

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 365**

51 Int. Cl.:

**C08F 290/10** (2006.01)

**C08B 37/16** (2006.01)

**C08L 5/16** (2006.01)

**C08F 283/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/JP2013/082572**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14112234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13871673 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2947104**

54 Título: **Composición para materiales blandos, y material blando**

30 Prioridad:

**21.01.2013 JP 2013008506**

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

**10.03.2020**

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 y  
HASHIMOTO NAOYUKI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 747 365 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 para materiales blandos, y material blando

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición para materiales blandos que contiene polirotaxano. La presente invención también se refiere a un material blando producido usando la composición para materiales blandos.

### 10 **Técnica antecedente**

El polirotaxano que incluye una molécula cíclica, un roscado de molécula lineal a través de una cavidad de la molécula cíclica de una forma ensartada, y grupos protectores que protegen ambos extremos de la molécula lineal tiene determinadas características viscoelásticas y similares y, por tanto, se espera que se utilice en diversos campos. Para reflejar las características viscoelásticas específicas del polirotaxano en un material, se considera el uso de polirotaxano como agente de reticulación.

Como material que contiene polirotaxano como agentes de reticulación, La Bibliografía de patentes 1 divulga un elastómero de uretano que tiene una baja deformación permanente, una baja propiedad de relajación de tensiones, y una baja pérdida por histéresis.

La Bibliografía de patentes 2 divulga un adhesivo que tiene a la vez una elevada propiedad de relajación de tensiones y una elevada fuerza de sujeción debida a la reticulación entre un copolímero de éster (met)acrílico que tiene un grupo hidroxil y polirotaxano. Durante la reticulación, los grupos hidroxil del polirotaxano y del copolímero de (met)acrilato se utilizan como puntos de reacción. De manera habitual, los grupos hidroxil apenas reaccionan entre sí directamente y, por tanto, se unen químicamente entre sí a través de un isocianato polifuncional.

### **Lista de citas**

30 - Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: JP-A 2011-241401

Bibliografía de patentes 2: JP-A 2010-138258

### 35 **Sumario de la invención**

#### **- Problema técnico**

El elastómero de uretano divulgado en la Bibliografía de patentes 1 es un material de uretano y, por tanto, es probable que esté coloreado y sea inadecuado en aplicaciones que requieren transparencia a la luz visible. Por otra parte, el elastómero de uretano tiene desafortunadamente una baja propiedad de relajación de tensiones.

El adhesivo divulgado en la Bibliografía de patentes 2 tiene tanto una elevada propiedad de relajación de tensiones y una elevada fuerza de sujeción, pero puede tener una resistencia insuficiente. Por otra parte, puesto que se utiliza un isocianato polifuncional, surgen problemas relativos a la seguridad durante la producción y dificultades para utilizar un componente que reacciona con isocianato.

La presente invención se dirige a proporcionar una composición para materiales blandos, lo que permite la producción de un material blando de excelente transparencia, una propiedad de relajación de tensiones, y resistencia, y que tiene una propiedad de alargamiento que no disminuye mucho ni siquiera a temperaturas elevadas. La presente invención también está destinada a proporcionar un material blando producido usando la composición para materiales blandos.

#### **- Solución del problema**

55 La presente invención se define de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a una composición para materiales blandos que contiene polirotaxano y un monómero radicalario polimerizable, incluyendo el polirotaxano una molécula cíclica, una molécula lineal roscada a través de la cavidad de la molécula cíclica de una forma ensartada, y grupos protectores que protegen ambos extremos de la molécula lineal, teniendo el polirotaxano al menos una molécula cíclica con un grupo radicalario polimerizable, teniendo el polirotaxano al menos dos grupos radicalarios polimerizables.

La presente invención se describe específicamente en lo sucesivo.

65 Los presentes inventores hallaron que un material blando de excelente transparencia, propiedad de relajación de tensiones, y resistencia, y que tiene una propiedad de alargamiento que no disminuye mucho ni siquiera a

temperaturas elevadas se puede obtener mediante la introducción de un grupo radicalario polimerizable en una molécula cíclica de polirotaxano y utilizando el polirotaxano como agente de reticulación para un monómero radicalario polimerizable, completando de esta forma la presente invención.

- 5 Se proporciona una descripción del motivo por el cual un material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención tiene excelentes propiedades de relajación de tensiones y de resistencia con referencia a los dibujos.

10 Las Fig. 1 son diagramas esquemáticos que ilustran estructuras ilustrativas de un material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención. Como se muestra en la Fig. 1(a), en un material blando, los segmentos poliméricos 1 derivados de un monómero radicalario polimerizable se reticulan mediante un segmento 2 derivado del polirotaxano. En el segmento 2 derivado del polirotaxano, una molécula lineal 3 se enrosca a través de las cavidades de moléculas cíclicas 4 de una forma ensartada para incluirse en su interior, y ambos extremos de la molécula lineal 3 se protegen con los grupos protectores 5. Los grupos radicalarios polimerizables en un polímero derivado del monómero radicalario polimerizable reaccionan con grupos radicalarios polimerizables del polirotaxano para formar los puntos de reticulación 6, de forma que el polímero derivado del monómero radicalario polimerizable está reticulado. En la composición para materiales blandos de la presente invención, el polirotaxano a reaccionar con un polímero derivado del monómero radicalario polimerizable tiene grupos radicalarios polimerizables en las moléculas cíclicas 4. Por consiguiente, los puntos de reticulación 6 se forman sobre las moléculas cíclicas 4 y se pueden desplazar libremente a lo largo de la molécula lineal 3 junto con las moléculas cíclicas 4.

20 Como se muestra en la Fig. 1(b), cuando el material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención se alarga, los puntos de reticulación 6 se desplazan a lo largo de la molécula lineal 3. De esta manera, las tensiones no se concentran, sino que se distribuyen.

25 Como se ha descrito anteriormente, un material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención puede distribuir las tensiones con el desplazamiento de los puntos de reticulación cuando se aplica una fuerza desde el exterior. Dicho material blando es más excelente en la propiedad de relajación de tensiones y resistencia en comparación con un material blando producido usando un agente de reticulación convencional que proporcione puntos de reticulación inmovilizados. Por otra parte, dicho material blando está formado mediante la reticulación de un polímero derivado de un monómero radicalario polimerizable y, por tanto, tiene una transparencia excelente. En materiales poliméricos comunes, la elongación de rotura tiende a disminuir a temperaturas elevadas. En el caso de un material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención, sin embargo, la elongación de rotura no disminuye mucho o incluso aumenta a temperaturas elevadas.

30 La composición para materiales blandos de la presente invención contiene polirotaxano que incluye una molécula cíclica, una molécula lineal roscada a través de la cavidad de la molécula cíclica de una forma ensartada, y grupos protectores que protegen ambos extremos de la molécula lineal.

40 La molécula cíclica no está especialmente limitada, siempre que pueda incluir una molécula lineal roscada a través de una cavidad de la misma de una forma ensartada y que se pueda desplazar a lo largo de la molécula lineal. Como método para incluir la molécula lineal en la molécula cíclica, se puede utilizar un método convencionalmente conocido (por ejemplo, el método divulgado en el documento JP-A 2005-154675).

45 El término "cíclico" de la molécula cíclica tal como se usa en el presente documento se refiere a un estado de una molécula que es sustancialmente cíclico. Siempre que la molécula pueda desplazarse a lo largo de la molécula lineal, la molécula cíclica no tiene que tener una estructura cíclica cerrada y puede tener, por ejemplo, una estructura helicoidal.

50 Ejemplos de molécula cíclica incluyen polímeros cíclicos tales como poliéter cíclico, poliéster cíclico, y polieteramina cíclica, y ciclodextrina.

Ejemplos de polímeros cíclicos incluyen éteres 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.

55 La molécula cíclica se selecciona de manera adecuada de acuerdo con el tipo de molécula lineal que se va a utilizar. Se prefieren las ciclodextrinas tales como  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina y  $\gamma$ -ciclodextrina, porque están fácilmente disponibles y el tipo de grupos protectores se puede seleccionar entre muchos. Por ejemplo, como se describe más adelante, cuando se selecciona el polietilenglicol como la molécula lineal, se prefiere  $\alpha$ -ciclodextrina debido a la estabilidad del complejo de inclusión que se puede obtener.

60 Cuando se utiliza la ciclodextrina como molécula cíclica, una parte de grupos hidroxilo de la ciclodextrina pueden estar sustituidos con un sustituyente capaz de transmitir la solubilidad del polirotaxano al monómero radicalario polimerizable. Ejemplos de un sustituyente capaz de transmitir la solubilidad incluyen un grupo acetilo, un grupo alquilo C1-C18, un grupo tritilo, un grupo trimetilsililo, un grupo fenilo, una cadena de poliéster, una cadena de oxietileno, y una cadena de éster poliacrílico. Cada uno de estos sustituyentes se puede introducir en solitario, o se pueden

introducir dos o más de estos. Cuando se introducen dos o más sustituyentes, por ejemplo, cuando se introducen una cadena de oxietileno y una cadena de poliéster, un grupo hidroxilo de la ciclodextrina se sustituye en primer lugar con una cadena de oxietileno, y se introduce una cadena de poliéster desde un grupo hidroxilo en un extremo de la cadena de oxietileno introducida. Además, se puede introducir una cadena de policaprolactona (poliéster) mediante la adición de un grupo hidroxipropilo a un grupo hidroxilo presente en la ciclodextrina y realizando a continuación una polimerización con apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona a través de un grupo hidroxilo del grupo hidroxipropilo.

Desde el punto de vista de mejorar la solubilidad de polirotaxano en el monómero radicalario polimerizable, la tasa de introducción (grado de sustitución) de los sustituyentes es preferentemente de 10 al 90 % y más preferentemente de 30 al 70 % con respecto a los grupos hidroxilo de la ciclodextrina.

El polirotaxano en la composición para materiales blandos de la presente invención contiene al menos una molécula cíclica que tiene un grupo radicalario polimerizable, y tiene al menos dos grupos radicalarios polimerizables. En términos de dispersabilidad de tensiones de un material blando que se puede obtener, el polirotaxano tiene preferentemente al menos dos moléculas cíclicas, teniendo cada una un grupo radicalario polimerizable.

El grupo radicalario polimerizable se puede introducir directamente en un punto de reacción de la molécula cíclica, por ejemplo, un grupo hidroxilo de la ciclodextrina. Como alternativa, el grupo radicalario polimerizable se puede introducir en un punto de reacción final de un sustituyente capaz de transmitir la solubilidad, por ejemplo, un grupo hidroxilo en un extremo de una cadena de policaprolactona formada mediante la adición de un grupo hidroxipropilo a un grupo hidroxilo de la ciclodextrina, y a continuación realizando una polimerización con apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona a través del grupo hidroxilo del grupo hidroxipropilo para introducir una cadena de policaprolactona (poliéster).

La tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables es del 5 % como mínimo y preferentemente del 10 % como mínimo. La tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables es preferentemente 90 % como máximo y más preferentemente 80% como máximo.

Se proporciona una explicación de cómo calcular la tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables en un caso donde la molécula cíclica es ciclodextrina.

(Caso donde un grupo radicalario polimerizable se introduce directamente en un grupo hidroxilo de la ciclodextrina o caso donde el sustituyente que se introduce previamente en la ciclodextrina para transmitir la solubilidad tiene un grupo hidroxilo)

De conformidad con el documento "JIS K 0070", la cantidad de sustancia A1 (mol) de grupos hidroxilo por mol de polirotaxano antes de introducir los grupos radicalarios polimerizables se obtiene dependiendo del valor de hidroxilo del polirotaxano antes de introducir los grupos radicalarios polimerizables. Análogamente, la cantidad de sustancia A2 (mol) de grupos hidroxilo por mol del polirotaxano después de introducir los grupos radicalarios polimerizables se obtiene dependiendo del valor de hidroxilo del polirotaxano tras la introducción de los grupos radicalarios polimerizables. Usando estos valores obtenidos, la tasa de introducción se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\text{Tasa de introducción (\%)} \text{ de grupos radicalarios polimerizables} = \{(A1 - A2)/A1\} \times 100.$$

(Caso donde el sustituyente previamente introducido en la ciclodextrina para transmitir la solubilidad no tiene ningún grupo hidroxilo)

De conformidad con el documento "JIS K 0070", la cantidad de sustancia A3 (mol) de grupos hidroxilo por mol de polirotaxano antes de introducir los grupos transmisores de solubilidad se obtiene dependiendo del valor de hidroxilo del polirotaxano antes de introducir los grupos transmisores de solubilidad. Análogamente, la cantidad de sustancia A4 (mol) de grupos hidroxilo por mol de polirotaxano después de introducir los grupos transmisores de solubilidad se obtiene dependiendo del valor de hidroxilo del polirotaxano tras la introducción de los grupos transmisores de solubilidad. La cantidad de sustancia A5 (mol) de grupos hidroxilo por mol de polirotaxano después de introducir los grupos radicalarios polimerizables se obtiene dependiendo del valor de hidroxilo del polirotaxano tras la introducción de los grupos radicalarios polimerizables. Usando estos valores obtenidos, la tasa de introducción se puede calcular usando la siguiente ecuación:

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

Cuando el punto de reacción a partir del cual un sustituyente se introduce no es un grupo hidroxilo, tal como el caso donde la molécula cíclica no es ciclodextrina, la cantidad de sustancia de los grupos reactivos por mol de polirotaxano se obtiene por un método de medir el número de puntos de reacción (grupos reactivos), en lugar del método de conformidad con el documento "JIS K 0070". Usando los valores obtenidos, la tasa de introducción de grupos radicalarios polimerizables se puede calcular de la misma forma que en el anterior método de cálculo.

Ejemplos de grupos radicalarios polimerizables de la molécula cíclica incluyen un grupo (met)acrililo, un grupo vinilo, y un grupo maleimida. Los grupos radicalarios polimerizables incluyen preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo (met)acrililo y un grupo vinilo, y más preferentemente un grupo (met)acrililo en

términos de una excelente polimerizabilidad radicalaria.

El término "grupo (met)acrililo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un "grupo acrililo" y un "grupo metacrililo".

5 Los grupos radicalarios polimerizables se pueden introducir haciendo reaccionar un grupo reactivo, tal como un grupo hidroxilo de una molécula cíclica antes de introducir los grupos radicalarios polimerizables, con un compuesto que tenga un grupo funcional reactivo con el grupo reactivo y un grupo radicalario polimerizable.

10 Ejemplos del compuesto que tiene un grupo radicalario polimerizable y un grupo funcional reactivo con el grupo reactivo incluyen, cuando un grupo (met)acrililo se introduce como un grupo radicalario polimerizable, cloruro de (met)acrililo, anhídrido de ácido (met)acrílico, isocianato de 2-(met)acrililoxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de glicidilo,  $\alpha$ -metacrililoxi- $\gamma$ -butirolactona, y  $\beta$ -metacrililoxi- $\gamma$ -butirolactona.

15 Cuando un grupo vinilo se introduce como un grupo radicalario polimerizable, los ejemplos incluyen ácido p-vinilbenzoico, p-t-butil estireno, isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil bencilo, y cloroacetato de vinilo.

20 Cuando un grupo maleimida se introduce como un grupo radicalario polimerizable, los ejemplos incluyen ácido 3-maleimidopropiónico, 3-maleimidopropionato de N-succinimidilo, 4-maleimidobutirato de N-succinimidilo, y 6-maleimidohexanoato de N-succinimidilo.

En términos de disponibilidad y facilidad de reacción, se prefieren cloruro de (met)acrililo, etilisocianato de 2-(met)acrililoxi, (met)acrilato de glicidilo, isocianato de 3-isopropenil- $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil bencilo, y cloroacetato de vinilo.

25 La tasa de inclusión se refiere a un cociente (en porcentaje) de la cantidad de inclusión real de la molécula cíclica con respecto a la máxima cantidad de inclusión de la molécula cíclica cuando la molécula lineal se incluye en la molécula cíclica. La tasa de inclusión es preferentemente del 0,1 % como mínimo y del 60 % como máximo, más preferentemente 1 % como mínimo y del 50 % como máximo, y aún más preferentemente del 5 % como mínimo y del 40 % como máximo.

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

35 La molécula lineal no está especialmente limitada siempre que se pueda incluir en la cavidad de una molécula cíclica de una forma ensartada. Ejemplos de los mismos incluyen poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(ácido metacrílico), resinas de celulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa), poli(acrilamida), óxido de polietileno, polietilenglicol, polipropilenglicol, resinas de polivinilacetato, polivinil metil éter, poliamina, polietilenimina, caseína, gelatina, almidón, y/o copolímeros de los mismos, resinas de poliolefina tales como polietileno, polipropileno, y resinas copoliméricas con otros monómeros olefínicos, resinas de poliéster, resinas de poli(cloruro de vinilo), resinas de poliestireno tales como poliestireno y copolímeros de acrilonitrilo-estireno, resinas acrílicas tales como poli(metacrilato de metilo), copolímeros de (met)acrilato, y resina de copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo, resinas de policarbonato, resinas de poliuretano, resina de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resina de polivinilbutiral, y derivados o productos modificados de los mismos, poliisobutileno, politetrahidrofurano, polianilina, copolímeros de acrilonitrilo-butadienoestireno (resina ABS), poliamidas, tales como nailon, poliiimidias, polidienos tales como poliisopreno y polibutadieno, polisiloxanos tales como polidimetilsiloxano, polisulfonas, poliiminas, poli(anhídrido acético), poliureas, polisulfuros, polifosfacenos, policetonas, polifenilenos, polihaloolefinas, y derivados de los mismos. Entre estos, se prefieren polietilenglicol, poliisopreno, poliisobutileno, polibutadieno, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, polidimetil siloxano, polietileno, polipropileno, poli(alcohol vinílico), y polivinil metil éter. Son más preferidos polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, polidimetil siloxano, polietileno, y polipropileno. Aún más preferido es polietilenglicol.

55 El término "(met)acrilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a "acrilo" y "metacrilo".

60 La molécula lineal tiene un peso molecular promedio en masa de preferiblemente 3000 como mínimo y de 300000 como máximo. Cuando la molécula lineal tiene un peso molecular promedio en masa de 3000 o más, la molécula cíclica se puede desplazar mejor a lo largo de la molécula lineal, de manera que el material blando obtenible tiene una excelente propiedad de relajación de tensiones. Cuando la molécula lineal tiene un peso molecular promedio en masa de 300000 o menos, el polirotaxano tiene solubilidad suficiente en un monómero radicalario polimerizable. La molécula lineal tiene un peso molecular promedio en masa más preferentemente de 5000 como mínimo y de 100000 como máximo, y aún más preferentemente de 10000 como mínimo y de 50000 como máximo.

65 El peso molecular promedio en masa utilizado en el presente documento es un valor equivalente de propilenglicol basado en la medición por cromatografía de exclusión molecular (CEM). Una columna utilizada en la determinación del peso molecular promedio en masa equivalente de polietilenglicol por CEM es, por ejemplo, TSKgel SuperAWM-H

(producida por TOSOH CORPORATION).

El peso molecular promedio en masa de una molécula distinta de la molécula lineal es, salvo que se especifique otra cosa, un valor equivalente de poliestireno basado en la medición por CEM. Una columna utilizada en la determinación del peso molecular promedio en masa equivalente de poliestireno por CEM es, por ejemplo, TSKgel SuperHM-M (producida por TOSOH CORPORATION).

El polirotaxano utilizado en la composición para materiales blandos de la presente invención preferentemente incluye polietilenglicol como molécula lineal y una molécula derivada de  $\alpha$ -ciclodextrina como molécula cíclica.

Los grupos protectores se colocan en ambos extremos de la molécula lineal incluida en la molécula cíclica para evitar la separación de la molécula cíclica. El método para proteger ambos extremos de la molécula lineal con grupos protectores puede ser un método conocido convencionalmente (por ejemplo, el método divulgado en el documento JP-A 2005-154675).

Ejemplos de grupos protectores incluyen grupos dinitrofenilo, ciclodextrinas, grupos adamantano, grupos tritilo, fluoresceínas, silsesquioxanos, pirenos, antracenos, y cadenas principales o cadenas secundarias de polímeros que tengan un peso molecular promedio en masa de 1000 a 1000000.

Entre estos, se prefieren los grupos dinitrofenilo, ciclodextrinas, grupos adamantano, grupos tritilo, fluoresceínas, silsesquioxanos, y pirenos, y son más preferidos los grupos adamantano y los grupos tritilo.

Ejemplos de polímeros que tienen un peso molecular promedio en masa de 1000 a 1000000 incluyen poliamida, poliimida, poliuretano, polidimetil siloxano, y ésteres poliacrílicos.

En el polirotaxano pueden estar presentes dos o más grupos protectores.

La cantidad de polirotaxano en la composición para materiales blandos de la presente invención es preferentemente del 0,2 % en masa como mínimo y del 30 % en masa como máximo. Cuando la cantidad del polirotaxano es del 0,2 % en masa o más, el material blando obtenible tiene una resistencia excelente. Cuando la cantidad del polirotaxano es del 30 % en masa o menos, el material blando obtenible tiene una excelente flexibilidad y elongación de rotura. La cantidad de polirotaxano en la composición para materiales blandos de la presente invención es más preferentemente del 0,5 % en masa como mínimo y del 20 % en masa como máximo.

La composición para materiales blandos de la presente invención contiene un monómero radicalario polimerizable.

Ejemplos del monómero radicalario polimerizable incluyen monómeros de estireno, compuestos de vinilo, ácido (met)acrílico, y ésteres (met)acrílicos. En particular, la composición preferentemente contiene un monómero radicalario polimerizable con una función (monofuncional) que tiene un grupo radicalario polimerizable en una molécula para que la propiedad de relajación de tensiones se transmita suficientemente a un material blando obtenible. Por ejemplo, si se utiliza un monómero radicalario polimerizable polifuncional tal como un (met)acrilato polifuncional, están presentes gran cantidad de puntos de reticulación, y el efecto de transmitir una dispersibilidad de tensiones a un material blando obtenible puede no realizarse de manera suficiente.

Ejemplos de monómero de estireno incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2,4-dimilestireno,  $\alpha$ -etilestireno,  $\alpha$ -butilestireno,  $\alpha$ -hexilestireno, 4-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-bromoestireno, 4-nitroestireno, 4-metoxiestireno, y vinil tolueno.

Ejemplos del compuesto de vinilo incluyen ciclohexeno, 4-vinilciclohexeno, y 5-vinilbiciclo[2,2,1]hept-2-eno.

Ejemplos de ésteres (met)acrílicos de una función (monofuncionales) incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de *tert*-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 pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 3-etoxipropilo, acrilato de 2-etoxibutilo, acrilato de 3-etoxibutilo, (met)acrilato de dimetil aminoetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilato de etil- $\alpha$ -(hidroximetilo), acrilato de metil- $\alpha$ -(hidroximetilo), (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de feniletilo, N,N-dimetil (met)acrilamida, y N,N-dietil (met)acrilamida.

Ejemplos de ésteres (met)acrílicos de dos o más funciones (bifuncionales o superior) incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, sulfuro de bis(4-metacrililo tiófenilo), sulfuro de bis(2-metacrililo tióetilo), N,N'-metilenbisacrilamida, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol,

tetra(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y hexa(met)acrilato de dipentaeritritol.

5 Siempre que se puede transmitir suficientes flexibilidad, elongación y resistencia a un material blando obtenible, son preferidos ácido (met)acrílico, y ésteres (met)acrílicos, y son más preferidos ácido (met)acrílico, y ésteres (met)acrílico de una función (monofuncionales). Aún más preferidos son ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (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 pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 3-etoxipropilo, acrilato de 2-etoxibutilo, acrilato de 3-etoxibutilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilato de etil- $\alpha$ -(hidroximetilo) y acrilato de metil- $\alpha$ -(hidroximetilo). Son especialmente preferidos (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

15 Cada uno de estos monómeros radicalarios polimerizables se pueden usar solos, o dos o más de estos se pueden usar en combinación.

20 El término "n funcional (n es un número natural)", como se usa en el presente documento, se refiere a una posesión de n grupos radicalarios polimerizables en una molécula.

En el caso de utilizar dos o más tipos de monómeros radicalarios polimerizables, la relación entre monómeros radicalarios polimerizables se puede determinar adecuadamente en función de las propiedades deseadas a transmitir a un material blando.

25 La cantidad del monómero radicalario polimerizable es preferentemente del 35 % en masa como mínimo y del 99,8 % en masa como máximo basado en la cantidad de la composición completa para materiales blandos de la presente invención. Cuando la cantidad del monómero radicalario polimerizable está comprendida en el intervalo anterior, un material blando obtenible tiene excelente flexibilidad, elongación de rotura y resistencia. La cantidad del monómero radicalario polimerizable basada en la cantidad de la composición completa para materiales blandos de la presente invención es más preferentemente del 40 % en masa como mínimo y del 99,5 % en masa como máximo.

30 La relación (en masa) entre la cantidad del polirotaxano y la cantidad del monómero radicalario polimerizable en la composición para materiales blandos de la presente invención es preferentemente (polirotaxano):(monómero radicalario polimerizable) = 0,5:99,5 a 40:60. Cuando la relación del polirotaxano es 0,5 o más, el material blando obtenible tiene una resistencia excelente. Cuando la relación del polirotaxano es menos de 40, el material blando obtenible tiene una excelente flexibilidad y elongación de rotura. La relación del polirotaxano es más preferentemente 30 como máximo y aún más preferentemente 20 como máximo.

40 La composición para materiales blandos de la presente invención preferentemente contiene un iniciador de la polimerización radicalaria.

45 Ejemplos del iniciador de la polimerización radicalaria incluyen iniciadores de la polimerización radicalaria térmica que generan radicales por calor e iniciadores de la polimerización fotorradicalaria que generan radicales por luz. En la producción de una película gruesa de material blando usando la composición para materiales blandos de la presente invención, se utiliza preferentemente un iniciador de la polimerización radicalaria térmica debido a que la fotopolimerización puede producir un fallo de curado o un retraso en el curado en una pieza profunda.

50 Ejemplos del iniciador de la polimerización radicalaria térmica incluyen: azocompuestos, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobisisovaleronitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetil valeronitrilo), y 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo); y peroxicompuestos tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo y peróxido de 2,4-dicloro benzoilo.

55 Ejemplos del fotoiniciador de la polimerización radicalaria incluyen p-isopropil- $\alpha$ -hidroxiisobutilfenona,  $\alpha$ -hidroxiisobutilfenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilo acetofenona, 4'-metiltio-2,2-dimetil-2-morfolinoacetofenona, benzoin isobutil éter, clorotioxantona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina, y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.

60 Cada uno de estos iniciadores de la polimerización radicalaria se pueden usar solos, o dos o más de estos se pueden usar en combinación.

Estos iniciadores de la polimerización radicalaria se pueden seleccionar de manera adecuada y utilizarse de acuerdo con el tipo del monómero radicalario polimerizable a utilizar, siempre que la solubilidad del mismo en el monómero radicalario polimerizable esté dentro del intervalo permisible.

65 La cantidad del iniciador de la polimerización radicalaria se ajusta adecuadamente de acuerdo con la actividad del monómero radicalario polimerizable y del iniciador de la polimerización radicalaria. De manera habitual, la cantidad es

- preferentemente de 0,001 moles como mínimo y de 1 mol como máximo basado en 100 moles del total de los grupos radicalarios polimerizables de las moléculas cíclicas en el polirotaxano y los grupos radicalarios polimerizables del monómero radicalario polimerizable. Cuando la cantidad del iniciador de la polimerización radicalaria es de 0,001 moles o más, la polimerización radicalaria puede proceder lo suficiente. Cuando la cantidad del iniciador de la polimerización radicalaria es 1 mol o menos, el material blando obtenible tiene una resistencia excelente. La cantidad del iniciador de la polimerización radicalaria es más preferentemente de 0,01 moles como mínimo y de 0,8 moles como máximo, y aún más preferentemente de 0,05 moles como mínimo y de 0,5 mol como máximo.
- La composición para materiales blandos de la presente invención puede contener un plastificante con el objetivo de ajustar la flexibilidad o el módulo de elasticidad de un material blando obtenible según se desee.
- Ejemplos de plastificante incluyen derivados del ácido ftálico (por ejemplo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-(2-etilhexilo), ftalato de diheptilo, ftalato de diisodécilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisononilo, ftalato de dodecilo, ftalato de octildecilo, ftalato de butil bencilo, ftalato de dicitlohexilo), derivados de ácido isoftálico por ejemplo, isoftalato de dimetilo), derivados de ácido tetrahidroftálico (por ejemplo, di-(2-etilhexil)tetrahidroftalato), derivados de ácido adípico (por ejemplo, adipato de dimetilo, adipato de dibutilo, adipato de di-n-hexilo, adipato de di-(2-etilhexilo), adipato de isononilo, adipato de diisodécilo, adipato de dibutildiglicol), derivados de ácido azelaico (por ejemplo, azelato de di-2-etilhexilo), derivados de ácido sebácico (por ejemplo, sebacato de dibutilo), derivados de ácido dodecanodioico, derivados de ácido maleico (por ejemplo, maleato de dibutilo, maleato de di-2-etilhexilo), derivados de ácido fumárico (por ejemplo, fumarato de dibutilo), derivados de ácido trimelítico (por ejemplo, trimelitato de tris-2-etilhexilo), derivados de ácido piromelítico, derivados de ácido cítrico (por ejemplo, citrato de trietilo), derivados de ácido itacónico, derivados de ácido oleico, derivados de ácido ricinoleico, derivados de ácido esteárico, otros derivados de ácido graso, derivados de ácido sulfónico, derivados de ácido fosfórico, derivados de ácido glutárico, los plastificantes de poliéster que son polímeros de ácidos dibásicos (por ejemplo, ácido adípico, ácido azelaico, ácido ftálico) y glicoles y alcoholes monovalentes, derivados de glicol, derivados de glicerina, derivados de parafina (por ejemplo, parafina clorada), plastificantes de tipo para la polimerización de poliéster derivados de epoxi, plastificantes de tipo para la polimerización de poliéter, y derivados de carbonato (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno). En particular, son preferidos los que tienen una compatibilidad favorable con el polirotaxano, el monómero radicalario polimerizable, y polímeros de los mismos. Son más preferidos los plastificantes de baja volatilidad que tienen baja pérdida por calentamiento, incluidos los derivados de ácido adípico, derivados de ácido ftálico, derivados de ácido glutárico, derivados de ácido trimelítico, derivados de ácido piromelítico, derivados de ácido cítrico, plastificantes de poliéster, derivados de glicerina, plastificantes de tipo para la polimerización de poliéster derivados de epoxi, plastificantes de tipo para la polimerización de poliéter.
- Cada uno de estos plastificantes se pueden usar solos, o dos o más de estos se pueden usar en combinación.
- La cantidad del plastificante es preferentemente menos de 100 partes en masa, y más preferentemente menos de 50 partes en masa basado 100 partes en masa del monómero radicalario polimerizable.
- La composición para materiales blandos de la presente invención puede contener un inhibidor de la polimerización con el objetivo de garantizar la estabilidad.
- Ejemplos de inhibidor de la polimerización incluyen 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), 6-t-butil-2,4-dimetilfenol, 4,4'-tiobis-(6-t-butil-3-metilfenol), y 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-t-butilfenol).
- Cada uno de estos inhibidores de la polimerización radicalaria se pueden usar solos, o dos o más de estos se pueden usar en combinación.
- La cantidad del inhibidor de la polimerización es preferentemente 0,2 partes en masa como máximo basado en 100 partes en masa del total del polirotaxano y del monómero radicalario polimerizable. Cuando la cantidad del inhibidor de la polimerización es de 0,2 partes en masa o menos, la reacción de polimerización radicalaria puede proceder bien sin quedar inhibida. La cantidad del inhibidor de la polimerización es más preferentemente 0,1 partes en masa como máximo.
- Preferentemente, la composición para materiales blandos de la presente invención no contiene un disolvente ya que la composición que contiene un disolvente puede necesitar una etapa de secado para la producción de un material blando, o tiene problemas para formar una película gruesa y problemas para moldear la misma. La composición, sin embargo, puede contener un disolvente con el objetivo de mejorar la trabajabilidad.
- Ejemplos del disolvente incluyen alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol, tetrafluoropropanol), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, cloroformo, diclorometano), glicoles (por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metil isobutil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 3-octanona), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, 2-hidroxiopropionato de etilo, 3-metil-3-metoxipropionato de n-butilo, propionato de 3-metoxietilo, propionato de 3-etoximetilo, propionato de 3-etoxietilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, formiato de n-amilo, acetato de isoamilo, propionato de n-butilo, butirato de etilo, butirato de isopropilo, butirato de n-butilo, piruvato de etilo,  $\gamma$ -

5 butirolactona, lactato de etilo), éteres (por ejemplo, éter dietílico, ciclopentil metil éter, tetrahydrofurano), compuestos aromáticos (por ejemplo, tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno), hidrocarburos (por ejemplo, n-pentano, ciclohexano, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, cicloheptano), lactamas (por ejemplo, 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, ε-caprolactama), éteres de glicol (por ejemplo, acetato de éter monometílico de etilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol monoetil éter, acetato de mono-n-butil éter de dietilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, acetato de monoetil éter de propilenglicol, acetonitrilo, sulfolano, dimetilsulfóxido, y N,N-dimetilformamida.

10 La composición para materiales blandos de la presente invención puede contener de forma adecuada un agente de curado, un catalizador de curado, un agente de reticulación, un agente de acoplamiento, un agente nivelador, un lubricante, un agente antiestático, un antioxidante, un estabilizante de la luz, un estabilizador de calor, un agente anticolorante, un desactivador de metales, un material ignífugo, una carga, un colorante, un material fotocatalizador, un inhibidor del óxido, un agente repelente del agua, un material conductor, un agente antibloqueante, un ablandador, un agente de liberación del molde, un antiespumante, un abrillantador fluorescente, un agente de azulado, y un agente de transferencia de cadena, siempre que no perjudiquen el objetivo de la presente invención.

20 En un método ilustrativo de producir la composición para materiales blandos de la presente invención, un recipiente cuyo contenido puede agitarse se llena con el polirotaxano y el monómero radicalario polimerizable y, si es necesario, aditivos tales como un plastificante, y la mezcla se agita para su disolución.

25 En la composición para materiales blandos de la presente invención, el polirotaxano y el monómero radicalario polimerizable pueden estar parcialmente polimerizados. En otras palabras, En la producción de un material blando usando la composición para materiales blandos de la presente invención, si la viscosidad de la composición para materiales blandos debe aumentarse con el fin de la mejorar la trabajabilidad o por motivos similares, el polirotaxano y el monómero radicalario polimerizable se pueden polimerizar hasta conseguir la viscosidad deseada (prepolimerización). Cuando la prepolimerización se preforma, la reacción de polimerización preferentemente se detiene mediante la adición de un inhibidor de la polimerización una vez que se consigue la viscosidad deseada. Cuando la composición para materiales blandos usada en la producción de un material blando es una composición sometida previamente a una prepolimerización que se detiene por la adición de un inhibidor de la polimerización, se añade preferentemente un iniciador de la polimerización radicalaria. Como el iniciador de la polimerización radicalaria utilizado en este caso, entre los descritos anteriormente se prefiere un compuesto de peróxido.

35 De esta forma, la composición para materiales blandos de la presente invención obtenida se polimeriza para producir un material blando. El material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención también está abarcado por la presente invención.

40 El material blando de la presente invención se puede producir de la siguiente forma. La composición para materiales blandos de la presente invención obtenida, tras desaireación o desespumación, se rellena en una estructura de moldeo de una forma predeterminada. La composición de polimeriza térmicamente por calentamiento o fotopolimerización por exposición a la luz mientras se mantiene en un estado sin contacto con el aire (oxígeno), de forma que se produce el material blando.

45 El método para desairear o desespumar la composición para materiales blandos de la presente invención no está especialmente limitado, siempre que se pueda eliminar suficientemente el oxígeno disuelto en la composición para materiales blandos. Por ejemplo, se puede emplear un método convencionalmente conocido, tal como burbujeo de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, argón), desaireación por vacío/descompresión, desaireación ultrasónica, desaireación por membrana de fibra hueca, y una combinación de estos.

50 Cuando el material blando de la presente invención se produce mediante polimerización térmica, se puede emplear un método en el que la composición para materiales blandos de la presente invención tras desaireación o desespumación se rellena en una estructura de moldeo de forma predeterminada y después se calienta de forma que se produce la reacción de polimerización.

55 La temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización de la reacción de polimerización térmica dependen del tipo y de la proporción del monómero radicalario polimerizable a utilizar y el tipo y la cantidad de iniciador de la polimerización radicalaria térmica, si se utiliza. De manera habitual, la temperatura de polimerización es preferentemente de 0 a 180 °C y más preferentemente de 20 a 150 °C. El tiempo de polimerización es preferentemente de 0,2 a 50 horas y más preferentemente de 1 a 24 horas.

60 Cuando el material blando de la presente invención se produce mediante fotopolimerización, la composición para materiales blandos de la presente invención, que contiene el iniciador de la polimerización fotorradicalaria, se desairea o se desespuma, se rellena en una estructura de moldeo de una forma predeterminada, y después se expone a la luz de manera que se produce la reacción de polimerización.

65 Ejemplos de la fuente de luz utilizada en la reacción de fotopolimerización incluyen una lámpara de mercurio de presión baja, una lámpara de mercurio de presión alta, una lámpara de mercurio de presión ultra alta, una lámpara de

hidrógeno, una lámpara de deuterio, una lámpara de halógeno, un láser excímer, un láser de nitrógeno y un láser de helio-cadmio.

5 La cantidad acumulada de luz irradiada depende del tipo y de la proporción del monómero radicalario polimerizable a utilizar, del tipo y cantidad del iniciador de la polimerización fotorradicalaria, y de la forma del cuerpo moldeado. De manera habitual, la cantidad acumulada de luz irradiada es preferentemente de 0,01 a 500 J/cm<sup>2</sup> y más preferentemente de 0,1 a 100 J/cm<sup>2</sup>.

10 Después de la polimerización, el producto polimerizado se extrae de la estructura de moldeo. El material blando de la presente invención queda así preparado.

15 El material blando de la presente invención está hecho de polímeros radicalarios que se forman con la ayuda del polirotaxano que sirve como agente de reticulación, y que tienen una "elevada resistencia a la rotura", "elevada elongación de rotura", y una "elevada propiedad de relajación de tensiones". Estas propiedades se transmiten difícilmente a un polímero radicalario producido usando un agente de reticulación convencional que se utiliza para reticular un monómero radicalario polimerizable. Debido a estas propiedades, el material blando de la presente invención se utiliza favorablemente para materiales de suela de zapatos, materiales amortiguadores o materiales de absorción de impactos en cascos y protectores, materiales de tope, materiales de protección contra vibraciones, materiales fonoisolantes, materiales de fibra, adhesivos ópticos, materiales para capas de relajación, cargas para lechos, cimentación, materiales de apósito para heridas, mantas protectoras, y materiales de recubrimiento.

#### - Efectos ventajosos de la invención

25 La presente invención puede proporcionar una composición para materiales blandos, lo que permite la producción de un material blando de excelente transparencia, una propiedad de relajación de tensiones, y resistencia, y que tiene una propiedad de alargamiento que no disminuye mucho ni siquiera a temperaturas elevadas. La presente invención puede proporcionar además un material blando producido usando la composición para materiales blandos.

#### Breve descripción de los dibujos

30 Las Fig. 1 son, cada uno de ellos, diagramas esquemáticos que ilustran una estructura ilustrativa de un material blando producido usando la composición para materiales blandos de la presente invención.

#### Descripción de las realizaciones

35 La presente invención se describe específicamente en lo sucesivo con referencia a, aunque no de forma limitativa, los ejemplos. Debe indicarse que el polirotaxano utilizado en los ejemplos de producción se preparó de acuerdo con el método descrito en la Bibliografía de patentes 1.

40 (Ejemplo de producción 1)

45 El polirotaxano (tasa de inclusión de la molécula cíclica: 25 %) preparado tenía polietilenglicol (peso molecular promedio en masa: 35000) como molécula lineal,  $\alpha$ -ciclodextrina (grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 49 %, grado de polimerización de la policaprolactona: 4,1) que se había sometido previamente a la introducción de un grupo hidroxipropilo seguido de polimerización de injerto de la  $\epsilon$ -caprolactona, como molécula cíclica, y un grupo adamantanoamina como grupo protector. El polirotaxano se disolvió en xileno para preparar 300 g de una solución al 35 % en masa. A la solución, se añadieron 60 mg de 4-metoxifenol como inhibidor de la polimerización. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que el 4-metoxifenol quedó completamente disuelto en la anterior. A la solución, se añadieron 19,1 g de isocianato de 2-metacrililoiloxietilo. Después de agitar durante 30 minutos, la mezcla se calentó a 60 °C y se dejó reaccionar durante 4 horas. La solución de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se añadió a una gran cantidad de metanol. La mezcla se agitó y el precipitado resultante se capturó por centrifugación. El precipitado obtenido se disolvió en una gran cantidad de acetona y después se añadió a una gran cantidad de metanol. La mezcla se agitó durante la segunda precipitación, y el precipitado se capturó por centrifugación. El precipitado obtenido se secó para dar 117,9 g de polirotaxano (PR-1) que tenía un grupo metacrililoiloxi etil carbamoilo como grupo (met)acrililoilo que es un grupo radicalario polimerizable a una molécula cíclica y que tiene dos o más grupos radicalarios polimerizables. La tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables en el polirotaxano obtenido (PR-1) se calculó por el método de cálculo descrito anteriormente. Como resultado, la tasa de introducción del grupo metacrililoiloxi etil carbamoilo (grupo radicalario polimerizable) en el polirotaxano (PR-1) fue del 79 %.

60 (Ejemplo de producción 2)

65 El polirotaxano (PR-2) (106,2 g) que tiene un grupo metacrililoiloxi etil carbamoilo como grupo (met)acrililoilo que es un grupo radicalario polimerizable a una molécula cíclica y que tiene dos o más grupos radicalarios polimerizables se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo de producción 1, salvo que la cantidad de isocianato de 2-metacrililoiloxietilo se cambió a 7,2 g. La tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables en el polirotaxano obtenido (PR-2) se calculó de la misma forma que en el Ejemplo de producción 1. Como resultado, la

tasa de introducción del grupo metacrililoiloxi etil carbamoilo (grupo radicalario polimerizable) en el polirotaxano (PR-2) fue del 30 %.

(Ejemplo de producción 3)

5 El polirotaxano (PR-3) (101,8 g) que tiene un grupo metacrililoiloxi etil carbamoilo como grupo (met)acrililo que es un grupo radicalario polimerizable a una molécula cíclica y que tiene dos o más grupos radicalarios polimerizables se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo de producción 1, salvo que la cantidad de isocianato de 2-  
10 metacrililoiloxi etilo se cambió a 2,4 g. La tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables en el polirotaxano obtenido (PR-3) se calculó de la misma forma que en el Ejemplo de producción 1. Como resultado, la tasa de introducción del grupo metacrililoiloxi etil carbamoilo (grupo radicalario polimerizable) en el polirotaxano (PR-3) fue del 11 %.

(Ejemplo de producción 4)

15 El polirotaxano (tasa de inclusión de la molécula cíclica: 25 %) preparado tenía polietilenglicol (peso molecular promedio en masa: 35000) como molécula lineal,  $\alpha$ -ciclodextrina (grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 49 %, grado de polimerización de la policaprolactona: 4,1) que se había sometido previamente a la introducción de un grupo hidroxipropilo seguido de polimerización de injerto de la  $\epsilon$ -caprolactona, como molécula cíclica, y un grupo adamantanoamina como grupo protector. El polirotaxano se disolvió en xileno para preparar 300 g de una solución al  
20 35 % en masa. La solución se añadió a una gran cantidad de metanol. La mezcla se agitó y un precipitado se capturó por centrifugación. El precipitado obtenido se disolvió en una gran cantidad de acetona y la solución resultantes se añadió a una gran cantidad de metanol. La mezcla se agitó durante la segunda precipitación, y el precipitado se capturó por centrifugación. El precipitado obtenido se secó para dar 99,8 g de polirotaxano (PR-4) que no tenía grupo  
25 radicalario polimerizable.

(Ejemplos 1 a 16, Ejemplos comparativos 1 a 18)

30 Un frasco de muestras de 30 ml provisto de agitador se llenó con materiales de acuerdo con la formulación mostrada en las Tablas 1 y 2. La mezcla se agitó a 25 °C durante una hora para dar una solución homogénea. A la solución obtenida, se añadió 2,2'-azobisisobutylonitrilo como iniciador de la polimerización. La mezcla se agitó a 25 °C durante 30 minutos y después se sometió a tratamiento mediante ultrasonidos durante 3 minutos para dar una composición para materiales blandos. La composición para materiales blandos obtenida se desaireó lo suficiente y se introdujo en un molde de vidrio que tenía un diámetro de 80 mm y un espesor de 2 mm. La composición se calentó a 60 °C durante  
35 10 horas para completar la reacción de polimerización, y se liberó del molde. De esta forma se obtuvo un material blando.

40 En las Tablas 1 y 2, "MMA" significa metacrilato de metilo (producido por KANTO CHEMICAL CO., INC.), "2-EHA" significa acrilato de 2-etilhexilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "BA" significa acrilato de n-butilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "EA" significa acrilato de etilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "MEA" significa acrilato de 2-metoxietilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "TEGDMA" significa dimetacrilato de trietilenglicol (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "TMPTA" significa triacrilato de trimetilol propano (producido por SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO., LTD.), "MBAA" significa N,N'-metilenobisacrilamida (producida por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), "ATBC" significa citrato de tributil etilo (producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y "AIBN" significa 2,2'-azobisisobutylonitrilo (producido por Wako  
45 Pure Chemical Industries, Ltd).

[Tabla 1]

	Polirotaxano que tiene dos o más grupos radicalarios polimerizables (g)		Monómero radicalario polimerizable (g)					Plastificante (g)	Iniciador de la polimerización (mg)
			MMA	2-EHA	BA	EA	MEA	ATBC	AIBN
Ejemplo 1	PR-1	0,0892	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,4
Ejemplo 2	PR-1	0,2050	4,00	6,01	-	-	-	1,784	22,5
Ejemplo 3	PR-1	0,4171	4,01	6,00	-	-	-	1,784	22,3

(continuación)

	Polirotaxano que tiene dos o más grupos radicalarios polimerizables (g)		Monómero radicalario polimerizable (g)					Plastificante (g)	Iniciador de la polimerización (mg)
			MMA	2-EHA	BA	EA	MEA	ATBC	AIBN
Ejemplo 4	PR-1	0,6183	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,6
Ejemplo 5	PR-2	0,0892	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,4
Ejemplo 6	PR-2	0,6181	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,2
Ejemplo 7	PR-3	0,6180	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,4
Ejemplo 8	PR-1	0,0891	4,00	6,00	-	-	-	-	22,4
Ejemplo 9	PR-1	0,2053	4,00	6,01	-	-	-	-	22,3
Ejemplo 10	PR-2	0,0892	4,00	6,00	-	-	-	-	22,4
Ejemplo 11	PR-3	0,6182	4,00	6,02	-	-	-	-	22,5
Ejemplo 12	PR-1	0,0891	2,00	8,00	-	-	-	1,784	19,8
Ejemplo 13	PR-1	0,2051	2,01	8,00	-	-	-	1,784	19,6
Ejemplo 14	PR-1	0,0892	4,00	-	6,00	-	-	1,784	26,5
Ejemplo 15	PR-1	0,2051	4,01	-	6,00	-	-	1,784	26,5
Ejemplo 16	PR-1	0,0892	-	-	-	4,02	6,00	1,784	26,6

[Tabla 2]

	Agente de reticulación convencional (g)		Monómero radicalario polimerizable (g)					Plastificante (g)	Iniciador de la polimerización (mg)
			MMA	2-EHA	BA	EA	MEA	ATBC	AIBN
Ejemplo Comparativo 1	TEGDMA	0,0402	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,5
Ejemplo Comparativo 2	TEGDMA	0,0893	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,4
Ejemplo Comparativo 3	TEGDMA	0,2053	4,00	6,01	-	-	-	1,784	22,8
Ejemplo Comparativo 4	TMPTA	0,0163	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,3
Ejemplo Comparativo 5	TMPTA	0,0276	4,01	6,00	-	-	-	1,784	22,4
Ejemplo Comparativo 6	TMPTA	0,0616	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,5
Ejemplo Comparativo 7	TMPTA	0,1414	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,6
Ejemplo Comparativo 8	MBAA	0,0321	4,01	6,00	-	-	-	1,784	22,5

(continuación)

	Agente de reticulación convencional (g)		Monómero radicalario polimerizable (g)					Plastificante (g)	Iniciador de la polimerización (mg)
			MMA	2-EHA	BA	EA	MEA	ATBC	AIBN
Ejemplo Comparativo 9	PR-4	0,0893	4,00	6,00	-	-	-	1,784	22,4
Ejemplo Comparativo 10	TEGDMA	0,0403	4,00	6,00	-	-	-	-	22,4
Ejemplo Comparativo 11	TEGDMA	0,0892	4,00	6,00	-	-	-	-	22,6
Ejemplo Comparativo 12	TEGDMA	0,2050	4,01	6,01	-	-	-	-	22,8
Ejemplo Comparativo 13	TEGDMA	0,0400	2,00	8,00	-	-	-	1,784	19,5
Ejemplo Comparativo 14	TEGDMA	0,0892	2,02	8,01	-	-	-	1,784	19,7
Ejemplo Comparativo 15	TEGDMA	0,2054	2,00	8,00	-	-	-	1,784	19,9
Ejemplo Comparativo 16	TEGDMA	0,0402	4,00	-	6,00	-	-	1,784	26,6
Ejemplo Comparativo 17	TEGDMA	0,0892	4,00	-	6,02	-	-	1,784	27,0
Ejemplo Comparativo 18	TEGDMA	0,0402	-	-	-	4,00	6,02	1,784	26,6

(Ejemplo Comparativo 19)

- 5 Una composición para materiales blandos de uretano se produjo de la misma forma que en el Ejemplo 1 de la Bibliografía de patentes 1. El método de producción se describe específicamente en lo sucesivo.

(Preparación del polirotaxano (A-1) que no tiene un grupo radicalario polimerizable)

- 10 Un compuesto (a partir de ahora en el presente documento, también denominado como "HAPR35") que contiene polirotaxano (tasa de inclusión de la molécula cíclica: 25 %) se preparó de la misma forma que en el método descrito en el documento WO 05/080469. El polirotaxano tenía polietilenglicol (peso molecular promedio en masa: 35000) como molécula lineal y una  $\alpha$ -ciclodextrina como una molécula cíclica, y un grupo adamantanoamina como grupo protector, y parte de los grupos hidroxilo de la  $\alpha$ -ciclodextrina estaban adicionalmente hidroxipropilados (tasa de inclusión de  $\alpha$ -ciclodextrina: 25 %, Grado de sustitución de grupo hidroxipropilo: 49 %).

- 15 Una cantidad de 20 g de HAPR35 se introdujo en un matraz de tres bocas y se introdujeron 90 g de  $\epsilon$ -caprolactona en su interior con una suave corriente de nitrógeno. El contenido se agitó homogéneamente con un agitador mecánico a 100 °C durante 60 minutos, y 6 g de 2-etilhexanoato de estaño (solución al 50 % en masa) previamente diluidos en tolueno se añadieron a lo anterior. El producto resultante se hizo reaccionar durante 5 horas, y el disolvente se retiró del mismo. Así, se preparó polirotaxano (A-1) que no tenía grupo radicalario polimerizable.

(Preparación del agente de reticulación B-1)

- 25 Una cantidad de 28,0 g de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (producido por Mitsui Chemicals, Inc., "Takenate 600") se introdujo en un recipiente de reacción de 200 ml y se calentó a 80 °C con agitación bajo una corriente de nitrógeno. Una cantidad de 49,8 g de policarbonato diol (producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, "DURANOL T-5650J") se calentó a 70 °C y a continuación se añadió lentamente gota a gota al recipiente de reacción durante 4 horas. La mezcla se agitó adicionalmente durante 3 horas para dar un policarbonato que tenía grupos isocianato en ambos extremos.

- 30 Una cantidad de 77,78 g del policarbonato que tenía grupos isocianato en ambos extremos obtenido se introdujo en un recipiente de reacción de 200 ml, y a continuación se calentó a 100 °C con agitación bajo una corriente de nitrógeno. Una cantidad de 20,38 g de  $\epsilon$ -caprolactama se añadió al anterior, y la mezcla se agitó durante 6 horas para dar un agente de reticulación B-1 en que los grupos isocianato en ambos extremos del policarbonato quedaron protegidos por  $\epsilon$ -caprolactama. La medición mediante un FT-IR aclaró que el pico derivado de un grupo isocianato a aproximadamente 2250  $\text{cm}^{-1}$  había desaparecido, confirmando así la protección de los grupos isocianato.

(Preparación de la composición para materiales blandos)

5 Un recipiente de reacción se llenó con 32,2 g del polirotaxano (A-1) que no tenía grupo radicalario polimerizable, 46,0 g del agente de reticulación B-1, 29,4 g del policarbonato diol (producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, "DURANOL T-5650J"), 11,0 mg de dilaurato de dibutil estaño como catalizador de desprotección, y 2,11 g de 2,4-bis(dodeciltiometil)-6-metil fenol (producido por BASF SE, "Irganox1726") como estabilizante. El contenido se calentó a 80 °C y se agitó para dar una solución homogénea. La solución se desespumó a presión reducida para dar una composición para materiales blandos de uretano.

10 (Preparación del material blando)

La composición para materiales blandos obtenida se desaireó lo suficiente y se introdujo en un molde de vidrio que tenía un diámetro de 80 mm y un espesor de 2 mm. La composición se calentó a 150 °C durante 5 horas para completar la reacción de polimerización, y se liberó del molde. De esta forma se obtuvo un material blando.

15 (Ejemplo Comparativo 20)

Una composición para materiales blandos de uretano se preparó de la misma forma que en el Ejemplo 2 de la Bibliografía de patentes 1. El método de producción se describe específicamente en lo sucesivo.

20 (Preparación del agente de reticulación B-2)

Una cantidad de 30,0 g de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (producido por Mitsui Chemicals, Inc., "Takenate 600") se introdujo en un recipiente de reacción de 200 ml y se calentó a 80 °C con agitación bajo una corriente de nitrógeno.

25 Una cantidad de 33,2 g de policarbonato diol (producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, "DURANOL T-5650E") se calentó a 70 °C y a continuación se añadió lentamente gota a gota al recipiente de reacción durante 2 horas. La mezcla se agitó adicionalmente durante 3 horas para dar un policarbonato que tenía grupos isocianato en ambos extremos.

30 Una cantidad de 63,2 g del policarbonato que tenía grupos isocianato en ambos extremos obtenido se introdujo en un recipiente de reacción de 200 ml, y a continuación se calentó a 100 °C con agitación bajo una corriente de nitrógeno. Una cantidad de 19,9 g de ε-caprolactama se añadió al anterior, y la mezcla se agitó durante 6 horas para dar un agente de reticulación B-2 en que los grupos isocianato en ambos extremos del policarbonato quedaron protegidos por ε-caprolactama. La medición mediante FT-IR aclaró que el pico derivado de un grupo isocianato a aproximadamente 2250 cm<sup>-1</sup> había desaparecido, confirmando así la protección de los grupos isocianato.

(Preparación de la composición para materiales blandos)

40 Un recipiente de reacción se llenó con 30,0 g del polirotaxano (A-1) que no tenía grupo radicalario polimerizable, de la misma forma que en el Ejemplo comparativo 19, 83,1 g del agente de reticulación B-2, 66,9 g de policarbonato diol (producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, "DURANOLT-5650J"), 52 mg de dilaurato de dibutil estaño como catalizador de desprotección, y 1,80 g de 2,4-bis(dodeciltiometil)-6-metil fenol (producido por BASF SE, "Irganox1726"). El contenido se calentó a 80 °C y se agitó para dar una solución homogénea. La solución se desespumó a presión reducida para dar una composición para materiales blandos de uretano.

(Preparación del material blando)

50 La composición para materiales blandos obtenida se desaireó lo suficiente y se introdujo en un molde de vidrio que tenía un diámetro de 80 mm y un espesor de 2 mm. La composición se calentó a 150 °C durante 5 horas para completar la reacción de polimerización, y se liberó del molde. De esta forma se obtuvo un material blando.

<Evaluación>

55 Los materiales blandos obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se evaluaron para los siguientes puntos. Las Tablas 3 y 4 muestran los resultados.

(Transparencia)

60 Los materiales blandos obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos se evaluaron visualmente. La transparencia se evaluó basándose en los siguientes criterios.

"○(buena)"...El material blando era transparente sin coloración o turbidez  
"× (mala)"... Apareció coloración o turbidez en el material blando.

65 (Ensayo de tracción (resistencia a la tracción, elongación de rotura, e índice de disminución de la elongación de rotura))

## ES 2 747 365 T3

5 Para cada uno de los materiales blandos obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos, se fijó una probeta en forma de mancuerna (mancuerna n.º 7 tal como se define en documento "JIS K 6251"). Usando la probeta, el ensayo de tracción se realizó en las siguientes condiciones, obteniendo de esta forma la resistencia a la tracción y la elongación de rotura.

10           Dispositivo: Tipo AUTO GRAPH AG-1000D (producido por Shimadzu Corporation)  
              Captador dinamométrico: 50 N  
              Temperatura de medición: 25 °C, 80 °C  
              Distancia entre marcadores: 20 mm  
              Velocidad de tracción: 10 mm/min

15 La disminución en el índice de elongación de rotura se calculó usando la siguiente fórmula, en la que la elongación de rotura a 25 °C se representa por B1 y la elongación de rotura a 80 °C se representa por B2.

$$\text{Disminución en el índice de elongación de rotura (\%)} = \{(B1-B2)/B1\} \times 100$$

(Ensayo de relajación de tensiones de tracción)

20 Para cada uno de los materiales blandos obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos, se fijó una probeta en forma de mancuerna (mancuerna n.º 7 tal como se define en documento "JIS K 6251"). El ensayo de relajación de tensiones de tracción se realizó con el mismo dispositivo que el utilizado en el ensayo de tracción. Cada probeta se distorsionó en la cantidad mostrada en las Tablas 3 y 4 y se mantuvo durante 40 minutos mientras se mantenía la distorsión. La tasa de relajación de tensiones se calculó usando la siguiente fórmula, en la que el valor de tensión máxima durante 40 minutos se representa por B3 y el valor de tensión transcurridos 40 minutos se representó por B4.

$$\text{Índice de relajación de tensiones (\%)} = \{(B3-B4)/B3\} \times 100.$$

[Tabla 3]

	Transparencia	Ensayo de tracción (25 °C)		Ensayo de tracción (80 °C)		Disminución en el índice de elongación de rotura (%)	Ensayo de relajación de tensiones de tracción		Nota
		Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)		Distorsión (%)	Índice de relajación de tensiones (%)	
Ejemplo 1	○	0,45	705	0,45	812	-15	400	58,9	MMA:2-EHA = 4:6 Con plastificante
Ejemplo 2	○	0,85	471	0,48	437	7	-	-	
Ejemplo 3	○	1,30	382	0,50	344	10	-	-	
Ejemplo 4	○	0,82	221	0,56	194	12	75	17,1	
Ejemplo 5	○	0,85	890	0,35	928	-4	400	56,1	
Ejemplo 6	○	1,00	305	0,41	263	14	75	22,2	
Ejemplo 7	○	1,30	510	0,29	434	15	-	-	
Ejemplo 8	○	2,52	501	0,49	812	-62	300	27,5	
Ejemplo 9	○	3,22	482	0,62	411	15	-	-	
Ejemplo 10	○	3,24	453	0,64	942	-107	-	-	
Ejemplo 11	○	3,51	487	0,35	448	8	-	-	
Ejemplo 12	○	0,22	745	0,17	634	15	400	63,8	
Ejemplo 13	○	0,33	425	0,25	418	2	-	-	
Ejemplo 14	○	0,58	905	0,30	799	12	400	59,7	
Ejemplo 15	○	1,12	521	0,45	469	10	-	-	
Ejemplo 16	○	0,92	770	0,31	641	17	400	53,1	

[Tabla 4]

	Transparencia	Ensayo de tracción (25 °C)		Ensayo de tracción (80 °C)		Disminución en el índice de elongación de rotura (%)	Ensayo de relajación de tensiones de tracción		Nota
		Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)		Distorsión (%)	Índice de relajación de tensiones (%)	
Ejemplo Comparativo 1	○	0,45	649	0,18	367	43	400	34	
Ejemplo Comparativo 2	○	0,59	419	0,35	173	59	-	-	
Ejemplo Comparativo 3	○	0,47	205	0,21	69	66	75	5,41	
Ejemplo Comparativo 4	○	0,12	563	0,10	163	71	-	-	
Ejemplo Comparativo 5	○	0,45	569	0,21	235	59	400	28,5	MMA:2-EHA = 4:6 Con plastificante
Ejemplo Comparativo 6	○	0,63	467	0,31	215	54	-	-	
Ejemplo Comparativo 7	○	0,5	184	0,19	67	64	-	-	
Ejemplo Comparativo 8	○	0,27	456	0,11	222	51	-	-	
Ejemplo Comparativo 9	x: Turbidez blanca	0,13	950	-	-	-	400	75,3	
Ejemplo Comparativo 10	○	2,48	472	0,31	211	55	300	21,1	
Ejemplo Comparativo 11	○	2,51	452	0,35	184	59	300	18,2	MMA:2-EHA = 4:6 Sin plastificante
Ejemplo Comparativo 12	○	1,71	309	0,30	78	75	-	-	
Ejemplo Comparativo 13	○	0,11	508	0,07	218	57	400	44,2	MMA:2-EHA = 2:8 Con plastificante

(continuación)

	Transparencia	Ensayo de tracción (25 °C)		Ensayo de tracción (80 °C)		Disminución en el índice de elongación de rotura (%)	Ensayo de relajación de tensiones de tracción		Nota
		Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación de rotura (%)		Distorsión (%)	Índice de relajación de tensiones (%)	
Ejemplo Comparativo 14	○	0,14	269	0,08	90	62	-	-	
Ejemplo Comparativo 15	○	0,12	80	0,08	39	51	-	-	
Ejemplo Comparativo 16	○	0,58	800	0,33	301	62	400	38,9	MMA:BA = 4:6 Con plastificante
Ejemplo Comparativo 17	○	0,61	478	0,34	213	55	-	-	
Ejemplo Comparativo 18	○	0,9	697	0,30	204	71	400	24,6	EA:MEA = 4:6 Con plastificante
Ejemplo Comparativo 19	x: Decoloración amarilla	0,9	142	-	-	-	75	2,8	
Ejemplo Comparativo 20	x: Decoloración amarilla	0,2	245	-	-	-	75	5,1	Elastómero de uretano

5 En la comparación de los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 1 a 8, en los que se utilizaron monómeros radicalarios polimerizables similares y plastificantes similares, los materiales blandos de los Ejemplos 1 a 7 en los que se usó un polirotaxano que incluía una molécula cíclica que tenía un grupo radicalario polimerizable como agente de reticulación tuvieron mayor elongación de rotura y/o mayor resistencia a la tracción que los materiales blandos de los Ejemplos comparativos 1 a 8 en los que se usó un agente de reticulación habitual. Se obtuvieron resultados similares en la comparación de los Ejemplos 8 a 11 y Ejemplos comparativos 10 a 12, en la comparación de los Ejemplos 12 a 13 y Ejemplos comparativos 13 a 15, y comparación de Ejemplos 14 a 15 y Ejemplos comparativos 16 a 17.

10 Por otra parte, los materiales blandos de los Ejemplos comparativos 19 y 20 obtenidos usando composiciones de uretano para materiales blandos evidentemente tuvieron menor elongación de rotura que los materiales blandos de los Ejemplos 16 y 12 que tuvieron respectivamente una resistencia a la tracción similar.

15 Al comparar la tasa de relajación de tensiones cuando se proporciona la misma distorsión, el material blando de la presente invención presentó una mayor tasa de relajación de tensiones que el material blando preparado usando un agente de reticulación habitual o que el material blando preparado usando una composición para materiales blandos de uretano.

20 En otras palabras, la presente invención permite la producción de un material blando que tiene propiedades de elongación bajo tracción que son difíciles de conseguir mediante el uso de un agente de reticulación habitual y que tiene tanto propiedades de elevada resistencia como una elevada propiedad de relajación de tensiones, algo que se equilibra con dificultad.

#### **- Aplicabilidad industrial**

25 La presente invención puede proporcionar una composición para materiales blandos, lo que permite la producción de un material blando de excelente transparencia, una propiedad de relajación de tensiones, y resistencia, y que tiene una propiedad de alargamiento que no disminuye mucho ni siquiera a temperaturas elevadas. La presente invención también puede proporcionar un material blando producido usando la composición para materiales blandos.

#### **30 Lista de signos de referencia**

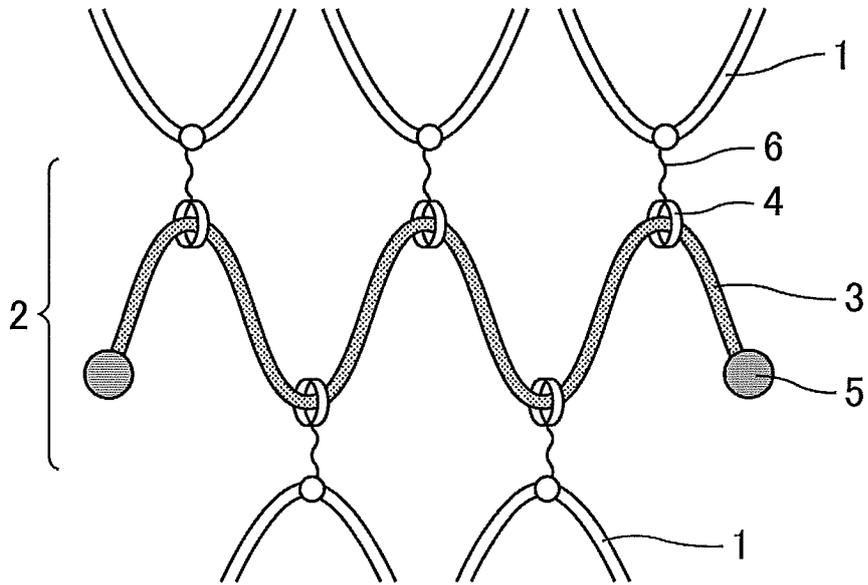
- 35
1. Segmento de polímero derivado de monómero radicalario polimerizable
  2. Segmento derivado del polirotaxano
  3. Molécula lineal
  4. Molécula cíclica
  5. Grupo protector
  6. Punto de reticulación

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición para materiales blandos que comprende polirotaxano y un monómero radicalario polimerizable monofuncional que tiene un grupo radicalario polimerizable en una molécula, incluyendo el polirotaxano una molécula cíclica, una molécula lineal roscada a través de la cavidad de la molécula cíclica de una forma ensartada, y grupos protectores que protegen ambos extremos de la molécula lineal, teniendo el polirotaxano al menos una molécula cíclica con un grupo radicalario polimerizable, siendo el polirotaxano al menos dos grupos radicalarios polimerizables, siendo el grupo radicalario polimerizable de la molécula cíclica un grupo (met)acrililo, y siendo la tasa de introducción de los grupos radicalarios polimerizables en el polirotaxano del 5 % o más.
2. Un material blando producido usando la composición para materiales blandos de acuerdo con la reivindicación 1.

FIG. 1

(a)



(b)

