

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-502319

(P2020-502319A)

(43) 公表日 令和2年1月23日(2020.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/79 (2006.01)	CO8G 18/79 020	4J034
CO8G 18/28 (2006.01)	CO8G 18/28 090	
CO8G 18/83 (2006.01)	CO8G 18/83	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-531816 (P2019-531816)	(71) 出願人	517305931 アメリカ合衆国
(86) (22) 出願日	平成29年12月15日 (2017.12.15)		アメリカ合衆国、22203 バージニア州、アーリントン、875 ノース ランドルフ ストリート、スイート 1425、ネーバル リサーチ ラボラトリー
(85) 翻訳文提出日	令和1年6月13日 (2019.6.13)	(74) 代理人	100104411 弁理士 矢口 太郎
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/066599	(72) 発明者	イエッツィ、エリック、ビー、 アメリカ合衆国、22302 バージニア州、アレクサンドリア、3612 サウス 14ス ストリート、アパートメント 304
(87) 国際公開番号	W02018/112306		
(87) 国際公開日	平成30年6月21日 (2018.6.21)		
(31) 優先権主張番号	62/434, 628		
(32) 優先日	平成28年12月15日 (2016.12.15)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 要求に応じて分解する熱硬化性樹脂のためのシリル含有アルコールおよびアミン

(57) 【要約】

【解決手段】 ポリイソシアネート、ポリアクリレート、およびポリエポキシから選択される多官能性化合物を提供する工程、および前記多官能性化合物をヒドロキシルまたはアミン末端シリル含有化合物と反応させる工程の方法。前記多官能性化合物および前記シリル含有化合物は少なくとも二官能性である。この方法によって製造された熱硬化性樹脂。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化性樹脂であって、

ポリイソシアネート、ポリアクリレート、およびポリエポキシから選択される多官能性化合物を提供する工程と、

前記多官能性化合物をヒドロキシルまたはアミン末端シリル含有化合物と反応させる工程と

を有する方法によって製造され、

前記多官能性化合物および前記シリル含有化合物は少なくとも二官能性である、熱硬化性樹脂。

10

【請求項 2】

前記多官能性化合物がポリイソシアネートである、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 3】

前記ポリイソシアネートが、脂肪族、芳香族、脂環式、イソシアネートホモポリマー、またはイソシアネート官能性プレポリマーである、請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 4】

前記ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族三量体である、請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 5】

前記多官能性化合物が、エポキシ官能性ジメチルポリシロキサン、エポキシ官能性ポリジメチルジフェニルシロキサン、脂肪族エポキシ、芳香族エポキシ、脂環式エポキシ、アクリレート官能性ジメチルポリシロキサン、または 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレートである、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂。

20

【請求項 6】

請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂において、前記シリル含有化合物が、式 $\text{SiR}^1_n [\text{R}^3 - (\text{O} - \text{CO} - \text{X} - \text{R}^3)_m - \text{X}']_{4-n}$ を有し、

各 X は、 $-\text{O}-$ および $-\text{NR}^2-$ から独立して選択され、

各 X' は、 $-\text{OH}$ および $-\text{NHR}^2$ から独立して選択され、

各 R¹ は、アルキル基およびアリール基から独立して選択され、

各 R² は、 $-\text{H}$ 、アルキル基、およびアリール基から独立して選択され、

各 R³ は、独立して選択されたアルキレン基であり、

n は、0、1、または 2 であり、

各 m は、独立して選択された負ではない整数である、熱硬化性樹脂。

30

【請求項 7】

前記シリル含有化合物が式 $\text{SiR}^1_n [(\text{CH}_2)_2\text{OH}]_{4-n}$ を有する、請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 8】

前記シリル含有化合物が、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{SiPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$ 、 $\text{Si}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ である、請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂。

40

【請求項 9】

各 R³ 基がエチレンまたはプロピレンである、請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 10】

前記多官能性化合物が、少なくとも 1 つのヒドロキシル基またはアミン基を有するヒドロキシル官能性材料またはアミン官能性材料と反応する、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 11】

前記熱硬化性樹脂が、少なくとも 5 重量%の前記シリル含有化合物を有する、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂。

50

【請求項 1 2】

前記反応が、触媒、溶媒、顔料、または添加剤を用いて行われる、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂をフッ化物塩、酸、または塩基と反応させて前記熱硬化性樹脂中のケイ素 - 炭素結合を開裂する工程を有する方法。

【請求項 1 4】

前記フッ化物塩が、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化スズ、フッ化カリウム、またはフッ化ナトリウムである、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記酸がルイス酸またはブレンステッド酸である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記塩基がルイス塩基またはブレンステッド塩基である、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

熱硬化性樹脂を製造する方法であって、

ポリイソシアネート、ポリアクリレート、およびポリエポキシから選択される多官能性化合物を提供する工程と、

前記多官能性化合物をヒドロキシルまたはアミン末端シリル含有化合物と反応させる工程と

を有し、前記多官能性化合物および前記シリル含有化合物は少なくとも二官能性である、方法。

【請求項 1 8】

前記多官能性化合物がポリイソシアネートである、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ポリイソシアネートが、脂肪族、芳香族、脂環式、イソシアネートホモポリマー、またはイソシアネート官能性プレポリマーである、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族三量体である、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記多官能性化合物が、エポキシ官能性ジメチルポリシロキサン、エポキシ官能性ポリジメチルジフェニルシロキサン、脂肪族エポキシ、芳香族エポキシ、脂環式エポキシ、アクリレート官能性ジメチルポリシロキサン、または 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレートである、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 7 に記載の方法において、前記シリル含有化合物が、式 $\text{SiR}^1_n[\text{R}^3 - (\text{O} - \text{CO} - \text{X} - \text{R}^3)_m - \text{X}']_{4-n}$ を有し、

各 X は、 $-\text{O}-$ および $-\text{NR}^2-$ から独立して選択され、

各 X' は、 $-\text{OH}$ および $-\text{NHR}^2$ から独立して選択され、

各 R^1 は、アルキル基およびアリアル基から独立して選択され、

各 R^2 は、 $-\text{H}$ 、アルキル基、およびアリアル基から独立して選択され、

各 R^3 は、独立して選択されたアルキレン基であり、

n は、0、1、または 2 であり、

各 m は、独立して選択された負ではない整数である、方法。

【請求項 2 3】

前記シリル含有化合物が式 $\text{SiR}^1_n[(\text{CH}_2)_2\text{OH}]_{4-n}$ を有する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記シリル含有化合物が、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{SiPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$

10

20

30

40

50

4、 $\text{Si}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{N}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ である、請求項22に記載の方法。

【請求項25】

各 R^3 基がエチレンまたはプロピレンである、請求項22に記載の方法。

【請求項26】

前記多官能性化合物が、少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミン基を有するヒドロキシル官能性材料またはアミン官能性材料と反応する、請求項17に記載の方法。

【請求項27】

前記熱硬化性樹脂が、少なくとも5重量%の前記シリル含有化合物を有する、請求項17に記載の方法。

10

【請求項28】

前記反応が、触媒、溶媒、顔料、または添加剤を用いて行われる、請求項17に記載の方法。

【請求項29】

前記多官能性化合物および前記シリル含有化合物が、架橋熱硬化性樹脂が形成される前に、スプレー、ブラシ、ロール、印刷、または浸漬法によって基材に適用される、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年12月15日に提出された米国仮出願第62/434,628号の利益を主張する。当該仮出願ならびにこの非仮出願全体を通して引用されるすべての他の刊行物および特許文書は、参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0002】

本開示は、一般に、シリル含有熱硬化性樹脂に関する。

【背景技術】

【0003】

一般に熱硬化性樹脂と呼ばれる熱硬化性材料は、永久的な三次元ネットワークを生成するために2つ以上の合成材料の化学反応から形成される。熱可塑性材料とは異なり、熱硬化性樹脂を溶融して別の形態にリフローすることはできないため、耐熱性、耐薬品性、および/またはUV酸化耐性が必要とされる用途に有用である。しかしながら、熱硬化性樹脂の架橋ネットワークはそれらを劣化させ破壊することを困難にする。熱硬化性樹脂は、独自の特質と機能特性を備えているため、軍用および商業用のさまざまな用途に使用できる。例えば、熱硬化性樹脂は、船舶、航空機、および地上車両用の高性能トップコートおよびプライマー、航空機キャノピー用の接着剤、船体および航空機の胴体用の高強度複合材、ならびに航空機排気孔用の高温複合材を提供するために使用される。

30

【0004】

熱硬化性樹脂は現在、過酷な化学物質、焼却、または物理的方法を使用して劣化される。例えば、海軍の航空機のトップコートおよびプライマーは、多くの場合、塩化メチレンで除去され、これはコーティングのポリマー鎖を溶媒和させ、かつ膨潤させるため、それらを掻き取りまたはブラッシングすることにより容易に除去することができる。しかしながら、塩化メチレンはヒトに対して非常に有毒であり、かつ発がん性であり、また過酸化物およびベンジルアルコールのような有毒ではない代替物はコーティング除去においてそれほど有効ではないことが証明されている。研磨ブラストは、コーティングを物理的に除去するために利用されるが、それでもこれらの方法は、微細粒子の発生のために健康被害をもたらす。結果として、呼吸器に加えて十分な換気を伴う封じ込めが、健康上のリスクを減らすために労働者によって利用されなければならない。

40

【0005】

選択的に開裂することができる結合を有する熱硬化性樹脂は、これらの材料をより容易に分解および破壊することを可能にするために最近開発された。例としては、過マンガン

50

酸塩などの過酷な酸化剤を用いて開裂されるアルケン結合を含むエポキシや、強酸または強塩基で開裂されるエステル結合を含むエポキシが挙げられる。しかしながら、すべての場合において、これらの試薬は、大過剰の試薬および熱が加えられない限り、エポキシ熱硬化性樹脂中の選択的な結合を開裂するのが遅い。さらに、これらのエポキシ熱硬化性樹脂内の結合の開裂は化学量論的であり、これは化学試薬当たり1つの結合しか開裂されず、したがってかなりの数の結合が破壊されるまでは架橋システムは十分に分解されないことを意味する。逆に、過剰の選択的な開裂性基を用いて設計された熱硬化性成分は、たとえそれらが分解し易いとしても、前述の用途の多くにとって十分な特性を欠く場合がある。今日まで、これらの制限は、穏やかで良性的な化学物質で要求に応じて容易に分解され、破壊されることができる、耐久性があり、熱的に安定で、かつ剛性の熱硬化性樹脂の開発を妨げている。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書には、ポリイソシアネート、ポリアクリレート、およびポリエポキシから選択される多官能性化合物を提供する工程と、前記多官能性化合物をヒドロキシルまたはアミン末端シリル含有化合物と反応させる工程とを有する方法、およびそれによって製造される熱硬化性樹脂が開示される。前記多官能性化合物および前記シリル含有化合物は少なくとも二官能性である。

【図面の簡単な説明】

20

【0007】

以下の実施形態の説明および添付図面を参照することにより、より完全な理解が容易に得られるであろう。

【図1】図1は、シリル含有ヒドロキシル官能性分子および三官能性脂肪族イソシアネートから形成された熱硬化性樹脂の例を示す。

【図2】図2は、フッ化物塩刺激剤で処理されたポリウレタン熱硬化性樹脂内の連鎖的な結合の開裂および揮発性分子の放出の例を示す。

【図3】図3は、シリル含有アミン官能性分子および三官能性脂肪族イソシアネートから形成された熱硬化性樹脂の例を示す。

【図4】図4は、シリル含有アミン官能性分子および二官能性エポキシから形成された熱硬化性樹脂の例を示す。

30

【図5】図5は、分解することができる熱硬化性樹脂を形成するためのシリル中心ジオール、トリオール、およびテトラオールを示す。

【図6】図6は、ヒドロキシル官能基およびアミン官能基を有するシリル中心延長鎖カルバメートを示す。

【図7】図7は、ヒドロキシル官能基およびアミン官能基を有するシリル中心延長鎖カーボネートを示す。

【図8】図8は、透明なシリル含有ポリウレタン熱硬化性樹脂を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

40

以下の説明では、限定することではなく説明することを目的として、本開示の完全な理解を提供するために具体的な詳細が述べられる。しかしながら、本主題がこれらの具体的な詳細から逸脱する他の実施形態において実施され得ることは当業者にとって明らかであろう。他の例では、不必要な詳細によって本開示を不明瞭にしないために、周知の方法および装置の詳細な説明は省略する。

【0009】

本明細書には、特定の化学試薬で処理したときに要求に応じて分解することができる熱硬化性樹脂を形成するためのヒドロキシルおよびアミン末端シリル含有分子が開示される。この技術は、シリル基および脂肪族結合を含むヒドロキシルおよびアミン官能性分子に基づく。シリル基は「トリガー」として定義される。これらの分子を脂肪族ポリイソシア

50

ネットなどの架橋剤分子と反応させて、調整された機械的性質を有する安定した熱硬化性フィルムを形成することができる。図1は、シリル含有ヒドロキシル官能性分子および三官能性脂肪族イソシアネートから形成されたポリウレタン熱硬化性樹脂の例を示す。

【0010】

従来の熱硬化性樹脂とは異なり、これらの材料は、穏やかで比較的良性的なフッ化物塩などの特定の化学的「刺激剤」で処理することによって、より小さな分子に分解することができる。刺激剤を加えると、ケイ素-炭素結合の開裂を介して前記トリガーが活性化され、続いて熱硬化性樹脂内の鎖が分解するにつれて、連鎖的に結合が分解し、より小さな分子が放出される。揮発性分子であるエチレンと二酸化炭素は、分解中に放出される。図2は、フッ化物塩刺激剤で処理されたポリウレタン熱硬化性樹脂内の結合開裂の例を示す。

10

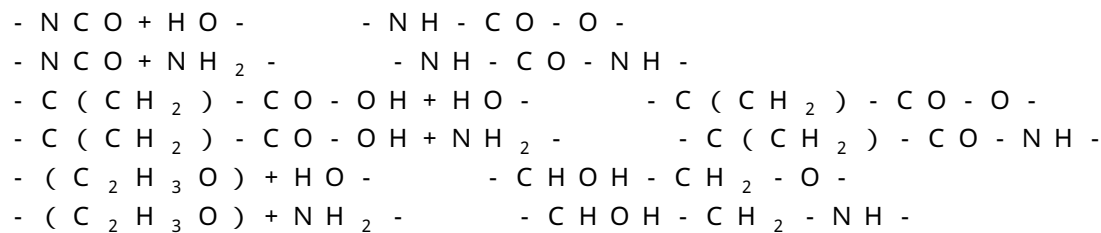
【0011】

これらの分解性熱硬化性樹脂の潜在的な用途には、1)塩化メチレンのような有毒な化学物質を使用せずに航空機コーティングを迅速に除去すること、2)有機複合材料に影響を及ぼすことなく基礎の有機複合材料からトップコートを選択的に除去すること、3)自壊性電子機器、4)リサイクル可能な材料、および5)包帯接着剤の迅速な除去が挙げられる。

【0012】

開示された熱硬化性樹脂は、多官能性化合物を、有機官能基を有するシリル含有化合物と反応させることによって製造することができる。両者の化合物は少なくとも二官能性である。本明細書で使用される場合、用語「熱硬化性樹脂」は、二官能性化合物のみから製造された線状ポリマーを含む。架橋熱硬化性樹脂は、図1、3、4に示すように、前記化合物のいずれかまたは両方が少なくとも三官能性である場合に製造することができる。前記多官能性化合物は、ポリイソシアネート、ポリアクリル酸、またはポリエポキシである。前記シリル含有化合物は、ヒドロキシル基および/またはアミノ基を有する。これらの官能基間の可能な反応を以下に示す。

20



30

【0013】

ポリイソシアネートが使用される場合、それは脂肪族、芳香族、脂環式、イソシアネートホモポリマー、またはイソシアネート官能性プレポリマーであってもよい。1つの適切なポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族三量体である(図1)。他の例としては、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、イソシアネートホモポリマー、イソシアネート官能性ウレタン、イソシアネート官能性ポリエステル、イソシアネート官能性ポリエーテル、イソシアネート官能性ポリシロキサン、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アクリレートおよびエポキシ官能性分子もまた架橋熱硬化性樹脂を形成するために使用することができる。適切なエポキシまたはアクリレート官能性化合物は、エポキシ官能性ジメチルポリシロキサン、エポキシ官能性ポリジメチルジフェニルシロキサン、脂肪族エポキシ、芳香族エポキシ、脂環式エポキシ、アクリレート官能性ジメチルポリシロキサン、および1,6-ヘキサジオールジアクリレートを含むが、これらに限定されるものではない。

40

【0014】

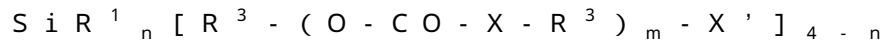
1つ以上のポリイソシアネート、ポリアクリル酸、および/またはポリエポキシを組み合わせ使用してもよい。

【0015】

前記シリル含有化合物の1つの一般式を以下に示す。XおよびX'はヒドロキシル基ま

50

たはアミノ基に由来する。mが0である場合、当該化合物は小分子であり、本分野で公知の方法によるビニル基へのヒドロキシルまたはアミノの付加によって製造され得る。以下に記載されるように、鎖延長は、当該化合物をより大きくするために使用することができ、mについての正の値をもたらす。各Xが-O-または-NR²-のいずれかであってもよく、かつ各X'が-OHまたは-NHR²のいずれかであってもよいように、2つ以上のヒドロキシルおよび/またはアミノ化合物の組み合わせを使用することができる。少なくとも2つの末端ヒドロキシル基および/またはアミノ基が存在するように、nの値は0、1、または2である。各R¹基はアルキル基またはアリール基であり、各R²基は-Hまたはアルキル基またはアリール基であり、各R³基はアルキレン基である。より具体的には、前記シリル化合物は式SiR¹_n[(CH₂)₂OH]_{4-n}を有することができる。



【0016】

適切なシリル化合物としては、Si(CH₃)₂(CH₂CH₂OH)₂、Si(Ph)₂(CH₂CH₂OH)₂、SiPh(CH₂CH₂OH)₃、Si(CH₂CH₂OH)₄、Si(Ph)₂(CH₂CH₂OC(=O)N(CH₃)CH₂CH₂OH)₂が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、Phはフェニル基である。R³基が存在する場合、適切なアルキレンとしては、エチレンおよびプロピレンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

シリル含有ヒドロキシルおよびアミン官能性分子は様々な組成、サイズ、および官能性を有することができる。例えば、シリル基はジメチル、ジフェニル、またはアルキル基およびアリール基の他の組み合わせを含むことができるが、図5に示すように、単純な分子はジ-、トリ-、およびテトラ-ヒドロキシル官能性を有することができる。これらの分子はまた、カルバメート基および/またはカーボネート基、および末端ヒドロキシル基またはアミン基のいずれかを含む鎖延長分子を合成するために使用することもできる。図6は、図5の分子に基づいて合成することができる延長鎖カルバメート含有構造の例を示し、図7は、図5の分子に基づいて合成することができる延長鎖カーボネート含有構造の例を示す。延長鎖分子はカルバメート結合およびカーボネート結合の両方を有することもできる。より長い鎖はエチレン、二酸化炭素、ならびにオキサゾリジノンおよびジオキサソランなどの環状構造に分解することができるため、延長鎖を利用する目的は熱硬化性樹脂内でより大きな分解を提供することである。より大きな結合断片化は、図5の分子を使用して形成された熱硬化性樹脂と同じ量の刺激剤で処理されたときに、より速い熱硬化性樹脂の分解を提供することを示した。

【0018】

図3~5に示す構造に加えて、シリル含有分子は、1から多くのメチレン結合に及ぶ長さを有する炭化水素鎖を有することができる。異なる炭化水素鎖を使用する目的は、機械的特性、粘度、溶解性、および鎖の分解速度などの調整された特性を可能にすることである。シリル含有分子はまた、分岐構造、ポリエーテル結合、ポリエステル結合、またはポリスルフィド結合を有する炭化水素鎖を有することもでき、これらはすべて調整された機械的特性、粘度、または溶解性を提供する。

【0019】

2つの化合物は、本分野で公知の方法に従って反応して熱硬化性樹脂を形成し得る。当該反応は一般に自発的に進行し得るが、触媒が使用されてもよい。溶媒、顔料、または添加剤もまた任意である。他の任意の成分は反応性希釈剤である。当該希釈剤はシリル基を含有する必要はないが、少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミン基を有する。したがって、当該希釈剤は単官能性であってもよい。

【0020】

前記反応に使用されるシリル含有化合物の量は、ヒドロキシルまたはアミン末端化合物および多官能性化合物の合計量の少なくとも5重量%であってもよい。本明細書中で使用

10

20

30

40

50

されるように、これは熱硬化性樹脂が少なくとも5重量%のシリル含有化合物を有することを述べることと同等である。

【0021】

前記熱硬化性樹脂は、当該熱硬化性樹脂が形成される前に、2つの化合物をスプレー、ブラシ、ロール、印刷、または浸漬法によって基材に適用することによって形成することもできる。前記化合物は混合物として、または別々の用途として適用することができ、同時であってもよい。材料が表面に適用されるまで架橋熱硬化性樹脂が形成されない限り、前記化合物のいくつかの反応が起きてよい。

【0022】

前記熱硬化性樹脂は、ケイ素-炭素結合を開裂させるために、フッ化物塩、酸、または塩基と反応させることによって分解することができる。前記熱硬化性樹脂が無傷のままであるか完全に分解されているかにかかわらず、任意の程度の開裂が行われてもよい。前記結合を切断するのに適した化合物には、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化スズ、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、ルイス酸、ルイス塩基、プレステッド酸、またはプレステッド塩基が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

以下の実施例は、特定の用途を説明するためのものである。これらの特定の実施例は、本出願における開示の範囲を限定することを意図するものではない。

【実施例1】

【0024】

2, 2' - (ジメチルシランジイル)ビス(エタン-1-オール)の合成 - 10 mLの乾燥テトラヒドロフラン(THF)中のジメチルジビニルシラン(1.0 g、8.91 mmol、Sigma-Aldrich)の溶液を、THF(17.82 mmol、36 mL、Sigma-Aldrich)中の9-ボラビシルコ[3.3.1]ノナン(9-BBN)の0.5 M溶液に滴下し、得られた混合物を室温で4時間攪拌した。これに続いて、水(10 mL)および3 M水酸化ナトリウム水溶液(10 mL)を添加した。続いて、過酸化水素水溶液(30%、10 mL)を0 で15分以内に滴下して加え、この反応混合物を3時間加熱還流した。20 に冷却し、水層を炭酸カリウムで飽和させ、有機層を除去した。次いで水層を酢酸エチル(3 x 20 mL)で抽出した。合わせた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し、濃縮乾固させた。この粗生成物をジクロロメタン(60 mL)に溶解し、4 で一晩保存した。沈殿物を濾過し、濾液と洗液を蒸発乾固した。残渣を9:1の酢酸エチル:ヘキサン混合物を用いたカラムクロマトグラフィーによって精製し、生成物を透明な液体(1.1 g)として収率83%で得た。分子量(MW)は148.28であった。

【実施例2】

【0025】

シリル含有ポリウレタン熱硬化性樹脂の合成 - 0.74 g(0.010当量のOH)の2, 2' - (ジメチルシランジイル)ビス(エタン-1-オール)(実施例1由来)および2.31 g(0.012当量のNCO)のヘキサメチレンジイソシアネートに基づく三官能性脂肪族イソシアネートであるデスモジュールN3300A(コベストロ)をテトラヒドロフラン(THF)に丸底フラスコを使用して室温で溶解することによって、1:1.2当量比のヒドロキシル(OH)基:イソシアネート(NCO)基を有する熱硬化性樹脂を製造した。当該フラスコを油浴中で50 で1時間加熱攪拌し、次いでアルミニウム秤量ポートに注ぎ入れ、60 オープン中で一晩硬化させた。触媒は添加しなかった。図8に示されるように、熱硬化性樹脂は透明であった。熱硬化性ゲルの割合は0.92であり、この材料は68.1 のガラス転移温度(Tg)を有していた。

【実施例3】

【0026】

シリル含有ポリウレタン熱硬化性樹脂の分解 - 実施例2の熱硬化性樹脂をバイアルに入れ、THF中のフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)の0.5 M溶液(Sigma

10

20

30

40

50

a - Aldrich)を加えた。その熱硬化性樹脂を1週間静置し(攪拌せず)、次いで取り出し、真空オープン中で乾燥させた。1週間後、当該熱硬化性樹脂のガラス転移温度(Tg)は35.3に低下し、この熱硬化性樹脂は柔らかく、ゴム状であった。

【実施例4】

【0027】

(比較例)

非シリル含有ポリウレタン熱硬化性樹脂 - 1.04 g (0.020当量のOH)の1,5-ペンタンジオール(Sigma-Aldrichから入手可能)および4.62 g (0.024当量のNCO)のヘキサメチレンジイソシアネートに基づく三官能性脂肪族イソシアネートであるデスモジュールN3300A(コベストロ)をテトラヒドロフラン(THF)に丸底フラスコを用いて室温で溶解することによって、1:1.2当量比のヒドロキシル(OH)基:イソシアネート(NCO)基を製造した。次にこのフラスコを油浴中で50で1時間加熱攪拌し、次いでアルミニウム秤量ポートに注ぎ入れ、60オープン中で一晚硬化させた。触媒は添加しなかった。熱硬化性樹脂は0.97のゲル分率で透明であり、この材料は40.7のガラス転移温度(Tg)を有していた。次にこの熱硬化性樹脂をバイアルに入れ、THF中のフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)の0.5M溶液を加えた。その熱硬化性樹脂を1週間静置し(攪拌せず)、次いで取り出し、真空オープン中で乾燥させた。1週間後、ガラス転移温度(Tg)は40.8のままであり、これは当該熱硬化性樹脂がシリルのトリガーなしでは分解できなかったことを示している。

10

20

【0028】

明らかに、上述の教示に照らして多くの修正例および変形例が可能である。したがって、特許請求の範囲に記載された主題は、具体的に説明されたものとは異なる方法で実施され得ることを理解されたい。例えば、冠詞「a」、「an」、「the」、または「前記」を使用する、単数形での請求項の要素へのいかなる言及も、当該要素を単数形に限定するものとして解釈されることはない。

【 図 1 】

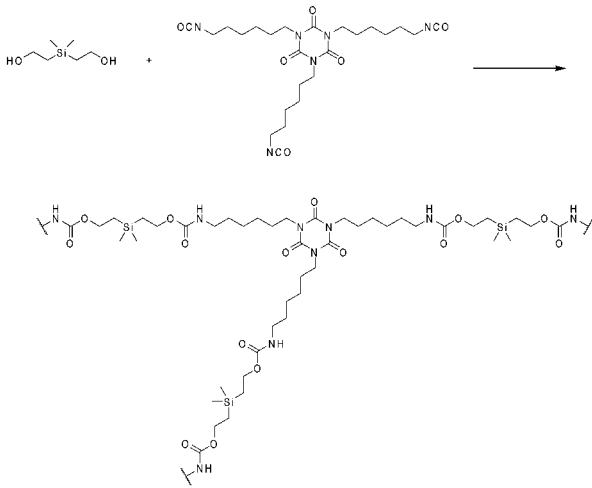


Fig. 1

【 図 3 】

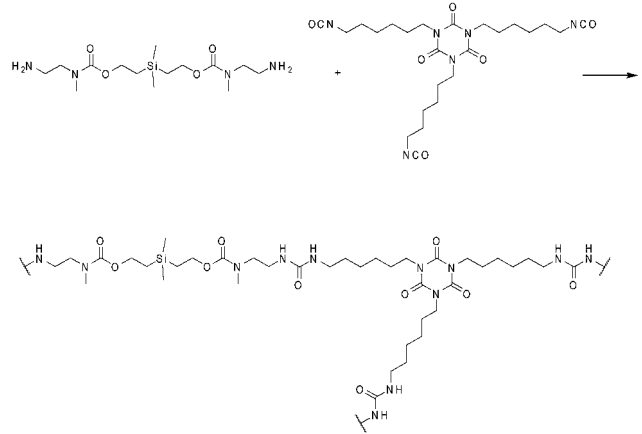


Fig. 3

【 図 2 】

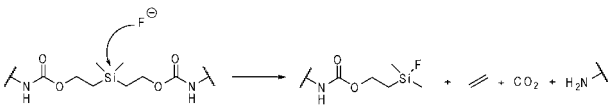


Fig. 2

【 図 4 】

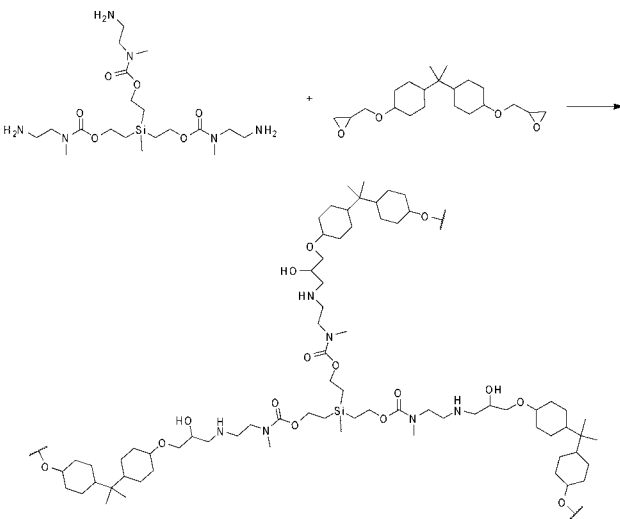


Fig. 4

【 図 6 】

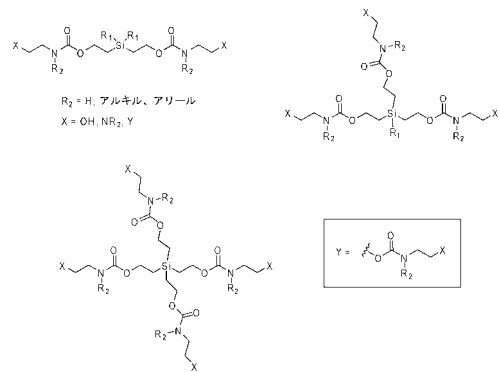


Fig. 6

【 図 5 】

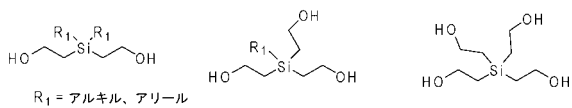
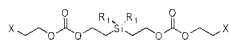


Fig. 5

【 図 7 】



R₂ = H, アルキル, アリール
X = OH, Z

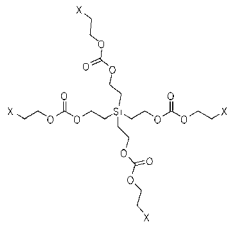


Fig. 7

【 図 8 】

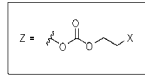
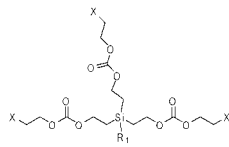

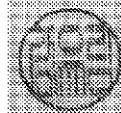


Fig. 8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2017/066599
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08K 5/54(2006.01)i, C08G 18/38(2006.01)i, C08G 18/73(2006.01)i, C08G 18/10(2006.01)i, C08K 5/541(2006.01)i, C08K 5/544(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i, C08G 59/30(2006.01)i, C08G 59/32(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K 5/54; C08G 18/10; C08G 77/22; C09J 175/04; C08G 63/695; C08G 18/32; C09J 175/06; H01M 2/02; C08G 18/38; C08G 18/73; C08K 5/541; C08K 5/544; C08F 8/42; C08G 59/30; C08G 59/32		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: thermoset, polyurethane, hexamethylene diisocyanate, aromatic epoxy, fluoride, cleave, remove		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5614604 A (KRAFCEK, RANDOLPH B.) 25 March 1997 See column 2, lines 25-28; column 3, lines 3-5; column 5, lines 5-8, 31-33, 48, 49; and claims 1-3.	1-4, 10-12, 17-20 ,26-29
Y		5, 21
A		6-9, 13-16, 22-25
Y	BP 2308939 A1 (TOYO INK MFG., CO., LTD.) 13 April 2011 See paragraph [0024].	5, 21
X	US 2016-0319068 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC et al.) 03 November 2016 See paragraphs [0002], [0013], [0017]; examples 5, 11; and claim 6.	1-4, 10-12, 17-20 ,26-29
X	KR 10-2015-0119879 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD. et al.) 26 October 2015 See paragraphs [0041]-[0044], [0051], [0052], [0055], [0063]-[0065]; and claims 1, 3.	1-4, 10-12, 17-20 ,26-29
A	JP 2014-507506 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 27 March 2014 See the whole document.	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 12 April 2018 (12.04.2018)		Date of mailing of the international search report 12 April 2018 (12.04.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KAM, Yoo Lim  Telephone No. +82-42-481-3516

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2017/066599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5614604 A	25/03/1997	CA 2060866 A1	09/08/1992
		EP 0498442 A1	12/08/1992
		EP 0498442 B1	25/10/1995
		JP 05-209122 A	20/08/1993
		JP 3168046 B2	21/05/2001
EP 2308939 A1	13/04/2011	CN 102099434 A	15/06/2011
		CN 102099434 B	23/07/2014
		EP 2308939 A4	25/07/2012
		EP 2308939 B1	22/06/2016
		JP 2010-043238 A	25/02/2010
		JP 4416047 B1	04/12/2009
		KR 10-1331837 B1	22/11/2013
		KR 10-2011-0025881 A	11/03/2011
		TW 201005061 A	01/02/2010
		TW I454547 B	01/10/2014
		US 2011-0104482 A1	05/05/2011
		WO 2010-007697 A1	21/01/2010
		US 2016-0319068 A1	03/11/2016
EP 3080183 A1	19/10/2016		
JP 2017-508818 A	30/03/2017		
TW 201536833 A	01/10/2015		
TW I546318 B	21/08/2016		
US 9834641 B2	05/12/2017		
WO 2015-088764 A1	18/06/2015		
KR 10-2015-0119879 A	26/10/2015	CN 105122495 A	02/12/2015
		CN 105122495 B	21/11/2017
		JP 2014-185317 A	02/10/2014
		JP 5578269 B1	18/07/2014
		KR 10-1615514 B1	26/04/2016
		TW 201448322 A	16/12/2014
		US 2015-0380695 A1	31/12/2015
		WO 2014-129192 A1	28/08/2014
JP 2014-507506 A	27/03/2014	CN 103261254 A	21/08/2013
		CN 103261254 B	11/02/2015
		CN 103958557 A	30/07/2014
		CN 104672413 A	03/06/2015
		EP 2655459 A1	30/10/2013
		EP 2655459 B1	09/11/2016
		EP 2782943 A1	01/10/2014
		EP 2782943 B1	20/12/2017
		JP 5736058 B2	17/06/2015
		KR 10-1568069 B1	10/11/2015
		KR 10-2013-0103609 A	23/09/2013
		KR 10-2014-0085524 A	07/07/2014
		US 2013-0233488 A1	12/09/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2017/066599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2014-0290855 A1	02/10/2014
		US 9290607 B2	22/03/2016
		US 9403933 B2	02/08/2016
		WO 2012-087490 A1	28/06/2012
		WO 2013-077908 A1	30/05/2013

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 カメリーノ、ユージーン

アメリカ合衆国、20375 ワシントン、ディーシー、4555 オーバールック アベニュー
、サウスウエスト、コード 6132、ネーバル リサーチ ラボラトリー

(72) 発明者 ダニエルズ、グラント

アメリカ合衆国、20375 ワシントン、ディーシー、4555 オーバールック アベニュー
、サウスウエスト、コード 6132、ネーバル リサーチ ラボラトリー

(72) 発明者 ウィン、ジェームズ、エイチ。

アメリカ合衆国、22314 バージニア州、アレクサンドリア、905 グリーン ストリート
Fターム(参考) 4J034 CA13 CB01 CD15 HA06 HC03 HC35 HC73 LA16 RA07