

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 493**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/06** (2006.01)

**C08B 37/16** (2006.01)

**C08G 65/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/JP2014/076692**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15064308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14857165 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3064513**

54 Título: **Composición que contiene polirotaxano**

30 Prioridad:

**31.10.2013 JP 2013226886**

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

**02.11.2018**

73 Titular/es:

**SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)  
346-1, Miyanishi Harima-cho  
Kako-gun, Hyogo 675-0145, JP y  
ADVANCED SOFTMATERIALS INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MASUHARA, YUSAKU;  
SAINOU, NAOKI y  
HASHIMOTO, NAOYUKI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 688 493 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**

Composición que contiene polirotaxano

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición que contiene polirotaxano.

**10 Antecedentes de la técnica**

10 Los polirotaxanos que incluyen una molécula cíclica, una molécula lineal enhebrada a través de una cavidad de la molécula cíclica de manera ensartada y grupos de sellado que tapan ambos extremos de la molécula lineal, se espera que tengan aplicaciones en diversos campos debido a sus características viscoelásticas específicas. El uso de los polirotaxanos como agentes de reticulado se considera para impartir sus características viscoelásticas específicas a los materiales.

15 Como un material en el que se usa el polirotaxano como agente de reticulado, la Bibliografía de Patente 1 desvela un elastómero de uretano con una pequeña hebra permanente, propiedades de relajación a bajo estrés y una pérdida baja de histéresis.

20 La Bibliografía de Patente 2 desvela un adhesivo sensible a presión que tiene tanto propiedades de relajación a alto estrés como un alto poder de mantenimiento que se logran reticulando un copolímero de éster de ácido (met)acrílico que tiene un grupo hidroxilo con un polirotaxano.

**25 Lista de citas**

- Bibliografía de Patente

30 Bibliografía de Patente 1: JP 2011-241 401 A  
Bibliografía de Patente 2: JP 2010-138 258 A

**Sumario de la invención****- Problema técnico**

35 El material desvelado en la Bibliografía de Patente 1 es un elastómero de uretano termoajustable que tiene problemas de transparencia y de resistencia al clima por tener aplicaciones limitadas. En el caso del adhesivo sensible a presión desvelado en la Bibliografía de Patente 2, necesita usarse un disolvente para mezclar un copolímero de éster del ácido (met)acrílico, un polirotaxano y un agente de reticulado, que requiere una etapa de secado para retirar el disolvente después de la formación de una película.

40 Como materiales excelentes en transparencia, los (met)acrilatos de alquilo de cadena larga se usan favorablemente para adhesivos sensibles a presión transparentes, por ejemplo. Sin embargo, si se mezcla un (met)acrilato de alquilo de cadena larga con un polirotaxano, la composición puede volverse turbia.

45 La presente invención se dirige a proporcionar una composición que contiene polirotaxano que tenga excelente transparencia.

**- Solución al problema**

50 La presente invención se refiere a una composición que contiene polirotaxano que incluye: un polirotaxano que tiene una molécula cíclica, una molécula lineal enhebrada a través de una cavidad de la molécula cíclica de manera ensartada y grupos de sellado que tapan ambos extremos de la molécula lineal; y un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18, teniendo el polirotaxano al menos una molécula cíclica que tiene un grupo alquilo C4-C18.

La presente invención se describe específicamente en lo siguiente.

60 Los presentes inventores consideran que la causa de turbidez de la composición en el caso del uso de un polirotaxano como un agente de reticulado para un (met)acrilato de alquilo de cadena larga es la escasa compatibilidad del polirotaxano con el (met)acrilato de alquilo de cadena larga que tiene alta hidrofobicidad, que falla dando una solución homogénea.

65 Los presentes inventores descubrieron que la introducción de un grupo alquilo C4-C-18 en una molécula cíclica de un polirotaxano puede mejorar la compatibilidad del polirotaxano con un (met)acrilato de alquilo de cadena larga para proporcionar una composición que tenga excelente transparencia, completando de esta manera la presente

invención.

5 La composición que contiene polirotaxano de la presente invención contiene un polirotaxano que incluye una molécula cíclica, una molécula lineal enhebrada a través de una cavidad de la molécula cíclica de manera ensartada y grupos de sellado que tapan ambos extremos de la molécula lineal.

El polirotaxano tiene al menos una molécula cíclica que tiene un grupo alquilo C4-C18.

10 La molécula cíclica no se limita particularmente siempre que pueda incluir una molécula lineal enhebrada a través de una cavidad de la molécula cíclica de manera ensartada y que pueda moverse a lo largo de la molécula lineal.

Como un método para incluir la molécula lineal en la molécula cíclica, puede emplearse un método convencionalmente conocido (por ejemplo, el método desvelado en el documento JP-A 2005-154 675).

15 La palabra "cíclica" de la molécula cíclica como se usa en el presente documento se refiere a un estado de ser sustancialmente cíclica. Siempre que la molécula pueda moverse a lo largo de la molécula lineal, la molécula cíclica no necesita tener una estructura de anillo completamente cerrada y puede tener, por ejemplo, una estructura helicoidal.

20 Los ejemplos de la molécula cíclica incluyen polímeros cíclicos tales como poliéteres cíclicos, poliésteres cíclicos y aminas de poliéter cíclicas y ciclodextrinas.

25 Los ejemplos de los polímeros cíclicos incluyen éteres de corona y derivados de los mismos, calixarenos y derivados de los mismos, ciclofanos y derivados de los mismos y criptandos y derivados de los mismos.

30 Aunque la molécula cíclica se seleccione apropiadamente dependiendo del tipo de molécula lineal a usarse, se prefieren las ciclodextrinas tales como  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina y  $\gamma$ -ciclodextrina porque están fácilmente disponibles y pueden usarse muchas clases de grupos de sellado. Por ejemplo, como se describe más tarde, en el caso donde se seleccione polietilenglicol como una molécula lineal, se prefiere  $\alpha$ -ciclodextrina en términos de la estabilidad del complejo de inclusión a obtenerse.

35 En el polirotaxano, al menos una molécula cíclica necesita tener un grupo alquilo C4-C18. En el caso donde se usa una ciclodextrina como la molécula cíclica, los grupos hidroxilo de la ciclodextrina pueden estar parcialmente sustituidos con un grupo sustituyente que pueda impartir la solubilidad del polirotaxano a diversos disolventes (en lo sucesivo en el presente documento, denominado un "grupo que imparte solubilidad". Los ejemplos del grupo que imparte solubilidad incluyen un grupo acetilo, un grupo tritilo, un grupo trimetilsililo, un grupo fenilo, una cadena de poliéster, una cadena de oxietileno y una cadena de éster de ácido poliacrílico. Estos grupos que imparten solubilidad pueden introducirse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Cuando se introducen dos o más clases de grupos que imparten solubilidad, por ejemplo, cuando se introducen una cadena de oxietileno y una  
40 cadena de poliéster, un grupo hidroxilo de la ciclodextrina se sustituye primero con una cadena de oxietileno y una cadena de poliéster se introduce desde el grupo hidroxilo al final de la cadena de oxietileno introducida. Alternativamente, después de la adición de un grupo hidroxipropilo a un grupo hidroxilo presente en la propia ciclodextrina, se lleva a cabo la polimerización de apertura del anillo de  $\epsilon$ -caprolactona a través de un grupo hidroxilo del grupo hidroxipropilo de tal manera que se introduzca en la cadena una policaprolactona (poliéster).  
45

La tasa de introducción (grado de sustitución) de estos grupos que imparten solubilidad es preferentemente del 10 al 90 %, más preferentemente del 30 al 70 % con respecto a los grupos hidroxilo de la ciclodextrina.

50 En la presente invención, la introducción de un grupo alquilo C4-C18 en la molécula cíclica permite que el polirotaxano tenga excelente compatibilidad con el (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18.

55 El grupo alquilo C4-C18 en al menos una molécula cíclica puede introducirse directamente en un punto de reacción de la molécula cíclica, tal como un grupo hidroxilo de una ciclodextrina. Alternativamente, después de la adición de un grupo hidroxipropilo a un punto de reacción terminal del grupo que imparte solubilidad, tal como un grupo hidroxilo de una ciclodextrina, puede llevarse a cabo la apertura del anillo de  $\epsilon$ -caprolactona a través de un grupo hidroxilo del grupo hidroxipropilo para la introducción de una cadena de policaprolactona (poliéster). Después, el grupo alquilo C4-C18 puede introducirse a un grupo hidroxilo terminal de la cadena de policaprolactona formada. El último método se prefiere en términos de la compatibilidad con un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18.

60 El grupo alquilo C4-C18 en al menos una molécula cíclica puede ser lineal o ramificado y es preferentemente lineal.

65 Los ejemplos del grupo alquilo C4-C18 en al menos una molécula cíclica incluyen un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo n-octilo y un grupo octadecilo. Se prefieren entre estos los grupos alquilo C4-C10 y los más preferidos son un grupo n-butilo, un grupo n-hexilo y un grupo n-octilo en términos de la disponibilidad de las materias primas.

El límite inferior de la tasa de introducción del grupo alquilo C4-C18 en el polirotaxano es preferentemente el 10 %. La tasa de introducción del grupo alquilo C4-C18 del 10 % o mayor puede asegurar la compatibilidad suficiente con un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18. El límite inferior de la tasa de introducción del grupo alquilo C4-C18 es más preferentemente un 20 %, aún más preferentemente un 30 %. Se prefiere una mayor tasa de introducción del grupo alquilo C4-C18. El límite superior sustancial del mismo es el 90 %.

La tasa de introducción de un grupo alquilo C4.C18 en el presente documento es un valor calculado por el siguiente método, salvo que se especifique de otra manera. Se da una descripción en un caso en el que la molécula cíclica sea una ciclodextrina.

(Caso donde el grupo alquilo C4-C18) se introduce directamente a un grupo hidroxilo de la ciclodextrina o un caso donde el grupo que imparte solubilidad introducido preliminarmente en la ciclodextrina tiene un grupo hidroxilo)

La tasa de introducción puede obtenerse de conformidad con "JIS K 0070" usando la siguiente ecuación donde A1 (mol) representa la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo por mol de un polirotaxano obtenido basándose en el valor hidroxilo del polirotaxano antes de la cantidad de sustancia de los grupos hidroxilo por mol del polirotaxano obtenido basándose en el valor hidroxilo del polirotaxano después de la inducción de un grupo alquilo.

$$\text{Tasa de introducción del grupo alquilo (\%)} = \{(A1 - A2)/A1\} \times 100.$$

(Caso donde el grupo que imparte solubilidad preliminarmente introducido en la ciclodextrina no tiene un grupo hidroxilo)

La tasa de introducción puede obtenerse de conformidad con "JIS K 0070" usando la siguiente ecuación donde A3 (mol) representa la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo por mol de un polirotaxano basándose en el valor hidroxilo del polirotaxano antes de la introducción de un grupo que imparte solubilidad, A4 (mol) representa la cantidad de sustancia de los grupos hidroxilo por mol de un polirotaxano obtenido basándose en el valor hidroxilo del polirotaxano después de la introducción de un grupo que imparte solubilidad y A5 (mol) representa la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo por mol de un polirotaxano obtenido basándose en el valor hidroxilo del polirotaxano después de la introducción de un grupo alquilo:

$$\text{Tasa de introducción de grupo alquilo (\%)} = \{(A4 - A5)/A3\} \times 100.$$

En el caso donde el punto de reacción en el que se introduce un sustituyente no sea un grupo hidroxilo (por ejemplo, el caso donde la molécula cíclica no sea una ciclodextrina), la tasa de introducción de un grupo alquilo puede calcularse de la misma manera que el método descrito anteriormente obteniendo la cantidad de sustancia de grupos reactivos por mol del polirotaxano de conformidad con un método para determinar el número de puntos de reacción (grupos reactivos) en lugar de "JIS K 0070".

En un método a modo de ejemplo para introducir un grupo alquilo C4-C18 en la molécula cíclica, un grupo reactivo tal como un grupo hidroxilo en la molécula cíclica antes de la introducción del grupo alquilo se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional que es reactivo con el grupo reactivo y un grupo alquilo C4-C18.

Los ejemplos del compuesto que tienen un grupo funcional que es reactivo con el grupo reactivo y un grupo alquilo C4-C18 incluyen isocianatos de alquilo tales como isocianato de n-butilo, isocianato de t-butilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de n-octilo e isocianato de octadecilo.

El polirotaxano tiene preferentemente un grupo polimerizable radical. La molécula cíclica puede tener un grupo polimerizable radical además del grupo alquilo C4-C18. El polirotaxano que tiene un grupo polimerizable radical permite que la composición que contiene polirotaxano de la presente invención dé un producto después de la polimerización con mejor transparencia.

En el caso de introducir un grupo polimerizable radical en la molécula cíclica, la tasa de introducción del mismo puede determinarse apropiadamente dentro de un intervalo que la suma de la tasa de introducción de un grupo polimerizable radical y la tasa de introducción del grupo alquilo C4-C18 sea el 100 %.

Los ejemplos del grupo polimerizable radical incluyen un grupo (met)acrilóilo, un grupo vinilo y un grupo maleimida. Entre estos, se prefieren un grupo (met)acrilóilo y/o un grupo vinilo y el más preferido es un grupo (met)acrilóilo debido a su excelente capacidad de polimerización radical.

El "grupo (met)acrilóilo" como se usa en el presente documento se refiere a "grupo acrilóilo" y "grupo metacrilóilo".

El grupo polimerizable radical puede introducirse haciendo reaccionar un grupo reactivo, tal como un grupo hidroxilo, en la molécula cíclica antes de la introducción del grupo polimerizable radical con un compuesto que tenga un grupo funcional reactivo con el grupo reactivo y un grupo polimerizable radical.

Los ejemplos del compuesto que tiene un grupo funcional reactivo con el grupo reactivo y un grupo polimerizable radical incluyen, en el caso donde se introduzca un grupo (met)acrilóilo como un grupo polimerizable radical, cloruro de (met)acrilóilo, anhídrido (met)acrílico, isocianato de 2-(met)acrilóiloxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de glicidilo,  $\alpha$ -metacrilóiloxi- $\gamma$ -butirolactona y  $\beta$ -metacrilóiloxi- $\gamma$ -butirolactona.

5 En el caso donde un grupo vinilo se introduzca como un grupo polimerizable radical, los ejemplos incluyen benzoato de p-vinilo, p-t-butilestireno, isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencilo y cloroacetato de vinilo.

10 En el caso donde un grupo maleimido se introduzca como un grupo polimerizable radical, los ejemplos incluyen ácido 3-maleimidopropiónico, 3-maleimidopropionato de N-succinimidilo, 4-maleimidobutirato de N-succinimidilo y 6-maleimidohexanoato de N-succinimidilo.

15 Se prefieren entre estos cloruro de (met)acrilóilo, isocianato de 2-(met)acrilóiloxi-etilo, (met)acrilato de glicidilo, isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencilo y cloroacetato de vinilo debido a que están fácilmente disponibles y reaccionan fácilmente.

El término "(met)acrílico" como se usa en el presente documento se refiere a "acrilo" y "metacrilo" y el término "(met)acrilato" se refiere a "acrilato" y "metacrilato".

20 La tasa de inclusión se refiere a una relación (en porcentaje) de la cantidad de inclusión real de la molécula cíclica con respecto a la cantidad de inclusión máxima de la molécula cíclica cuando la molécula lineal se incluye en la molécula cíclica. El límite inferior de la tasa de inclusión es preferentemente un 0,1 %, mientras que el límite superior de la misma es un 60 %. El límite inferior es más preferentemente un 1 % y el límite superior es más preferentemente un 50 %. El límite inferior es aún más preferentemente un 5 % y el límite superior es todavía más preferentemente un 40 %.

30 La cantidad de inclusión máxima puede determinarse basándose en la longitud de la molécula lineal y el espesor de la molécula cíclica. Por ejemplo, la cantidad de inclusión máxima en el caso donde la molécula lineal sea polietilenglicol y la molécula cíclica sea  $\alpha$ -ciclodextrina se ha calculado experimentalmente (véase Macromolecules 1993, 26, 5698-5703).

35 La molécula lineal no se limita particularmente siempre que pueda incluirse en una cavidad de la molécula cíclica de manera ensartada. Los ejemplos de las mismas incluyen alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, ácido poli(met)acrílico, resinas a base de celulosa (por ejemplo, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa), poli(acrilamida, óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, resinas a base de polivinil acetato, éter de polivinil metilo, poliamina, polietilenimina, caseínas, gelatina, almidón y/o copolímeros de éste, resinas con otros monómeros a base de olefina, resina de poliéster, resina de cloruro de polivinilo, resinas a base de poliestireno tales como copolímeros de poliestireno y acrilonitrilo-estireno, resinas acrílicas tales como metacrilato de polimetilo, copolímeros de éster de ácido (met)acrílico y resina de copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo, resina de policarbonato, resina de poliuretano resina de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resina de butiral polivinilo; y derivados o productos modificados de los mismos, poliisobutileno, politetrahidrofurano, polianilina, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS), poliamidas tales como nailon, poliimididas, polidienos tales como poliisopreno y polibutadieno, polisiloxanos tales como siloxano de polidimetilo, polisulfonas, poliiminas, anhídridos poliácéticos, poliureas, polisulfuros, polifosfacenos, policetonas, polifenilenos, polihaloolefinas y derivados de éstos. Los preferidos entre estos son polietilenglicol, polisisopreno, poliisobutileno, polibutadieno, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, siloxano de polidimetilo, polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico y éter de polivinil metilo. Los más preferidos son polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, siloxano de polidimetilo, polietileno y polipropileno. Aún más preferido es el polietilenglicol.

50 El límite inferior del peso molecular promedio en masa de la molécula lineal es preferentemente 3000, mientras que el límite superior del mismo es preferentemente 300 000. Cuando el peso molecular promedio en masa de la molécula lineal es 3000 o más, la cantidad de movimiento de la molécula cíclica a lo largo de la molécula lineal aumenta de manera que la composición resultante que contiene polirotaxano da una sustancia curada con excelentes propiedades de relajación al estrés. Cuando el peso molecular promedio en masa de la molécula lineal es 300 000 o menos, el polirotaxano todavía muestra una compatibilidad más alta con el (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18. El límite inferior del peso molecular promedio en masa de la molécula lineal es más preferentemente 5000 y el límite superior del mismo es más preferentemente 100 000. El límite inferior es aún más preferentemente 10 000 y el límite superior es aún más preferentemente 50 000.

60 El peso molecular promedio de la molécula lineal en el presente documento es un valor equivalente de polietilenglicol calculado basándose en la medición por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC). Una columna usada para la determinación de un peso molecular promedio en masa equivalente de polietilenglicol por GPC es, por ejemplo, TSKgel SuperAWM-H (producida por Tosoh Corporation).

65 El peso molecular promedio de una molécula distinta de la molécula lineal es un valor equivalente de poliestireno calculado basándose en la medición por GPC, salvo que se especifique de otra manera. Una columna usada para la

determinación de un peso molecular promedio en masa equivalente de poliestireno por GPC es, por ejemplo, TSKgel SuperHM-H (producida por Tosoh Corporation).

5 El polirotaxano usado en la composición que contiene polirotaxano de la presente invención tiene preferentemente polietilenglicol como una molécula lineal y una molécula derivada de  $\alpha$ -ciclodextrina como una molécula cíclica.

10 Los grupos de sellado se colocan en ambos extremos de la molécula lineal incluida en la molécula cíclica para prevenir la separación de la molécula cíclica. El método para sellar ambos extremos de la molécula lineal con grupos de sellado puede ser un método convencionalmente conocido (por ejemplo, el método desvelado en JP-A 2005-154675).

15 Los ejemplos de los grupos de sellado incluyen grupos dinitrofenilo, ciclodextrinas, grupos adamantano, grupos tritilo, fluoresceínas, silsesquioxanos, pirenos, antracenos y cadenas principales o cadenas laterales de polímeros que tienen un peso molecular promedio en masa de 1000 a 1 000 000.

Se prefieren entre estos los grupos dinitrofenilo, grupos tritilo, fluoresceínas, silsesquioxanos y pirenos. Lo más preferido son los grupos adamantano y los grupos tritilo.

20 Los ejemplos del polímero que tiene un peso molecular promedio en masa de 1000 a 1 000 000 incluyen poliamida, poliuretano de poliamida, siloxano de polidimetilo y éster poliacrílico.

Pueden estar presentes dos o más clases de estos grupos de sellado juntas en el polirotaxano.

25 El límite inferior de la cantidad de polirotaxano con respecto a la composición entera que comprende polirotaxano de la presente invención es preferentemente un 0,2 % en masa, mientras que el límite superior de la misma es preferentemente un 30 % en masa. Cuando la cantidad del polirotaxano es un 0,2 % en masa o más, la composición que contiene polirotaxano de la presente invención puede dar una sustancia curada con excelente resistencia. Cuando la cantidad del polirotaxano es un 30 % en masa o menos, la composición que contiene polirotaxano de la presente invención puede dar una sustancia curada con excelente flexibilidad o elongación a la rotura. El límite inferior de la cantidad del polirotaxano con respecto a la composición entera que comprende polirotaxano de la presente invención es más preferentemente un 0,5 % en masa, mientras que el límite superior de la misma es más preferentemente un 20 % en masa.

35 La composición que contiene polirotaxano de la presente invención contiene un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18. La composición que contiene polirotaxano de la presente invención que contiene un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 es excelente en transparencia y resistencia al clima y además exhibe adhesividad favorable cuando se usa en un adhesivo transparente sensible a presión, por ejemplo.

40 Los ejemplos del grupo alquilo C4-C18 en el (met)acrilato de alquilo incluyen un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo n-octilo y un grupo octadecilo. En términos de la disponibilidad de materias primas, se prefieren un grupo n-butilo, un grupo n-hexilo y un grupo n-octilo.

45 Los ejemplos del (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 incluyen (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-metilbutilo, (met)acrilato de 2-etilbutilo, (met)acrilato de 3-metilbutilo, (met)acrilato de 1,3-dimetilbutilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de dodecilo y (met)acrilato de octadecilo. Se prefieren entre estos (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de dodecilo y (met)acrilato de octadecilo en términos de transparencia, disponibilidad y eficiencia económica.

50 Estos (met)acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo C4-C18 pueden usarse solos, o en combinación de dos o más de los mismos.

55 El límite inferior de la cantidad de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 con respecto a la composición entera que contiene polirotaxano de la presente invención es preferentemente un 50 % en masa. Cuando la cantidad del (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 es un 50 % en masa o más, la composición resultante tiene excelente transparencia. El límite inferior de la cantidad del (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 es más preferentemente un 60 % en masa.

60 El límite superior de la cantidad de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 con respecto a la composición entera que contiene polirotaxano de la presente invención es preferentemente un 99 % en masa, más preferentemente un 95 % en masa en términos de la resistencia de la sustancia curada, por ejemplo.

65 La composición que contiene polirotaxano de la presente invención contiene preferentemente un iniciador de la polimerización de radicales.

La composición que contiene polirotaxano de la presente invención puede contener, hasta el grado en que los objetos de la presente invención no se deterioren, un agente de curado, un catalizador de curado, un agente de reticulado, un agente de acoplamiento, un agente de nivelado, un lubricante, un agente antiestático, un antioxidante, un estabilizante de la luz, un estabilizante del calor, un agente anti-coloreado, un desactivador metálico, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un material fotocatalítico, un inhibidor del óxido, un agente repelente de agua, un material conductor, un agente anti-bloqueante, un suavizante, un agente de liberación de molde, un desespumante, un abrillantador fluorescente, un agente de azulado y un disolvente.

La composición que contiene polirotaxano de la presente invención se produce, por ejemplo, agitando y disolviendo el polirotaxano, el (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 y aditivos añadidos opcionalmente en un envase para agitar.

La composición que contiene polirotaxano de la presente invención tiene excelente transparencia y por lo tanto se usa adecuadamente como una materia prima para un adhesivo transparente sensible a presión, por ejemplo. La composición que contiene polirotaxano de la presente invención se considera ser ventajosa incluso en aplicaciones en que la transparencia no se requiere debido a que las funciones del polirotaxano pueden ejercerse suficientemente.

#### - Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar una composición que contiene polirotaxano que tiene excelente transparencia.

#### Descripción de las realizaciones

La presente invención se describe más específicamente en lo siguiente con referencia a, pero no limitado a, los ejemplos. El polirotaxano usado en los ejemplos de preparación se preparó con referencia al método desvelado en la Bibliografía de Patente 1.

(Ejemplo 1 de preparación)

Se preparó una cantidad de 300 g de una solución de xileno al 35 % en masa de polirotaxano (tasa de inclusión de molécula cíclica: 25 %, peso molecular promedio en masa: 470 000, valor hidroxil: 74 mg KOH/g) teniendo polietilenglicol (peso molecular promedio en masa: 35 000) como una molécula lineal,  $\alpha$ -ciclodextrina (grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 51 %) en la que se introduce un grupo hidroxipropilo y después se polimerizó por injerto  $\epsilon$ -caprolactona como una molécula cíclica y grupos de amina de adamantano como grupos de sellado. La solución se combinó con 4,17 g de isocianato de n-butilo y se agitó a 25 °C durante 30 minutos, se calentó a 60 °C y reaccionó a esa temperatura durante cuatro horas. La solución de reacción obtenida se enfrió a 25 °C, se añadió a una gran cantidad de metanol y se agitó y se sometió a centrifugación para la recuperación de un precipitado. El precipitado obtenido se disolvió en una gran cantidad de acetona, se añadió a una gran cantidad de metanol y se agitó para precipitarse de nuevo y se centrifugó para la recuperación del precipitado. El precipitado obtenido se secó para dar 104,7 g de polirotaxano (PR-1) en el que se introdujo un grupo n-butilo en la molécula cíclica. La tasa de introducción del grupo n-butilo en el polirotaxano (PR-1) fue el 29 %.

(Ejemplo 2 de preparación)

Se preparó una cantidad de 107,5 g de polirotaxano (PR-2) en el que se introdujo un grupo n-butilo en la molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 1 de preparación, excepto que la cantidad de isocianato de n-butilo se cambió a 6,94 g. La tasa de introducción del grupo n-butilo en el polirotaxano (PR-2) fue el 48 %.

(Ejemplo 3 de preparación)

Se preparó una cantidad de 112,3 g de polirotaxano (PR-3) en el que se introdujo un grupo n-butilo en la molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 1 de preparación, excepto que la cantidad de isocianato de n-butilo se cambió a 9,72 g. La tasa de introducción del grupo n-butilo en el polirotaxano (PR-3) fue el 70 %.

(Ejemplo 4 de preparación)

Se preparó una cantidad de 111,5 g de polirotaxano (PR-4) en el que se introdujo un grupo n-hexilo en la molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 1 de preparación, excepto que los 4,17 g de isocianato de n-butilo se cambiaron a 8,90 g de isocianato de n-hexilo. La tasa de introducción del grupo n-hexilo en el polirotaxano (PR-4) fue el 49 %.

## (Ejemplo 5 de preparación)

Se preparó una cantidad de 112,2 g de polirotaxano (PR-5) en el que se introdujo un grupo n-hexilo en la molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 1 de preparación, excepto que los 4,17 g de isocianato de n-butilo se cambiaron a 10,9 g de isocianato de n-octilo. La tasa de introducción del grupo n-octilo en el polirotaxano (PR-5) fue el 47 %.

## (Ejemplo 6 de preparación)

Parte de la solución de reacción obtenida en el Ejemplo 2 de preparación se tomó, se purificó usando metanol y acetona de la misma manera que en el Ejemplo 2 de preparación y se secó. El polirotaxano resultante tuvo una tasa de introducción de un grupo n-butilo del 48 %. La solución de reacción restante se combinó con 50 mg de dibutilhidroxitolueno y se agitó a 25 °C durante 15 minutos para la disolución del dibutilhidroxitolueno. La solución resultante se combinó después con 10,5 g de isocianato de 2-metacrililoietilo, se agitó a 25 °C durante 30 minutos, se calentó a 60 °C y reaccionó a esa temperatura durante cuatro horas. La solución de reacción resultante se enfrió a 25 °C, se añadió a una gran cantidad de metanol y se agitó y se sometió a centrifugación para la recuperación de un precipitado. El precipitado obtenido se disolvió en una gran cantidad de acetona, se añadió a una gran cantidad de metano y se agitó para precipitar de nuevo y se sometió a centrifugación para la recuperación del precipitado. El precipitado obtenido se secó para dar 115,3 g de polirotaxano (PR-6) en el que se introdujeron un grupo n-butilo y un grupo metacrililo en una molécula cíclica. La tasa de introducción del grupo n-butilo en el polirotaxano (PR-6) fue un 48 % como se mencionó anteriormente y la tasa de introducción del grupo metacrililo en el mismo fue un 51 %.

## (Ejemplo 7 de preparación)

Se preparó una cantidad de 115,7 g de polirotaxano (PR-7) en el que se introdujeron un grupo n-hexilo y un grupo metacrililo en una molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 6 de preparación, excepto que parte de la solución de reacción obtenida en el Ejemplo 4 de preparación se usó en lugar de la parte de la solución de reacción obtenida en el Ejemplo 2 de preparación. La tasa de introducción del grupo n-hexilo en el polirotaxano (PR-7) fue un 49 % y la tasa de introducción del grupo metacrililo en el mismo fue un 49 %.

## (Ejemplo 8 de preparación)

Se preparó una cantidad de 119,5 g de polirotaxano (PR-8) en el que se introdujeron un grupo n-octilo y un grupo acrililo en una molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 6 de preparación, excepto que parte de la solución de reacción obtenida en el Ejemplo 5 de preparación se usó en lugar de la solución de reacción obtenida en el Ejemplo 2 de preparación y que se usaron 9,87 g de isocianato de 2-acrililoietilo en lugar de 10,5 g de isocianato de 2-metacrililoietilo. La tasa de introducción del grupo n-octilo en el polirotaxano (PR-8) fue un 47 % y la tasa de introducción del grupo acrililo en el mismo fue un 48 %.

## (Ejemplo 9 de preparación)

Se preparó una cantidad de 300 g de una solución de xileno al 35 % en masa de polirotaxano (tasa de inclusión de molécula cíclica: 25 %, peso molecular promedio en masa: 470 000, valor hidroxilo: 74 mg KOH/g) teniendo polietilenglicol (peso molecular promedio en masa: 35 000) como una molécula lineal,  $\alpha$ -ciclodextrina (grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 51 %) en la que se introduce un grupo hidroxipropilo y después se polimerizó por injerto  $\epsilon$ -caprolactona como una molécula cíclica y grupos de amina de adamantano como grupos de sellado. La solución se añadió a una gran cantidad de metanol, se agitó y se sometió a centrifugación para la recuperación de un precipitado. El precipitado obtenido se disolvió en una gran cantidad de acetona, se añadió a una gran cantidad de metanol y se agitó para precipitarse de nuevo y se centrifugó para la recuperación del precipitado. El precipitado obtenido se secó para dar 99,8 g de polirotaxano (PR-9) en el que no se introdujeron grupos alquilo C4-C18 en la molécula cíclica.

## (Ejemplo 10 de preparación)

Se preparó una cantidad de 300 g de una solución de xileno al 35 % en masa de polirotaxano (tasa de inclusión de molécula cíclica: 25 %, peso molecular promedio en masa: 470 000, valor hidroxilo: 74 mg KOH/g) teniendo polietilenglicol (peso molecular promedio en masa: 35 000) como una molécula lineal,  $\alpha$ -ciclodextrina (grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 51 %) en la que se introduce un grupo hidroxipropilo y después se polimerizó por injerto  $\epsilon$ -caprolactona como una molécula cíclica y grupos de amina de adamantano como grupos de sellado. La solución se combinó con 50 mg de dibutilhidroxitolueno y se agitó a 25 °C durante 15 minutos de tal manera que el dibutilhidroxitolueno se disolviera. Después, la solución resultante se combinó con 10,5 g de isocianato de 2-metacrililoietilo, se agitó a 25 °C durante 30 minutos, se calentó a 60 °C y reaccionó a esa temperatura durante cuatro horas. La solución de reacción resultante se enfrió a 25 °C, se añadió a una gran cantidad de metanol y se agitó y se sometió a centrifugación para la recuperación de un precipitado. El precipitado obtenido se disolvió en una gran cantidad de acetona, se añadió a una gran cantidad de metanol y se agitó para precipitar de nuevo y se sometió a centrifugación para la recuperación del precipitado. El precipitado obtenido se secó para dar 113,4 g de

polirotaxano (PR-10) en el que no se introdujeron grupos alquilo C4-C18 pero se introdujo un grupo metacrilóilo en la molécula cíclica. La tasa de introducción del grupo metacrilóilo en el polirotaxano (PR-10) fue un 50 %.

(Ejemplo 11 de preparación)

5 Se preparó una cantidad de 116,5 g de polirotaxano (PR-11) en el que no se introdujo grupo alquilo C4-C18 pero se introdujo un grupo metacrilóilo en una molécula cíclica de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que la cantidad de isocianato de 2-metacrilóiloetilo se ajustó a 15,2 g. La tasa de introducción del grupo metacrilóilo en el polirotaxano (PR-11) fue un 71 %.

10 (Ejemplos 1 a 15, Ejemplos comparativos 1 a 5)

Una botella de muestra de 30 ml equipada con un elemento de agitación se cargó con los materiales cada uno en una cantidad mostrada en la Tabla 1 y los contenidos se agitaron a 25 °C durante una hora.

15 En la Tabla 1, "2-EHA" se refiere a acrilato de 2-etilhexilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "BA" se refiere a acrilato de n-butilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y "LA" se refiere a acrilato de dodecilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.).

20 <Evaluación>

Cada una de las composiciones que contienen polirotaxano obtenidas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se sometió a la siguiente evaluación. La Tabla 1 muestra los resultados.

25 (Transparencia)

Cada una de las composiciones que contienen polirotaxano obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos se observó visualmente a 25 °C y a 40 °C. La transparencia se evaluó basándose en los siguientes criterios: Una composición sin turbidez a 25 °C y a 40 °C se consideró ser "excelente (OO)"; Una composición con turbidez ligera a 25 °C pero sin turbidez a 40 °C se consideró ser "justa (O)"; Una composición con alta turbidez o separación tanto a 25 °C como a 40 °C se consideró ser "pobre (x)".

[Tabla 1]

	Polirotaxano			(Met)acrilato de alquilo C4-C18		
	Clase	Tasa de introducción de cada grupo en la molécula cíclica	Cantidad (g)	Cantidad (g) de 2-EHA	Cantidad (g) de B A	Cantidad (g) de LA
Ejemplo 1	PR-1	n-Butilo: 29 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo 2	PR-2	n-Butilo: 48 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo 3	PR-3	n-Butilo: 70 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo 4	PR-4	n-Hexilo: 49 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo 5	PR-5	n-Octilo: 47 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo 6	PR-6	n-Butilo: 48 % Metacrilóilo: 51 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo 7	PR-2	n-Butilo: 48 %	9,00	—	21,00	—
Ejemplo 8	PR-4	n-Hexilo: 49 %	9,00	—	21,00	—
Ejemplo 9	PR-5	n-Octilo: 47 %	9,00	—	21,00	—
Ejemplo 10	PR-3	n-Butilo: 70 %	9,00	—	—	21,00
Ejemplo 11	PR-2	n-Butilo: 48 %	3,00	27,00	—	—
Ejemplo 12	PR-5	n-Octilo: 47 %	3,00	27,00	—	—
Ejemplo 13	PR-6	n-Butilo: 48 % Metacrilóilo: 51 %	6,00	12,00	12,00	—
Ejemplo 14	PR-7	n-Hexilo: 49 % Metacrilóilo: 49 %	6,00	—	12,00	12,00
Ejemplo 15	PR-8	n-Octilo: 47 % Acriloilo: 48 %	6,00	8,00	8,00	8,00
Ejemplo comparativo 1	PR-9	-	9,00	21,00	—	—
Ejemplo comparativo 2	PR-9	-	3,00	27,00	—	—
Ejemplo comparativo 3	PR-10	Metacrilóilo: 50 %	9,00	21,00	—	—
Ejemplo comparativo 4	PR-10	Metacrilóilo: 50 %	3,00	27,00	—	—

	Polirotaxano			(Met)acrilato de alquilo C4-C18		
	Clase	Tasa de introducción de cada grupo en la molécula cíclica	Cantidad (g)	Cantidad (g) de 2- EHA	Cantidad (g) de B A	Cantidad (g) de LA
Ejemplo comparativo 5	PR-11	Metacrilóilo: 71 %	9,00	21,00	—	—

(Tabla 1 continuación)

Cantidad (% en peso) de polirotaxano	Cantidad (% en peso) de (Met)acrilato de alquilo C4-C18	Transparencia
30	70	O
30	70	oo
30	70	o
10	90	o
10	90	oo
20	80	oo
20	80	oo
20	80	oo
30	70	X
10	90	X
30	70	X
10	90	X
30	70	X

5 En el caso de los polirotaxanos que no tienen grupo alquilo C4-C18 en la molécula cíclica como se usa en los Ejemplos Comparativos 1 a 5, cada uno tuvo poca compatibilidad con un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 en la molécula cíclica como se usa en los Ejemplos 1 a 15, cada uno tuvo compatibilidad favorable con un (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C4-C18 para dar una composición transparente.

10 **Aplicabilidad industrial**

La presente invención puede proporcionar una composición que contiene polirotaxano que tiene excelente transparencia.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que contiene polirotaxano, que comprende:
  - 5 un polirotaxano que tiene una molécula cíclica, una molécula lineal enhebrada a través de una cavidad de la molécula cíclica de manera ensartada y grupos de sellado que tapan ambos extremos de la molécula lineal; y un (met)acrilato de alquilo, que tiene un grupo alquilo C4-C18, teniendo el polirotaxano al menos una molécula cíclica, que tiene un grupo alquilo C4-C18.
- 10 2. La composición que contiene polirotaxano de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de (met)acrilato de alquilo, que tiene un grupo alquilo C4-C18 es un 50 % en masa o más.