

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 733**

51 Int. Cl.:  
**C09D 201/02** (2006.01)  
**B05D 7/14** (2006.01)  
**B05D 7/24** (2006.01)  
**B32B 27/00** (2006.01)  
**C09D 105/16** (2006.01)  
**C09D 167/04** (2006.01)  
**C09D 171/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06811304 .2**  
96 Fecha de presentación: **05.10.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1942163**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Materia para material de revestimiento superior a base de disolvente endurecible, y material de revestimiento y película de revestimiento que comprende este material o se forma a partir del mismo**

30 Prioridad:  
**06.10.2005 JP 2005293830**  
**06.10.2005 JP 2005293831**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.05.2012**

73 Titular/es:  
**NISSAN MOTOR COMPANY LIMITED**  
**2 TAKARA-CHO KANAGAWA-KU**  
**YOKOHAMA-SHI, KANAGAWA 221-0023, JP y**  
**THE UNIVERSITY OF TOKYO**

72 Inventor/es:  
**ITO, Kohzo;**  
**ARAKI, Jun;**  
**SUZUKI, Tatsuya ;**  
**YAMANAKA, Masahiko y**  
**WATANABE, Kentarou**

74 Agente/Representante:  
**Díaz Nuñez, Joaquín**

ES 2 381 733 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Materia para material de revestimiento superior a base de disolvente endurecible, y material de revestimiento y película de revestimiento que comprende este material o se forma a partir del mismo

## CAMPO DE LA TÉCNICA

[0001] Esta invención se refiere a un material de revestimiento a base de disolvente endurecible, aplicable en particular a productos que se van a usar en campos que requieren resistencia al deterioro, tales como principalmente un cuerpo de vehículo a motor; artículos conformados resinosos en el interior y exterior de una casa; productos de madera, tales como escaleras, suelos, muebles y similares; una llanta de aluminio, una puerta de cristal o similares, que se tratan con recubrimiento, solidificación de vapor, pulverizado y similares, y el material de revestimiento y la película de revestimiento que usan esto.

## ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

[0002] Hasta ahora, un artículo conformado resinoso, tal como una placa de policarbonato o una placa acrílica son inferiores en diversas propiedades físicas, tales como la dureza, resistencia a la intemperie, resistencia a la tinción, resistencia a disolventes y similares, y, por lo tanto, se aplica un tratamiento superficial para compensar estas propiedades físicas. Para un tratamiento superficial de este tipo, por ejemplo, se usan una pintura endurecible, tal como una pintura que seca a temperatura ambiental o dos pinturas de resina de uretano de tipo paquete (véase, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 1). Sin embargo, una película de tratamiento que usa la pintura tiende a rayarse fácilmente, y los rasguños formados tienden a ser visibles.

Bibliografía de patente 1: Publicación Provisional de Patente Japonesa N° 2004-131601

[0003] Además, para un objetivo de diseño, se usa un tratamiento de espejo metálico, tal como revestimiento, solidificación de vapor, pulverización o similares (véase, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 2). Sin embargo, en caso de realizar el tratamiento de espejo metálico, una película de tratamiento tiende a rayarse fácilmente, y los rasguños formados tienden a ser visibles. Además, el tratamiento superficial como se ha mencionado anteriormente se realiza normalmente después del tratamiento de espejo, tal como la pulverización; sin embargo, una película de tratamiento obtenida tiende a rayarse fácilmente, y los rasguños formados tienden a ser visibles.

Bibliografía de Patente: Publicación Provisional de Patente Japonesa N° 2003-293146

[0004] Además, en cuanto a un revestimiento final para un vehículo a motor, recientemente está siendo reforzada una intención de alta durabilidad para mantener el aspecto de recién pintado en un coche nuevo durante un largo de período de tiempo. Como resultado, se requiere que la resistencia al deterioro impida que una pintura de revestimiento se raye incluso por un lava coches, el polvo, una pedrada o similares. Como una pintura que tiene una resistencia al deterioro, se conocen hasta ahora una pintura endurecible de rayo ultravioleta (UV), una pintura endurecible de haz de electrones (EB), un agente de recubrimiento a base de sílice, una pintura blanda basada en uretano acrílico de tipo paquete o similares (véase, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 3).

Bibliografía de Patente 3: Publicación de Patente Japonesa N° 6-29382

El documento EP-A-1 283 218 A1 describe polirrotaxanos obtenidos uniendo dos o más moléculas de polirrotaxano a través de enlaces químicos entre moléculas cíclicas o rotores en las moléculas de inter-polirrotaxano. El ejemplo 1 del documento EP-A-1 283 218 A1 describe el bloqueo de los extremos de polietilenglicol (la molécula lineal) y la adición de la alfa-ciclodextrina (la molécula cíclica). Los polirrotaxanos de acuerdo con el documento EP-A-1 283 218 A1 se usan como revestimientos (véase el párrafo [0100] y la reivindicación 1 del documento EP-A-1 283 218 A1).

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

## PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCIÓN

[0005] Sin embargo, con la pintura endurecible UV, la pintura endurecible EB o el agente de revestimiento a base de sílice que se han mencionado anteriormente, los problemas de la baja adhesión de la pintura a un material y de la formación de grietas tienden a surgir fácilmente con el uso de un monómero duro para conseguir una alta dureza y un aumento de la tensión durante el endurecimiento y la contracción debido a un aumento de la densidad de reticulación.

[0006] A este respecto, la pintura blanda basada en uretano acrílico de tipo paquete que se ha mencionado anteriormente no presenta ningún problema de astillado y agrietado; sin embargo, hay muchos casos en los que se abandona esta sensación de embastado, de modo que la pintura tiene el defecto de tener una resistencia a la intemperie y una resistencia a la tinción inferiores.

[0007] La presente invención se hace considerando dichos problemas de técnicas convencionales, y un objeto de la presente invención es proporcionar un material de revestimiento a base de disolvente endurecible, que tiene una excelente resistencia al deterioro, resistencia al astillado y que es capaz de formar una película de pintura en la que es difícil que se formen grietas y similares, y una película de revestimiento.

#### MEDIOS PARA SOLUCIONAR LOS PROBLEMAS

[0008] Como resultado de repetir estudios más concienzudos para lograr el objeto que se ha mencionado anteriormente, los presentes inventores han descubierto que el objeto que se ha mencionado anteriormente puede lograrse y alcanzarse por la finalización de la presente invención, usando un polirrotaxano oleófilo cuya molécula lineal y molécula cíclica se proporcionan con grupos de modificación hidrófilos.

[0009] En otras palabras, un material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque comprende otra resina polirrotaxano oleófilo y un agente de endurecimiento, incluyendo el polirrotaxano oleófilo una molécula cíclica, una molécula lineal que incluye la molécula cíclica con penetración a través de la molécula cíclica, y grupos de bloqueo que están colocados en ambos extremos finales de la molécula lineal para impedir que la molécula cíclica se vaya de la molécula lineal, teniendo la molécula lineal y/o la molécula cíclica un grupo de modificación hidrófobo que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en el grupo alquilo, el grupo bencilo, el grupo que contiene derivados de benceno, el grupo acilo, el grupo sililo, el grupo trilito, el grupo tosilo, acoplamiento de uretano, acoplamiento de éster, acoplamiento de éter y caprolactona. Los ejemplos de la otra resina son resina acrílica, resina epoxi, resina de poliéster y similares; sin embargo, la otra resina no se limita a estas.

[0010] Adicionalmente, una realización preferida del material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque la molécula cíclica tiene una cantidad de inclusión que varía de 0,06 a 0,61 con respecto a 1 que es la cantidad máxima de inclusión de la molécula cíclica capaz incluirse por la molécula lineal.

[0011] Además, otra realización preferida del material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque la molécula lineal tiene un peso molecular que varía de 1.000 a 45.000.

[0012] Además, la película de pintura de revestimiento a base de disolvente endurecible se forma solidificando el material de revestimiento a base de disolvente endurecible.

[0013] Además, la película de revestimiento laminada de acuerdo con la presente invención usa el material de revestimiento a base de disolvente endurecible que se ha mencionado anteriormente y se conforma formando sucesivamente una película de pintura de revestimiento base y una película de pintura transparente que usa el material de revestimiento a base de disolvente sobre un artículo que hay que recubrir; formando sucesivamente una película de pintura de revestimiento base que usa el material de revestimiento a base de disolvente y una película de pintura transparente sobre un artículo que hay que recubrir; o formando una película de pintura de esmalte que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente sobre un artículo que hay que recubrir.

#### EFFECTOS DE LA INVENCION

[0014] De acuerdo con la presente invención, se usa el polirrotaxano oleófilo cuya molécula lineal y/o molécula cíclica se proporcionan con grupos de modificación hidrófobos, haciendo posible de esta manera proporcionar el material de revestimiento a base de disolvente endurecible, capaz de formar una película de pintura que tiene excelente resistencia al deterioro y dificulta la formación de grietas y similares, y el material de revestimiento y la película de revestimiento que usan éste.

#### MEJOR MODO PARA REALIZAR LA INVENCION

[0015] En lo sucesivo en este documento, se analizará en detalle un material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención. En la memoria descriptiva de la presente invención, "%" representa el % en masa a menos que se indique otra cosa.

[0016] Como se ha analizado anteriormente, el material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención incluye tanto el polirrotaxano como otra u otras resinas y un agente de endurecimiento. Este polirrotaxano oleófilo incluye una molécula cíclica, y una molécula lineal que tiene grupos de bloqueo en ambos extremos finales. La molécula lineal incluye la molécula cíclica con perforación a través de la sección de apertura de la molécula cíclica. Además, los grupos de bloqueo colocados en ambos extremos finales de la molécula lineal evitan que la molécula cíclica incluida salga de la molécula lineal. Además, una o ambas de la molécula lineal y la molécula cíclica que constituye este polirrotaxano tienen uno o más grupos de modificación hidrófobos.

[0017] La figura 1 es una ilustración esquemática que muestra conceptualmente el polirrotaxano oleófilo modificado.

En la misma figura, este polirrotaxano hidrófobo modificado 5 tiene la molécula lineal 6, la ciclodextrina 7 como molécula cíclica, y los grupos de bloqueo 8 colocados en ambos terminales finales de la molécula lineal 6, en el que la molécula lineal 6 incluye la molécula cíclica 7 con perforación a través de la sección de apertura de la molécula cíclica 7. La ciclodextrina 7 tiene los grupos de modificación hidrófobos 7a.

**[0018]** Usando un polirrotaxano oleófilo de este tipo puede obtenerse un material de revestimiento miscible con un disolvente hidrófobo.

Además, cuando se aplica a un material de revestimiento, puede mejorar la durabilidad de un producto. En otras palabras, en el material de revestimiento mejora de forma eficaz la resistencia al deterioro y la resistencia al desconchado ya que no se aplica ningún efecto pernicioso para otras funciones requeridas. Además, el material de revestimiento tiene excelentes propiedades de resistencia a la intemperie, resistencia a la tinción, de adhesión y similares.

**[0019]** Aquí, la molécula lineal que se ha mencionado anteriormente es suficiente que sea considerablemente lineal y es suficiente que tenga una cadena ramificada en la medida en que pueda incluir la molécula cíclica como rotor de tal manera que sea giratoria para mostrar un efecto de polea.

Además, la longitud de la molécula lineal no se limita particularmente en la medida en que la molécula cíclica pueda mostrar el efecto de polea, aunque se vea afectado por el tamaño de la molécula cíclica.

**[0020]** En el material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención, una o ambas de la molécula lineal y la molécula cíclica tienen el grupo de modificación hidrófobo, por el que el material es soluble en un disolvente orgánico.

Dicha exposición de la característica oleófila proporciona un campo de reacción, típicamente el campo de reticulación, del disolvente orgánico a polirrotaxano que es hasta ahora casi insoluble o insoluble en un disolvente parecido a un agua o un disolvente orgánico. En otras palabras, el material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención, mejorado en cuanto a reactividad de modo que la reticulación con otros polímeros y la modificación con grupos de modificación puede lograrse fácilmente en presencia del disolvente orgánico.

**[0021]** El grupo de modificación que se ha mencionado anteriormente tiene el grupo hidrófobo o tanto el grupo hidrófobo como el grupo hidrófilo, y es suficiente que sea hidrófobo en conjunto.

El grupo hidrófobo se selecciona al menos entre: un grupo alquilo, grupo bencilo, un grupo que contiene derivado de benceno, grupo acilo, grupo silito, grupo trilito, grupo tosilo, acoplamiento uretano, acoplamiento de éster, acoplamiento de éter y similares; sin embargo, el grupo hidrófobo está limitado a estos.

Ejemplos de dicho grupo hidrófilo son, por ejemplo, el grupo alquilo, el grupo carboxilo, el grupo de ácido sulfónico, el grupo de éster sulfúrico, el grupo de éster fosfórico, grupo de amino primario al terciario, el grupo de sal de amonio cuaternario, el grupo hidroxialquilo, y similares; sin embargo, el grupo hidrófilo no se limita a estos.

**[0022]** Una molécula lineal de este tipo no se limita a una en particular, en la que los ejemplos de la molécula lineal son polialquilos, poliésteres, tales como policaprolactona, poliéteres, poliamidas, poliacrílicos y una molécula lineal que tiene uno o varios de benceno.

En concreto, ejemplos de la molécula lineal son polietilenglicol, poliisopreno, polibutadieno, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, polidimetilsiloxano, polietileno, polipropileno, y similares. Como una molécula lineal de este tipo se prefieren particularmente polietilenglicol y policaprolactona.

**[0023]** Además, el peso molecular de la molécula lineal está preferentemente en el intervalo de 1.000 a 45.000, más preferentemente en el intervalo de 10.000 a 40.000, además preferentemente en el intervalo de 20.000 a 35.000.

Si el peso molecular es menor de 1.000, el efecto polea se degrada de modo que el porcentaje de elongación de una película de revestimiento disminuye, proporcionando de este modo una posibilidad de que la resistencia al deterioro y la resistencia al desconchado se degraden. Si el peso molecular excede de 45.000, la solubilidad disminuye, proporcionando la posibilidad de que el aspecto, tal como la textura o el lustre como esmalte para la formación de película sobre una superficie sea inferior.

**[0024]** La molécula lineal que se ha mencionado anteriormente tiene preferentemente grupos reactivos en ambos extremos finales, por los que la molécula lineal puede hacerse reaccionar fácilmente con los grupos de bloqueo que se han mencionado anteriormente.

Dichos grupos reactivos pueden cambiarse adecuadamente de acuerdo con los tipos de grupos de bloqueo que se van a utilizar, en el que ejemplos de los grupos reactivos son el grupo hidroxilo, el grupo amino, el grupo carboxilo, el grupo de tiol y similares.

**[0025]** Ejemplos de la molécula cíclica que se ha mencionado anteriormente son una diversidad de materiales cíclicos y no se limitan a unos particulares en la medida en que producen el efecto de polea al incluirse por la molécula lineal como se ha analizado anteriormente. Muchas moléculas cíclicas tienen uno o más grupos hidroxilo.

Además, la molécula cíclica es suficiente con que sea sustancialmente cíclica y, por lo tanto, incluye una en forma de C que no forma un anillo completamente cerrado.

**[0026]** Además, la molécula cíclica que se ha mencionado anteriormente tiene preferentemente grupos reactivos, por los que la molécula lineal puede reticularse fácilmente con otros polímeros y combinarse con uno o más grupos de modificación.

Dichos grupos reactivos pueden cambiarse adecuadamente, en los que los grupos reactivos son el grupo hidroxilo, el grupo amino, el grupo carboxilo, el grupo de tiol, el grupo aldehído.

Además, los grupos reactivos son los grupos preferentemente reactivos que no pueden reaccionar con los grupos de bloqueo cuando se forman los grupos de bloqueo (reacción de bloqueo) como se analiza más adelante.

**[0027]** Además, son ejemplos concretos de la molécula cíclica que se ha mencionado anteriormente una diversidad de ciclodextrinas, por ejemplo,  $\alpha$ -ciclodextrina (número de glucosa: 6),  $\beta$ -ciclodextrina (número de glucosa: 7),  $\gamma$ -ciclodextrina (número de glucosa: 8), dimetilciclodextrina, glucocilciclodextrina y derivados y compuestos modificados de estos, y éteres corona, benzocoronas, dibenzocoronas, dicitclohexanocoronas y derivados y compuestos modificados de los estos.

**[0028]** Un tipo de ciclodextrinas que se ha mencionado anteriormente puede usarse de forma individual, o se usan no menos de dos tipos de ellas en combinación.

En particular, son preferentes  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina y  $\gamma$ -ciclodextrina, en los que es preferente  $\alpha$ -ciclodextrina desde el punto de vista de las características de inclusión.

**[0029]** Además, si el o los grupos de modificación hidrófobos se introducen al grupo o los grupos hidroxilo de la ciclodextrina, puede mejorarse adicionalmente la solubilidad del polirrotaxano oleófilo en un disolvente.

En la actualidad, un grado de modificación de la ciclodextrina con los grupos de modificación hidrófobos que se han mencionado anteriormente es preferentemente no menos de 0,02, más preferentemente no menos de 0,04 y más preferentemente no menos de 0,06 suponiendo que el número máximo de grupos hidroxilo modificables de la ciclodextrina sea 1.

Si es menos de 0,02, la solubilidad en el disolvente orgánico es insuficiente de modo que la semilla insoluble (secciones de proyección obtenidas a partir de la adhesión de materia extraña y similares) pueda producirse.

Aquí, el número máximo de los grupos hidroxilo modificables de la ciclodextrina es, en otras palabras, el número de todos los grupos hidroxilo que la ciclodextrina ha tenido antes de la modificación. El grado de modificación es, en otras palabras, una proporción del número de los grupos hidroxilo modificados con respecto al número de todos los grupos hidroxilo.

El grupo hidrófobo es suficiente con que sea al menos uno, en el que es preferente que cada anillo de ciclodextrina tenga un grupo hidrófobo.

Además, al introducir el grupo hidrófobo que tiene uno o más grupos funcionales, es posible mejorar la reactividad del polirrotaxano con otros polímeros.

**[0030]** Como un procedimiento de introducción para el grupo de modificación hidrófobo que se ha mencionado anteriormente, se empleará el siguiente procedimiento.

Un primer procedimiento es como se indica a continuación: Por ejemplo, se usa una ciclodextrina como la molécula cíclica del polirrotaxano, y la hidroxilpropilación de los grupos hidroxilo de la ciclodextrina se realiza con el óxido de propileno. A partir de entonces, se añade  $\epsilon$ -caprolactona y después se añade la 2-etilexanoato de estaño. La proporción de modificación puede controlarse libremente cambiando la cantidad de adición de  $\epsilon$ -caprolactona en este momento.

**[0031]** En el material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la invención presente, el número (una cantidad de inclusión) de las moléculas cíclicas incluidas por la molécula lineal está preferentemente en un intervalo de 0,06 a 0,61, más preferentemente en un intervalo de 0,11 a 0,48, y más preferentemente en un intervalo de 0,24 a 0,41 suponiendo que la cantidad de inclusión máxima sea 1.

Si la cantidad de inclusión es menos de 0,06, el efecto de polea se degradará, y hay una posibilidad de que el porcentaje de elongación de una película de revestimiento disminuya. Si la cantidad de inclusión excede de 0,61, las moléculas cíclicas son colocadas demasiado cerca una de la otra de modo que la movilidad de las moléculas cíclicas pueda disminuir, lo que puede disminuir el porcentaje de elongación, la resistencia al deterioro y la resistencia al desconchado de la película de revestimiento.

**[0032]** Además, la cantidad de inclusión de la molécula cíclica puede ser controlada como se expone a continuación.

Un primer procedimiento es como se indica a continuación: Se añaden el reactivo BOP (hexafluorofosfato de benzotirazol-1-il-oxi-tris(dimetilamino)fosfonio), HOBt, adamantano amina y diisopropiltil amina en este orden en DMF (dimetilformamida) que forman de este modo una solución. Por otra parte, un complejo de inclusión en el que la molécula lineal perfora la molécula cíclica se dispersa en un disolvente de mezcla de DMF/DMSO (dimetilsulfóxido) para obtener de este modo una solución. Estas dos soluciones se mezclan, en las que la cantidad de inclusión de la molécula cíclica puede controlarse libremente cambiando una proporción de mezcla de DMF/DMSO. La cantidad de inclusión de molécula cíclica aumenta cuanto más grande sea la franja de DMF en DMF/DMSO.

**[0033]** El grupo de bloqueo puede ser cualquier grupo que pueda mantener una condición en la que la molécula lineal perfora la ciclodextrina que constituye la molécula cíclica, tras colocarse en cada uno de los terminales de los dos extremos finales de la molécula lineal como se ha analizado anteriormente.

Un grupo de este tipo es un grupo que tiene un "volumen" o un grupo que tiene "un carácter iónico". Aquí, "grupo" se refiere a una diversidad de grupos que incluyen un grupo de moléculas y un grupo de polímeros.

**[0034]** Ejemplos del grupo que tienen "volumen" son un grupo esférico y un grupo en forma de pared lateral.

Además, el carácter iónico del grupo que tiene el "carácter iónico" y el carácter iónico de la molécula cíclica se ven afectados entre sí, por ejemplo, se rechazan el uno al otro, para mantener una condición en la que la molécula lineal perfora la molécula cíclica.

**[0035]** Los ejemplos concretos de un grupo de bloqueo de este tipo son grupos dinitrofenilo, tales como el grupo 2,4-dinitrofenilo, el grupo 3,5-dinitrofenilo y similares, ciclodextrinas, grupos de adamantano, grupos tritilo, fluoresceínas, pirenos, y derivados y los compuestos modificados de estos.

**[0036]** El material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención, como se ha analizado anteriormente consiste en polirrotaxano que tiene uno o varios grupos de modificación hidrófobos, en el que el polirrotaxano oleófilo puede introducirse típicamente como se expone a continuación.

(1) Una etapa de mezcla de una molécula cíclica y una molécula lineal de modo que la molécula lineal incluya la molécula cíclica con perforación a través de la sección de apertura de la molécula cíclica, (2) una etapa de bloqueo de ambos terminales finales (ambos terminales finales de la molécula lineal) con un pseudo-polirrotaxano obtenido con grupos de bloqueo para hacer el ajuste con el fin de impedir que la molécula cíclica se libere de la condición de perforación, y (3) una etapa de modificación de uno o varios grupos hidroxilo sostenidos por la molécula cíclica de un polirrotaxano obtenido con uno o varios grupos de modificación hidrófobos.

El polirrotaxano modificado hidrófobo puede obtenerse también usando, como una molécula cíclica, un compuesto en el que uno o más grupos hidroxilo mantenidos previamente por la molécula cíclica se han modificado previamente con grupos de modificación hidrófobos, en la etapa que se ha mencionado anteriormente (1). En este caso, puede omitirse la etapa (3) que se ha mencionado anteriormente.

**[0037]** Mediante un procedimiento de producción de este tipo, puede obtenerse el material de revestimiento a base de disolvente endurecible, con una excelente solubilidad en un disolvente orgánico como se ha analizado anteriormente.

El disolvente orgánico no se limita a uno en particular. Los ejemplos del disolvente orgánico son alcoholes, tales como alcohol isopropílico, alcohol butílico y similares, ésteres, tales como el acetato de etilo, acetato de butilo y similares, cetonas, tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona y similares, éteres, tales como el éter dietílico, dioxano y similares, y disolventes de hidrocarburo, tales como tolueno, xileno y similares, en el que el polirrotaxano oleófilo muestra una buena solubilidad en un disolvente preparado mezclando dos o más tipos de estos.

**[0038]** En la presente invención, el polirrotaxano oleófilo puede estar reticulado en cuanto a que es soluble en un disolvente orgánico. Puede usarse un polirrotaxano oleófilo reticulado de este tipo en lugar de un polirrotaxano hidrófilo no reticulado o mezclado con polirrotaxano hidrófilo no reticulado.

Un ejemplo de un polirrotaxano oleófilo reticulado de este tipo es un polirrotaxano oleófilo que está reticulado con un polímero de peso molecular relativamente bajo que tiene típicamente un peso molecular de aproximadamente varios miles.

**[0039]** Además, en la presente invención, es preferente desde el punto de vista de la mejora de la reactividad del polirrotaxano oleófilo con otros polímeros, que cada uno o algunos grupos de modificación hidrófobos tenga un grupo funcional.

Es preferente que un grupo funcional de este tipo se coloque estéricamente fuera de la ciclodextrina, en el que la reacción de vinculación o la reticulación de polirrotaxano modificado hidrófobo con el polímero pueden realizarse fácilmente con este grupo funcional.

**[0040]** Un grupo funcional de este tipo puede cambiarse adecuadamente, por ejemplo, de acuerdo con los tipos de disolvente que se van a usar en caso de que no se use ningún agente de reticulación. Sin embargo, un grupo funcional de este tipo puede cambiarse adecuadamente de acuerdo con los tipos de agente de reticulación en el caso de usar un agente de reticulación.

Además, en la presente invención, ejemplos concretos del grupo funcional son, por ejemplo, el grupo hidroxilo, el grupo carboxilo, el grupo amino, el grupo epoxi, el grupo isocianato, el grupo tiol, el grupo aldehído y similares, en el que el grupo funcional no se limita a estos.

**[0041]** En el polirrotaxano modificado hidrófobo, el grupo funcional que se ha mencionado anteriormente puede usarse de forma individual con un tipo del mismo o en combinación de no menos de dos tipos del mismo.

Dicho grupo funcional es particularmente un grupo de residuos de un compuesto combinado con los grupos hidroxilo de la ciclodextrina, y el grupo de residuo tiene preferentemente un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo epoxi y/o un grupo isocianato, en el que el grupo hidroxilo es preferente desde el punto de vista de la diversidad de reacciones.

Un compuesto que forma un grupo funcional de este tipo es, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona; sin embargo, el compuesto no se limita a éste.

Por ejemplo, el compuesto que forma el grupo funcional puede ser un polímero si la solubilidad que mejora el efecto del polirrotaxano modificado hidrófobo en el disolvente orgánico no es tan baja, en el que el polímero tiene preferentemente un peso molecular de, por ejemplo, varios miles desde el punto de vista de la solubilidad.

El grupo funcional que se ha mencionado anteriormente es preferentemente un grupo que puede hacer una reacción en una condición en la que los grupos de bloqueo no pueden salir como se analiza más adelante.

**[0042]** A continuación, se analizará detalladamente un material de revestimiento a base de disolvente endurecible y una película de revestimiento a base de disolvente endurecible de acuerdo con la presente invención.

El material de revestimiento a base de disolvente endurecible de acuerdo con la presente invención está formado a partir del material que se ha mencionado anteriormente para un material de revestimiento a base de disolvente endurecible. Además, la película de revestimiento a base de disolvente endurecible de acuerdo con la presente invención está formada solidificando el material de revestimiento a base de disolvente endurecible.

**[0043]** Por esto, durante la formación de la película de revestimiento, los grupos de modificación hidrófobos y otros grupos funcionales en el material de revestimiento a base de disolvente endurecible reaccionan con componentes de formación de película de revestimiento para formar un polirrotaxano reticulado, de modo que el material de revestimiento se vuelva excelente en resistencia al deterioro y en resistencia al desconchado. Además, es difícil que se produzcan grietas y similares. Además, el material de revestimiento tiene también una excelente resistencia a la intemperie, resistencia a la tinción, adhesión y similares.

**[0044]** En general, el polirrotaxano reticulado se refiere a una sustancia que está formada por reticulación entre un polirrotaxano individual y otros polímeros. Durante la formación de la película de revestimiento, el polirrotaxano reticulado está formado por reticulación entre el polirrotaxano que constituye el material de revestimiento a base de disolvente endurecible y los componentes de formación de película de revestimiento (polímeros, agentes de endurecimiento y similares). Estos componentes de formación de película de revestimiento están combinados con el polirrotaxano a través de las moléculas cíclicas del polirrotaxano.

**[0045]** En lo sucesivo en este documento, se analizará el polirrotaxano reticulado.

En la figura 2, se muestra conceptualmente el polirrotaxano reticulado.

En la misma figura, el polirrotaxano reticulado 1 tiene el polímero 3 y el polirrotaxano oleófilo 5 que se ha mencionado anteriormente. Este polirrotaxano 5 se combina en los puntos de reticulación 9 con el polímero 3 y el polímero 3' a través de las moléculas cíclicas 7.

**[0046]** Cuando una tensión de deformación en una dirección de las flechas X-X' en una sección (A) en la figura 2 se carga en el polirrotaxano reticulado que tiene una configuración de este tipo, el polirrotaxano reticulado 1 puede deformarse como se indica en una sección (B) en la figura 2 absorbiendo de este modo esta tensión.

En otras palabras, como se muestra en la sección (B) en la figura 2, la molécula cíclica es móvil a lo largo de la molécula lineal 6 bajo el efecto de polea y, por lo tanto, el polirrotaxano reticulado puede absorber la tensión que se ha mencionado anteriormente en el interior del mismo.

**[0047]** Por lo tanto, el polirrotaxano reticulado tiene el efecto de polea como se muestra en la figura y, por lo tanto, tiene excelentes propiedades de elasticidad, viscoelasticidad y mecánicas en comparación con materiales convencionales parecidos a un gel.

Además, el polirrotaxano oleófilo como un precursor de este polirrotaxano reticulado tiene una solubilidad mejorada en un disolvente orgánico y, por lo tanto, su reticulación o similar se hace fácilmente en el disolvente orgánico.

**[0048]** Por consiguiente, el polirrotaxano reticulado puede obtenerse fácilmente en una condición en la que exista un disolvente orgánico. En particular, el polirrotaxano reticulado puede producirse fácilmente por reticulación del polirrotaxano oleófilo con los componentes de formación de película de revestimiento que son solubles en un disolvente orgánico.

Por consiguiente, el intervalo de aplicación del material de revestimiento a base de disolvente endurecible, de acuerdo con la presente invención está creciendo y puede aplicarse, por ejemplo, a pinturas o pegamentos que usen un polímero de película de revestimiento que sea soluble en un disolvente orgánico, en particular pinturas, materiales de base de resina y pegamentos para vehículos a motor que requieren una resistencia al lavado del automóvil, una resistencia a los rasguños, resistencia al desconchado, resistencia a los impactos y resistencia a la intemperie, y también a pinturas, materiales de base de resina y similares para aplicaciones eléctricas domésticas, en las que el excelente efecto de polea puede demostrarse en dichas aplicaciones.

**[0049]** Desde otros puntos de vista, el polirrotaxano reticulado está formado como un compuesto de los componentes de formación de película de revestimiento y el polirrotaxano sin degradar las propiedades físicas de los componentes de formación de película de revestimiento que son objetos de reticulación del polirrotaxano oleófilo.

Por consiguiente, de acuerdo con el procedimiento de producción que se analiza a continuación del polirrotaxano reticulado, puede obtenerse no sólo un material que tenga tanto las propiedades físicas de los componentes de formación de película de revestimiento que se han mencionado anteriormente y las propiedades físicas del propio polirrotaxano oleófilo, sino también puede obtenerse una película de revestimiento que tenga una fuerza mecánica deseada y similares seleccionando los tipos de polímeros.

En caso de que los objetos de reticulación sean hidrófobos y su peso molecular no sea demasiado alto, por ejemplo, hasta aproximadamente varios miles, el polirrotaxano reticulado es soluble en un disolvente orgánico.

**[0050]** Aquí, se analizará un procedimiento de producción del polirrotaxano reticulado.

El polirrotaxano reticulado puede formarse normalmente (a) mezclando el material de revestimiento a base de disolvente endurecible con otros componentes de formación película de revestimiento, (b) haciendo la reticulación física y/o químicamente de al menos una parte de los componentes de formación de película de revestimiento, y (c) combinando la al menos una parte de los componentes de formación de película de revestimiento y el polirrotaxano oleófilo a través de la molécula cíclica (reacción de endurecimiento).

El polirrotaxano oleófilo es soluble en un disolvente orgánico y, por lo tanto, las etapas (a) a (c) pueden realizarse sin problemas en el disolvente orgánico. Además, estas etapas pueden realizarse sin problemas usando un agente de endurecimiento.

**[0051]** En las etapas (b) y (c), se hace preferentemente una sustancia química de reticulación. Por ejemplo, esta es tal que los grupos hidroxilo dispuestos en las moléculas cíclicas del polirrotaxano oleófilo, como se ha analizado anteriormente, y un compuesto de poliisocianato, como un ejemplo de los componentes de formación de película de revestimiento, reaccionan entre sí para formar repetidamente acoplamiento de uretano, obteniendo de este modo el polirrotaxano. Además, las etapas (b) y (c) pueden realizarse casi al mismo tiempo.

**[0052]** La etapa de mezcla en la etapa (a) depende de los componentes de formación de película de revestimiento y puede realizarse sin un disolvente o en un disolvente. El disolvente puede eliminarse en un tratamiento térmico o similar durante la formación de película de revestimiento.

**[0053]** Además, el polirrotaxano oleófilo que se ha mencionado anteriormente está contenido preferentemente en una cantidad del 1 al 90% en masa en relación con los componentes de formación de película de revestimiento (contenido sólido resinoso y similares). El polirrotaxano oleófilo está contenido más preferentemente en una cantidad del 30 al 90% en masa, y en particular preferentemente en una cantidad del 60 al 90% en masa con respecto a los componentes de formación de película de revestimiento.

Si está contenido en una cantidad menor del 1%, el efecto de polea disminuye proporcionando de este modo la posibilidad de que el porcentaje de elongación disminuya. Si está contenido en una cantidad que excede el 90%, la textura de la película de revestimiento disminuye proporcionando de este modo una posibilidad de degradar su aspecto externo.

**[0054]** Además, el material de revestimiento que se ha mencionado anteriormente está formado mezclando componentes resinosos, agentes de endurecimiento, aditivos, pigmentos, agentes abrillantadores o disolventes, o uno obtenido combinando libremente estos con el material de revestimiento.

**[0055]** Aquí, los componentes resinosos que se han mencionado anteriormente no se limitan a unos particulares, y la cadena principal o la cadena lateral de ellos tiene preferentemente el grupo hidroxilo, grupo amino, grupo carboxilo, grupo epoxi, grupo de vinilo, grupo de tiol o un grupo de fotoreticulación, o un grupo que se relaciona con cualquier combinación de estos.

Los ejemplos del grupo de fotoreticulación son el ácido cinnámico, coumarina, chalcona, antraceno, estirilpiridina, sal estirilpiridinio y la sal estirilquinolina y similares.

**[0056]** Además, pueden usarse no menos de dos tipos de los componentes resinosos. En este caso, está bien que al menos un tipo de componente resinoso se combine con el polirrotaxano a través de la molécula cíclica.

Además, dichos componentes resinosos pueden ser un homopolímero o un copolímero. En caso del copolímero, el copolímero puede ser constituido por no menos de dos tipos de monómeros, y puede ser cualquiera de un copolímero de bloques, un copolímero alterno, un copolímero aleatorio y un copolímero de injerto.

**[0057]** Ejemplos concretos de los componentes resinosos son alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, ácido poli(met)acrílico, resina basada en celulosa, tal como carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa y similares, poliacril amida, óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, resina basada en polivinil acetal, polivinilmetil éter, poliamina, imina de polietileno, caseína, gelatina, almidón, y un copolímero de estos, resina basada en poliolefina, tal como polietileno, polipropileno, y una resina copolimérica de estos con otros monómeros a base de olefina, resina de poliéster, resina de cloruro de polivinilo, resina a base de poliestireno, tal como poliestireno, resina de copolímero de acrilonitrilo-estireno o similares, resina acrílica, tal como polimetilmetacrilato, copolímero de éster (met)acrilato, copolímero de acrilato de acrilonitrilo-metilo o similares, resina de policarbonato, resina de poliuretano, resina copolimérica de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resina de polivinil butiral y un derivado o un compuesto modificado de estos, poliisobutileno, politetrahidrofurano, polianilina, copolímero de acrilonitrilobutadieno-estireno (resina ABS), poliamidas, tales como Nylon (marca registrada) y similares, poliimidas, polidienos, tales como poliisopreno, polibutadieno y similares, polisiloxanos, tales como polidimetil siloxano y similares, polisulfonas, poliiminas, anhídridos poliácéticos, poliureas, polisulfuros, polifosfacenos, policetonas, polifenilenos, polihaloolefinas, y derivados de estos.

Los derivados tienen preferentemente el grupo hidroxilo, el grupo amino, el grupo carboxilo, el grupo epoxi, el grupo vinilo, el grupo tiol, o el grupo de fotoreticulación, o un grupo que se relaciona con una combinación de estos.

- 5 **[0058]** Ejemplos concretos del agente de endurecimiento que se ha mencionado anteriormente son la resina de melamina, un compuesto de poliisocianato, un compuesto de isocianato de bloques, cloruro cianúrico, cloruro trimetoilo, cloruro tereftaloilo, epiclohidrina, dibromobenceno, glutaraldehído, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolileno, divinil sulfona, 1,1'-carbonil diimidazol, y alcoxi silanos, en el que estos se usan de forma individual con un tipo o en combinación de no menos de dos clases.  
Además, como el agente de endurecimiento que se ha mencionado anteriormente, puede usarse uno que tenga un peso molecular de menos que 2000, preferentemente menos de 1000, más preferentemente menos de 600, además preferentemente menos de 400.
- 10 **[0059]** Ejemplos concretos de los aditivos que se han mencionado anteriormente para usarse son un dispersante, un agente de absorción de rayos ultravioleta, un estabilizador de luz, un agente acondicionador de superficie, un agente antiespumante, y similares.
- 15 **[0060]** Ejemplos concretos de los pigmentos que se van a usar son un pigmento de coloración orgánico, tal como un pigmento basado en azo, un pigmento basado en ftalocianina, un pigmento basado en perileno o similares, y un pigmento de coloración inorgánico, tal como negro de humano, dióxido de titanio, óxido de hierro rojo o similares.
- 20 **[0061]** Ejemplos concretos de los agentes abrillantadores que se han mencionado anteriormente que se van a usar son un pigmento de aluminio, un pigmento de mica y similares.
- 25 **[0062]** Ejemplos concretos de los disolventes que se han mencionado anteriormente que se van a usar son ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo y similares, cetonas, tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona, éteres, tales como éter dietílico, dioxano y similares, disolventes de hidrocarburo, tales como tolueno, xileno, solvesso y similares, y alcoholes de cadena larga de alta hidrofobicidad, en los dos o más tipos de estos pueden estar mezclados adecuadamente. Además, incluso aunque cada disolvente contenga una ligera cantidad de un disolvente parecido al agua, tal como agua, acetato de butil cellosolve y/o similares, puede usarse si puede considerarse que sea un disolvente orgánico en conjunto.
- 30 **[0063]** Además, el material de revestimiento que se ha mencionado anteriormente puede ser una pintura brillante o una pintura mate.  
Para hacer la pintura mate, es suficiente con añadir uno o más agentes opacificantes, tales como silicona, perlas plásticas y/o similares, además de los componentes que se han mencionado anteriormente.
- 35 **[0064]** Además el material de revestimiento que se ha mencionado anteriormente puede usarse como una pintura transparente general, una pintura general para el revestimiento de base o una pintura de esmalte general para formar una película de pintura transparente, una película de pintura de revestimiento de base o una película de pintura de esmalte.  
Concretamente, el material de revestimiento está preparado como una pintura acrílica, una pintura a base de melamina, una pintura a base de uretano, una pintura a base de poliéster y similares.
- 40 Además, estos pueden ser de un tipo de paquete o de dos tipos de paquete (por ejemplo, pintura de resina de uretano) o similares.
- 45 **[0065]** Aunque no se limita específicamente, es preferente que el grosor de la película de pintura transparente que se ha mencionado anteriormente es aproximadamente de 20 a 40 mm; el grosor de la película de revestimiento de base que se ha mencionado anteriormente es aproximadamente de 10 a 15 mm; y la película de pintura de esmalte que se ha mencionado anteriormente es aproximadamente de 20 a 40 mm.
- 50 **[0066]** A continuación, se analizará en detalle una película de revestimiento laminada de la presente invención.  
La película de pintura de la presente invención está formada sobre un artículo que hay que recubrir, formando sucesivamente una película de pintura de primera capa, una película de pintura de revestimiento de base sobre la película primera capa de pintura, y una película de pintura transparente que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente endurecible que se ha mencionado anteriormente.
- 55 **[0067]** Por esto, la película de revestimiento laminada mejora en resistencia a los rasguños y en resistencia al desconchado.
- 60 **[0068]** Los ejemplos típicos del artículo que se ha mencionado anteriormente que hay que recubrir son una diversidad de materiales metálicos, tales como hierro, aluminio, cobre y similares, una diversidad de materiales orgánicos, tales como polipropileno, policarbonato y similares, y una diversidad de materiales inorgánicos, tales como cuarzo, cerámica (carburo cálcico y similares) y similares.  
Además, como procedimientos para cubrir estos con el material de revestimiento a base de disolvente sobre estos, pueden usarse procedimientos conocidos y habituales. Ejemplos de dichos procedimientos conocidos y habituales son cepillado, esterilización, revestimiento electrostático, revestimiento por electrodeposición, revestimiento en polvo, pulverización y similares.
- 65 Además, el material de revestimiento a base de disolvente que se ha mencionado anteriormente está formado en una película de pintura típicamente por tratamiento térmico de endurecimiento (horneado).

Una superficie entera o una superficie parcial del artículo que hay que recubrir se cubre con el material de revestimiento a base de disolvente que se ha mencionado anteriormente. Además, en general, la película de pintura de revestimiento base que se ha mencionado anteriormente incluye una capa transparente, y la película de pintura de esmalte no incluye una capa transparente.

**[0069]** Además, en la película de revestimiento laminada de la presente invención, es preferente desde el punto de vista de la adhesión, que se forme adicionalmente una película de película de primera capa entre el artículo que hay que recubrir y la película de pintura de revestimiento base.

**[0070]** Otra película laminada de la presente invención se obtiene formando la película de pintura de esmalte que usa el material de revestimiento a base de disolvente endurecible que se ha mencionado anteriormente sobre el artículo que hay que recubrir.

**[0071]** Por esto, la película laminada mejora en resistencia al rayado y resistencia al desconchado. Además, la película de revestimiento laminada tiene una buena textura.

**[0072]** Además, es preferente que la película de primera capa de pintura esté formada además entre el artículo que hay que recubrir y la película de pintura de esmalte. En este momento, haciendo que la película de pintura de primera capa contiene una cierta resina y/o similar, es posible que se forme una estructura de reticulación con el polirrotaxano oleófilo en un interfaz entre la película de pintura de primera capa y la película de pintura de esmalte, mejorando de este modo la adhesión y similares.

**[0073]** Se muestra un ejemplo (sección transversal esquemática) de las películas de revestimiento laminadas de la presente invención como se ha analizado anteriormente en las Figuras 3 y 4.

La película de revestimiento laminada que se muestra en la figura 3 está constituida por una película de pintura de primera capa 10, una película de pintura de revestimiento de base 11, y una película de pintura transparente 12 como un material de revestimiento a base de disolvente endurecible de la presente invención, formada sobre la película de pintura de base de revestimiento. Además, la película de revestimiento laminada que se muestra en la figura 4 está conformada formando sucesivamente una película de pintura de primera capa 10 y una película de pintura de esmalte 11 como material de revestimiento a base de disolvente endurecible de la presente invención.

La "película de revestimiento laminada" incluye una película de revestimiento formada cubriendo el artículo que hay que recubrir, sólo con el material de revestimiento a base de disolvente con el objetivo de simplificar la ilustración. Sin embargo, esta película de revestimiento no se limita a una sola capa y puede formarse por una pluralidad de capas.

## EJEMPLOS

**[0074]** En lo sucesivo en este documento, la presente invención se analizará en detalle con referencia a ejemplos concretos; sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos expuestos a continuación.

### (Ejemplo 1)

#### (1) Preparación de ácido PEG-carboxílico por oxidación TEMPO de PEG

**[0075]** Se disolvieron polietilenglicol (PEG) (peso molecular: 1000) en una cantidad de 10 g, 100 mg de TEMPO (radical de 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi) y 1 g de bromuro sódico en 100 ml de agua. Se añadió una solución acuosa de hipoclorito sódico disponible en el mercado (concentración de cloro disponible: 5%) en una cantidad de 5 ml y se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Con el fin de descomponer el exceso de hipoclorito sódico, se añadió etanol hasta una extensión de 5 ml para terminar la reacción.

Se repitió tres veces una extracción usando 50 ml de cloruro de metileno para extraer de este modo componentes distintos de sales inorgánicas. A partir de entonces, se retiró por destilación el cloruro de metileno de los componentes extraídos por un evaporador. Después, los componentes se disolvieron en etanol caliente y después se dejaron en reposo en un congelador (-4 °C) durante una noche extrayendo de este modo sólo ácido PEG-carboxílico seguido de recuperación y secado.

#### (2) Preparación de Complejo de Inclusión usando ácido PEG-carboxílico y $\alpha$ -CD.

**[0076]** El ácido PEG-carboxílico preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 3 g y 12 g de  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) se disolvieron respectivamente en 50 ml de agua caliente a 70 °C y 50 ml de agua caliente a 70 °C que se prepararon respectivamente, en los que se mezclaron y se agitaron bien, seguido de reposo en un refrigerador (4 °C) durante una noche. Después, se liofilizó un complejo de inclusión precipitado en un estado cremoso y se recuperó.

#### (3) Reducción de una Cantidad de $\alpha$ -CD y Bloqueo del Complejo de Inclusión que usa Adamantano amina y el sistema de reacción reactiva BOP

**[0077]** El complejo de inclusión preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 14 g se dispersó en un disolvente de mezcla de dimetilformamida/dimetilsulfóxido (DMF/DMSO) (75/25 en proporción de volumen).

Por una parte, se disolvieron en este orden 3 g de hexafluorofosfato de benzotirazol-1-il-oxi-tris(dimetilamino)fosfonio (reactivo BOP), 1 g de 1-hidroxibenzotriazol (HOBt), 1,4 g de adamantano amina y 1,25 ml de diisopropiletil amina en 10 ml de DMF en la temperatura ambiente. Esta solución se añadió a la solución de dispersión preparada que se ha mencionado anteriormente y se agitó rápidamente para mezclarse.

5 Una muestra en un estado de suspensión se dejó en reposo en un refrigerador (4 °C) durante una noche. Después de dejarse en reposo durante una noche, se añadieron 50 ml de un disolvente de mezcla de DMF/metanol (1/1 en proporción de volumen), y después se mezcló y se centrifugó, seguido del descarte del sobrenadante. El lavado con el disolvente de mezcla que se ha mencionado anteriormente de DMF/metanol se repitió dos veces, y a partir de entonces el lavado con 100 ml de metanol se repitió dos veces más en una centrifugación similar.

10 Un precipitado obtenido se secó por secado al vacío, y a partir de entonces se disolvió en 50 ml de DMSO, en el que una solución transparente obtenida se vertió en 700 ml de agua precipitando de este modo polirrotaxano. El polirrotaxano precipitado se recuperó mediante centrifugación y después se secó al vacío o se liofilizó.

Un ciclo que incluye disolución en DMSO, precipitación en el agua, recuperación y sequedad, como se ha mencionado anteriormente, se repitió dos veces, obteniendo de este modo finalmente polirrotaxano purificado.

15

#### (4) Hidroxilpropilación de los Grupos Hidroxilo de Ciclodextrina

[0078] El polirrotaxano preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 500 mg se disolvió en 50 ml de 1 mol/l de solución acuosa de NaOH seguido de la adición de 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno. Después, se agitó durante una noche en una atmósfera de argón a temperatura ambiente. Después, se neutralizó con 1 mol/l de solución acuosa de HCl y se dializó por un tubo de diálisis. A partir de entonces, se liofilizó y se recuperó obteniendo de este modo el polirrotaxano hidrófilo modificado de este Ejemplo. El polirrotaxano hidrófilo modificado obtenido se identificó con <sup>1</sup>H-RMN y CPG confirmando de este modo que era el polirrotaxano deseado. Aquí, la cantidad de inclusión de α-CD era 0,06, y el grado de modificación con grupos de modificación hidrófilos era de 0,1.

25

#### (5) Modificación del grupo hidrófobo de Polirrotaxano

[0079] A 500 mg del polirrotaxano hidroxilpropilado preparado que se ha mencionado anteriormente se le añadieron 10 ml de ε-caprolactona secada por un tamiz molecular y se agitaron a temperatura ambiente durante 30 minutos para su infiltración. Después, se añadieron 0,2 ml de 2-etilhexanoato de estaño y después se realizó una reacción a 100 °C durante 1 hora.

30

Después de la finalización de la reacción, se disolvió una muestra en 50 ml de tolueno y se vertió en 450 ml de hexano agitado para su precipitación, recuperación y secado, obteniendo de este modo el polirrotaxano hidrófobo modificado de este Ejemplo.

35

El polirrotaxano hidrófobo modificado obtenido se identificó con <sup>1</sup>H-RMN y CPG confirmando de este modo que era el polirrotaxano deseado. Aquí, la cantidad de inclusión de α-CD era de 0,06, y el grado de modificación con grupos de modificación hidrófobos era de 0,02.

Los puntos (1), (2), (3), (4) y (5) que se han mencionado anteriormente constituyen una etapa 1.

40

#### (6) Preparación de Pintura Transparente

[0080] El polirrotaxano obtenido se disolvió en tolueno para formar una solución al 10 %.

Posteriormente, se añadió el polirrotaxano disuelto con agitación en una pintura transparente endurecible acrílica de melamina que era Bell Coat N° 6200GN1 de NOF Corporation.

45

El punto (6) que se ha mencionado anteriormente constituye una etapa 2.

#### (7) Formación de Película Laminada de Revestimiento

[0081] Una pintura de electrodeposición catiónica (nombre comercial "POWERTOP U600M": una pintura de electrodeposición catiónica producida por NIPPON PAINT CO., LTD.) fue cubierta por electrodeposición sobre una placa de acero mate tratada con fosfato de cinc de 0,8 mm de grosor por 70 mm de ancho por 150 mm de largo para formar una película de pintura con un grosor de película seca de 20 mm seguido de horneado a 160 °C durante 30 minutos.

50

A partir de entonces, una pintura de base gris (nombre comercial: Hi-Epico N° 500) de NOF Corporation se cubrió sobre la película de pintura para tener una película de pintura con un grosor de 30 mm y después se horneó a 140 °C durante 30 minutos.

55

[0082] Posteriormente, una pintura Bell Coat N° 6010 de color metálico producida por NOF Corporation se pintó para formar una película de pintura con un grosor de 15 mm, y después la pintura transparente que contenía polirrotaxano se pintó de forma mojado sobre mojado para formar una película de pintura de grosor de 30 mm seguido de horneado a 140 °C durante 30 minutos.

60

El punto (7) que se ha mencionado anteriormente constituye una etapa 3.

(Ejemplo 9)

65

#### (1) Preparación de ácido PEG-carboxílico por oxidación TEMPO de PEG

5 **[0083]** Se disolvieron polietilenglicol (PEG) (peso molecular: 35.000) en una cantidad de 10 g, 100 mg de TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi) y 1 g de bromuro sódico en 100 ml de agua. Se añadió una solución acuosa de hipoclorito sódico disponible en el mercado (concentración de cloro disponible: 5%) en una cantidad de 5 ml y se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Para descomponer el exceso de hipoclorito sódico, se añadió etanol a una extensión de 5 ml para terminar la reacción.

10 Se repitió tres veces una extracción usando 50 ml de cloruro de metileno para extraer de este modo componentes distintos de sales inorgánicas. A partir de entonces, se retiró por destilación cloruro de metileno de los componentes extraídos por un evaporador. Después, los componentes se disolvieron en etanol caliente y después se dejaron en reposo en un congelador (-4 °C) durante una noche extrayendo de este modo sólo el ácido PEG-carboxílico seguido de recuperación y secado.

(2) Preparación de Complejo de Inclusión usando ácido PEG-carboxílico y  $\alpha$ -CD

15 **[0084]** El ácido PEG-carboxílico preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 3 g y 12 g de  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) se disolvieron respectivamente en 50 ml de agua caliente a 70 °C y 50 ml de agua caliente a 70 °C que se prepararon respectivamente, que se mezclaron y se agitaron bien seguido de reposo en un refrigerador (4 °C) toda la noche. Después, un complejo de inclusión precipitado en un estado cremoso se liofilizó y se recuperó.

20 (3) Bloqueo del Complejo de Inclusión usando Adamantano amina y un sistema de reacción de reactivo BOP

**[0085]** El reactivo BOP en una cantidad de 3 g, 1 g de HOBt, 1,4 g de adamantano amina y 1,25 ml de diisopropiletil amina se disolvieron en este orden en 10 ml de DMF a temperatura ambiente. A esto, se le añadieron 14 g del complejo de inclusión preparado que se ha mencionado anteriormente, y se agitó rápidamente para ser mezclado.

25 Una muestra en un estado de suspensión se dejó en reposo en un refrigerador (4 °C) durante una noche. Después del reposo durante una noche, se añadieron 50 ml de un disolvente de mezcla de DMF/metanol (1/1 de proporción en volumen), después se mezcló y se centrifugó, seguido del descarte de un sobrenadante. El lavado con el disolvente de mezcla que se ha mencionado anteriormente de DMF/metanol se repitió dos veces, y a partir de entonces el lavado con 100 ml de metanol se repitió dos veces más en una centrifugación similar.

30 Un precipitado obtenido se secó en un secado al vacío, y a partir de entonces se disolvió en 50 ml de DMSO, en el que se vertió una solución transparente obtenida en 700 ml de agua precipitando de este modo polirrotaxano. El polirrotaxano precipitado se recuperó por centrifugación, después se secó al vacío o se liofilizó.

Un ciclo que incluía disolución en DMSO, precipitación en agua, recuperación y sequedad, como se ha mencionado anteriormente, se repitió dos veces, obteniendo finalmente de este modo polirrotaxano purificado.

35 (4) Hidroxilpropilación de Grupos Hidroxilo de Ciclodextrina

**[0086]** El polirrotaxano preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 500 mg se disolvió en 50 ml de 1 mol/l de solución acuosa de NaOH, seguido de la adición de 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno. Después, se agitó durante una noche en una atmósfera de argón a temperatura ambiente. Después, se neutralizó con 1 mol/l de solución acuosa de HCl, y se dializó por un tubo de diálisis. A partir de entonces, se liofilizó y se recuperó.

(5) Modificación de un grupo hidrófobo de Polirrotaxano

45 **[0087]** A 500 mg de polirrotaxano hidroxilpropilado preparado que se ha mencionado anteriormente se le añadieron 10 ml de  $\epsilon$ -caprolactona secada por un tamiz molecular y se agitaron a temperatura ambiente durante 30 minutos para su infiltración. Después, se añadieron 0,2 ml de 2-etilhexanoato de estaño y después se realizó una reacción a 100 °C durante 1 hora.

50 Después de la finalización de la reacción, se disolvió una muestra en 50 ml de tolueno y se vertieron en 450 ml de hexano agitado para su precipitación, recuperación y secado, obteniendo de este modo un polirrotaxano hidrófobo modificado de este Ejemplo.

El polirrotaxano modificado hidrófobo obtenido se identificó con  $^1\text{H-RMN}$  y CPG confirmando de este modo que era el polirrotaxano deseado. Aquí, la cantidad de inclusión de  $\alpha$ -CD era de 0,61, y el grado de modificación con grupos hidrófobos de modificación era de 0,02.

Los puntos (1), (2), (3), (4) y (5) que se han mencionado anteriormente constituyen una etapa 1.

55 (6) Preparación de Material de revestimiento Coloreado (esmalte)

**[0088]** El polirrotaxano obtenido se disolvió en tolueno para formar una solución al 10 %.

60 Posteriormente, el polirrotaxano disuelto se añadió con agitación a una pintura de esmalte acrílica melamina endurecible (color de pintura negro) que era Bell Coat N° 6010 producido por NOF Corporation.

El punto (6) que se ha mencionado anteriormente constituye una etapa 2.

(7) Formación de Película de Revestimiento Laminada

- [0089]** Una pintura de electrodeposición catiónica (nombre comercial "POWERTOP U600M": una pintura de electrodeposición catiónica producida por NIPPON PAINT CO., LTD.) se recubrió por electrodeposición sobre una placa de acero mate tratada con fosfato de cinc de 0,8 de grosor mm por 70 mm de ancho por 150 mm de largo para formar una película de pintura con un grosor de película seca de 20 mm, seguido de horneado a 160 °C durante 30 minutos.
- 5 A partir de entonces, una primera capa gris (nombre comercial: Hi-Epico N° 500) de NOF Corporation se recubrió sobre la película de pintura para tener una película de pintura con un grosor de 30 mm y después se horneó a 140 °C durante 30 minutos.
- El punto (7) que se ha mencionado anteriormente constituye una etapa 3.
- 10 (Ejemplo Comparativo 6)
- (1) Preparación de ácido PEG-carboxílico por oxidación TEMPO de PEG
- [0090]** Se disolvieron polietilenglicol (PEG) (peso molecular: 5000) en una cantidad de 10 g, 100 mg de TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi) y 1 g de bromuro sódico en 100 ml de agua. Se añadió una solución acuosa disponible en el mercado de hipoclorito sódico (concentración de cloro disponible: 5%) en la cantidad de 5 ml y se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Para descomponer el exceso de hipoclorito sódico se añadió etanol a un grado máximo de 5 ml para terminar la reacción.
- 15 Una extracción que usó 50 ml de cloruro de metileno se repitió tres veces de este modo para extraer componentes distintos de sales inorgánicas. A partir de entonces, se retiró por destilación cloruro de metileno de los componentes extraídos por un evaporador. Después, los componentes se disolvieron en etanol caliente y después se dejaron en reposo en un congelador (-4 °C) durante una noche extrayendo de este modo sólo ácido PEG-carboxílico, seguido de recuperación y secado.
- 20 (2) Preparación de Complejo de Inclusión usando ácido de PEG-carboxílico y  $\alpha$ -CD
- [0091]** El ácido de PEG-carboxílico preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 3 g y 12 g de  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) se disolvieron respectivamente en 50 ml de agua caliente a 70 °C y 50 ml de agua caliente a 70 °C que se prepararon respectivamente, tras lo cual se mezclaron y se agitaron bien, seguido de reposo en un refrigerador (4 °C) durante una noche. Después, un complejo de inclusión precipitado en un estado cremoso se liofilizó y se recuperó.
- 25 (3) Reducción de cantidad de  $\alpha$ -CD y Bloqueo del Complejo de Inclusión utilizando Adamantano amina y un sistema de reacción de reactivo BOP
- 35 **[0092]** El complejo de inclusión preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 14 g se dispersó en un disolvente de mezcla de dimetilformamida/dimetilsulfóxido (DMF/DMSO) (75/25 de proporción en volumen). Por una parte, se disolvieron 3 g de hexafluorofosfato de benzotirazol-1-il-oxi-tris(dimetilamino)fosfonio (reactivo BOP), 1 g de 1-hidroxibenzotriazol (HOBt), 1,4 g de adamantano amina y 1,25 ml de diisopropiletil amina por este orden en 10 ml de DMF a temperatura ambiente. Esta solución se añadió a la solución de dispersión preparada que se ha mencionado anteriormente y se agitó rápidamente para su mezcla.
- 40 Una muestra en un estado de suspensión se dejó en un refrigerador (4 °C) durante una noche. Después del reposo durante una noche, se añadieron 50 ml de un disolvente de mezcla de DMF/metanol (1/1 de proporción en volumen), después se mezcló y se centrifugó, seguido del descarte de un sobrenadante. El lavado con el disolvente de mezcla que se ha mencionado anteriormente de DMF/metanol se repitió dos veces, y a partir de entonces el lavado con 100 ml de metanol se repitió dos veces más con una centrifugación similar.
- 45 Un precipitado obtenido se secó con secado al vacío, y a partir de entonces se disolvió en 50 ml de DMSO, en el que una solución transparente obtenida se vertió en 700 ml de agua precipitando de este modo polirrotaxano. El polirrotaxano precipitado se recuperó por una centrifugación, y después se secó al vacío o se liofilizó.
- 50 Un ciclo que incluye la disolución en DMSO, precipitación en el agua, recuperación y sequedad, como se ha dicho anteriormente, se repitió dos veces, obteniendo finalmente de este modo polirrotaxano purificado.
- (4) Hidroxilpropilación de los Grupos Hidroxilo de Ciclodextrina
- 55 **[0093]** El polirrotaxano preparado que se ha mencionado anteriormente en una cantidad de 500 mg se disolvió en 50 ml de 1 mol/l de una solución acuosa de NaOH seguido de la adición de 3,83 g (66 mmol) de óxido de propileno. Después, se agitó durante una noche en una atmósfera de argón a temperatura ambiente. Después, se neutralizó con una solución acuosa de 1 mol/l de HCl, y se dializó por un tubo de diálisis. A partir de entonces, se liofilizó y se recuperó obteniendo de este modo el polirrotaxano hidrófilo modificado de este Ejemplo. El polirrotaxano hidrófilo modificado obtenido se identificó con <sup>1</sup>H-RMN y CPG que confirmó que era el polirrotaxano deseado. Aquí, la cantidad de inclusión de  $\alpha$ -CD era de 0,06, y el grado de modificación con grupos de modificación hidrófilos era de 0,1.
- 60 (5) Preparación de Pintura transparente
- 65 **[0094]** El polirrotaxano obtenido se disolvió en tolueno para formar una solución al 10 %.

Posteriormente, el polirrotaxano disuelto se añadió con agitación a una pintura acrílica de melamina endurecible transparente que era Bell Coat N° 6200GN1 producido por NOF Corporation.

5 (6) Formación de Película de Revestimiento Laminada

10 **[0095]** Una pintura de electrodeposición catiónica (nombre comercial "POWERTOP U600M": una pintura de electrodeposición catiónica producida por NIPPON PAINT CO., LTD.) se revistió por electrodeposición sobre una placa de acero mate tratado con fosfato de cinc con un grosor de 0,8 mm por 70 mm de ancho por 150 mm de largo para formar una película de pintura que tenga un grosor de película seca de 20 mm seguida de horneado a 160 °C durante 30 minutos.

A partir de entonces, una primera capa de color gris (nombre comercial: Hi-Epico N° 500) de NOF Corporation se revistió sobre la película de pintura para tener una película de pintura con un grosor de 30 mm y después horneada a 140 °C durante 30 minutos.

15 **[0096]** Posteriormente, una pintura de Bell Coat N° 6010 de color metálico producida por NOF Corporation se pintó para formar una película de pintura con un grosor de 15 mm, y después la pintura transparente que contenía polirrotaxano se pintó de manera mojado sobre mojado para formar una película de pintura de grosor de 30 mm seguido de horneado a 140 °C durante 30 minutos.

20 (Ejemplos 2 a 8, y 10 a 14, y Ejemplos Comparativos 1 a 5)

**[0097]** Se repitieron operaciones similares a las del Ejemplo 1 excepto para las especificaciones que se muestran en la Tabla 1, para formar de este modo una película de revestimiento laminada.

25 **[0098]** Las evaluaciones (1) a (6) expuestas a continuación se realizaron sobre las películas de revestimiento laminadas obtenidas.

(1) Solubilidad

30 **[0099]** El material de revestimiento coloreado obtenido en la etapa 2 se mezcló con éste, y después se realizó la aplicación sobre una placa de cristal, sobre la que la turbiedad se evaluó a ojo.

O: Transparente

35 Δ: Ligeramente turbio

X: Turbio y separado

(2) Textura

40 **[0100]** El grado de textura de la película de pintura de revestimiento en la película de revestimiento laminada obtenida en la etapa 3 se evaluó a ojo.

O = Considerablemente liso

45 Δ: Ligeramente desigual

X: Desigual

(3) Resistencia al deterioro

50 **[0101]** Una bayeta de polvo (paño de fricción) se fijó con una cinta adhesiva a un miembro deslizante de una máquina de prueba de abrasión. Después, la bayeta de polvo se deslizó 50 veces sobre la película de pintura de revestimiento obtenida en la etapa 3 con una carga de 0,22 g/cm<sup>2</sup>. Después, se evaluó la presencia o la ausencia de los rasguños formados.

O: No se formó casi ningún rasguño

55 Δ: Se formaron rasguños leves

X: Muchos rasguños formados para que sean visibles

(4) Sedimentación de Pigmento

60 **[0102]** El material de revestimiento coloreado obtenido en la etapa 2 se puso en una cámara termostática a 40 °C durante un mes. Después, se hizo un juicio en cuanto a si un depósito se convirtió en una torta dura (solidificado y en una condición para no ser recuperado) o no.

O = Recuperado

65 Δ: Recuperado aunque se requiriera tiempo

X: No recuperado

(5) Reactividad

5 **[0103]** El polirrotaxano obtenido en la etapa 1 se mezcló con diisocianato de hexametileno en una proporción equivalente, y después se horneó y se secó a 140 °C durante 30 minutos. Se hizo un juicio en cuanto a si el acoplamiento de uretano estuvo presente o ausente para medir un espectro de absorción de rayo infrarrojo.

O: Presencia de acoplamiento de uretano  
X: Ausencia de acoplamiento de uretano

10 (6) Resistencia a la intemperie

15 **[0104]** Se realizó una prueba durante 1440 horas sobre la película de pintura de revestimiento en la película de revestimiento laminada obtenida en la etapa 3 usando un Xenon Weatherometer (XWOM). Después, se hizo la medición de una diferencia en color ( $\Delta E$ ).

s:  $\Delta E \leq 5$   
 $\Delta$ :  $3 < \Delta E \leq 5$   
X:  $\Delta E > 5$

20 **[0105]**

[TABLA 1]

Artículos	Polirrotaxano			
	Peso molecular de PEG	Cantidad de inclusión de $\alpha$ -CD	Grado de modificación con grupo de modificación hidrófoba	Contenido (%) en película de pintura
Ejemplo 1	1.000	0,06	0,02	50
Ejemplo 2	1.000	0,61	0,02	50
Ejemplo 3	45.000	0,06	0,02	50
Ejemplo 4	45.000	0,61	0,02	50
Ejemplo 5	35.000	0,61	0,02	1
Ejemplo 6	35.000	0,61	0,02	50
Ejemplo 7	35.000	0,61	0,02	50
Ejemplo 8	35.000	0,61	0,02	90
Ejemplo 9	35.000	0,61	0,02	1
Ejemplo 10	35.000	0,61	0,02	50
Ejemplo 11	35.000	0,61	0,5	50
Ejemplo 12	35.000	0,61	0,02	90
Ejemplo 13	500	0,61	0,5	50
Ejemplo 14	100.000	0,61	0,5	50
Ejemplo comparativo 1	35.000	0,61	0,02	0
Ejemplo comparativo 2	500	0,06	0	50
Ejemplo comparativo 3	500	0,61	0	50
Ejemplo comparativo 4	100.000	0,06	0	50
Ejemplo comparativo 5	100.000	0,61	0	50
Ejemplo comparativo 6	100.000	0,61	0,1 ((grupo hidrófilo)	50

Artículos	Material de revestimiento			Rendimiento de la película de pintura			
	Clase de Pintura	Solubilidad para pintar	Sedimentación de pigmento	Reactividad	Textura	Resistencia al deterioro	Resistencia a la intemperie
Ejemplo 1	Pintura transparente	O	.	O	O	$\Delta$	O
Ejemplo 2	Pintura transparente	O	-	O	O	$\Delta$	O
Ejemplo 3	Pintura transparente	O	-	O	O	O	O
Ejemplo 4	Pintura	O	-	O	O	O	O

	transparente						
Ejemplo 5	Pintura transparente	O	-	O	O	Δ	O
Ejemplo 6	Pintura transparente	O	-	O	O	O	O
Ejemplo 7	Pintura transparente	O	-	O	O	O	O
Ejemplo 8	Pintura transparente	O	-	O	O	O	O
Ejemplo 9	Pintura de Esmalte	O	O	O	O	Δ	O
Ejemplo 10	Pintura de esmalte	O	O	O	O	O	O
Ejemplo 11	Pintura de esmalte	O	O	O	O	O	O
Ejemplo 12	Pintura de esmalte	O	O	O	O	O	O
Ejemplo 13	Pintura transparente	Δ	-	O	O	Δ	O
Ejemplo 14	Pintura transparente	Δ	-	O	Δ	Δ	Δ
Ejemplo comparativo 1	Pintura transparente	-	-	-	O	X	O
Ejemplo comparativo 2	Pintura transparente	X	-	X	X	X	O
Ejemplo comparativo 3	Pintura transparente	X	-	X	X	X	O
Ejemplo comparativo 4	Pintura transparente	X	-	X	X	X	Δ
Ejemplo comparativo 5	Pintura transparente	X	-	X	X	X	Δ
Ejemplo comparativo 6	Pintura transparente	X	-	O	x	X	Δ

5 [0106] Como es evidente a partir de los resultados de la Tabla 1, se confirmó no sólo que los materiales de revestimiento finales a base de disolvente endurecible de los Ejemplos 1 a 14 de acuerdo con la presente invención mostraron buena una solubilidad debido a la hidrofobicidad del polirrotaxano a la vez que mostraban una resistencia excelente de sedimentación de pigmento, pero también que se mejoró la resistencia al deterioro dependiendo del efecto de polea del polirrotaxano que se ha mencionado anteriormente al mismo tiempo que mostró un buen aspecto y resistencia a la intemperie.

10 En cuanto a los Ejemplos 13 y 14, el peso molecular de la molécula lineal está fuera de un intervalo preferente y, por lo tanto, se confirmó que existe una tendencia de que algunos rendimientos eran ligeramente inferiores; sin embargo, se determinó que estaban dentro de un nivel útil en conjunto.

15 [0107] Se desveló que la resistencia al deterioro, la solubilidad y la textura de película de pintura eran inferiores en el Ejemplo Comparativo 1 en el que no estaba contenido ningún polirrotaxano, y en los Ejemplos Comparativos 2 a 6 usando polirrotaxano no hidrófilo cuya  $\alpha$ -CD (ciclodextrina) se modificó o no con grupos de modificación hidrófilos.

[0108] Como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con la presente invención puede obtenerse un aspecto objetivo con la misma eficacia operativa que en capas habituales al mismo tiempo que es posible mejorar la resistencia a los arañazos de la película de pintura de revestimiento de color.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0109]

25 [Fig. 1] Una ilustración esquemática que muestra conceptualmente polirrotaxano hidrófobo modificado.

[Fig. 2] Una ilustración esquemática que muestra conceptualmente un polirrotaxano reticulado

[Fig. 3] Una vista esquemática en sección que muestra un ejemplo estructural de una película de revestimiento laminada de la presente invención.

[Fig. 4] Una vista esquemática en sección que muestra otro ejemplo estructural de la película de revestimiento laminada de la presente invención.

5

EXPLICACIÓN DE LOS NÚMEROS DE REFERENCIA

**[0110]**

- |         |                                    |
|---------|------------------------------------|
| 1       | polirrotaxano reticulado           |
| 10 3,3' | polímero                           |
| 5       | polirrotaxano hidrófobo modificado |
| 6       | molécula lineal                    |
| 7       | molécula cíclica (ciclodextrina)   |
| 8       | grupo de bloqueo                   |
| 15 9    | punto de reticulación              |
| 10      | película de pintura de base        |
| 11      | película de pintura de esmalte     |

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible, **caracterizado porque** comprende un polirrotaxano oleófilo, una resina y un agente de endurecimiento, en el que el polirrotaxano oleófilo incluye una molécula cíclica, una molécula lineal que penetra a través de la molécula cíclica, y grupos de bloqueo que están colocados en terminales de ambos extremos de la molécula lineal para impedir a la molécula cíclica abandonar la molécula lineal, al menos una de las molécula lineales y la molécula cíclica que tienen un grupo de modificación hidrófobo que es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo bencilo, un grupo que contiene un derivado de benceno, un grupo acilo, un grupo sililo, un grupo tritilo, un grupo tosilo, un acoplamiento de uretano, un acoplamiento de éster, un acoplamiento de éter y caprolactona.
- 10 2. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en la reivindicación 1, **caracterizado porque** el grupo de modificación hidrófobo incluye un grupo  $(-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{OH})$ .
- 15 3. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en la reivindicación 1, **caracterizado porque** el grupo de modificación hidrófobo incluye un grupo  $(-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{OH})$  vinculado a un grupo  $(-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-)$ .
- 20 4. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la molécula cíclica tiene una cantidad de inclusión que varía de 0,06 a 0,61 con respecto al valor 1 que es la cantidad de inclusión máxima de la molécula cíclica capaz de incluirse por la molécula lineal.
- 25 5. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la molécula lineal tiene un peso molecular que varía de 1.000 a 45.000.
- 30 6. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la molécula lineal es al menos una de glicol de polietileno y policaprolactona.
- 35 7. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la molécula cíclica es al menos una seleccionada del grupo que consiste en  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina y  $\gamma$ -ciclodextrina.
- 40 8. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en la reivindicación 7, **caracterizado porque** los grupos hidroxilo de la ciclodextrina se modifican en un grado de modificación de no menos de 0,02 con respecto a 1 que es el número máximo de los grupos hidroxilo de la ciclodextrina que son susceptibles de modificación.
- 45 9. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el polirrotaxano oleófilo está contenido en una cantidad del 1 al 90% en masa en relación con los componentes que forman una película de revestimiento.
- 50 10. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material de revestimiento se mezcla con al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un componente resinoso, un agente endurecedor, un aditivo, un pigmento, un agente abrillantador y un disolvente.
- 55 11. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el material de revestimiento a base de disolvente endurecible es entre una pintura brillante y una pintura mate.
- 60 12. Material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el material de revestimiento a base de disolvente endurecible es uno de una pintura transparente, una pintura de imprimación y una pintura de esmalte.
- 65 13. Película de pintura de revestimiento a base de disolvente, **caracterizada porque** está formada por solidificación de un material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Película de revestimiento laminada que usa el material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** se forman sucesivamente una película de pintura de imprimación de revestimiento y una película de pintura transparente que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente endurecible sobre un artículo que hay que recubrir.
15. Película de revestimiento laminada como se ha indicado en la reivindicación 14, **caracterizada porque** se forma además una película de primera capa de pintura entre el artículo que hay que recubrir y la película de pintura de imprimación de revestimiento.

- 5 **16.** Película de revestimiento laminada que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** se forman sucesivamente una película de capa de pintura de revestimiento que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente y una película de pintura transparente sobre un artículo que hay que recubrir.
- 10 **17.** Película de revestimiento laminada como se ha indicado en la reivindicación 16, **caracterizada porque** se forma además una película de pintura de primera capa entre el artículo que hay que recubrir y la película de pintura de imprimación de revestimiento.
- 15 **18.** Película de revestimiento laminada que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente endurecible como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** se forma una película de pintura de esmalte que usa el material de revestimiento a base de disolvente sobre un artículo que hay que recubrir.
- 20 **19.** Película de revestimiento laminada como se ha indicado en la reivindicación 18, **caracterizada porque** se forma además una película de pintura de primera capa entre el artículo que hay que recubrir y la película de pintura de esmalte.
- 25 **20.** Película de revestimiento laminada que utiliza el material de revestimiento a base de disolvente como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** se forma sucesivamente una película de pintura de capa de imprimación que usa el material de revestimiento a base de disolvente y una película de pintura transparente que usa el material de revestimiento a base de disolvente sobre un artículo que hay que recubrir.
- 21.** Película de revestimiento laminada como se ha indicado en la reivindicación 20, **caracterizada porque** se forma además una película de pintura de primera capa entre el artículo que hay que recubrir y la película de pintura de capa de imprimación.

**FIG.1**

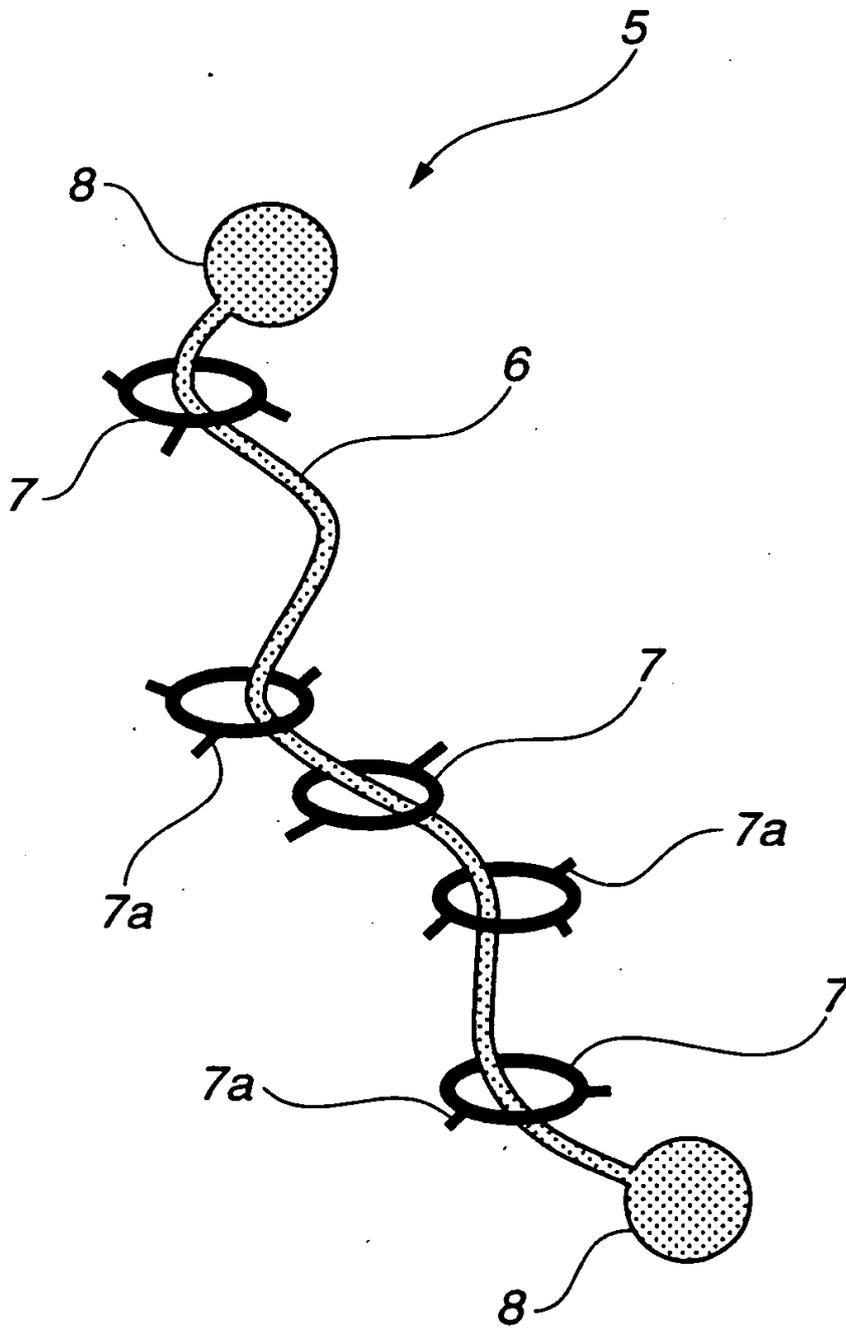
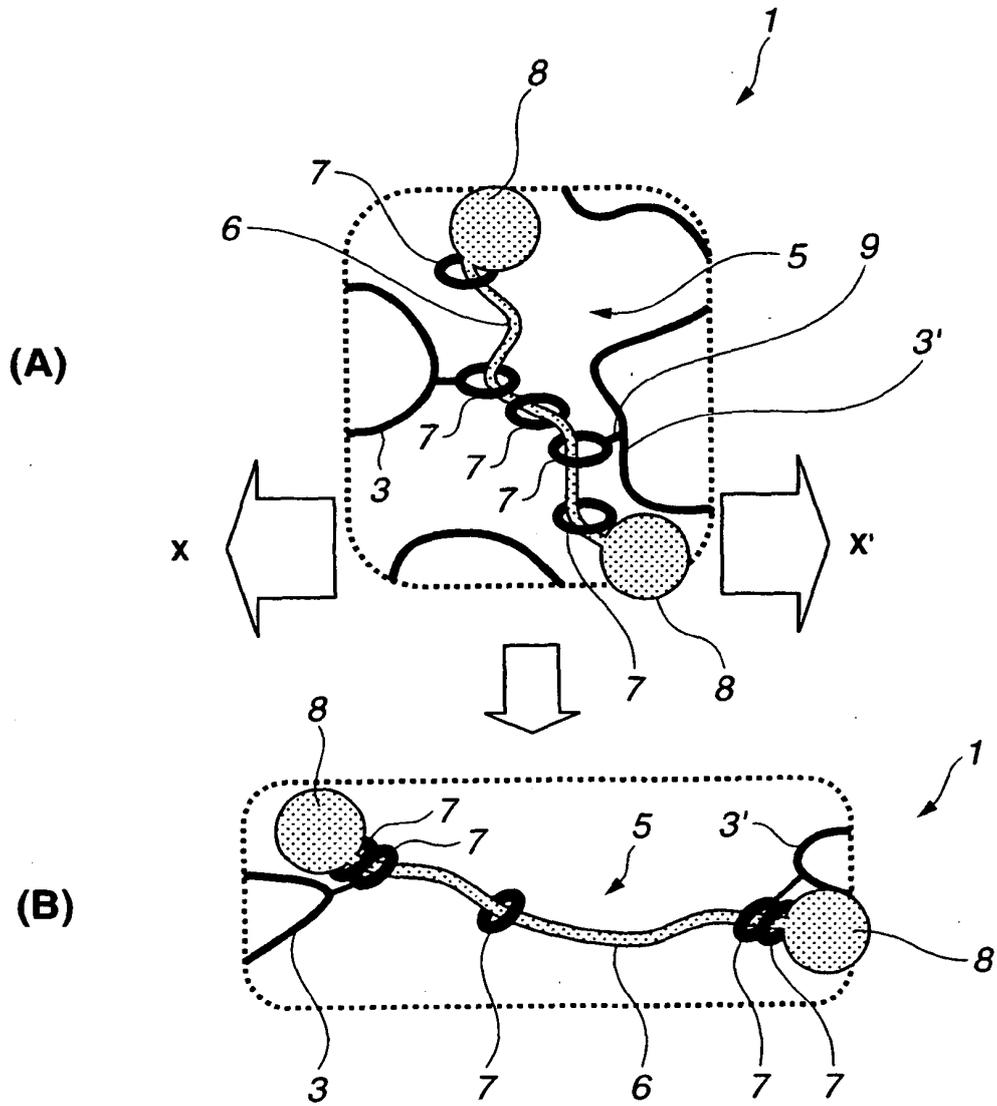
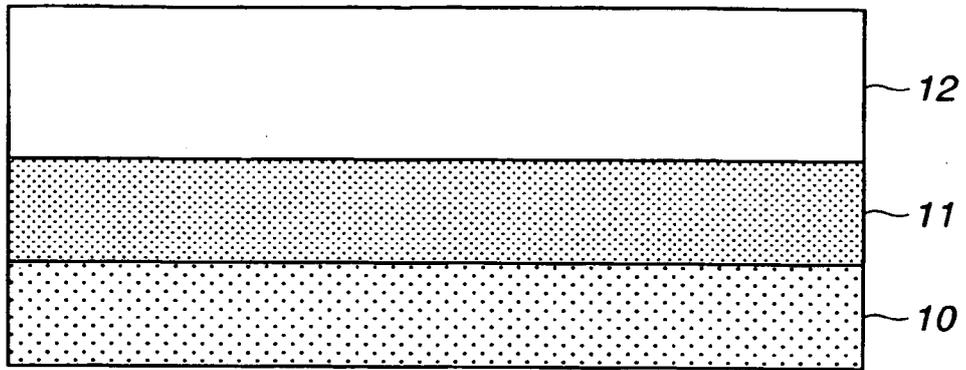


FIG.2



**FIG.3**



**FIG.4**

