



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0112867  
(43) 공개일자 2024년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 77/04 (2006.01) C08G 77/06 (2006.01)  
C08G 77/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 77/04 (2013.01)  
C08G 77/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7019761

(22) 출원일자(국제) 2022년11월25일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년06월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/043562

(87) 국제공개번호 WO 2023/100770  
국제공개일자 2023년06월08일

(30) 우선권주장  
JP-P-2021-194147 2021년11월30일 일본(JP)

(71) 출원인  
린텍 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23

(72) 발명자  
모리 요코  
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23 린텍 가부시  
키키가이샤 나이  
가시오 미키히로  
일본 도쿄도 이따바시꾸 혼쵸 23-23 린텍 가부시  
키키가이샤 나이

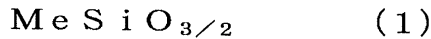
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

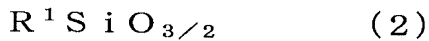
(54) 발명의 명칭 실란 화합물 중합체

**(57) 요약**

하기 식 (1)



[Me 는, 메틸기를 나타낸다.] 로 나타내는 반복 단위 [반복 단위 (1)] 을 가지며, 하기 식 (2)



[R<sup>1</sup> 은, 무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 및 치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.] 로 나타내는 반복 단위 [반복 단위 (2)] 를 갖거나, 또는 갖지 않는 실란 화합물 중합체로서, 특정 요건 1 ~ 4 를 충족하는 실란 화합물 중합체이다. 이 실란 화합물 중합체는, 실온에서 액체이며, 또한 열경화성을 갖는다.

(52) CPC특허분류  
*C08G 77/18* (2013.01)

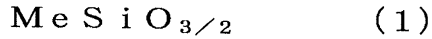
---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

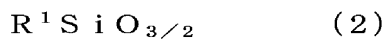
하기 식 (1)



[Me 는, 메틸기를 나타낸다.]

로 나타내는 반복 단위 [반복 단위 (1)] 을 가지며,

하기 식 (2)



[R<sup>1</sup> 은, 무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 및 치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.]

로 나타내는 반복 단위 [반복 단위 (2)] 를 갖거나, 또는 갖지 않는 실란 화합물 중합체로서, 이하의 요건 1 ~ 4 를 충족하는 실란 화합물 중합체.

[요건 1]

실란 화합물 중합체에 포함되는 반복 단위 (1) 의 양이, 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량에 대하여 70 ~ 100 몰% 이다.

[요건 2]

실란 화합물 중합체의 25 °C 에 있어서의 점도가 15,000 Pa·s 이하이다.

[요건 3]

실란 화합물 중합체가, 열경화성을 갖는다.

[요건 4]

실란 화합물 중합체가, 알콕시기를 갖는다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

실란 화합물 중합체 중의 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량이, 실란 화합물 중합체의 전체 반복 단위 중 80 ~ 100 몰% 인, 실란 화합물 중합체.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

실란 화합물 중합체의 질량 평균 분자량 (Mw) 이 500 ~ 20,000 인, 실란 화합물 중합체.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

실란 화합물 중합체가, 알콕시실란 화합물을 가수분해 중축합시킴으로써 얻어지는 것인, 실란 화합물 중합체.

#### 청구항 5

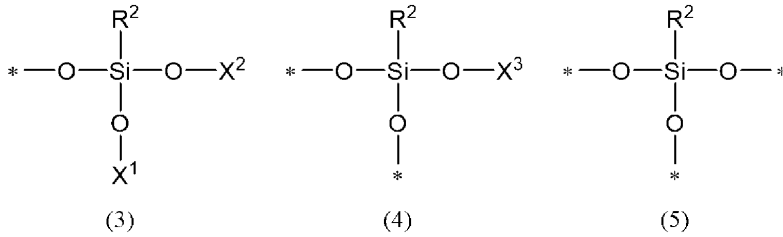
제 4 항에 있어서,

실란 화합물 중합체의 알콕시기 잔존율이 2.5 ~ 25 % 인, 실란 화합물 중합체.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

실란 화합물 중합체가, 하기 식 (3) 으로 나타내는 T1 사이트, 하기 식 (4) 로 나타내는 T2 사이트, 및 하기 식 (5) 로 나타내는 T3 사이트를 갖는 것으로서, 상기 T1 사이트의 양이, T1 사이트, T2 사이트, 및 T3 사이트의 합계량에 대하여 2.5 ~ 25 몰% 인, 실란 화합물 중합체.



[R<sup>2</sup> 는, 무치환의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 및 치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. X<sup>1</sup> ~ X<sup>3</sup> 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. \* 에는, 규소 원자가 결합하고 있다.]

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

알콕시기를 갖는 T1 사이트의 양이, 전체 T1 사이트 중 20 ~ 60 몰% 인, 실란 화합물 중합체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 실란 화합물 중합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 경화성 조성물은 용도에 따라 다양한 개량이 이루어져, 광학 부품이나 성형체의 원료, 접착제, 코팅제 등으로서 산업상 널리 이용되고 있다.

[0003] 또, 경화성 조성물은, 광 소자 고정재용 접착제나 광 소자 고정재용 봉지재 등의 광 소자 고정재용 조성물로서도 주목을 받고 있다.

[0004] 광 소자에는, 반도체 레이저 (LD) 등의 각종 레이저나 발광 다이오드 (LED) 등의 발광 소자, 수광 소자, 복합 광 소자, 광 집적 회로 등이 있다.

[0005] 최근에 있어서는, 발광의 피크 파장이 보다 단파장인 청색광이나 백색광의 광 소자가 개발되어 널리 사용되어 오고 있다. 이와 같은 발광의 피크 파장이 짧은 발광 소자의 고휘도화가 비약적으로 진행되고, 이에 수반하여 광 소자의 발열량이 더욱 커져 가는 경향이 있다.

[0006] 그런데, 최근에 있어서는 광 소자의 고휘도화에 수반하여, 광 소자 고정재용 조성물의 경화물이, 보다 높은 에너지의 광이나 광 소자로부터 발생하는 것보다 고온의 열에 장시간 노출되어, 접착력이 저하된다는 문제가 발생하였다.

[0007] 이 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 1 ~ 3 에는, 폴리실세스퀴옥산 화합물을 주성분으로 하는 광 소자 고정재용 조성물이 제안되어 있다.

- [0008] 그런데, 이들 광 소자 고정재용 조성물과 같은 경화성 조성물에 있어서, 실온에서 고체인 폴리실세스퀴옥산 화합물을 주성분으로서 사용하는 경우, 경화성 조성물의 도포성을 향상시키기 위해서, 통상, 경화성 조성물에 용제가 첨가된다.
- [0009] 그러나, 최근, 환경 부하의 저감 등의 관점에서 경화성 조성물의 무용제화가 요망되고 있다. 이 때문에, 실온에서 액체인 폴리실세스퀴옥산 화합물을 합성하기 위해, 지금까지 다양한 검토가 실시되어 왔다.
- [0010] 예를 들어, 특허문헌 4 에는, 유기 용매를 사용하지 않고, 3 관능 규소알콕시드와 물과 산 촉매로 이루어지는 혼합물을 가수분해 및 중축합시킨 후, 3 관능 규소알콕시드의 가수분해에 의해 생기는 알코올을 제거하는 것을 포함하는 폴리실세스퀴옥산 액체의 제조 방법이 기재되어 있다.
- [0011] 특허문헌 4 의 실시예에 있어서는, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란을 단량체로서 사용하여, 다양한 폴리실세스퀴옥산 액체를 제조하고 있다.
- [0012] 특허문헌 5 에는, 특정한 반복 단위를 갖는 폴리실세스퀴옥산을 주성분으로 하는 폴리실세스퀴옥산 액체가 기재되어 있다.
- [0013] 특허문헌 5 의 제조예에 있어서는, 에틸트리메톡시실란을 단량체로서 사용하여, 폴리실세스퀴옥산 액체를 제조하고 있다.
- [0014] 특허문헌 6 에는, 실온에서 액상인 폴리실세스퀴옥산 등을 함유하는 축합 반응형 실리콘 조성물이 기재되어 있다.
- [0015] 특허문헌 6 의 제조예 1, 2 에 있어서는, 메틸트리메톡시실란을 단량체로서 사용하여, 액상의 폴리실세스퀴옥산을 제조하고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-359933호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-263869호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2006-328231호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2013-253223호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2016-98245호
- (특허문헌 0006) W02017/122762호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0017] 상기와 같이, 특허문헌 4 ~ 6 에는 실온에서 액체인 실란 화합물 중합체가 기재되어 있다.
- [0018] 그러나, 본 발명자들의 검토 결과, 메틸트리알콕시실란을 단량체로서 사용하는 경우, 특허문헌 4 나 5 의 실시예나 제조예와 동일한 반응 조건에서는, 실온에서 액체인 실란 화합물 중합체가 얻어지기 어려운 것을 알 수 있었다.
- [0019] 또한, 특허문헌 6 에 기재된 방법에 의하면, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 가지며, 또한, 실온에서 액체인 실란 화합물 중합체가 얻어지지만, 이 실란 화합물 중합체는 열경화성이 열등하기 때문에, 경화 촉매를 첨가하지 않으면 실란 화합물 중합체가 충분히 경화되지 않는 것을 알 수 있었다.
- [0020] 본 발명은, 이들 문제를 해결하는 것을 목적으로 하여 이루어진 것이며, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 가지며, 실온 (25 ℃, 이하 동일) 에서 액체이고, 또한, 열경화성을 갖는 실란 화합물 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명에 있어서, 「실온에서 액체」란, 25 ℃ 에 있어서 유동성을 갖는 것을 말한다.

[0022] 또한, 「열경화성」이란, 경화 촉매가 존재하지 않아도 가열만으로 경화되는 성질을 말한다.

**과제의 해결 수단**

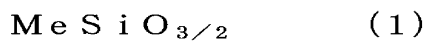
[0023] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 갖는 실란 화합물 중합체에 대하여 예의 검토를 거듭하였다.

[0024] 그 결과, 실란 화합물 중합체 중의 알콕시기의 양을 조절함으로써, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 가지며, 실온에서 액체이고, 또한, 열경화성을 갖는 실란 화합물 중합체가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0025] 이렇게 하여 본 발명에 의하면, 하기 [1] ~ [7] 의 실란 화합물 중합체가 제공된다.

[0026] [1] 하기 식 (1)

[0027] [화학식 1]



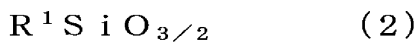
[0028]

[0029] [Me 는, 메틸기를 나타낸다.]

[0030] 로 나타내는 반복 단위 [반복 단위 (1)] 을 가지며,

[0031] 하기 식 (2)

[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] [ $\text{R}^1$  은, 무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 및 치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.]

[0035] 로 나타내는 반복 단위 [반복 단위 (2)] 를 갖거나, 또는 갖지 않는 실란 화합물 중합체로서, 이하의 요건 1 ~ 4 를 충족하는 실란 화합물 중합체.

[0036] [요건 1]

[0037] 실란 화합물 중합체에 포함되는 반복 단위 (1) 의 양이, 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량에 대하여 70 ~ 100 몰% 이다.

[0038] [요건 2]

[0039] 실란 화합물 중합체의 25 ℃ 에 있어서의 점도가 15,000 Pa · s 이하이다.

[0040] [요건 3]

[0041] 실란 화합물 중합체가, 열경화성을 갖는다.

[0042] [요건 4]

[0043] 실란 화합물 중합체가, 알콕시기를 갖는다.

[0044] [2] 실란 화합물 중합체 중의 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량이, 실란 화합물 중합체의 전체 반복 단위 중 80 ~ 100 몰% 인, [1] 에 기재된 실란 화합물 중합체.

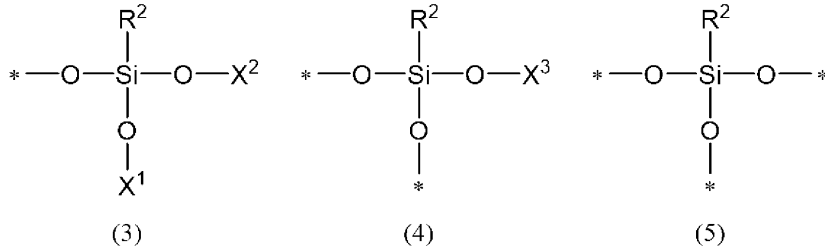
[0045] [3] 실란 화합물 중합체의 질량 평균 분자량 (Mw) 이 500 ~ 20,000 인, [1] 또는 [2] 에 기재된 실란 화합물 중합체.

[0046] [4] 실란 화합물 중합체가, 알콕시실란 화합물을 가수분해 중축합시킴으로써 얻어지는 것인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 실란 화합물 중합체.

[0047] [5] 실란 화합물 중합체의 알콕시기 잔존율이 2.5 ~ 25 % 인, [4] 에 기재된 실란 화합물 중합체.

[0048] [6] 실란 화합물 중합체가, 하기 식 (3) 으로 나타내는 T1 사이트, 하기 식 (4) 로 나타내는 T2 사이트, 및 하기 식 (5) 로 나타내는 T3 사이트를 갖는 것으로서, 상기 T1 사이트의 양이, T1 사이트, T2 사이트, 및 T3 사이트의 합계량에 대하여 2.5 ~ 25 몰% 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 실란 화합물 중합체.

[0049] [화학식 3]



[0050]

[0051] [ $\text{R}^2$  는, 무치환의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 및 치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.  $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$  은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. \* 에는, 규소 원자가 결합하고 있다.]

[0052] [7] 알콕시기를 갖는 T1 사이트의 양이, 전체 T1 사이트 중 20 ~ 60 몰% 인, [6] 에 기재된 실란 화합물 중합체.

### 발명의 효과

[0053] 본 발명에 의하면, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 가지며, 실온에서 액체이고, 또한, 열경화성을 갖는 실란 화합물 중합체가 제공된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

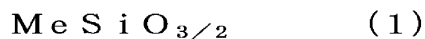
[0054] 《실란 화합물 중합체》

[0055] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 상기 반복 단위 (1) 을 갖고, 상기 반복 단위 (2) 를 갖거나, 또는 갖지 않는 실란 화합물 중합체로서, 상기 요건 1 ~ 4 를 충족하는 실란 화합물 중합체이다.

[0056] [실란 화합물 중합체를 구성하는 반복 단위]

[0057] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (1) 을 갖는 것이다.

[0058] [화학식 4]

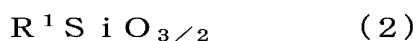


[0059]

[0060] 식 (1) 중, Me 는 메틸기를 나타낸다.

[0061] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 하기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위 (2) 를 갖거나, 또는 갖지 않는 것이다.

[0062] [화학식 5]



[0063]

[0064] 식 (2) 중,  $\text{R}^1$  은, 무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 및 치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

[0065]  $\text{R}^1$  로 나타내는 「무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기」의 탄소수는, 2 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 3 이 보다 바람직하다.

- [0066] 「무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기」로는, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.
- [0067]  $R^1$  로 나타내는 「치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기」의 탄소수는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다. 또한, 이 탄소수는, 치환기를 제외한 부분(알킬기의 부분)의 탄소수를 의미하는 것이다. 따라서,  $R^1$  이 「치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기」인 경우,  $R^1$  의 탄소수는 10 을 초과하는 경우도 있을 수 있다.
- [0068] 「치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기」의 알킬기로는, 메틸기나, 「무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기」로서 나타낸 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0069] 「치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기」의 치환기의 원자수(단 수소 원자의 수를 제외한다)는, 통상 1 ~ 30, 바람직하게는 1 ~ 20 이다.
- [0070] 「치환기를 갖는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기」의 치환기로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 페닐기 등의 아릴기; 등을 들 수 있다.
- [0071]  $R^1$  로 나타내는 「무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」의 탄소수는 6 이 바람직하다.
- [0072] 「무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」로는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0073]  $R^1$  로 나타내는 「치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」의 탄소수는 6 이 바람직하다. 또한, 이 탄소수는, 치환기를 제외한 부분(아릴기의 부분)의 탄소수를 의미하는 것이다. 따라서,  $R^1$  이 「치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」인 경우,  $R^1$  의 탄소수는 12 를 초과하는 경우도 있을 수 있다.
- [0074] 「치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」의 아릴기로는, 「무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」로서 나타낸 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0075] 「치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」의 치환기의 원자수(단 수소 원자의 수를 제외한다)는, 통상 1 ~ 30, 바람직하게는 1 ~ 20 이다.
- [0076] 「치환기를 갖는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기」의 치환기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기 등의 알킬기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기; 등을 들 수 있다.
- [0077] 이들 중에서도,  $R^1$  로는, 무치환의 탄소수 2 ~ 10 의 알킬기, 또는 무치환의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기가 바람직하다.
- [0078] 본 발명의 실란 화합물 중합체가 반복 단위 (2) 를 가질 때, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 1 종의  $R^1$  을 갖는 것이어도 되고, 2 종 이상의  $R^1$  을 갖는 것이어도 된다.
- [0079] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 상기 요건 1 을 충족한다.
- [0080] 즉, 본 발명의 실란 화합물 중합체에 있어서, 반복 단위 (1) 의 양은, 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량에 대하여 70 ~ 100 몰% 이고, 바람직하게는 80 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 90 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 95 ~ 100 몰% 이다.
- [0081] 종래, 「메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 갖는 실란 화합물 중합체」는, 실온에서 고체가 되기 쉽다는 경향이 있었다. 또한, 특허문헌 6 에 기재된 방법에 의하면, 메틸트리메톡시실란을 단량체로서 사용하여 액상의 폴리실세스퀴옥산이 얻어지지만, 이 방법으로 얻어지는 폴리실세스퀴옥산은 열경화성이 열등하였다.
- [0082] 한편, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 반복 단위 (1) (즉, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위) 을 많이 포함하는 것이지만, 요건 2 및 요건 3 을 만족하는 것(즉, 실온에서 액체이고, 또한 열경화성을 갖는 것) 이다.
- [0083] 후술하는 바와 같이, 실란 화합물 중합체 중의 알콕시기의 양을 적절하게 조절함으로써, 요건 1, 요건 2 및 요건 3 을 충족하는 실란 화합물 중합체를 얻을 수 있다.
- [0084] 본 발명의 실란 화합물 중합체 중의 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량은, 전체 반복 단위 중, 바람직

하계는 80 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 85 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 몰% 이다.

- [0085] 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 의 합계량이, 전체 반복 단위 중 80 몰% 이상의 실란 화합물 중합체는, 실온에서 액체이고, 또한, 열경화성을 갖는 경향이 있다.
- [0086] 본 발명의 실란 화합물 중합체가 반복 단위 (1) 이나 반복 단위 (2) 이외의 반복 단위를 가질 때, 반복 단위 (1) 이나 반복 단위 (2) 이외의 반복 단위로는, 트리메틸메톡시실란 등의 1 관능 실란 화합물에서 유래하는 반복 단위, 디메틸디메톡시실란 등의 2 관능 실란 화합물에서 유래하는 반복 단위, 3 관능 실란 화합물에서 유래하는 반복 단위 (단, 반복 단위 (1) 과 반복 단위 (2) 를 제외한다), 테트라메톡시실란 등의 4 관능 실란 화합물에서 유래하는 반복 단위 등을 들 수 있다.
- [0087] [실란 화합물 중합체의 물성]
- [0088] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 상기 요건 2 를 충족한다.
- [0089] 즉, 본 발명의 실란 화합물 중합체의 25 °C 에 있어서의 점도는, 15,000 Pa·s 이하이고, 바람직하게는 4,000 Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 2,000 Pa·s 이하이다.
- [0090] 본 발명의 실란 화합물 중합체의 25 °C 에 있어서의 점도가 15,000 Pa·s 이하이기 때문에, 본 발명의 실란 화합물 중합체는 실온에서 충분한 유동성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 유기 용매를 포함하지 않는 경화성 조성물의 경화성 성분으로서 적합하다.
- [0091] 본 발명의 실란 화합물 중합체의 25 °C 에 있어서의 점도의 하한값은 특별히 없지만, 통상 0.3 Pa·s 이상이다.
- [0092] 따라서, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 25 °C 에 있어서의 점도가 0.3 ~ 15,000 Pa·s 인 것이 바람직하다.
- [0093] 본 명세서에 있어서, 「25 °C 에 있어서의 점도」란, 콘 반경 (원추 저면의 반경) 12.5 mm, 콘 각도 0.5 도의 콘 플레이트를 사용한, 전단 속도 2.2 s<sup>-1</sup> 에 대한 점도를 말한다. 단, 이 측정에서 50 Pa·s 를 초과하는 경우, 「25 °C 에 있어서의 점도」란, 반경 12.5 mm 의 패럴렐 플레이트를 사용한, 각 주파수 2.0 rad/s 에 대한 점도를 말한다.
- [0094] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 상기 요건 3 을 충족한다.
- [0095] 즉, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 경화 촉매가 존재하지 않아도 가열만으로 충분히 경화된다. 따라서, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 경화 촉매를 포함하지 않는 경화성 조성물의 경화성 성분으로서 적합하다.
- [0096] 본 발명의 실란 화합물 중합체를 시료로서 사용하여, 실시예에 기재된 열경화성 시험을 실시한 경우, 교반 토크가 0.049 N/cm 가 될 때까지의 시간은, 바람직하게는 1,500 초 이하, 보다 바람직하게는 1,000 초 이하이다.
- [0097] 교반 토크가 0.049 N/cm 가 될 때까지의 시간이 1,500 초 이하인 실란 화합물 중합체는, 열경화성이 우수한 경화성 조성물의 경화성 성분으로서 보다 적합하다.
- [0098] 교반 토크가 0.049 N/cm 가 될 때까지의 시간의 하한값은 특별히 없지만, 통상 100 초 이상이다.
- [0099] 따라서, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 실시예에 기재된 열경화성 시험을 실시했을 때에, 교반 토크가 0.049 N/cm 가 될 때까지의 시간이, 100 ~ 1,500 초인 것이 바람직하다.
- [0100] 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 상기 요건 4 를 충족한다.
- [0101] 즉, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 알콕시기를 갖는 것이다.
- [0102] 요건 4 를 만족함으로써, 요건 1, 요건 2, 및 요건 3 을 모두 만족하는 실란 화합물 중합체가 얻어지기 쉬워진다.
- [0103] 즉, 실란 화합물 중합체는, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 많이 포함하는 것이어도, 알콕시기를 많이 포함함으로써 실온에서 액체가 되는 경향이 있다.
- [0104] 한편, 알콕시기가 지나치게 많은 실란 화합물 중합체는, 열경화성이 열등한 경향이 있다.
- [0105] 이 때문에, 실란 화합물 중합체 중 알콕시기의 양을 적절히 조절함으로써, 요건 1, 요건 2 및 요건 3 을 충족하는 실란 화합물 중합체를 얻을 수 있다.
- [0106] 후술하는 바와 같이, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 알콕시실란 화합물을 가수분해 중축합시킴으로써 효율적

으로 제조할 수 있다. 이하에 있어서, 본 발명의 실란 화합물 중합체 중에서, 알콕시실란 화합물을 가수분해 중축합시킴으로써 얻어지는 것을, 「실란 화합물 중합체 (A)」라고 기재하는 경우가 있다.

[0107] 실란 화합물 중합체 (A) 의 알콕시기 잔존율은, 2.5 ~ 25 % 가 바람직하고, 3.0 ~ 20 % 가 보다 바람직하다.

[0108] 실란 화합물 중합체 (A) 의 알콕시기 잔존율은, 단량체로서 사용한 알콕시실란 화합물에 포함되어 있던 알콕시기가, 실란 화합물 중합체 (A) 에 어느 정도 잔존하고 있는지를 나타내는 것이다.

[0109] 알콕시기 잔존율이 2.5 % 이상인 실란 화합물 중합체 (A) 는, 실온에서 액체가 되는 경향이 있다.

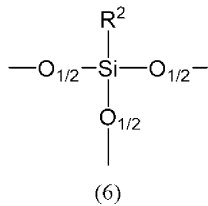
[0110] 알콕시기 잔존율이 25 % 이하인 실란 화합물 중합체 (A) 는, 충분한 열경화성을 갖는 경향이 있다.

[0111] 알콕시기 잔존율은, 실란 화합물 중합체 (A) 의 <sup>1</sup>H-NMR 을 측정함으로써 산출할 수 있다. 예를 들면, 메틸트리에톡시실란을 이용하여 실란 화합물 중합체 (A) 를 제조한 경우, 실란 화합물 중합체 (A) 의 <sup>1</sup>H-NMR 을 측정하고, 메틸기와 에톡시기의 비율을 피크의 면적비에 기초하여 구함으로써, 실란 화합물 중합체 (A) 의 알콕시기 잔존율을 산출할 수 있다.

[0112] 또한, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 아세톤 등의 케톤계 용매 ; 벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; 디메틸술폭시드 등의 함황계 용매 ; 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매 ; 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매 ; 클로로포름 등의 할로젠계 용매 ; 및 이들 2 종 이상으로 이루어지는 혼합 용매 ; 등의 각종 유기 용매에 가용이기 때문에, 이들 용매를 이용하여, 본 발명의 실란 화합물 중합체의 용액 상태에서의 NMR 을 측정할 수 있다.

[0113] 앞서 설명한 반복 단위 (1) 이나 반복 단위 (2) 는, 하기 식 (6) 으로 나타내는 것이다.

[0114] [화학식 6]



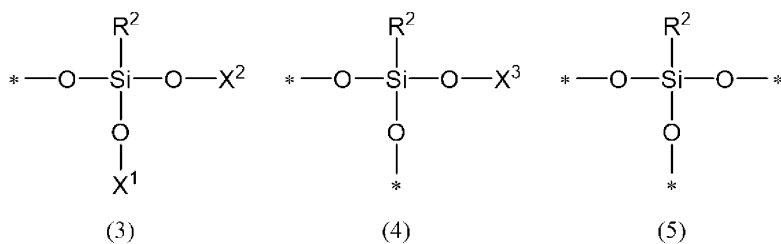
[0115]

[0116] 식 (6) 중, R<sup>2</sup> 는, 메틸기 또는 R<sup>1</sup> 로 나타내는 기를 나타낸다. O<sub>1/2</sub> 는, 산소 원자가 이웃하는 반복 단위와 공유되어 있는 것을 나타낸다.

[0117] 식 (6) 으로 나타내는 바와 같이, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 일반적으로 T 사이트로 총칭되는, 규소 원자에 산소 원자가 3 개 결합하고, 그 이외의 기 (R<sup>2</sup> 로 나타내는 기) 가 1 개 결합하여 이루어지는 부분 구조를 갖는다.

[0118] 본 발명의 실란 화합물 중합체에 포함되는 T 사이트로는, 하기 식 (3) 으로 나타내는 T1 사이트, 하기 식 (4) 로 나타내는 T2 사이트, 하기 식 (5) 로 나타내는 T3 사이트를 들 수 있다.

[0119] [화학식 7]



[0120]

[0121] 식 (3) ~ (5) 중, R<sup>2</sup> 는, 상기와 동일한 의미를 나타낸다. X<sup>1</sup> ~ X<sup>3</sup> 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알

킬기를 나타낸다.  $X^1 \sim X^3$ 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다. 상기 식 (3) ~ (5) 중, \* 에는, Si 원자가 결합하고 있다.

- [0122] 상기 식 (3) 으로 나타내는 T1 사이트, 식 (4) 로 나타내는 T2 사이트, 식 (5) 로 나타내는 T3 사이트의 함유 비율은, 특허문헌 6 에 기재된 바와 같이, 통상의 방법에 따라, 본 발명의 실란 화합물 중합체의 용액 상태에서  $^{29}\text{Si-NMR}$  을 측정함으로써 구할 수 있다.
- [0123] 식 (3) ~ (5) 로 나타내는 바와 같이, T3 사이트는 인접하는 3 개의 Si 원자를 갖고, T2 사이트는 인접하는 2 개의 Si 원자를 갖는 데에 반해, T1 사이트는, 인접하는 Si 원자는 1 개뿐이다. 따라서, T1 사이트는, 실란 화합물 중합체의 말단부를 구성하는 경향이 있어, 다른 분자와 상호 작용을 할 때에 중요한 사이트이다.
- [0124] 실란 화합물 중합체의 상태 (액체 또는 고체) 나 열경화성은, 다른 분자와의 상호 작용의 결과로서 나타내어지는 성질이다. 따라서, T1 사이트의 함유량이나, T1 사이트 전체에 대한, 알콕시기 함유 T1 사이트의 비율은, 상기 알콕시기 잔존율과 동일하게, 실온에서 액체이고, 또한 열경화성을 갖는 실란 화합물 중합체의 지표가 될 수 있는 것이다.
- [0125] 본 발명의 실란 화합물 중합체에 포함되는 T1 사이트의 양은, T1 사이트, T2 사이트, T3 사이트의 합계량에 대하여 2.5 ~ 25 몰% 가 바람직하고, 2.5 ~ 15 몰% 가 보다 바람직하다.
- [0126] 본 발명의 실란 화합물 중합체에 있어서, T1 사이트 전체에 대한, 알콕시기 함유 T1 사이트의 비율은, 전체 T1 사이트 중 20 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 25 ~ 50 % 가 보다 바람직하다.
- [0127] T1 사이트 전체에 대한, 알콕시기 함유 T1 사이트의 비율은, 실시예에 기재된 방법에 따라서 산출할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 실란 화합물 중합체의 질량 평균 분자량 (Mw) 은, 바람직하게는 500 ~ 20,000, 보다 바람직하게는 600 ~ 10,000, 더욱 바람직하게는 700 ~ 5,000 이다.
- [0129] 본 발명의 실란 화합물 중합체의 분자량 분포 (Mw/Mn) 는 특별히 한정되지 않지만, 통상 1.00 ~ 10.00, 바람직하게는 1.10 ~ 6.00, 보다 바람직하게는 1.15 ~ 4.00 이다.
- [0130] 질량 평균 분자량이나 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 상기 범위 내에 있는 실란 화합물 중합체는, 경화성 조성물의 경화성 성분으로서 바람직하게 사용된다.
- [0131] 질량 평균 분자량 (Mw) 및 수 평균 분자량 (Mn) 은, 예를 들어, 테트라하이드로푸란 (THF) 을 용매로 하는 겔 · 퍼미에이션 · 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 표준 폴리스티렌 환산값으로서 구할 수 있다.
- [0132] 본 발명의 실란 화합물 중합체가 공중합체인 경우, 본 발명의 실란 화합물 중합체는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체, 교호 공중합체 등 중 어느 것이어도 되지만, 제조 용이성 등의 관점에서는, 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0133] 또한, 본 발명의 실란 화합물 중합체의 구조는, 래더형 구조, 더블 데커형 구조, 바구니형 구조, 부분 개별 바구니형 구조, 고리형 구조, 랜덤형 구조 중 어느 구조여도 된다.
- [0134] 《실란 화합물 중합체의 제조 방법》
- [0135] 본 발명의 실란 화합물 중합체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0136] 본 발명의 실란 화합물 중합체의 제조 방법으로는, 예를 들어, 메틸트리알콕시실란을 물, 및 산 촉매의 존재하에서 가수분해 중축합시키는 공정 (공정 P0) 과, 공정 P0 에서 얻어진 실란 화합물 중합체를 정제하는 공정 (공정 PU) 을 갖는 것을 들 수 있다.
- [0137] [공정 P0]
- [0138] 공정 P0 는, 메틸트리알콕시실란을 물, 및 산 촉매의 존재하에서 가수분해 중축합시키는 공정이다.
- [0139] 공정 P0 에 있어서는, 필수인 단량체로서 메틸트리알콕시실란이 사용된다. 메틸트리알콕시실란으로는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란 등을 들 수 있다.
- [0140] 공정 P0 에 있어서는, 상기 요건 1 을 만족하는 실란 화합물 중합체가 얻어지는 한, 메틸트리알콕시실란 이외의 3 관능 알콕시실란 화합물을 단량체로서 사용해도 된다.
- [0141] 메틸트리알콕시실란 이외의 3 관능 알콕시실란 화합물로는, 하기 식 (7) 로 나타내는 3 관능 알콕시실란 화합물

을 들 수 있다.

[0142] [화학식 8]



[0143]

[0144] 식 (7) 중,  $R^1$  은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.  $OR$  은, 알콕시기를 나타낸다.  $OR$  은, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0145]  $OR$  로 나타내는 알콕시기의 탄소수는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.

[0146]  $OR$  로 나타내는 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기 등을 들 수 있다.

[0147] 식 (7) 로 나타내는 3 관능 알콕시실란 화합물의 구체예로는, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리프로톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-프로필트리프로톡시실란 등의 알킬트리알콕시실란 화합물류 ;

[0148] 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리프로톡시실란 등의 치환 알킬트리알콕시실란 화합물류 ;

[0149] 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리프로톡시실란 등의 아릴트리알콕시실란 화합물류 ;

[0150] 4-메톡시페닐트리메톡시실란, 4-메톡시페닐트리에톡시실란, 4-메톡시페닐트리프로톡시실란 등의 치환 아릴트리알콕시실란 화합물류 ; 등을 들 수 있다.

[0151] 이들 3 관능 알콕시실란 화합물은, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0152] 메틸트리알콕시실란의 양은 3 관능 알콕시실란 화합물의 전량에 대하여 통상 70 ~ 100 몰%, 바람직하게는 80 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 90 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 95 ~ 100 몰% 이다.

[0153] 공정 PO 에 있어서는, 3 관능 알콕시실란 화합물에 더하여, 트리메틸메톡시실란 등의 1 관능 알콕시실란 화합물, 디메틸디메톡시실란 등의 2 관능 알콕시실란 화합물, 테트라메톡시실란 등의 4 관능 알콕시실란 화합물을 단량체로서 사용해도 된다.

[0154] 3 관능 알콕시실란 화합물의 양은, 알콕시실란 화합물 전체 중 바람직하게는 80 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 85 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 몰% 이다.

[0155] 3 관능 알콕시실란 화합물의 양이, 알콕시실란 화합물 전체 중 80 몰% 이상임으로써, 실온에서 액체이고, 또한, 열경화성을 갖는 실란 화합물 중합체가 얻어지기 쉬워진다.

[0156] 공정 PO 에 있어서 반응계 내에 첨가하는 물의 양은, 하기 식 (F1) 로 유도되는 물과 알콕시기의 몰비 (M) 가 0.46 ~ 0.86 이 되는 양이 바람직하고, 0.48 ~ 0.80 이 되는 양이 보다 바람직하고, 0.50 ~ 0.70 이 되는 양이 더욱 바람직하다.

### 수학식 1

$$M = M_{H_2O} / M_{OR} \quad (F 1)$$

[0157]

[0158] 식 (F1) 중,  $M_{H_2O}$  는, 반응계 내에 첨가하는 물의 물질량 (몰수) 이고,  $M_{OR}$  은, 알콕시실란 화합물 중의 알콕시기의 총수 (총몰수) 이다.

[0159] 예를 들면, 메틸트리알콕시실란 1 몰에 대하여, 물을 1 몰 첨가한 경우, 몰비 (M) 의 값은, 1/3 (0.33) 이다.

[0160] 몰비 (M) 가 0.46 ~ 0.86 임으로써, 알콕시기를 적량 포함하고, 상기 요건 2 및 요건 3 을 만족하는 실란 화합물 중합체를 효율적으로 얻을 수 있다.

[0161] 공정 (PO) 에 있어서 사용되는 산 촉매로는, 인산, 염산, 붕산, 황산, 질산 등의 무기산 ; 시트르산, 아세트산,

메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산 등의 유기산 ; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 인산, 염산, 붕산, 황산, 시트르산, 아세트산 및 메탄술폰산에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.

- [0162] 산 촉매의 사용량은, 알콕시실란 화합물의 총량에 대하여, 통상 0.05 ~ 10 몰%, 바람직하게는 0.1 ~ 5 몰% 이다.
- [0163] 공정 PO 는, 예를 들어 반응 용기에 알콕시실란 화합물, 물 및 산 촉매를 넣고, 얻어진 혼합물을 교반함으로써 실시할 수 있다. 또한, 반응 용기 내에는, 이들 성분 외에 유기 용매가 존재하고 있어도 된다.
- [0164] 유기 용매로는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 프로피온산메틸 등의 에스테르류 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류 ; 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, s-부틸알코올, t-부틸알코올 등의 알코올류 ; 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0165] 공정 PO 에 있어서 유기 용매를 사용하는 경우, 알콕시실란 화합물에 대하여, 체적 기준으로, 바람직하게는 0.05 ~ 3 배, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1.5 배의 유기 용매가 사용된다.
- [0166] 공정 PO 의 반응 조건은 특별히 한정되지 않는다.
- [0167] 공정 PO 의 반응 온도는, 통상 0 ~ 85 ℃, 바람직하게는 15 ~ 75 ℃ 이다.
- [0168] 공정 PO 의 반응 시간은, 통상 30 분 내지 50 시간, 바람직하게는 1 ~ 24 시간이다.
- [0169] 공정 PO 는, 개시부터 종료까지 일정한 조건으로 실시하는 것이어도 되고 (즉, 하나의 스텝을 갖는 것이어도 되고), 반응 조건이 상이한 복수의 스텝을 갖는 것이어도 된다.
- [0170] 목적으로 하는 분자량의 실란 화합물 중합체를 효율적으로 제조할 수 있는 점에서, 공정 PO 는, 물 및 산 촉매의 존재하에서, 알콕시실란 화합물의 가수분해를 진행시키는 스텝 (스텝 PO-I) 과, 실란 화합물 중합체의 분자량을 조정하는 스텝 (스텝 PO-II) 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0171] 스텝 PO-I 은, 물 및 산 촉매의 존재하에서 알콕시실란 화합물의 가수분해를 진행시키는 스텝이다.
- [0172] 스텝 PO-I 은, 예를 들어 반응 용기에 알콕시실란 화합물, 물 및 산 촉매를 넣고, 얻어진 혼합물을 교반함으로써 실시할 수 있다. 또한, 반응 용기 내에는, 이들 성분 외에 유기 용매가 존재하고 있어도 된다.
- [0173] 유기 용매로는, 공정 PO 의 유기 용매로서 앞서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0174] 스텝 PO-I 에 있어서 유기 용매를 사용하는 경우, 알콕시실란 화합물에 대하여, 체적 기준으로, 바람직하게는 0.05 ~ 1 배, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 배의 유기 용매가 사용된다.
- [0175] 스텝 PO-I 의 반응 조건은 특별히 한정되지 않는다.
- [0176] 스텝 PO-I 의 반응 온도는, 통상 0 ~ 50 ℃, 바람직하게는 15 ~ 35 ℃ 이다.
- [0177] 스텝 PO-I 의 반응 시간은, 통상 10 분 내지 2 시간, 바람직하게는 15 ~ 90 분이다.
- [0178] 알콕시실란 화합물의 가수분해용으로 첨가한 물은, 스텝 PO-I 의 종료시에 있어서 충분히 소비되고 있는 것이 바람직하다. 물의 소비량은, 예를 들어, 단량체로서, 메틸트리에톡시실란을 사용하는 경우, 반응 생성물에 대하여 <sup>1</sup>H-NMR 을 측정하고, 「Si-Me」의 양과 「Si-OEt」의 양을 대비함으로써 추측할 수 있다.
- [0179] 또한, 스텝 PO-I 에 있어서는, 알콕시실란 화합물의 가수분해 반응뿐만 아니라, 중축합 반응이 진행되고 있어도 된다.
- [0180] 스텝 PO-II 는, 실란 화합물 중합체의 분자량을 조정하는 스텝이다.
- [0181] 즉, 스텝 PO-II 는, 목적으로 하는 분자량을 갖는 실란 화합물 중합체를 생성시키기 위해, 스텝 PO-I 의 반응 생성물의 중축합 반응을 진행하는 스텝이다.
- [0182] 실란 화합물 중합체의 분자량을 조정하기 위해서, 필요에 따라, 스텝 PO-II 를 실시할 때에, 반응계 내에 염기를 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0183] 염기를 비교적 많이 첨가하거나, 스텝 PO-II 를 비교적 높은 온도에서 실시하거나, 스텝 PO-II 의 반응 시간을 길게 하거나 함으로써, 실온에서 액체이고, 열경화성을 가지며, 또한, 비교적 분자량이 큰 실란 화합물 중합체가 얻어지는 경향이 있다. 또한, 스텝 PO-I 에 있어서, 산 촉매의 양이나 반응 온도를 조정하여, 알콕시실란 화합물의 가수분해 반응을 촉진시킴으로써, 분자량이 큰 실란 화합물 중합체가 얻어지는 경향이 있다.
- [0184] 한편, 염기를 비교적 적게 첨가하거나, 스텝 PO-II 를 비교적 낮은 온도에서 실시하거나, 스텝 PO-II 의 반응 시간을 짧게 하거나 함으로써, 실온에서 액체이고, 열경화성을 가지며, 또한, 비교적 분자량이 작은 실란 화합물 중합체가 얻어지는 경향이 있다. 또, 스텝 PO-I 에 있어서, 산 촉매의 양이나 반응 온도를 조정하여, 알콕시실란 화합물의 가수분해 반응을 억제 기미로 진행시킴으로써, 분자량이 작은 실란 화합물 중합체가 얻어지는 경향이 있다.
- [0185] 스텝 PO-II 를 실시할 때에 반응계 내에 염기를 첨가하는 경우, 그 첨가량은, 스텝 PO-I 에 있어서 사용한 산 촉매에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 20 당량, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 8 당량이다.
- [0186] 반응계 내에 상기 양의 염기를 첨가함으로써, 목적으로 하는 분자량을 갖는 실란 화합물 중합체를 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0187] 염기로는, 암모니아수 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 리튬다이소프로필아미드, 리튬비스(트리메틸실릴)아미드, 피리딘, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 아닐린, 피콜린, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 이미다졸 등의 유기 염기 ; 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄 등의 유기 수산화물 ; 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드, 나트륨 t-부톡시드, 칼륨 t-부톡시드 등의 금속 알콕시드 ; 수소화나트륨, 수소화칼슘 등의 금속 수소화물 ; 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 금속 수산화물 ; 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘 등의 금속 탄산염 ; 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 금속 탄산수소염 ; 등을 들 수 있다.
- [0188] 스텝 PO-II 의 반응 조건은 특별히 한정되지 않는다.
- [0189] 스텝 PO-II 의 반응 온도는, 통상 20 ~ 85 ℃, 바람직하게는 24 ~ 70 ℃ 이다.
- [0190] 스텝 PO-II 의 반응 시간은, 통상 20 분 내지 48 시간, 바람직하게는 1 ~ 24 시간이다.
- [0191] 종래, 실란 화합물 중합체를 제조하는 경우, 중축합 반응을 충분히 진행시키기 위해 「숙성 공정」을 형성하는 경우가 있었다. 이 숙성 공정에 관해서는, 예를 들어, 상기 특허문헌 4 의 단락 (0020) 에는, 「3 관능 규소알콕시드와 물과 산 촉매로 이루어지는 혼합물을 바람직하게는 20 ~ 60 ℃ 정도의 온도에서 24 시간 유지하고, 가수분해 및 중축합을 실시한다」라고 기재되어 있다. 실제로, 특허문헌 4 의 실시예에서는, 밀폐 용기 중에서, 3 관능 규소알콕시드와 물과 산 촉매로 이루어지는 혼합물을 20 ℃ 에서 3 시간 교반한 후, 60 ℃ 에서 24 시간 숙성시켜 (정지시켜), 실란 화합물 중합체를 제조하고 있다.
- [0192] 스텝 PO-II 는, 상기 숙성 공정과 동일하게 중축합 반응을 충분히 진행시키는 것이지만, 상기 숙성 공정과는 달리, 교반하면서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0193] 즉, 가수분해 반응 후의 혼합물을 정지시킨다는 숙성 공정은, 특허문헌 4 의 실시예와 같이 충분한 양의 물 (3 관능 규소알콕시드에 대하여 3 당량의 물) 을 첨가하고, 거의 모든 알콕시기를 하이드록시기로 치환시킨 후의 중축합 반응에 적합한 공정이라고 생각된다. 한편, 본 발명의 실란 화합물 중합체를 제조할 때에는, 물과 알콕시기의 몰비 (M) 가 0.46 ~ 0.86 의 범위가 되는 조건에서 실시하는 것이 바람직하기 때문에, 첨가한 물이 가수분해에 의해 완전히 소비된 경우라도, 스텝 PO-I 의 반응 생성물에는 알콕시기가 잔존하고 있다.
- [0194] 이와 같이, 스텝 PO-I 의 반응 생성물에는 Si-OH 와 Si-OR 이 혼재되어 있기 때문에, 이 반응 생성물의 중축합 반응을 효율적으로 실시하여, 목적으로 하는 분자량의 실란 화합물 중합체를 얻기 위해서는, 반응계 내를 교반하는 것이 바람직하다.
- [0195] 스텝 PO-II 는 유기 용매 존재하에서 실시하는 것이 바람직하다. 스텝 PO-II 를 유기 용매 존재하에서 실시함으로써, 반응계 내를 충분히 교반할 수 있고, 스텝 PO-I 의 반응 생성물의 중축합 반응을 충분히 진행시킬 수 있다.
- [0196] 또한, 스텝 PO-I 의 반응 생성물의 중축합 반응을 희석 조건하에서 실시할 수 있기 때문에, 분자량의 조정을 양호한 재현성으로 실시할 수 있다.
- [0197] 유기 용매로는, 공정 PO 에 있어서의 유기 용매로서 앞서 예시한 것을 들 수 있다.

- [0198] 따라서, 스텝 PO-I 을 유기 용매의 존재하에 실시한 경우, 그 유기 용매를 그대로 이용하여 스텝 PO-II 를 실시할 수 있다.
- [0199] 한편, 스텝 PO-I 을 유기 용매가 존재하지 않는 상태에서 실시한 경우, 스텝 PO-I 에서 얻어진 반응 혼합물에 유기 용매를 첨가함으로써, 스텝 PO-II 를 유기 용매 존재하에서 실시할 수 있다.
- [0200] 스텝 PO-II 에 있어서 유기 용매를 사용하는 경우, 스텝 PO-I 에 있어서 사용한 알콕시실란 화합물에 대하여 체적 기준으로, 바람직하게는 0.05 ~ 3 배, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1.5 배의 유기 용매가 사용된다.
- [0201] 스텝 PO-II 는 개방계에서 실시하는 것이 바람직하다. 스텝 PO-II 를 개방계에서 실시함으로써, 공정 PO 에 있어서의 생성물인 물이나 알코올이 반응계 밖으로 방출되기 쉬워지기 때문에, 물이나 알코올에 의해 중축합 반응이 저해되는 것을 회피할 수 있다. 또, 스텝 PO-II 를 유기 용제의 존재하에서 실시하는 경우, 과도한 가압 상태가 되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 중축합 반응을 안전하게 진행시킬 수 있다.
- [0202] 개방계란, 반응계와, 그 주위의 계가 완전히 차단되어 있지 않고, 서로 분자의 이동이 가능한 상태에 있는 계를 말한다.
- [0203] [공정 PU]
- [0204] 공정 PU 는, 얻어진 실란 화합물 중합체를 정제하는 공정이다.
- [0205] 공정 PU 를 실시함으로써, 고순도의 실란 화합물 중합체를 얻을 수 있다. 그러한 실란 화합물 중합체는, 광소자 고정재용 조성물 등의 경화성 조성물의 경화성 성분으로서 보다 적합하다.
- [0206] 공정 PU 로는, 용매 추출법에 의한 정제 공정을 들 수 있다.
- [0207] 용매 추출법에 의한 정제 공정으로는, 예를 들어 이하의 스텝을 갖는 것을 들 수 있다.
- [0208] (스텝 PU-I) 공정 PO 에서 얻어진 반응 혼합물에, 필요에 따라 수비혼화성의 유기 용매나 물을 첨가하고, 이것을 교반한 후, 정치시켜, 유기상과 수상으로 분리시키는 스텝
- [0209] (스텝 PU-II) 스텝 PU-I 에서 발생한 유기상을 분취하고, 필요에 따라 유기상을 물로 세정하는 스텝
- [0210] (스텝 PU-III) 스텝 PU-II 에서 분취한 유기상을 건조시키는 스텝
- [0211] (스텝 PU-IV) 스텝 PU-III 에서 건조시킨 유기상으로부터 용매를 제거하는 스텝
- [0212] 스텝 PU-I 에 있어서는, 공정 PO 에서 얻어진 반응 혼합물이 유기상과 수상으로 분리되도록, 필요에 따라, 상기 반응 혼합물에, 수비혼화성의 유기 용매나 물 등의 용매를 첨가한다. 첨가하는 용매의 양이나, 유기 용매의 종류는 공정 PO 에서 얻어진 반응 혼합물이 유기상과 수상으로 분리되는 한, 특별히 한정되지 않는다.
- [0213] 실란 화합물 중합체는, 통상 유기상에 포함된다. 따라서, 스텝 PU-II 에 있어서는, 스텝 PU-I 에서 발생한 유기상을 분취한다. 이 후, 통상의 방법에 따라, 유기상을 물로 세정해도 된다.
- [0214] 스텝 PU-III 에 있어서는, 황산마그네슘의 첨가 등, 통상의 방법에 따라서 유기상을 건조시킨다.
- [0215] 스텝 PU-IV 에 있어서는, 유기상으로부터 용매를 제거한다. 용매의 제거는, 이베퍼레이터에 의한 농축 처리나, 진공 건조 처리 등, 통상의 방법에 따라서 실시할 수 있다.
- [0216] 실시예
- [0217] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 본 발명은, 이하의 실시예에 하등 한정되는 것이 아니다.
- [0218] [실시예 1]
- [0219] 300 ml 의 가지형 플라스크에, 메틸트리에톡시 실란 47.41 g (266 mmol) 을 주입한 후, 이것을 교반하면서, 증류수 9.576 g (531 mmol) 에 35 질량% 염산 0.0693 g (HCl : 0.665 mmol, 메틸트리에톡시 실란에 대하여 0.250 mol%) 을 용해한 수용액을 첨가하여, 전체 용량을 30 °C 에서 1 시간 교반하였다. 계를 70 °C 로 승온시키고, 거기에 아세트산프로필 11.9 g 과 28 % 암모니아 수용액 0.040 g (NH<sub>3</sub> : 0.658 mmol, HCl 에 대하여 0.99 당량) 을 첨가하여, 2 시간 교반하였다.
- [0220] 반응액을 실온 (25 °C) 까지 방랭시킨 후, 거기에 아세트산프로필 100 g 및 물 200 g 을 첨가하고 분액 처리를

실시하여, 반응 생성물을 포함하는 유기상을 분취하였다. 이 유기상에 황산마그네슘을 첨가하여 건조 처리를 실시하였다. 황산마그네슘을 여과 분리 제거한 후, 유기상을 이배퍼레이터로 농축하고, 이어서, 얻어진 농축물을 진공 건조함으로써, 실란 화합물 중합체를 얻었다.

[0221] [실시예 2 ~ 4, 비교예 1 ~ 3]

[0222] 표 1 에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 하여 실란 화합물 중합체를 얻었다.

표 1

		스텝PO-I						스텝PO-II									
		모노머		H <sub>2</sub> O	M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /M <sub>OR</sub>	HCl		반응 조건	아세트산 프로필	NH <sub>3</sub>		반응 조건					
실시예/비교예	MeSi(OEt) <sub>3</sub>	PhSi(OMe) <sub>3</sub>	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)		g (mmol)	g (mmol)		g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)
실시예 1	47.41g (266mmol)	-	9.576g (531mmol)	0.666	0.665mmol	0.250mol%	30°C 1시간	11.9g	0.658mmol	0.99당량	70°C 2시간						
실시예 2	23.70g (133mmol)	-	4.785g (266mmol)	0.666	0.665mmol	0.500mol%	30°C 15분	28.3g	1.50mmol	2.2당량	70°C 6시간						
실시예 3	47.41g (266mmol)	-	7.182g (399mmol)	0.500	0.664mmol	0.250mol%	30°C 1시간	13.6g	0.658mmol	0.99당량	70°C 2시간						
비교예 1	23.70g (133mmol)	-	7.182g (399mmol)	0.999	0.332mmol	0.250mol%	30°C 1시간	13.3g	0.329mmol	0.99당량	70°C 2시간						
비교예 2	23.70g (133mmol)	-	2.394g (133mmol)	0.333	0.332mmol	0.250mol%	30°C 1시간	13.3g	0.986mmol	3.0당량	70°C 2시간						
실시예 4	14.60g (81.9mmol)	6.96g (35.1mmol)	4.21g (234mmol)	0.666	0.293mmol	0.250mol%	30°C 1시간	6.44g	0.293mmol	1.0당량	70°C 2시간						
비교예 3	14.60g (81.9mmol)	6.96g (35.1mmol)	6.32g (351mmol)	0.999	0.293mmol	0.250mol%	30°C 1시간	6.97g	0.293mmol	1.0당량	70°C 2시간						

[0223]

[0224] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 3 에서 얻어진 실란 화합물 중합체에 대하여, 각각 이하의 측정, 시험을 실시하였다. 결과를 제 2 표에 나타낸다.

[0225] [점도 측정]

[0226] 실시예 1, 3, 비교예 2 에 있어서는, 레오미터 (장치명 「MCR301」, Anton Paar 사 제조) 로, 콘 반경이 12.5 mm, 콘 각도가 0.5° 인 콘 플레이트를 사용하여, 25 °C 에서 2.2 s<sup>-1</sup> 의 점도를 측정하였다.

- [0227] 실시예 2, 4 에 있어서는, 반경이 12.5 mm 인 패럴렐 플레이트를 사용하여, 25 °C 에서 2.0 rad/s 의 점도를 측정하였다.
- [0228] [열경화성 시험]
- [0229] 자동 경화 시간 측정 장치 「마도카」(주식회사 사이버 제조) 를 사용하여, 이하의 조건에서 경화 시간을 측정하였다.
- [0230] 170 °C 로 가열된 스테인리스판 상에, 0.20 mL 의 샘플을 투입하고, 교반하였다. 경시적으로 교반 토크가 상승하기 때문에, 0.049 N·cm 가 될 때까지의 시간 (초) 을 측정하였다.
- [0231] 이 시간에 기초하여, 이하의 기준으로 실란 화합물 중합체의 열경화성을 평가하였다.
- [0232] 또한, 비교예 1, 비교예 3 에서 얻어진 실란 화합물 중합체는 고체였으므로, 참고 실험으로서, 혼합 용매 [부틸 디글리콜아세테이트 : 트리프로필렌글리콜모노부틸에테르 (4 : 6)] 로 희석한 것 (비교예 1 은 고형분 농도 90 중량%, 비교예 3 은 고형분 농도 80 중량%) 을 시료로서 사용하여, 열경화성 시험을 실시하였다.
- [0233] ○ : 1000 초 이하
- [0234] △ : 1000 초 초과 1500 초 이하
- [0235] × : 1500 초 초과
- [0236] 또한, 교반 조건은 이하와 같다.
- [0237] · 교반 날개의 자전 회전수 : 200 rpm
- [0238] · 교반 날개의 공전 회전수 : 80 rpm
- [0239] · 갭 (가열판과 교반 날개 사이의 거리) : 0.2 mm
- [0240] [<sup>1</sup>H-NMR 측정]
- [0241] 장치명 : 브루커 · 바이오스핀사 제조 AV-500
- [0242] <sup>1</sup>H-NMR 공명 주파수 : 500 MHz
- [0243] 프로브 : 5 mm φ 용액 프로브
- [0244] 측정 온도 : 실온 (25 °C)
- [0245] 반복 시간 : 1 s
- [0246] 적산 횟수 : 16 회
- [0247] <<sup>1</sup>H-NMR 시료 제조 방법>
- [0248] 실란 화합물 중합체 농도 : 3 %
- [0249] 측정 용매 : 아세톤-d6
- [0250] 내부 표준 : TMS
- [0251] [알콕시기 잔존율]
- [0252] <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과에 기초하여, 메틸기에 대한 알콕시기의 비율을 구하고, 실란 화합물 중합체의 알콕시기 잔존율을 산출하였다.
- [0253] [<sup>29</sup>Si-NMR 측정]
- [0254] 장치명 : 브루커 · 바이오스핀사 제조 AV-500
- [0255] <sup>29</sup>Si-NMR 공명 주파수 : 99.352 MHz
- [0256] 프로브 : 5 mm φ 용액 프로브

- [0257] 측정 온도 : 실온 (25 °C)
- [0258] 시료 회전수 : 20 kHz
- [0259] 측정법 : 인버스 게이트 디커플링법
- [0260] <sup>29</sup>Si 플립각 : 90°
- [0261] <sup>29</sup>Si 90° 펄스폭 : 8.0 μs
- [0262] 반복 시간 : 5 s
- [0263] 적산 횟수 : 9200 회
- [0264] 관측폭 : 30 kHz
- [0265] < <sup>29</sup>Si-NMR 시료 제작 방법 >
- [0266] 완화 시간 단축을 위해, 완화 시약으로서 Fe(acac)<sub>3</sub> 을 첨가하여 측정하였다.
- [0267] 실란 화합물 중합체 농도 : 15 %
- [0268] Fe(acac)<sub>3</sub> 농도 : 0.6 %
- [0269] 측정 용매 : 아세톤-d6
- [0270] 내부 표준 : TMS
- [0271] <과형 처리 해석>
- [0272] 푸리에 변환 후의 스펙트럼의 각 피크에 대하여, 피크 톱의 위치에 따라 케미컬 시프트를 구하고, 적분을 실시하였다.
- [0273] 또한, 메틸트리에톡시실란의 단독 중합체에 있어서는, 이하의 범위의 적분값에 기초하여, T1 사이트, T2 사이트, T3 사이트의 양을 각각 구하였다.
- [0274] T1 사이트 : -52.0 ~ -45.0 ppm
- [0275] T2 사이트 : -60.7 ~ -52.0 ppm
- [0276] T3 사이트 : -71.5 ~ -60.7 ppm
- [0277] 또한, 메틸트리에톡시실란과 페닐트리에톡시실란의 공중합체에 있어서는, 이하의 범위의 적분값에 기초하여, T1 사이트, T2 사이트, T3 사이트의 양을 각각 구하였다.
- [0278] T1 사이트 : -51.0 ~ -46.0 ppm
- [0279] T2 사이트 : -74.0 ~ -68.5 ppm, -60.5 ~ -51.0 ppm
- [0280] T3 사이트 : -83.0 ~ -74.0 ppm, -68.5 ~ -60.5 ppm
- [0281] [T1 사이트 전체에 대한, 알콕시기 함유 T1 사이트의 비율]
- [0282] <sup>29</sup>Si-NMR 측정을 실시하여, 이하 범위의 적분값에 기초하여, 알콕시기를 1 개 또는 2 개 갖는 T1 사이트의 양을 구하였다.
- [0283] 메틸트리에톡시실란의 단독 중합체 : -52.0 ~ -50.0 ppm
- [0284] 메틸트리에톡시실란과 페닐트리에톡시실란의 공중합체 : -50.3 ~ -49.0 ppm
- [0285] 이어서, 이들 영역의 적분값을 기초로, T1 사이트 전체에 대한, 알콕시기 함유 T1 사이트의 비율 (T1(OR)/T1(total)) 을 산출하였다.
- [0286] [평균 분자량 측정]
- [0287] 실란 화합물 중합체의 질량 평균 분자량 (Mw) 은, 이하의 장치 및 조건에서 측정하였다.

- [0288] 장치명 : HLC-8220GPC, 토소 주식회사 제조
- [0289] 칼럼 : 「TSK guard column SuperH-H」 「TSK gel SuperHM-H」 「TSK gel SuperHM-H」 「TSK gel SuperH2000」을 순차 연결한 것
- [0290] 용매 : 테트라하이드로푸란
- [0291] 표준 물질 : 폴리스티렌
- [0292] 주입량 : 20  $\mu$  l
- [0293] 측정 온도 : 40  $^{\circ}$ C
- [0294] 유속 : 0.6 ml/분
- [0295] 검출기 : 시차 굴절계

표 2

제 2 표

	$M_{H_2O}/M_{OR}$	상태 ( 25 $^{\circ}$ C )	점도 ( 25 $^{\circ}$ C ) [Pa · s]	열경화성 시험		일류시기 잔존율 [%]	$^{29}Si$ -NMR				질량 평균 분자량
				경화 시간 [초]	평가		T1 [%]	T2 [%]	T3 [%]	T1(OR)/T1(total) [%]	
실시예 1	0.666	액체	32.24	734	○	4.2	2.9	37.8	59.3	34.0	2,000
실시예 2	0.666	액체	758	585	○	6.2	8.0	46.7	45.3	33.0	3,600
실시예 3	0.500	액체	0.31	1400	△	11.5	4.5	51.6	44.0	48.4	1,300
비교예 1	0.999	고체	-	597	○	2.2	2.0	40.4	57.6	18.8	1,600
비교예 2	0.333	액체	0.03	3600초과	×	32.0	26.2	41.1	32.7	83.9	1,800
실시예 4	0.666	액체	159.8	664	○	7.6	4.7	46.7	48.6	25.0	1,300
비교예 3	0.999	고체	-	311	○	2.6	0.9	44.4	54.7	23.2	1,300

[0296]

- [0297] 제 1 표 및 제 2 표로부터 이하의 것을 알 수 있다.
- [0298] 실시예 1 ~ 4 에서 얻어진 실란 화합물 중합체는, 메틸트리알콕시실란 유래의 반복 단위를 포함하는 것이지만, 실온에서 액체이고, 또한, 열경화성을 갖는 것이다.
- [0299] 한편, 비교예 1, 3 에서 얻어진 실란 화합물 중합체는 실온에서 고체이다.
- [0300] 또한, 비교예 2 에서 얻어진 실란 화합물 중합체는 실온에서 액체이지만, 열경화성이 열등하다.