



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년07월10일  
(11) 등록번호 10-2132813  
(24) 등록일자 2020년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 77/08 (2006.01) C08G 77/12 (2006.01)  
C08G 77/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 77/08 (2013.01)  
C08G 77/12 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7010604  
(22) 출원일자(국제) 2018년09월14일  
심사청구일자 2018년06월18일  
(85) 번역문제출일자 2018년04월13일  
(65) 공개번호 10-2018-0071263  
(43) 공개일자 2018년06월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/004169  
(87) 국제공개번호 WO 2017/064831  
국제공개일자 2017년04월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2015-204824 2015년10월16일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP소화63008421 A  
JP평성07228701 A  
JP평성07188415 A

(73) 특허권자  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다꾸 오메마치 2쥬메 6방 1고  
(72) 발명자  
아베, 타쿠야  
일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치,  
히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이  
샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내  
이요쿠, 히로오미  
일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치,  
히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이  
샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

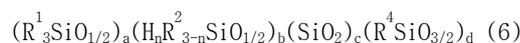
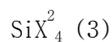
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 식(1)~(3)을 산촉매하에서 가수분해 후, 식(4), (5)의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가하여 가수분해를 행하고, 산촉매의 당량보다 많은 염기촉매로 중화하고, 축합함으로써, 식(6)의 고흡상의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법이다. 이에 따라, 하이드로실릴기의 실활량을 저감함으로써, 하이드로실릴기를 정량적이면서 다량으로 도입 가능한, 용제가 없는 상태에서는 성상이 고흡상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법이 제공된다.



(52) CPC특허분류

**C08G 77/20** (2013.01)

(72) 발명자

**카메이, 마사나오**

일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치,  
히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교  
가부시키키가이샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내

**타카마츠, 요시노리**

일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치,  
히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교  
가부시키키가이샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내

---

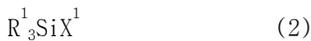
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법으로서,

하기 일반식(1) 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 하기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후,

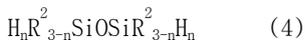


(식 중, R<sup>1</sup>은 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, X<sup>1</sup>은 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다.)



(식 중, X<sup>2</sup>는 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다.)

하기 일반식(4) 및 (5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 첨가하여 제 1 가수분해를 행하고,

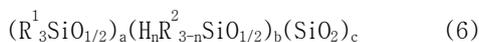


(식 중, R<sup>2</sup>는 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한, X<sup>3</sup>은 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다. 나아가 1 ≤ n ≤ 3이다.)

그 후, 상기 산촉매의 몰당량보다 많은 염기촉매를 첨가함으로써 중화하고,

그 후, 축합함으로써,

하기 평균조성식(6)으로 표시되는 Q단위(SiO<sub>2</sub>), M단위((R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>) 및 (H<sub>n</sub>R<sup>2</sup><sub>3-n</sub>SiO<sub>1/2</sub>))를 필수성분으로 한, 용제가 없는 상태에서는 성상이 고흥상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, n은 상기와 동일하다. 또한, 0 < a ≤ 1.5, 0.2 ≤ b ≤ 1.5, 0 < c ≤ 1, 0.5 ≤ (a+b)/c ≤ 1.0이다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 제조된 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 <sup>29</sup>Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값이 전체 규소의 적분값의 합계에 대해, 1.0% 이하인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 제조된 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 <sup>29</sup>Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값이 전체 규소의 적분값의 합계에 대해, 0.1% 이하인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후, 가수분해물의 온도를 25℃까지 냉각하고, 상기 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가한 후에, 사용하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 비점 미만에서 재차 가수분해를 행하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.

**청구항 5**

제2항에 있어서,

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후, 가수분해물의 온도를 25℃까지 냉각하고, 상기 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가한 후에, 사용하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 비점 미만에서 재차 가수분해를 행하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.

**청구항 6**

제3항에 있어서,

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후, 가수분해물의 온도를 25℃까지 냉각하고, 상기 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가한 후에, 사용하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 비점 미만에서 재차 가수분해를 행하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염기촉매에 의한 중화에 있어서, 강염기촉매로서 수산화나트륨, 약염기촉매로서 탄산칼슘을 병용하여 이용하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.

**청구항 8**

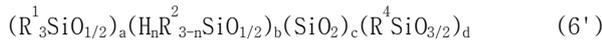
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물의 가수분해 전, 또는 이 가수분해 후이며 상기 재차의 가수분해 전에, 하기 일반식(7)



(식(7) 중, R<sup>3</sup>은 각각 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>4</sup>는, 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다.)

로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 추가로 첨가함으로써, 하기 평균조성식(6')으로 표시되는, 용제가 없는 상태에서는 분말상태인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, a, b, c, n은 상기와 동일하다. 또한, 0<d≤1.5 이다.)

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물의 가수분해 전, 또는 이 가수분해 후이며 상기 재차의 가수분해 전에, 하기 일반식(7)



(식(7) 중, R<sup>3</sup>은 각각 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. R<sup>4</sup>는, 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다.)

로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 추가로 첨가함으로써, 하기 평균조성식(6')으로 표시되는, 용제가 없는 상태에서는 분말상태인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법.



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, a, b, c, n은 상기와 동일하다. 또한, 0<d≤1.5 이다.)

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 공업적으로 이용가치가 높은, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 규소 수지는, Q단위(SiO<sub>4/2</sub>)나 T단위(RSiO<sub>3/2</sub>)(R은, 예를 들어 1가의 유기기이다)의 규소를 필수성분으로 한 3차원 구조체이다. 강고한 골격을 갖는 유기 규소 수지는, 내후성·내열성·발수성·전기절연성과 같은 특징을 나타내는 점으로부터, 감압접착제·고무파운드·이형제·코팅제 등에 응용되고 있다. 또한 최근에는, 일부의 유기 규소 수지에 피막형성성이 있다는 점에서, 파운데이션, 아이섀도, 크림, 유액, 두발용 화장품 등의 화장품 용 원료로서의 수요가 증가하고 있다.

[0003] 나아가, 유기 규소 수지에 대해 유기 관능기를 수식함으로써, 상기 이외의 새로운 특성을 부여하는 것이 가능하다. 예를 들어, 폴리에테르와 같은 친수기를 수식한 경우, 친수성의 부여가 가능하다. 일반적인 유기 규소 수지는, M단위(R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)원으로서 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH 등의 오르가노실란이나 디실록산류를 이용하고 있으므로, 표면이 트리메틸실릴기로 덮여 있으며 매우 소수적이다. 그러므로, 친수기의 부여에 의해, 보수력을 가진 수지의 합성이 가능해진다(특허문헌 1). 또한, 에폭시기와 같은 반응성 관능기를 수식한 경우, 열경화성 수지로서 LED 등의 광반도체재료로서 응용할 수 있다(특허문헌 2, 특허문헌 3). 나아가, 단쇄알킬기를 수식한 경우, 안료 함유의 화장품 배합물에 있어서의 수지첨가제로서 응용가능하다(특허문헌 4).

[0004] 유기 규소 수지에 대해 유기 관능기를 도입하는 수법으로서, (1) post-grafting법(그래프트법), (2) co-condensation법(공축합법)을 들 수 있다. (1)의 수법에서는, 예를 들어 유기 규소 수지의 표면 실라놀기에 대해, R<sub>3</sub>SiCl와 같은 클로로실란을 실릴화함으로써 유기기의 도입이 가능하다. 그러나, 유기 규소 수지 표면의 실라놀기 양의 완전한 제어가 곤란하다는 점에서, 수식하는 유기기의 양을 정밀도 좋게 제어하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 실릴화반응시에 강산이 발생하기 때문에, 유기 규소 수지의 결함을 절단할 가능성이 있다. (2)의 수법에서는, 예를 들어 Q단위(SiO<sub>4/2</sub>)와 T단위(RSiO<sub>3/2</sub>)(R의 일부가 유기 관능기이다)로 이루어지는 2종류의 알콕시실란을 공축합함으로써, 원포트에 의한 유기 관능기의 도입이 가능하다. 그러나, 이 2종류의 알콕시

실란의 가수분해성이 상이하므로, Q단위와 T단위가 균일하게 분산된 유기 규소 수지를 얻기 어려웠다.

[0005] 한편, (1)의 그래프트법으로 사용할 수 있는 반응활성점을 갖는 유기 규소 수지의 활성점으로는 실라놀기 이외에 비닐기를 들 수 있다. 비닐기를 갖는 유기 규소 수지에 대해, 하이드로실릴기를 갖는 유기 화합물과의 하이드로실릴화반응, 티올기를 갖는 유기 화합물과의 티올·엔 반응 등에 의해 유기기의 도입이 가능하다. 그러나, 하이드로실릴기나 티올기를 갖는 유기 화합물의 수는 적어, 도입가능한 유기기가 한정된다. 또한, 반응활성점으로는 하이드로실릴기도 생각할 수 있다. 이 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지에 대해, 비닐, 알릴기를 갖는 유기 화합물과의 하이드로실릴화반응에 의한 유기기의 도입이 가능하다. 비닐, 알릴기를 갖는 유기 화합물은 여러가지가 있으므로, 이 방법을 이용함으로써 여러가지 유기기를 갖는 유기 규소 수지를 얻을 수 있다.

[0006] 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법으로서, 유기 규소 수지 표면의 실라놀기에 대해 디메틸클로로실란이나 메틸디클로로실란 등의 클로로실란류를 반응시키는 방법이 있는데, 클로로실란류는 반응성이 매우 높고, 자기 가수분해축합을 일으키기 쉬워, 정량적으로 하이드로실릴기를 도입할 수 없다는 문제점이 있다. 또한, 합성한 유기 규소 수지에 대해, 하이드로실릴기를 갖는 디오르가노폴리실록산 또는 테트라오르가노디실록산을 첨가하고, 재평형화반응에 의해 하이드로실릴기를 도입하는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 5). 그러나, 이 방법에서는 도입 가능한 하이드로실릴기의 양은 소량이어서, 다량의 도입은 곤란할 것으로 보인다.

[0007] 나아가, 하이드로실릴기 함유 클로로실란(특허문헌 6, 특허문헌 7)이나 수소화할로실란(특허문헌 8)의 공기수분해·축합반응에 의해, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조가 가능한데, 저분자량화나 낮은 수소함유량과 같은 문제를 들 수 있다. 또한, 하이드록실기 함유 유기 규소 수지에 대해 하이드로실리코유를 탈수소반응에 의해 부가하는 방법도 제안되어 있는데, 유연한 실리콘의 수식에 의해 얻어지는 유기 규소 수지의 형상은 역상으로 한정된다(특허문헌 9).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H8-319351호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 2014-185263호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2011-184509호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공표 2014-517101호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 H7-228701호 공보
- (특허문헌 0006) 미국특허출원공개 제20060081864호 명세서
- (특허문헌 0007) 중국특허출원공개 제101295032호 명세서
- (특허문헌 0008) 중국특허출원공개 제1261384호 명세서
- (특허문헌 0009) 일본특허공표 2013-541623호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 상기 서술한 바와 같이, 여러가지 유기기를 갖는 유기 규소 수지의 중요한 원료가 되는 하이드로실릴기를 갖는 유기 규소 수지에 있어서, 그 하이드로실릴기를 임의로 설정할 수 있고, 공정 중에 실행되는 하이드로실릴기를 저감한 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법이 요구되고 있다.

[0010] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 하이드로실릴기의 실행량을 저감함으로써, 하이드로실릴기를 정량적이면서 다량으로 도입 가능한, 용제가 없는 상태에서는 성상이 고품상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에 따르면, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법으로서,
- [0012] 하기 일반식(1) 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 하기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후,
- [0013]  $R^1_3SiOSiR^1_3$  (1)
- [0014]  $R^1_3SiX^1$  (2)
- [0015] (식 중,  $R^1$ 은 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $X^1$ 은 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다.)
- [0016]  $SiX^2_4$  (3)
- [0017] (식 중,  $X^2$ 는 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다.)
- [0018] 하기 일반식(4) 및 (5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 첨가하여 재차 가수분해를 행하고,
- [0019]  $H_nR^{2}_{3-n}SiOSiR^{2}_{3-n}H_n$  (4)
- [0020]  $H_nR^{2}_{3-n}SiX^3$  (5)
- [0021] (식 중,  $R^2$ 는 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $X^3$ 은 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다. 나아가  $1 \leq n \leq 3$ 이다.)
- [0022] 그 후, 상기 산촉매의 몰당량보다 많은 염기촉매를 첨가함으로써 중화하고,
- [0023] 그 후, 축합함으로써,
- [0024] 하기 평균조성식(6)으로 표시되는 Q단위( $SiO_2$ ), M단위( $(R^1_3SiO_{1/2})$ ) 및 ( $H_nR^{2}_{3-n}SiO_{1/2}$ )를 필수성분으로 한, 용제가 없는 상태에서는 성상이 고형상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법을 제공한다.
- [0025]  $(R^1_3SiO_{1/2})_a(H_nR^{2}_{3-n}SiO_{1/2})_b(SiO_2)_c(R^4SiO_{3/2})_d$  (6)
- [0026] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $n$ 은 상기와 동일하다.  $R^4$ 는, 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $0 < a \leq 1.5$ ,  $0.2 \leq b \leq 1.5$ ,  $0 < c \leq 1$ ,  $0 \leq d \leq 1.5$ ,  $0.5 \leq (a+b)/c \leq 1.0$ 이다.)
- [0027] 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법은, 상기 일반식(1) 및 상기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후에, 상기 일반식(4) 및 (5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 첨가하여, 재차 가수분해를 행함으로써, 가수분해 중에 있어서의 하이드로실릴기의 실활을 저감할 수 있고, 그 결과, 하이드로실릴기를 정량적이면서 다량으로 도입 가능해진다. 또한, 산촉매의 당량보다 많은 염기촉매로 중화하여도, 하이드로실릴기의 실활이 대부분 일어나지 않고, 오히려 유기 규소 수지의 축합반응이 우선하고, 그 결과, 분자량이 올라가, 용제가 없는 상태에서는 고형상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 얻을 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에 따르면, 제조된 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의  $^{29}Si$ -NMR분석에 있어서,  $-10 \sim -20ppm$ 의 피크의 적분값이 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 1.0% 이하, 더 나아가, 0.1% 이하로 할 수 있다.
- [0029] 이와 같이, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에 의해 제조된 하이드로실릴기 함유 유

기 규소 수지는, 하이드로실릴기가 실활되는 반응에 의해 생성된 D단위에 기인한 <sup>29</sup>Si-NMR분석에 있어서의 피크의 적분값이, 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 1.0% 이하, 더 나아가, 0.1% 이하까지 억제된 것으로 하는 것도 가능하다.

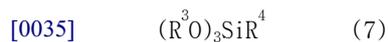
[0030] 또한, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에서는, 상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후, 가수분해물의 온도를 25℃까지 냉각하고, 상기 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가한 후에, 사용하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 비점 미만에서 재차 가수분해를 행하는 것이 바람직하다.

[0031] 이러한 온도범위에서 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조를 행하면, 하이드로실릴기의 실활을 더욱 억제할 수 있으므로 바람직하다.

[0032] 또한, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에서는, 상기 염기촉매에 의한 중화에 있어서, 강염기촉매로서 수산화나트륨, 약염기촉매로서 탄산칼슘을 병용하여 이용하는 것이 바람직하다.

[0033] 이와 같이, 염기촉매로서, 수산화나트륨과 탄산칼슘의 조합을 이용함으로써, 분자량이 충분히 증가하여, 보다 확실하게 고체상의 유기 규소 수지를 얻는 것이 가능해진다.

[0034] 또한, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에서는, 상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물의 가수분해 전, 또는 이 가수분해 후이며 상기 재차의 가수분해 전에, 하기 일반식(7)



[0036] (식(7) 중, R<sup>4</sup>는 상기와 동일하다. R<sup>3</sup>은 각각 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다.)

[0037] 로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 추가로 첨가함으로써, 상기 평균조성식(6)으로 표시되는(단, 상기 평균조성식(6) 중, d는 0<d≤1.5이다), 용제가 없는 상태에서는 분말상태인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조할 수 있다.

[0038] 상기 일반식(7)로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 추가로 첨가함으로써, 제조된 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 T단위(R<sup>4</sup>SiO<sub>3/2</sub>)를 포함하는 것으로 할 수 있다.

**발명의 효과**

[0039] 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에 따르면, 가수분해 중에 있어서의 하이드로실릴기의 실활을 저감할 수 있고, 그 결과, 하이드로실릴기를 정량적이면서 다량으로 도입 가능해진다. 또한, 산촉매의 당량보다 많은 염기촉매로 중화함으로써, 유기 규소 수지의 축합반응이 우선되고, 그 결과, 분자량이 올라가, 용제가 없는 상태에서는 고형상(예를 들어, 분말상)인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 얻을 수 있다. 특히, 염기촉매로서 강염기촉매로서 수산화나트륨, 약염기촉매로서 탄산칼슘을 병용하여 이용함으로써, 보다 확실하게 고형상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 얻을 수 있다. 나아가, 본 발명은, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 투입량을 변경함으로써, 유기 규소 수지 중에 포함되는 하이드로실릴기량을 정량적으로 변화시킬 수 있다.

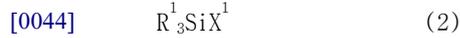
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0040] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 하기 일반식(1) 및/또는 하기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물과, 하기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염의 혼합물의 가수분해 후에, 하기 일반식(4) 및/또는 하기 일반식(5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가하여 재차 가수분해를 행함으로써, 가수분해 중에 있어서의 하이드로실릴기의 실활을 저감하는 것을 발견하였다. 또한, 놀랍게도 산촉매의 당량보다 많은 염기촉매로 중화하여도, 하이드로실릴기의 실활이 거의 일어나지 않고, 오히려 유기 규소 수지의 축합반응이 우선되고, 그 결과, 분자량이 올라가, 용제가 없는 상태에서는 고형상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지가

얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0041] 즉, 본 발명은, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법으로서,

[0042] 하기 일반식(1) 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 하기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해 후,



[0045] (식 중,  $R^1$ 은 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $X^1$ 은 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다.)



[0047] (식 중,  $X^2$ 는 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다.)

[0048] 하기 일반식(4) 및 (5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 첨가하여 재차 가수분해를 행하고,



[0051] (식 중,  $R^2$ 는 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $X^3$ 은 가수분해성을 갖는 관능기를 나타낸다. 나아가  $1 \leq n \leq 3$ 이다.)

[0052] 그 후, 상기 산촉매의 몰당량보다 많은 염기촉매를 첨가함으로써 중화하고,

[0053] 그 후, 축합함으로써,

[0054] 하기 평균조성식(6)으로 표시되는 Q단위( $SiO_2$ ), M단위( $(R^1_3SiO_{1/2})$  및  $(H_nR^2_{3-n}SiO_{1/2})$ )를 필수성분으로 한, 용제가 없는 상태에서는 성상이 고흡상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조하는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법이다.



[0056] (식 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $n$ 은 상기와 동일하다.  $R^4$ 는, 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다. 또한,  $0 < a \leq 1.5$ ,  $0.2 \leq b \leq 1.5$ ,  $0 < c \leq 1$ ,  $0 \leq d \leq 1.5$ ,  $0.5 \leq (a+b)/c \leq 1.0$ 이다.)

[0057] 상기 일반식(1), (2) 및 (6)에 있어서,  $R^1$ 은, 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등의 포화지방족 탄화수소기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 포화지환식 탄화수소기, 페닐기, 톨릴기 등의 방향족 탄화수소기, 트리플루오로프로필기, 헵타데카플루오로데실기, 클로로프로필기, 클로로페닐기 등의 할로겐화탄화수소기를 들 수 있고, 특히 탄소수 1~5의 포화탄화수소기, 페닐기 또는 트리플루오로프로필기가 바람직하다.

[0058] 상기 일반식(4), (5) 및 (6)에 있어서,  $R^2$ 는, 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등의 포화지방족 탄화수소기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 포화지환식 탄화수소기, 페닐기, 톨릴기 등의 방향족 탄화수소기, 트리플루오로프로필기, 헵타데카플루오로데실기, 클로로프로필기, 클로로페닐기 등의 할로겐화탄화수소기를 들 수 있고, 특히 탄소수 1~5의 포화탄화수소기, 페닐기 또는 트리플루오로프로필기가 바람직

하다.

- [0059] 상기 일반식(6)에 있어서,  $R^4$ 는 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등의 포화지방족 탄화수소기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 포화지환식 탄화수소기, 페닐기, 톨릴기 등의 방향족 탄화수소기, 트리플루오로프로필기, 헵타데카플루오로데실기, 클로로프로필기, 클로로페닐기 등의 할로젠화탄화수소기를 들 수 있고, 특히 탄소수 1~5의 포화탄화수소기, 페닐기 또는 트리플루오로프로필기가 바람직하다.
- [0060] 상기 일반식(2)에 있어서,  $X^1$ 는 규소원자에 직접 결합한 가수분해성을 갖는 관능기이고, 염소원자, 브롬원자 등의 할로겐원자; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기; 알켄옥시기; 아실옥시기; 아미드기; 옥심기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 입수의 용이함, 가수분해속도의 관점으로부터 특히 메톡시기, 에톡시기 및 염소원자가 바람직하다.
- [0061] 상기 일반식(3)에 있어서,  $X^2$ 는 규소원자에 직접 결합한 가수분해성을 갖는 관능기이고, 염소원자, 브롬원자 등의 할로겐원자; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기; 알켄옥시기; 아실옥시기; 아미드기; 옥심기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 알콕시기가 바람직하고, 입수의 용이함, 가수분해속도의 관점으로부터 특히 메톡시거나 에톡시기가 바람직하다. 또한, 1분자 중의 가수분해성기  $X^2$ 는 동일종이나 이종을 불문한다.
- [0062] 상기 일반식(5)에 있어서,  $X^3$ 은 규소원자에 직접 결합한 가수분해성을 갖는 관능기이고, 염소원자, 브롬원자 등의 할로겐원자; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등의 알콕시기; 알켄옥시기; 아실옥시기; 아미드기; 옥심기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 입수의 용이함, 가수분해속도의 관점으로부터 특히 메톡시기, 에톡시기 및 염소원자가 바람직하다.
- [0063] 일반식(1)  $R^1_3SiOSiR^1_3$ 으로 표시되는 유기 규소 화합물의 예로는, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실록산, 1,1,1,3,3,3-헥사페닐디실록산, 1,1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸디실록산, 1,1,1,3,3,3-헥사비닐디실록산, 1,1,1,3,3-펜타비닐메틸디실록산, 1,1,1,3,3,3-n-옥틸펜타메틸디실록산, 1,1,1,3,3-클로로메틸펜타메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디알릴디실록산, 1,3-디메틸-1,1,3,3-테트라비닐디실록산 등을 들 수 있다. 특히 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실록산, 1,1,1,3,3,3-헥사페닐디실록산이 바람직하다.
- [0064] 일반식(2)  $R^1_3SiX^1$ 로 표시되는 유기 규소 화합물의 예로는, 트리메틸클로로실란, 트리에틸클로로실란, 에틸디메틸클로로실란, 트리비닐클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 트리페닐클로로실란, 디메틸페닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 트리에틸에톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란 등을 들 수 있다. 특히 트리메틸클로로실란, 트리메틸에톡시실란이 바람직하다.
- [0065] 일반식(3)  $SiX^2_4$ 로 표시되는 가수분해성 실란의 예로는, 테트라클로로실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등을 들 수 있다. 또한, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물로는, 테트라메톡시실란 축합물, 테트라에톡시실란 축합물 등을 들 수 있다. 또한, 이 가수분해성 실란의 금속염으로는, 몰유리, 규산나트륨, 규산칼륨 등을 들 수 있다. 특히 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란 축합물이 바람직하다.
- [0066] 일반식(4)  $H_nR^{2}_{3-n}SiOSiR^{2}_{3-n}H_n$ 으로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 예로는, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1,3,3-펜타메틸디실록산 등을 들 수 있다. 특히 1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 바람직하다. 한편, 일반식(4), (5) 중,  $n$ 은  $1 \leq n \leq 3$ 인데, 일반식(4) 중에 있어서는, 1개의 실리콘원자에 결합하는 H,  $R^2$ 에 관한  $n$ 은, 다른 한쪽의 실리콘원자에 결합하는 H,  $R^2$ 에 관한  $n$ 과, 동일할 수도 상이할 수도 있다.
- [0067] 일반식(5)  $H_nR^{2}_{3-n}SiX^3$ 으로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 예로는, 디메틸클로로실란, 디페닐클로로실란, 디메틸메톡시실란, 디메틸에톡시실란 등을 들 수 있다. 특히 디메틸클로로실란, 디메틸메톡시실란이 바람직하다.
- [0068] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 일반식(1) 및 (2)로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실

란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물의 가수분해 전, 또는 이 가수분해 후이며 상기 재차의 가수분해 전에, 하기 일반식(7)



[0070] (식(7) 중,  $R^4$ 는 상기와 동일하다.  $R^3$ 은 각각 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기를 나타낸다.)

[0071] 로 표시되는 유기 규소 화합물의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 추가로 첨가함으로써, 상기 평균조성식(6)으로 표시되는(단, 상기 평균조성식(6) 중,  $d$ 는  $0 < d \leq 1.5$ 이다), 용제가 없는 상태에서는 분말상태인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 제조할 수 있다.

[0072] 일반식(7)에 있어서,  $R^3$ 은 각각 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는, 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등의 포화지방족 탄화수소기를 들 수 있고, 특히 탄소수 1~5의 포화탄화수소기, 더 나아가 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

[0073] 일반식(7)  $(R^3O)_3SiR^4$ 로 표시되는 규소 화합물의 예로는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 펜틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 클로로프로필트리에톡시실란, 브로모프로필트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 특히, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란이 바람직하다.

[0074] 본 발명에 있어서의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법의 구체적인 일례를 이하에 나타낸다.

[0075] 용제(특히, 유기용제) 및 가수분해원료(상기 일반식(1) 및 상기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 상기 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상)를 반응기에 투입하고, 촉매인 산을 첨가하고, 교반하면서 물을 적하한다. 이 경우, 유기용제는 물의 적하종료 후에 첨가하도록 해도 된다. 한편, 가수분해는 산성조건으로 행하는 것이 바람직하다는 점에서, 산촉매의 첨가가 필수이다.

[0076] 한편, 물을 적하할 때의 온도는 0~80℃, 특히 0~50℃가 바람직하고, 상기 온도범위 내로 함으로써, 계 중의 가수분해원료의 가수분해반응에서 유래하는 반응열을 억제할 수 있다. 적하하는 물의 양은, 가수분해성을 갖는 관능기(알콕시기 등)에 대해 몰비로 0.6~2, 바람직하게는 1.0~1.8의 범위이다. 상기 범위 내로 함으로써, 하이드로실릴기의 실활을 더욱 억제하는 것이 가능해진다.

[0077] 가수분해반응에 이용하는 용매로는, 가수분해반응 중의 균일한 반응계의 유지·점성 증가에 의한 반응속도의 저하를 억제하기 위해, 유기용제의 사용이 바람직하다. 또한, 가수분해시의 환류온도보다 높은 비점을 갖는 용제의 사용이 바람직하다.

[0078] 유기용제의 예로는, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산 등의 환상오르가노폴리실록산; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 유기용제; 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 들 수 있다.

[0079] 또한, 경우에 따라 탄소수 1~10의 알코올용매를 병용할 수도 있다. 예로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 2-부탄올, 2-메틸-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-메틸부탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 2-메틸펜탄올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 1-노난올, 1-데칸올, 페놀, 벤질알코올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 알코올용매는, 알콕시기와 같은 가수분해기와 알코올 변환반응을 하기 때문에, 장쇄 알코올용매의 이용은 가수분해반응의 율속(律速)으로 이어진다. 그러므로, 특히 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올이 바람직하다.

[0080] 이용하는 용매의 사용량은, 계 전체의 1~80%(중량%, 이하 동일), 특히 5~50%로 하는 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 하면, 반응계 중이 균일하게 유지되고, 반응이 효율 좋게 진행된다.

[0081] 산촉매의 예로는, 염산, 황산, 아황산, 발연황산, 옥살산, p-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 안식향산, 구연산 등을 들 수 있다. 산촉매의 사용량은 소량이어도 되고, 계 전체의 0.001~10%의 범위인 것이 바람직하다.

[0082] 상기와 같이 물을 적하한 후에는, 예를 들어 온도 50~150℃, 보다 바람직하게는 80~120℃에서 2~8시간 정도 가

열하여, 가수분해반응을 행한다.

- [0083] 이와 같이 하여 상기 일반식(1) 및 상기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란, 이 가수분해성 실란의 부분가수분해 축합물 또는 가수분해성 실란의 금속염 중 어느 1종 이상의 혼합물을 산촉매하에서 가수분해를 행한 후에는, 10~100℃, 바람직하게는 10~60℃, 보다 바람직하게는 10~30℃에서, 더욱 바람직하게는 25도까지 냉각하고, 상기 일반식(4) 및 (5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 서서히 적하하여 첨가한다.
- [0084] 그 후, 재차 가수분해를 행하는데, 이때, 사용하는 하이드로실릴기 함유 유기 화합물의 비점 미만, 예를 들어, 온도 40~150℃, 보다 바람직하게는 40~120℃에서 2~8시간 정도 가열하여, 재차 가수분해반응을 행하는 것이 바람직하다. 상기 온도범위 내에서 반응을 행하면, 하이드로실릴기의 실활을 더욱 억제할 수 있다.
- [0085] 상기 재차 가수분해 후에는, 10~40℃에서 알칼리금속탄산염, 알칼리금속탄산수소염, 알칼리금속수산화물 등의 염기촉매에 의해 중화한다. 이때, 강염기촉매와 약염기촉매를 병용하면, 하이드로실릴기의 실활 억제 및, 유기 규소 수지의 축합반응이 더욱 촉진된다. 이 강염기촉매의 예로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화바륨 등을 들 수 있다. 또한, 약염기촉매의 예로는, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨 등을 들 수 있다. 특히 강염기촉매와 약염기촉매의 조합으로서, 고분자량화가 쉽다는 점에서 수산화나트륨과 탄산칼슘의 조합이 바람직하고, 이 조합이면, 분자량이 충분히 증가하여, 보다 확실하게 고품상의 유기 규소 수지를 얻는 것이 가능해진다.
- [0086] 염기촉매의 사용량은, 산촉매의 몰당량보다 많은 양이 필요하며, 산촉매의 당량보다 많은 염기촉매로 중화함으로써, 유기 규소 수지의 축합반응이 우선되고, 그 결과, 분자량이 올라가, 용제가 없는 상태에서는 고품상(예를 들어, 분말상)인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지를 얻을 수 있다. 특히, 염기촉매의 사용량이, 산촉매의 1.1~3.0몰당량의 범위인 것이 바람직하다. 첨가량을 상기 범위 내로 함으로써, 유기 규소 수지의 축합반응이 우선되고, 그 결과 목적의 분자량의 수지를 얻을 수 있다.
- [0087] 중화 후, 생성된 알코올류, 용매와 과잉의 물을 상압 혹은 감압하, 95~120℃에서 가열하여 제거할 수도 있다. 그리고, 생성된 알코올류, 용매와 과잉의 물의 제거를 확인 후, 예를 들어, 120~150℃에서 2~5시간 정도 가열함으로써, 축합반응을 행한다. 이로부터, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지가 얻어진다.
- [0088] 한편, 중화제로서 염기를 사용하면, 일부의 하이드로실릴기가 실활되는 반응식(8)이 일어날 가능성이 있다.
- [0089] 
$$\text{SiO}_{1/2}\text{H}_n\text{R}_{3-n}(\text{M단위}) + \sim\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \sim\text{Si}-\text{O}-\text{SiO}_{1/2}\text{H}_{n-1}\text{R}_{3-n}(\text{D단위}) \cdots (8)$$
- [0090] (식(8) 중, R은 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기, n은 1~3의 정수이다.)
- [0091] 상기 반응에 의해 생성된 D단위는, <sup>29</sup>Si-NMR분석에 있어서 -10~-20ppm의 브로드한 피크로서 관측된다. 그러나, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에 의해 얻어진 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지에 있어서는, 원료의 첨가순서, 즉, 상기 일반식(1) 및/또는 상기 일반식(2)로 표시되는 유기 규소 화합물과, 상기 일반식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란 등과의 혼합물의 가수분해 후에, 상기 일반식(4) 및/또는 상기 일반식(5)로 표시되는 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물을 첨가하여 재차 가수분해를 행함으로써, 상기 반응(8)을 극소하도록 억제할 수 있고, 원료의 첨가량, 촉매의 종류를 궁리함으로써 이 반응을 더욱 억제할 수 있다. 그리고, 제조된 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지는, <sup>29</sup>Si-NMR의 -10~-20ppm의 피크의 적분값이 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 1.0% 이하, 더 나아가 0.1% 이하까지 억제한 것으로 할 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법에 있어서는, 상기 일반식(1), (2), (4) 및 (5)의 화합물의 총 물질량과 일반식(3) 및 (7)의 화합물의 SiO<sub>2</sub>단위 및/또는 R<sup>4</sup>SiO<sub>3/2</sub>단위의 총 물질량의 사용비율은, 몰비로서 0.3:1~2:1, 특히 0.6:1~1.3:1로 하는 것이 바람직하다. 나아가, 식(1), (2)의 화합물의 총 물질량과 식(4), (5)의 화합물의 총 물질량의 사용비율은 몰비로서 0.3:1.0~2.0:1.0, 특히 0.6:1.0~1.3:1.0으로 하는 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써, 유기 규소 수지 중에 포함되는 하이드로실릴기량을 보다 정확하게 정량적으로 변화시킬 수 있다. 이와 같이, 본 발명은, 식(4) 및 식(5)의 투입량을 변경함으로써, 유기 규소 수지 중에 포함되는 하이드로실릴기량을 정량적으로 변화시킬 수 있다.
- [0093] 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법은, 하이드로실릴기의 실활량을 저감하는 것을 특징으로 한 처방이다. 또한 종래처방과 비교하여, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 화합물의 투입량을 변경함으로써, 유기 규소 수지 중에 함유된 하이드로실릴기량이 용이하게 조정가능하고, 다량의 도입도 가능해진다. 나아가

가, 가수분해원료의 배합량, 산축매의 종류, 첨가량, 반응온도, 반응시간, 용매의 첨가량, 첨가방법을 변화시킴으로써, 유기 규소 수지의 분자량분포나 형상 등을 조정할 수 있고, 사용용도에 따른 유기 규소 수지를 제조할 수 있다.

[0094] 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법으로 제조한 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지는, 상기 평균조성식(6)으로 표시되는 Q단위( $\text{SiO}_2$ ), M단위( $(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})$  및  $(\text{H}_n\text{R}^2_{3-n}\text{SiO}_{1/2})$ )를 필수성분으로 하고, T단위( $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$ )를 임의성분으로 하는 구성성분으로 이루어지는 용제가 없는 상태에서는, 실온에서의 형태가 고형상인 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지이다. 예를 들어, MQ레진, MTQ레진 등을 들 수 있다. 그 중량평균분자량은, 2000~30000의 범위가 바람직하고, 3000~15000의 범위가 성능 및 여과 등의 작업성의 점에서 보다 바람직하다. 한편, 중량평균분자량은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)분석에 있어서의 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량으로서 구할 수 있다.

[0095] 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법으로 제조한 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지는, 알케닐기(탄소-탄소불포화결합)를 말단에 갖는 화합물과의 하이드로실릴화반응이 가능하다. 불포화결합을 말단에 갖는 화합물의 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 폴리에틸렌글리콜모노알릴에테르, 폴리프로필렌글리콜모노알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜다알릴에테르, 알릴글리시딜에테르, 알릴알코올, 알릴벤젠, 알릴아민, 알릴이소티오시아네이트, 브롬화알릴, 염화알릴 등을 들 수 있다. 이러한 관능기의 수식에 의해, 새로운 물성의 부여가 가능해진다.

[0096] 실시예

[0097] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명은 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[0098] 한편, 유기 규소 수지 중의 하이드로실릴기량의 정량은 다음과 같이 행하였다. 우선, 샘플 1g을 삼각 플라스크에 채취 후, 1-부탄올을 첨가하여 혼합한다. 다음에 25wt%NaOH수용액을 적하하고, 이때 발생하는 수소가스( $\text{Si-H}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Si-OH}+\text{H}_2\uparrow$ )의 양을 측정하였다. 또한, Si환경의 동정(同定)은, 일본전자주식회사의 NMR ECX500을 이용하여, 적산횟수: 1000, 중용매: 중클로로포름을 측정조건하에 행하였다.

[0099] (실시예 1)

[0100] 헥사메틸디실록산 50g(0.31mol),  $\text{SiO}_2$ 분을 40%,  $(\text{SiOEt})_3\text{SiO}_{1/2}$ 분을 60% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중,  $\text{SiO}_2$ 분이 1.2mol※), 데카메틸시클로펜타실록산 150g을 반응용기에 투입하고, 메탄술폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행한다. 그 후, 70~90℃에서 가열한 반응용기 중에 테트라메틸디실록산 30g(0.22mol)을 서서히 적하하고, 4시간 가열하여 가수분해를 행한다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 330g을 얻었다.

[0101] 얻어진 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 330g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써,  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{22.5}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{16.0}(\text{SiO}_2)_{43.5}$ 로 표시되는 분말상의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량 5500) 160g을 얻었다(평균조성식(6) 중,  $a=0.31$ ,  $b=0.22$ ,  $c=0.60$ ,  $d=0$ ). 또한, 수소가스발생량을 측정할 때 64.5mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 65.8mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.7%였다.

[0102] ※ 에틸폴리실리케이트의 총질량으로부터  $\text{SiO}_2$ 의 질량 및 물질량을 산출

[0103] Ex.)  $\text{SiO}_2$ 분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g의 Q단위량= $180 \times 0.4 / 60$ ( $\text{SiO}_2$ 의 Mw)=1.2mol(이하 동일하게 산출)

[0104] (실시예 2)

[0105] 헥사메틸디실록산 50g(0.31mol),  $\text{SiO}_2$ 분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중,  $\text{SiO}_2$

분이 1.2mol※), 이소프로판올 80g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행한다. 그 후, 70~90℃에서 가열한 반응용기 중에 테트라메틸디실록산 30g(0.22mol)을 서서히 적하하고, 4시간 가열하여 가수분해를 행하였다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 데카메틸시클로펜타실록산 140g을 첨가하여 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 이소프로판올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 얻었다. 얻어진 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써,  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{22.5}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{16.0}(\text{SiO}_2)_{43.5}$ 로 표시되는 분말상의 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량 5500) 145g을 얻었다(평균조성식(6) 중,  $a=0.31, b=0.22, c=0.60, d=0$ ). 또한, 수소가스발생량을 측정한 바 64.9mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 65.8mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.5%였다.

[0106] (실시에 3)

[0107] 헥사메틸디실록산 41.7g(0.26mol),  $\text{SiO}_2$ 분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중,  $\text{SiO}_2$ 분이 1.2mol※), 이소프로판올 80g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행하였다. 그 후, 70~90℃에서 가열한 반응용기 중에 테트라메틸디실록산 25g(0.19mol)을 서서히 적하하고, 4시간 가열하여 가수분해를 행한다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 데카메틸시클로펜타실록산 140g을 첨가하여 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 이소프로판올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행한다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 260g을 얻었다. 얻어진 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 260g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써,  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{61.5}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{44.9}(\text{SiO}_2)_{141.8}$ 로 표시되는 분말상의 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량16500) 110g을 얻었다(평균조성식(6) 중,  $a=0.31, b=0.23, c=0.71, d=0$ ). 또한, 수소가스발생량을 측정한 바 58.6mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 60.1mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.8%였다.

[0108] (실시에 4)

[0109] 트리메틸클로로실란 67.4g(0.62mol),  $\text{SiO}_2$ 분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중,  $\text{SiO}_2$ 분이 1.2mol※), 이소프로판올 80g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행하였다. 그 후, 70~90℃에서 가열한 반응용기 중에 디메틸클로로실란 41.6g(0.44mol)을 서서히 적하하고, 4시간 가열하여 가수분해를 행하였다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 데카메틸시클로펜타실록산 140g을 첨가하여 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 이소프로판올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 300g을 얻었다. 얻어진 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 300g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써,  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{27.0}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{19.1}(\text{SiO}_2)_{52.2}$ 로 표시되는 분말상의 하이드로실틸기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량 6600) 130g을 얻었다(평균조성식(6) 중,  $a=0.31, b=0.22, c=0.60, d=0$ ). 또한, 수소가스발생량을 측정한 바 64.3mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 65.8mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.7%였다.

[0110] (실시에 5)

[0111] 헥사메틸디실록산 20g(0.12mol), SiO<sub>2</sub>분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중, SiO<sub>2</sub>분이 1.2mol※), 데카메틸시클로펜타실록산 150g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산(12.5mmol)을 1.2g 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행한다. 그 후, 70~90℃에서 가열한 반응용기 중에 테트라메틸디실록산 55g(0.41mol)을 서서히 적하하고, 4시간 가열하여 가수분해를 행하였다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 315g을 얻었다. 얻어진 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 315g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써, (Me<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>9.0</sub>(HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>30.8</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>45.1</sub>로 표시되는 분말상의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량 5500) 145g을 얻었다(평균조성식(6) 중, a=0.12, b=0.41, c=0.60, d=0). 또한, 수소가스발생량을 측정할 바 121.8mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 123.5mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.9%였다.

[0112] (실시예 6)

[0113] 헥사메틸디실록산 50g(0.31mol), SiO<sub>2</sub>분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중, SiO<sub>2</sub>분이 1.2mol※), 이소프로판올 80g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행한다. 그 후, 실온(25℃)까지 냉각한 반응용기 중에 테트라메틸디실록산 30g(0.22mol)을 서서히 적하하고, 40~50℃에서 4시간 가열하여 가수분해를 행한다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 데카메틸시클로펜타실록산 140g을 첨가하여 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 이소프로판올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 얻었다. 얻어진 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써, (Me<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>23.7</sub>(HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>16.8</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>45.9</sub>로 표시되는 분말상의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량 5800) 145g을 얻었다(평균조성식(6) 중, a=0.31, b=0.22, c=0.6, d=0). 또한, 수소가스발생량을 측정할 바 65.3mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 65.8mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.06%였다.

[0114] (실시예 7)

[0115] 헥사메틸디실록산 50g(0.31mol), SiO<sub>2</sub>분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중, SiO<sub>2</sub>분이 1.2mol※), 이소프로판올 80g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행한다. 그 후, 실온까지 냉각한 반응용기 중에 테트라메틸디실록산 30g(0.22mol)을 서서히 적하하고, 40~50℃에서 4시간 가열하여 가수분해를 행하였다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 2.35g(14.7mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 데카메틸시클로펜타실록산 140g을 첨가하여 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 이소프로판올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하여 축합반응을 행하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 얻었다. 얻어진 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써, (Me<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>55.2</sub>(HMe<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>39.2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>106.8</sub>로 표시되는 분말상의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량13500) 145g을 얻었다(평균조성식(6) 중, a=0.31, b=0.22, c=0.60, d=0). 또한, 수소가스발생량을 측정할 바 65.1mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 65.8mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~-20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 0.08%였다.

[0116] (비교예)

- [0117] 헥사메틸디실록산 50g(0.31mol), 테트라메틸디실록산 30g(0.22mol), SiO<sub>2</sub>분을 40% 포함하는 에틸폴리실리케이트 180g(에틸폴리실리케이트 중, SiO<sub>2</sub>분이 1.2mol※), 이소프로판올 80g을 반응용기에 투입하고, 메탄설폰산을 1.2g(12.5mmol) 첨가하여 10~20℃로 냉각하고, 교반하면서 물 42.6g(2.36mol)을 적하하였다. 적하종료 후, 70~90℃에서 6시간 가열하여 가수분해를 행한다. 가수분해 종료 후, 실온까지 냉각하고, 25wt%수산화나트륨수용액 1.92g(12.0mmol)과 탄산칼슘 0.25g(2.5mmol)을 첨가함으로써 산을 중화한 후, 데카메틸시클로펜타실록산 140g을 첨가하여 120℃까지 가열함으로써 가수분해에 의해 생성된 에탄올, 이소프로판올, 과잉의 물을 제거하였다. 완전한 용매의 유거를 확인 후, 150℃에서 5시간 가열하였다. 다시 데카메틸시클로펜타실록산으로 희석한 후, 여과함으로써, 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 50%데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 얻었다. 얻어진 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 데카메틸시클로펜타실록산용액 320g을 감압하에서 120~130℃로 가열하고, 데카메틸시클로펜타실록산을 제거함으로써, 평균조성식  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{25.7}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{18.3}(\text{SiO}_2)_{49.8}$ 로 표시되는 분말상의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지(중량평균분자량 6300) 150g을 얻었다. 또한, 수소가스발생량을 측정할 때 61.1mL/g이었다(수소가스발생량의 이론값: 65.8mL/g). 나아가, 생성물의 Si-NMR분석에 있어서, -10~20ppm의 피크의 적분값은 전체규소의 적분값의 합계에 대해, 3.6%였다.
- [0118] 본 발명의 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지의 제조방법(실시예 1~7)으로 제조한 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지는, 원료가 되는 가수분해성 실란을 모두 동시에 가수분해하는 방법에 의해 제조된 하이드로실릴기 함유 유기 규소 수지(비교예)보다, 하이드로실릴기의 실활량을 저감할 수 있었다.
- [0119] 한편, 본 발명은, 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.