolimery oparte na diakrylanie etoksylatu bisfenolu A i diakrylanietrycyklo[5.2.1.0^{2,6}]dekanodimetanolu [E.E.L. Maassen, R. Anastasio, L.C.A. van Breemen, R.P. Sijbesma, J.P.A. Heuts, Thermally Reversible Diels-Alder Bond-Containing Acrylate Networks Showing Improved Lifetime, *Macromol. Chem. Phys.* 2020, 2000208].

Z publikacji Wang i innych znane są poliuretany na bazie diizocyjanianu izofofonu, kwasu polimlekowego, akrylanu 2-hydroksypropylo i adduktu Dielsa-Aldera [Z. Wang, H. Liang, H. Yang, L. Xiong,

J. Zhou, S. Huang, C. Zhao, J. Zhong, X. Fan, UV-curable self-healing polyurethane coating based on thiol-ene and Diels-Alder double click reactions, *Progress in Organic Coatings*. 2019, 137, 105282]. Natomiast z publikacji Irusta i współbadaczy znane są poliuretany na bazie diizocyjanianu izofofonu i glikolu polipropylenowego usieciowanego termicznie w odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera [L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, J. Aizpurua, Polyurethanes based on isophorone diisocyanate trimer and polypropylene glycol crosslinked by thermal reversible diels alder reactions, *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134]. Inne zdolne do samonaprawy materiały polimerowe znane są z publikacji Fortunato i współpracowników. Materiały te uzyskano w wyniku reakcji szeregu liniowych kopolimerów metakrylanu furfurylu z alifatycznymi bismaleimidami w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy ugrupowaniami furanowymi i maleimidowymi. [G. Fortunato, E. Tatsi, B. Rigatelli, S. Turri, G. Griffini, Highly Transparent and Colorless Self-Healing Polyacrylate Coatings Based on Diels-Alder Chemistry, *Macromol. Mater. Eng.* 2020, 305, 1900652].

Z literatury znana jest żywica poliuretanowa zawierająca akrylan i strukturę Dielsa-Aldera o potencjalnej zdolności do samonaprawy pod wpływem temperatury i możliwości utwardzania promieniowaniem UV. W badaniach, N-hydroksyetylomaleimid z grupami hydroksylowymi i maleimidowymi poddano reakcji z alkoholem furfurylowym w celu wytworzenia diolu do wprowadzenia struktury furan-maleimid. Otrzymany w ten sposób diol poddano reakcji z diizocyjanianem izofofonu (IPDI), glikolem polietylenowym (PEG1000) jako środkiem przedłużającym łańcuch i akrylanem hydroksypropylu (HPA) w celu wytworzenia poliuretanu utwardzalnego UV [X. Ke, H. Liang, L. Xiong, S. Huang, M. Zhu, Synthesis, curing process and thermal reversible mechanism of UV curable polyurethane based on Diels-Alder structure, *Progress in Organic Coatings*. 100 (2016) 63–69].

Problemem technicznym znanych rozwiązań jest to, że tylko niewielka część poliuretanów, należących do związków fotoreaktywnych, co stanowi przewagę w skróceniu czasu utwardzania powłok (tzn. skrócenie czasu utwardzania z rzędu minut lub godzin do sekund) i przewagę pod kątem proekologicznych aspektów, tj. LZO (brak lotnych związków organicznych) czy zmniejszenie zużycia energii w procesie. Z kolei opisywane w literaturze uretanoakrylany z wbudowanymi strukturami do reakcji Dielsa-Aldera, należą do związków zdolnych do fotopolimeryzacji, jednak właściwości fizyko-mechaniczne powstałych z nich powłok nie są wystarczające do zastosowania jako powłok lakierowych głównie ze względu na zbyt niską twardość i wysoką elastyczność. Proponowane rozwiązanie pozwoli na otrzymanie żywic zawierających addukty Dielsa-Aldera, w których wykorzystywane jest utwardzanie z wykorzystaniem promieni UV. Ponadto powłoki lakierowe utworzone na bazie żywic uretanometakrylanowych, wytworzonych zgodnie z przedmiotem wynalazku charakteryzują się odpowiednią twardością do zastosowania ich jako powłoki lakierowe.

Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej, według wynalazku, z wbudowanym adduktem reakcji Dielsa-Aldera, polegający na reakcji diizocyjanianu izofofonu (IPDI) z 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolem (HODA) w obecności rozpuszczalnika organicznego i katalizatora w temperaturze nie mniejszej niż 25°C przy ciągłym mieszaniu przez czas nie mniejszy niż 5 godzin. Następnie dodaje się roztwór glikolu polietylenowego (PEG) i katalizatora w rozpuszczalniku organicznym, przy czym mieszaninę ogrzewa i miesza przez czas co najmniej dwóch godzin. Następnie wkrapla się roztwór metakrylanu (HRMA) z ugrupowaniem hydroksylowym i katalizatora i mieszaninę ochładza do temperatury od 50 do 60°C. Jako katalizator stosuje się dilaurynian dibutylocyny. Istota wynalazku polega na tym, że prowadzi się reakcję 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu (HODA) z diizocyjanianem izofofonu (IPDI) w obecności rozpuszczalnika organicznego i katalizatora, w temperaturze od 25 do 35°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze gazu obojętnego przez czas od 5 do 24 godzin. Następnie dodaje się roztwór glikolu polietylenowego (PEG) i katalizatora w rozpuszczalniku organicznym, przy czym mieszaninę ogrzewa do temperatury od 65 do 85°C i miesza przez czas od 2 do 5 godzin. Następnie wkrapla się roztwór metakrylanu 2-hydroksypropylu i katalizatora w rozpuszczalniku organicznym, mieszaninę ochładza do temperatury od 50 do 60°C i reakcję prowadzi się do momentu zniknięcia pasma przy 2270 cm⁻¹ charakterystycznego dla grupy -NCO (kontrola FTIR).

Reakcję prowadzi się przy stosunku wagowym 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu: diizocyjanianu izofofonu: glikolu polietylenowego: metakrylanu w ilości 2:4:1:2.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się chloroform, chlorek metylenu lub eter dietylowy.

Korzystnie stosuje się glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej od 400 do 1000.

Korzystnie jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

W sposobie 1-(hydroksymetylo)-10-oksatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanol otrzymuje się w reakcji 1-(2-hydroksyetyl)-1H-piolo-2,5-dionu i alkoholu furfurylowego w środowisku toluenu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 80°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 24 h. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, a produkt wydziela z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany proszek przemycywa eterem dietylowym i suszy pod próżnią. Uzyskano produkt w postaci beżowego proszku. 1-(2-hydroksyetyl)-1H-piolo-2,5-dion otrzymuje się w reakcji 4-(2-hydroksyetyl)-10-oksa-4-azatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dionu z hydrochinonem, jako przeciwutleniaczem w środowisku ksylenu. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia ksylenu – 130°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 3 h. Następnie oddestylowuje się produkt uboczy (furan), pozostały roztwór przesącza się pod obniżonym ciśnieniem. Następnie przesącz chłodzi się do temperatury pokojowej, następnie do temperatury -4°C i pozostawia w tej temperaturze przez 12 h. Produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany biały proszek przemycywa ksylenem i suszy pod próżnią. Produkt – 1-(2-hydroksyetyl)-1H-piolo-2,5-dion ma postać beżowego proszku. 4-(2-hydroksyetyl)-10-oksa-4-azatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dion otrzymuje się w reakcji 4,10-dioxatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dionu i etanoloaminy. W tym celu do etanolewego roztworu 4,10-dioxatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dionu wkrapla się przez 2 h w temperaturze 0–2°C mieszaninę bezwodnego etanolu z trietyloaminą (znany sposób) lub etanoloaminą lub trietanoloaminą (nowy sposób). Zastosowanie trietanoloaminy zapewnia wysoką konwersję reakcji przy jednoczesnym obniżeniu wymagań technologicznych związanych z zastosowaniem trietyloaminy jako katalizatora, w tym narażenia na pożar oraz korozji aparatury. Reakcję prowadzi się w temperaturze 85–90°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 3,5 h. Mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, następnie do temperatury -4°C i pozostawia w tej temperaturze przez 12 h. Produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany biały proszek przemycywa izopropanolem i suszy pod próżnią. Otrzymuje się produkt, 4-(2-hydroksyetyl)-10-oksa-4-azatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dion, w postaci białego ciała stałego. 4,10-dioxatricyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dion otrzymuje się w reakcji bezwodnika maleinowego z furanem w środowisku acetonu. Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 24–48 h. Produkt wydziela z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany biały proszek przemycywa eterem dietylowym i suszy w suszarce próżniowej.

Kompozycja do wytwarzania powłoki, według wynalazku, zawierająca żywicę uretanometakrylanową i fotoinicjator, charakteryzuje się tym, że zawiera żywicę uretanometakrylanową otrzymaną według sposobu opisanego powyżej w ilości od 50 do 99,9% wagowych, fotoinicjator w ilości 0,1 do 7% wagowych, oligomery (met)akrylanowe i/lub fotoreaktywne rozcieńczalniki w postaci monomeru (met)akrylanowego w ilości od 0 do 43% wagowych. Udział procentowy wszystkich składników kompozycji lakierowej wynosi 100%. Oligomery (met)akrylanowe i/lub fotoreaktywne rozcieńczalniki w postaci monomeru (met)akrylanowego dodaje się w celu nadania im pożądanych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych. Korzystnie że fotoinicjator stanowi fotoinicjator rodnikowy, w tym pochodne α -hydroksyketonów, α -hydroksyalkilofenonów, α -aminoalkilofenonów lub pochodnych benzoiny.

W razie potrzeby kompozycje lakierowe mogą zawierać dodatkowo substancje pomocnicze, takie jak środki przeciwpienne, absorbery UV, przeciwutleniacze, inhibitory polimeryzacji, środki poprawiające zwilżalność, itp. oraz nieorganiczne wypełniacze, pigmenty koloryzujące, barwniki, itp.

Jako oligomery (met)akrylanowe do proponowanego układu korzystnie stosuje się mono-, di-, tri-, tetra-, penta- i heksafunkcyjne uretano(met)akrylany, epoksy(met)akrylany i/lub silikonowany uretano(met)akrylan i/lub (met)akrylan polieterowy i/lub (met)akrylan poliestrowy i/lub (met)akrylan modyfikowany aminami i/lub epoksydowany (met)akrylan modyfikowany bisfenolem-A. Korzystnie fotoreaktywny rozcieńczalnik w postaci monomeru (met)akrylanowego stanowi akrylan hydroksypropylu, metakrylan hydroksypropylu, metakrylan izobornylu, diakrylan tricyklo[5.2.1.02,6]dekanodimetanolu, trimetakrylan trimetylopropanu, metakrylan 2-hydroksyetylu, diakrylan dipropylenoglikolu, propoksyłowany triakrylan gliceryny, diakrylan glikolu dipropylenowego, diakrylan 1,6-heksanodiolu, propoksyłowany diakrylan glikolu neopentylowego, diakrylan glikolu tripropylenowego, diakrylan etoksy-bisfenolu-A, akrylan dipentaerytriolu, triakrylan glikolu propylenowego i/lub tri-, tetraakrylan pentaerytriolu.

Kompozycja jest zdolna do utwardzania przy pomocy promieniowania UV lub LED.

Zaletą wynalazków jest to, że wytworzone powłoki mają właściwości samonaprawcze, które polegają na zmniejszeniu ilości i jakości zmian powstałych w wyniku zarysowania powłok. Można

przyspieszyć regenerację powłoki stosując nagrzewanie rys w temperaturze 70–120°C. Materiały polimerowe według wynalazku mogą znaleźć zastosowanie w produkcji lakierów do karoserii i innych elementów z tworzyw sztucznych stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym. Fotoutwardzone powłoki lakiernicze będą zdolne do wielokrotnej samonaprawy. Sposób otrzymywania żywic uretanometakrylanowych według wynalazku nie wymaga oczyszczania produktu. Kompozycja lakierowa otrzymana na bazie nowo opracowanego spoiwa lakierowego tworzy bezbarwne filmy polimerowe, które z łatwością rozprowadza się w postaci cienkiej warstwy o doskonałej zdolności do samopoziomowania się, a utwardzone powłoki charakteryzują się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi i zdolnością do samonaprawy. Uzyskiwany film w krótkim czasie utwardza się pod lampą UV lub LED. Otrzymane w ten sposób powłoki mogą być stosowane do ochrony przed uszkodzeniami mechanicznymi, nadając korzystnych walorów estetycznych. Utwardzanie powłok przy pomocy technologii UV/LED skraca czas osiągnięcia suchości powierzchniowej i pełnego utwardzenia powłoki, obniża nakłady energii procesu i jest rozwiązaniem proekologicznym w stosunku do konwencjonalnych metod utwardzania powłok tj. chemoutwardzania, termoutwardzania, ponieważ w każdym z wymienionych sposobów proces utwardzania trwa dłużej, wymaga zwiększenia nakładów energii i wiąże się z emisją rozpuszczalników do atmosfery. Samonaprawa powłok polegać będzie na zmniejszeniu ilości i jakości zmian powstałych w wyniku jej zarysowania.

Rozwiązanie ilustrują bliżej poniższe przykłady wykonania, przy czym przykłady od 1–3 dotyczą nowych spoiw lakierowych, tj. nowych uretanometakrylanów i metod ich otrzymywania, z kolei przykład 4 dotyczy sposobu otrzymywania powłok na bazie nowo opracowanych żywic i metody samonaprawy.

Przykład 1 DAEPU_HODA_IPDI_PEG 400_HPMA

Do osuszonej kolby trójszyjnej okrągłodennej o objętości 250 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono 9,48 g (0,0397 mol) 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycykl[5.2.1.02,6]dec-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu (HODA) oraz 15 ml dichlorometanu oraz 0,52 g (0,0008 mol) dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora. Roztwór przepłukano argonem następnie przy ciągłym mieszaniu wkraplano przez 2 h 17,68 g (0,1919 mol) diizocyjanianu izoforonu. Reakcję prowadzono w temperaturze 30°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 7 h. Następnie dodano kroplami roztwór 7,96 g (0,0199 mol) glikolu polietylenowego PEG 400 i 0,29 g (0,0005 mol) dilaurynianu dibutylocyny w 15 ml dichlorometanu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 75°C i mieszano przez 3 h. Następnie wkraplano roztwór 5,74 g (0,0398 mol) metakrylanu 2-hydroksypropylu i 0,25 g (0,0004 mol) dilaurynianu dibutylocyny w 10 ml dichlorometanu. Mieszaninę ochłodzono do temperatury 55°C. Reakcję prowadzono przez 12 h, do momentu zniknięcia pasma przy 2270 cm⁻¹ charakterystycznego dla grupy -NCO (kontrola FTIR).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ (ppm): 7.07 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.98–6.86 (m, 1H), 6.75–6.56 (m, 1H), 6.43–6.32 (m, 1H), 5.87 (s, 4H), 5.76 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 5.58 (s, OH), 5.55 (ddt, J = 7.8, 5.3, 2.0 Hz, OH), 4.72–4.61 (m, 3H), 4.21–4.13 (m, 2H), 4.17 (s, 5H), 4.13 (s, 39H), 4.09 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.56–3.49 (m, 1H), 3.41 (s, 4H), 2.17 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 1.81–1.69 (m, 4H), 1.61–1.53 (m, 13H), 1.42 (d, J = 25.6 Hz, 14H).

¹³C NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ (ppm): 156.80, 155.14, 137.42, 134.20, 128.18, 119.50, 89.87, 89.87, 81.05, 72.07, 70.48, 69.55, 66.41, 65.78, 63.94, 61.50, 60.53, 53.87, 49.90, 48.40, 46.91, 45.89, 44.64, 41.44, 38.25, 36.35, 34.77, 31.68, 27.38, 23.15, 19.07, 15.95.

FT-IR: ν_{max} (ATR): 3350, 3055, 2955, 2917, 1775, 1704, 1518, 1460, 1401, 1333, 1306, 1265, 1234, 1197 cm⁻¹.

Przykład 2 DAEPU_HODA_IPDI_PEG 600_HPMA

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze szklanym o pojemności 250 ml zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr elektryczny oraz układ dozujący umieszcza się 9,24 g (0,0388 mol) 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycykl[5.2.1.02,6]dec-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu (HODA) oraz 15 ml chlorku metylenu i 0,21 g (0,0003 mol) dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora. Reaktor przepłukano argonem i przy ciągłym mieszaniu wkraplano przez 4 h 17,24 g (0,1871 mol) diizocyjanianu izoforonu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 25°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze azotu przez 18 h. Następnie wkrapla się roztwór 11,87 g (0,0198 mol) glikolu polietylenowego PEG 600 i 0,18 g (0,0003 mol) dilaurynianu dibutylocyny w 15 ml chlorku metylenu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 75°C i mieszano przez 2 h. Następnie wkrapla roztwór 11,180 g (0,0775 mol) metakrylanu 2-hydroksypropylu i 0,33 g (0,0005 mol) dilaurynianu dibutylocyny w 15 ml chlorku metylenu.

Mieszaninę ochładza się do temperatury 55°C. Reakcję prowadzi się przez 4 h, do momentu zniknięcia pasma przy 2270 cm⁻¹ charakterystycznego dla grupy -NCO (kontrola FTIR).

FT-IR: $\nu_{\max}$ (ATR): 3351, 3055, 2982, 2930, 1704, 1518, 1460, 1406, 1375, 1337, 1297, 1266, 1236, 1196, 1100, 984, 810, 773, 733, 702 cm⁻¹.

Przykład 3 DAEPH_HODA_IPDI_PEG 1000_HPMA

Do osuszonej kolby trójszyjnej okrągłodennej o objętości 250 ml wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono 9,07 g (0,0381 mol) 1-(hydroksymetylo)-10-oksatricykl[5.2.1.0^{2,6}]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu (HODA) oraz 20 ml dichlorometanu oraz 0,21 g (0,0003 mol) dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora. Roztwór przepłukano argonem następnie przy ciągłym mieszaniu wkraplano przez 4 h 16,93 g (0,1837 mol) diizocyjanianu izofofonu. Reakcję prowadzono w temperaturze 30°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 16 h. Następnie dodano kroplami roztwór 19,03 g (0,0190 mol) glikolu polietylenowego PEG 1000 i 0,22 g (0,0003 mol) dilaurynianu dibutylocyny w 15 ml dichlorometanu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i mieszano przez 4 h. Następnie wkraplano roztwór 10,980 g (0,0762 mol) metakrylanu 2-hydroksypropylu i 0,27 g (0,0004 mol) dilaurynianu dibutylocyny w 10 ml dichlorometanu. Mieszaninę ochłodzono do temperatury 55°C. Reakcję prowadzono przez 4 h, do momentu zniknięcia pasma przy 2270 cm⁻¹ charakterystycznego dla grupy -NCO (kontrola FTIR).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ (ppm) 7.22–7.03 (m, 1H), 6.46 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 6.01 (tt, J = 2.0, 1.2 Hz, 1H), 6.00 (s, 1H), 5.54–5.45 (m, 3H), 5.26 (s, 27H), 5.15 (s, 1H), 4.97 (s, 1H), 4.08 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 3.98–3.89 (m, 1H), 3.60–3.51 (m, 3H), 3.52 (s, 54H), 3.48 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 2.91 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 2.81 (s, 6H), 2.79 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 2.26 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 1.89–1.81 (m, 8H), 1.63–1.53 (m, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.21–1.14 (m, 6H), 1.18–1.06 (m, 5H), 0.97 (d, J = 2.7 Hz, 5H), 0.96 (s, 13H), 0.84 (t, J = 2.4 Hz, 10H), 0.79 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 0.78 (s, 5H).

¹³C NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ (ppm): 167.18, 137.38, 136.61, 128.94, 128.14, 125.47, 125.40, 125.13, 89.86, 81.06, 81.05, 72.23, 70.49, 69.76, 69.55, 69.55, 69.03, 65.89, 65.66, 63.94, 61.57, 60.51, 53.86, 48.38, 44.58, 38.17, 36.32, 34.77, 31.68, 27.38, 23.08, 19.11, 19.11, 18.07, 16.60, 16.15, 15.97.

FT-IR: $\nu_{\max}$ (ATR): 3351, 3055, 2982, 2930, 1704, 1518, 1406, 1375, 1337, 1297, 1266, 1236, 1196, 110, 984, 810, 773 cm⁻¹.

Przykład 4

Kompozycja do otrzymania fotoutwardzalnej powłoki lakierowej składa się z 8,0 g (80% wag.) nowego uretanometakrylanowego spoiwa lakierowego opisanego w przykładzie 3, 0,4 g (4% wag.) rodnikowego fotoinicjatora w postaci mieszaniny tlenu difenyl(2,4,6-trimetylobenzylo)fosfiny (Omnirad TPOL, IGM resins) i 1-hydroksycykloheksylofenyloketonu (Omnirad 184, IGM Resins) w stosunku 2:1 oraz 1,6 g (16% wag. metakrylanu 2-hydroksyetylu). Tak otrzymaną kompozycję aplikowano przy pomocy aplikatora szczelinowego o grubości szczeliny równej 120 μ m (BYK Gardner) na podłoże szklane i utwardzano 5 razy pod lampą UV (lampa Aktiprint T Technigraf, Niemcy), emitującą promieniowanie w zakresie UVA i dawce promieniowania 900 mJ/cm². W ten sposób otrzymano trwałą powłokę lakierową o dobrych właściwościach estetyczno-dekoracyjnych oraz wysokiej twardości, adhezji i poślisku.

Otrzymana powłoka została poddana testom w kierunku samonaprawy. W tym celu została zarysowana testerem zarysowności o grubości rysika 0,5 mm i sile nacisku 3 N, a następnie umieszczono ją w szczelnie zamkniętej komorze stolika grzewczego (Linkam) w temperaturze 120°C i w czasie 20 min. Rysy, które wcześniej były na powierzchni uległy zanikowi, a badania jakościowe przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Powłoka uległa samonaprawie w 100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej z wbudowanym adduktem reakcji Dielsa-Aldera, polegający na reakcji diizocyjanianu izofofonu (IPDI) z 1-(hydroksymetylo)-10-oksatricykl[5.2.1.0^{2,6}]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolem (HODA) w obecności rozpuszczalnika organicznego i katalizatora w temperaturze nie mniejszej niż 25°C, przy ciągłym mieszaniu, przez czas nie mniejszy niż 5 godzin, następnie dodaje się roztwór glikolu polietylenowego (PEG) i katalizatora w rozpuszczalniku organicznym, przy czym mieszaninę ogrzewa i miesza przez czas co najmniej dwóch godzin, następnie wkrapla się roztwór metakrylanu (HRMA)

- z ugrupowaniem hydroksylowym i katalizatora w rozpuszczalniku organicznym i taką mieszaninę ochładza do temperatury od 50 do 60°C, przy czym jako katalizator stosuje się dilaurylian dibutylocyny, **znamienny tym**, że jako metakrylan (HRMA) z ugrupowaniem hydroksylowym stosuje się metakrylanu 2-hydroksypropylu, przy czym reakcję HODA i IPDI prowadzi się w temperaturze od 25 do 35°C, w atmosferze gazu obojętnego, przez czas do 24 godzin, zaś mieszaninę HODA, IPDI i PEG ogrzewa do temperatury od 65 do 85°C i miesza przez czas do 5 godzin, przy czym po wkropleniu metakrylanu 2-hydroksypropylu reakcję prowadzi się do momentu zniknięcia pasma przy 2270 cm⁻¹ charakterystycznego dla grupy – NCO.
2. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku wagowym 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanolu: diizocyjanianu izoforonu: glikolu polietylenowego: metakrylanu w ilości 2:4:1:2.
 3. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się chloroform, chlorek metylenu lub eter dietylowy.
 4. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej od 400 do 1000.
 5. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.
 6. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się 1-(hydroksymetylo)-10-oksatrycyklo[5.2.1.02,6]dek-8-eno-3,5-dione-2-aminoetanol będący produktem reakcji 1-(2-hydroksyetyl)-1H-pirolu-2,5-dionu i alkoholu furfurylowego w środowisku toluenu, w temperaturze 80°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 24 godziny, następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, a produkt wydziela z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymany proszek przemywa eterem dietylowym i suszy pod próżnią.
 7. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się 1-(2-hydroksyetyl)-1H-pirolu-2,5-dion otrzymany w reakcji 4-(2-hydroksyetyl)-10-oksa-4-azatrycyklo[5.2.1.02,6]dec-8-eno-3,5-dionu z hydrochinonem, jako przeciwutleniaczem w środowisku ksylenu, w temperaturze wrzenia ksylenu – 130°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 3 godziny, następnie oddestylowuje się produkt uboczny furan, a pozostały roztwór przesącza się pod obniżonym ciśnieniem, po czym przesącz chłodzi się do temperatury pokojowej, następnie do temperatury -4°C i pozostawia w tej temperaturze przez 12 godzin, a produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany biały proszek przemywa ksylenem i suszy pod próżnią.
 8. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się 4-(2-hydroksyetyl)-10-oksa-4-azatrycyklo[5.2.1.02,6]dec-8-eno-3,5-dion otrzymany w sposób, że do etanolowego roztworu 4,10-dioxatrycyklo[5.2.1.02,6]dec-8-eno-3,5-dionu wkrapla się przez 2 godziny w temperaturze 0–2°C mieszaninę: etanoloaminy, trietyloaminy lub trietanoloaminy z bezwodnym etanolem, reakcję prowadzi się w temperaturze 85–90°C, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 3,5 godziny, następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, następnie do temperatury -4°C i pozostawia w tej temperaturze przez 12 godzin, a produkt wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany biały proszek przemywa izopropanolem i suszy pod próżnią.
 9. Sposób wytwarzania żywicy uretanometakrylanowej według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się 4,10-dioxatrycyklo[5.2.1.02,6]dec-8-eno-3,5-dion otrzymany w reakcji bezwodnika maleinowego z furanem w środowisku acetonu, w temperaturze pokojowej, przy ciągłym mieszaniu, w atmosferze argonu przez 24–48 godzin, a produkt wydziela z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany biały proszek przemywa eterem dietylowym i suszy w suszarce próżniowej.
 10. Kompozycja do wytwarzania powłoki zawierająca żywicę uretanometakrylanową i fotoinicjator, **znamienna tym**, że zawiera żywicę uretanometakrylanową otrzymaną według sposobu opisanego w zastrzeżeniach 1–9 w ilości od 50 do 99,9% wagowych, fotoinicjator w ilości 0,1 do 7% wagowych oraz oligomery (met)akrylanowe i/lub fotoreaktywne rozcieńczalniki w postaci monomeru (met)akrylanowego w ilości od 0 do 43% wagowych, przy czym udział procentowy wszystkich składników kompozycji lakierowej wynosi 100%.

11. Kompozycja do wytwarzania powłoki według zastrz. 10, **znamienna tym**, że fotoinicjator stanowi fotoinicjator rodnikowy, w tym pochodne α -hydroksyketonów, α -hydroksyalkilofenonów, α -aminoalkilofenonów lub pochodnych benzoiny.
12. Kompozycja do wytwarzania powłoki według zastrz. 10, **znamienna tym**, że jest zdolna do utwardzania przy pomocy promieniowania UV lub LED.