

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013443 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) *C08K 5/524* (2006.01)

中央区銀座二丁目16番12号 銀座
大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028469

(22) 国際出願日: 2022年7月22日(22.07.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-126648 2021年8月2日(02.08.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東
京 都 千 代 田 区 丸 の 内 一 丁 目 4 番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 荒木 正 (ARAKI Tadashi); 〒3790224 群
馬 県 安 中 市 松 井 田 町 人 見 1 番 地 1 0 信
越 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司 シ リ コ ン 電 子 材
料 技 術 研 究 所 内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務
所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION
EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (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,

(54) **Title:** PLATINUM-PHOSPHITE ESTER COMPLEX-CONTAINING HYDROSILYLATION CATALYST,
METHOD FOR PREPARING SAME, METHOD FOR INHIBITING CRYSTALLIZATION OF
PLATINUM-PHOSPHITE ESTER COMPLEX-CONTAINING HYDROSILYLATION CATALYST, AND CURABLE
ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒、その製造方法、
白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法及び
硬化性オルガノポリシロキサン組成物並びに物品

(57) **Abstract:** A platinum-phosphite ester complex-containing hydrosilylation catalyst has good storage stability and
comprises: a platinum-phosphite ester complex composed of platinum and a phosphite ester compound having a specific
structure; and a liquid alkenyl group-containing siloxane compound containing an organopolysiloxane compound having
two or more adjacent alkenyl groups, the catalyst being free of a hydrocarbon-based organic solvent and being liquid at 23°
C. By using the catalyst, a one-component (one-part) curable organopolysiloxane composition free of a hydrocarbon-based
organic solvent can be easily obtained, and the resulting one-component curable organopolysiloxane composition has
stable characteristics and physical properties even when exposed to ambient temperature for a long period of time.

(57) 要約: 白金と特定構造の亜リン酸エステル化合物とで構成された白金-亜リン酸エステル錯
体、及び隣接アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物を含む液状のアルケ
ニル基含有シロキサン化合物からなり、炭化水素系有機溶剤を含有せず、23℃で液体である白金
-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、保存安定性が良好であり、該触媒を使用す
ることで、炭化水素系有機溶剤非含有の1成分型(1液型)の硬化性オルガノポリシロキサン組成
物を容易に得ることができ、更に、得られた1成分型の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、
常温に長時間晒された状態においても、性状や物性が安定した組成物となる。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒、その製造方法、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法及び硬化性オルガノポリシロキサン組成物並びに物品

技術分野

[0001] 本発明は、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒、該ヒドロシリル化触媒の製造方法、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法、及び該ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、並びにその硬化物を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 付加硬化型シリコーン組成物（付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物、ここで示す付加硬化型シリコーン組成物とは、該組成物を硬化して得られる硬化物がシリコーンゴム等のゴム硬化物（エラストマー弾性体）であっても、シリコーンゲル等のゲル硬化物（有効なゴム硬度値を示さない低応力性の非弾性体）であってもいずれでもよく、硬化後の硬度を制限しない）は、主剤（ベースポリマー）としてケイ素原子に結合したビニル基等のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、硬化剤（架橋剤）としてケイ素原子に結合した水素原子（すなわち、Si-H基）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び硬化触媒として白金系触媒を含有し、前記ケイ素原子に結合した水素原子のアルケニル基への付加反応により硬化物を得る、ミラブル型（生ゴム状）あるいは液状の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物として調製される。この付加硬化型シリコーン組成物を加熱することにより硬化したシリコーンゴムやシリコーンゲル等のシリコーン硬化物は、耐熱性、耐候性、耐油性、耐寒性、電気絶縁性等に優れるため、電気電子部材や光学部材、建材、自動車用シール材など幅広い用途に使用されている。

。

[0003] 上記のように付加硬化型シリコーン組成物は、加熱することでシリコーン硬化物を得るため、1液型の場合では保存中に高温条件下に晒された場合、増粘やゲル化などの性状変化や硬化後に得られるシリコーン硬化物の物性値が変化してしまうなどの不具合が生じる。そのため、このような問題を回避するために、2液型もしくはそれ以上に成分を分け、使用直前に混合するという混合型のシリコーン組成物にする方法や、1液型シリコーン組成物を冷蔵もしくは冷凍して輸送するという手段がとられている。前者においては、配合ブレや混合ブレにより得られるシリコーン硬化物の物性値が変化する懸念があり、非常に高度な配合技術・混合技術が必要となるため、万人が使用できるという材料ではない。また、後者においては、保管時から使用するまでの間、冷蔵もしくは冷凍条件が必要となるため、輸送や保管費用が非常に大きくなり、商業的に不利となる材料であった。このような背景の中、近年では常温（ここでは $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ を指す）において長期間保管しても性状や性能が変わらない1液型の付加硬化型シリコーン組成物の要求が高まっている。

[0004] そのような背景の中、特許第2849027号公報（特許文献1）においては、エチレンジアミン骨格のアミン化合物を添加する方法が提案されている。しかし、上記の公報では、アミン化合物を添加することで、電子基板の腐食や電気特性の低下が起こってしまうという問題を生じることがあった。また、特許第4530147号公報（特許文献2）においては、特定の垂リン酸エステル化合物を白金触媒と加熱熟成させた触媒を使用する方法が提案されている。しかし、本公報では、加熱熟成させて得られる触媒の活性が安定しないこと、並びに有機過酸化物を併用していることから、取り扱いの制限や常温にて長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうため、性能安定性のために保管や輸送においては低温条件が必須となっている。

[0005] また海外においては、欧州特許出願公開第2050768A1号公報、米国特許第6706840号公報（特許文献3、4）において、白金－垂リン

酸錯体を使用する方法が提案されている。しかし、上記 2 公報においても、常温において長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうため、性能安定性のために保管や輸送においては低温条件が必須となっている。

[0006] また、米国特許第 4 2 5 6 6 1 6 号公報（特許文献 5）においては、白金-亜リン酸錯体及びスズ塩を使用する方法が提案されている。しかし、本公報ではスズ化合物を使用するため、人体に対する有害性が懸念されており、また、常温において長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうため、性能安定性のために保管や輸送においては低温条件が必須となっている。

[0007] 更に米国特許第 4 3 2 9 2 7 5 号公報（特許文献 6）には、白金触媒とリン化合物、及びヒドロペルオキシド基を含まない有機過酸化物を使用する方法が提案されている。上記の公報にて提案された組成物においても、常温において長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうため、性能安定性のために保管や輸送においては低温条件が必須となっている。

[0008] また近年、独国特許出願公表第 6 0 3 1 6 1 0 2 T 2 号公報（特許文献 7）には、白金触媒、亜リン酸トリエステル、及び有機過酸化物から作られた 1 液型オルガノポリシロキサンゲル組成物が記載されている。この亜リン酸トリエステルとしては、亜リン酸トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）について述べられており、存在する有機過酸化物の量は、亜リン酸トリエステルを基準として少なくとも 2 当量であるという方法が提案されている。また、特表 2 0 1 8 - 5 0 3 7 0 9 号公報（特許文献 8）においては、亜リン酸トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）を使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、亜リン酸トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）を溶解させるためキシレンのような環境への負荷が大きい炭化水素系有機溶剤を使用していることから、得られるシリコーン組成物中に炭化水素系有機溶剤を含有してしまうという問題が生じていた。

[0009] また近年においては、国際公開第 2 0 2 1 / 0 1 4 9 7 0 号、特開 2 0 2 1 - 0 4 2 3 2 3 号公報（特許文献 9、10）において、ある特定の亜リン

酸エステル化合物を使用して保存安定性を高める方法が提案されている。上記の提案は確かに劇的に保存安定性が向上するものの、150℃程度の高温に曝さないと十分に硬化したシリコン硬化物を得ることができないことや、亜リン酸エステル化合物の加水分解性能が高いため、空気中における保存性に劣ることがあった。

そのため、炭化水素系有機溶剤を含まず、23℃にて液状である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が要望され、その触媒を得ることができれば、環境への負荷が大きい炭化水素系有機溶剤を含まない性状や物性が安定した1液型の付加硬化型シリコン組成物を得ることができることから、炭化水素系有機溶剤を含まず23℃にて液状である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の要求が高まっていた。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第2849027号公報
特許文献2：特許第4530147号公報
特許文献3：欧州特許出願公開第2050768A1号公報
特許文献4：米国特許第6706840号公報
特許文献5：米国特許第4256616号公報
特許文献6：米国特許第4329275号公報
特許文献7：独国特許出願公表第60316102T2号公報
特許文献8：特表2018-503709号公報
特許文献9：国際公開第2021/014970号
特許文献10：特開2021-042323号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

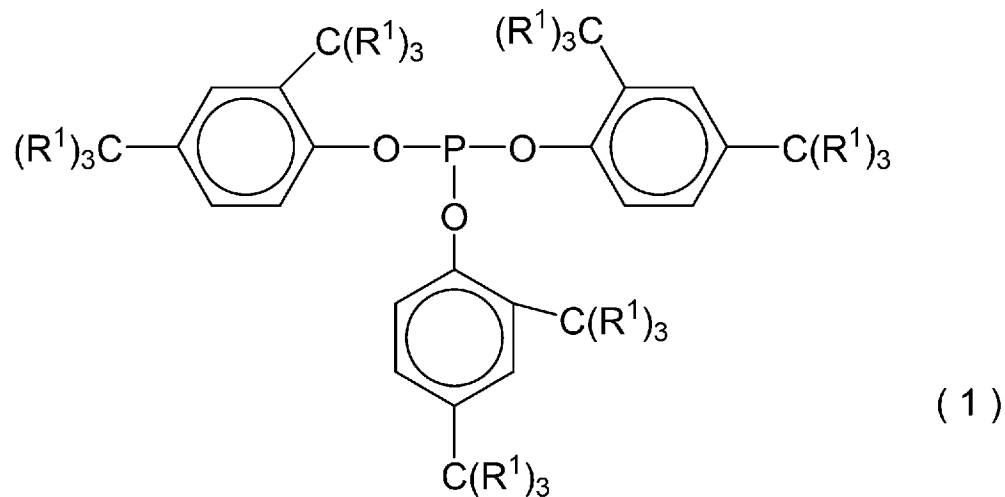
- [0011] 本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、環境への負荷が大きい炭化水素系有機溶剤を含まずとも23℃にて液体で、保存安定性

が良好である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒及びその製造方法、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法、該触媒を含有する、常温（ $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ）に長時間晒された状態においても性状や物性が安定した炭化水素系有機溶剤非含有の硬化性オルガノポリシロキサン組成物、並びにその硬化物を有する物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、下記一般式（１）

[化1]



（式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。）

で示される亜リン酸エステル化合物を沸点が 80°C 以下である炭化水素系有機溶剤に溶解した溶液を調製し、該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製し、該溶液に、下記一般式（２）

[化2]



(式中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、 R^3 は炭素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。 n は2～200の整数である。)

で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と上記一般式(2)で示されるシロキサン化合物の会合体を含有する溶液としたのち、該溶液から沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤を除去することで、目的とする炭化水素系有機溶剤を含まずとも23℃にて長期保存中においても安定して液体である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られることを見出した。

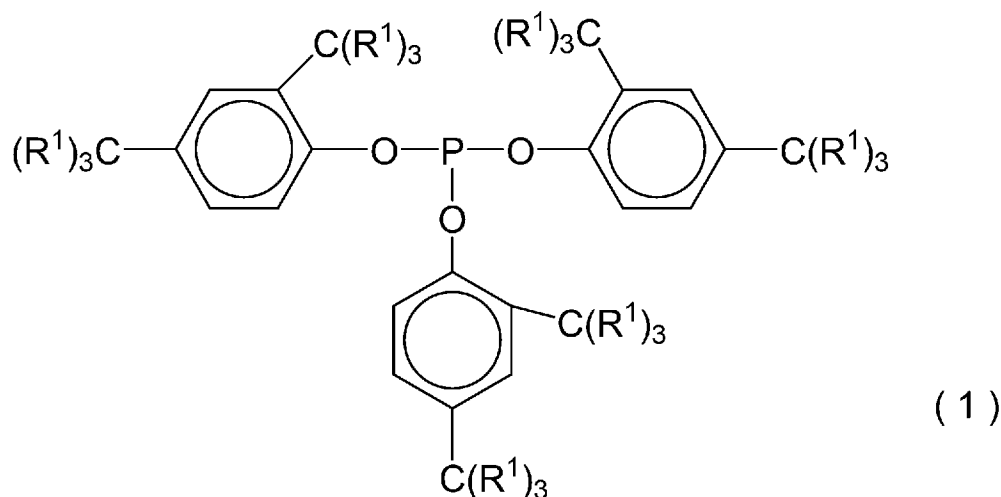
また、上記にて得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を使用することで、炭化水素系有機溶剤非含有の1成分型(1液型)の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得ることができ、更に、得られた1成分型の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、常温に長時間晒された状態においても、性状や物性が安定した組成物となることを知見し、本発明をなすに至った。

[0013] 従って、本発明は、下記の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒、該ヒドロシリル化触媒の製造方法、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法、及び該ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、並びにその硬化物を有する物品を提供する。

[1]

白金と下記一般式(1)

[化3]



(式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体、及び下記一般式(2)

[化4]



(式中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、 R^3 は炭素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。 n は2～200の整数である。)

で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を含む液状のアルケニル基含有シロキサン化合物からなり、炭化水素系有機溶剤を含有せず、23℃で液体である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[2]

一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物が、環状オルガノポリシロキサン化合物である[1]に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[3]

白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部が、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合しているものである[1]又は[2]に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[4]

白金－亜リン酸エステル錯体の0.01～100モル%が、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合しているものである[3]に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[5]

アルケニル基含有シロキサン化合物が、更に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び／又は1,5-ジビニル-1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサンを含むものである[1]～[4]のいずれかに記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[6]

[1]～[5]のいずれかに記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[7]

炭化水素系有機溶剤を含有しない[6]に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

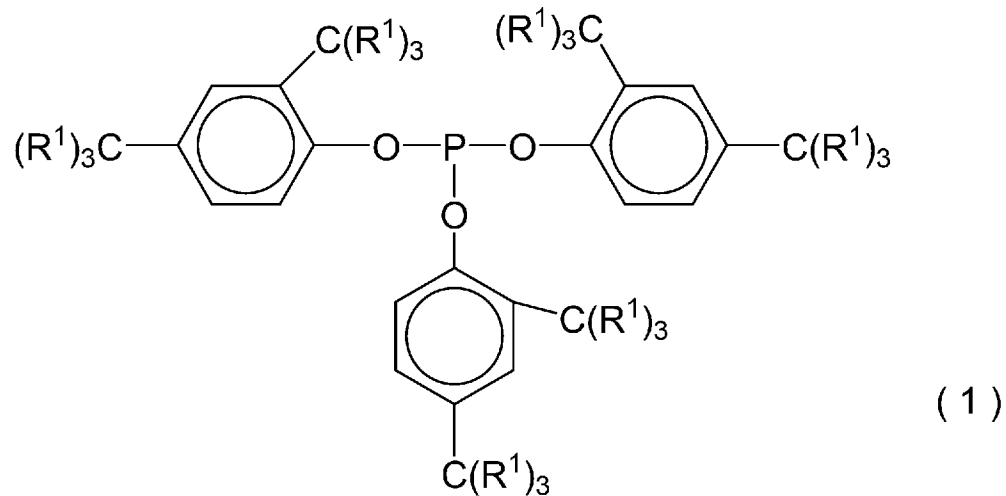
[8]

[6]又は[7]に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する物品。

[9]

以下の工程（a）～（d）を含む白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法。

(a) 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤中に、下記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程、
[化5]



(式中、R¹は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

(b) 該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程、

(c) 工程(b)で得られた溶液に、下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製する工程、

[化6]



(式中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、 R^3 は炭素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。 n は2～200の整数である。)

及び、

(d) 工程(c)で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[10]

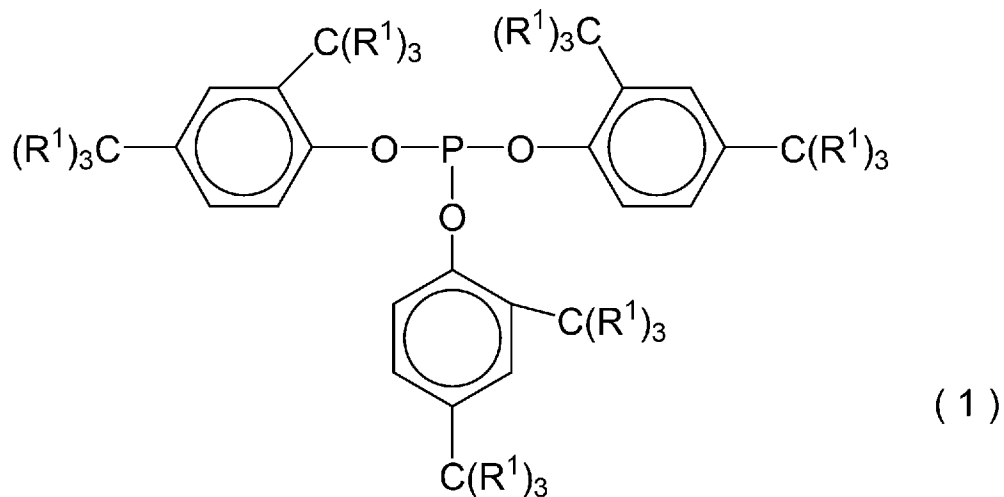
該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対して一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を0.01～500モル添加するものである[9]に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法。

[11]

以下の工程(a)～(d)を含む白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法。

(a) 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤中に、下記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程、

[化7]



(式中、R¹は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

(b) 該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程、

(c) 工程(b)で得られた溶液に、下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製する工程、

[化8]



(式中、R²は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、R³は炭素原子数

が 1 ～ 10 である 1 価の脂肪族炭化水素基である。n は 2 ～ 200 の整数である。)

及び、

(d) 工程 (c) で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[12]

該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対して一般式 (2) で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を 0.01 ～ 500 モル添加するものである [11] に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法。

発明の効果

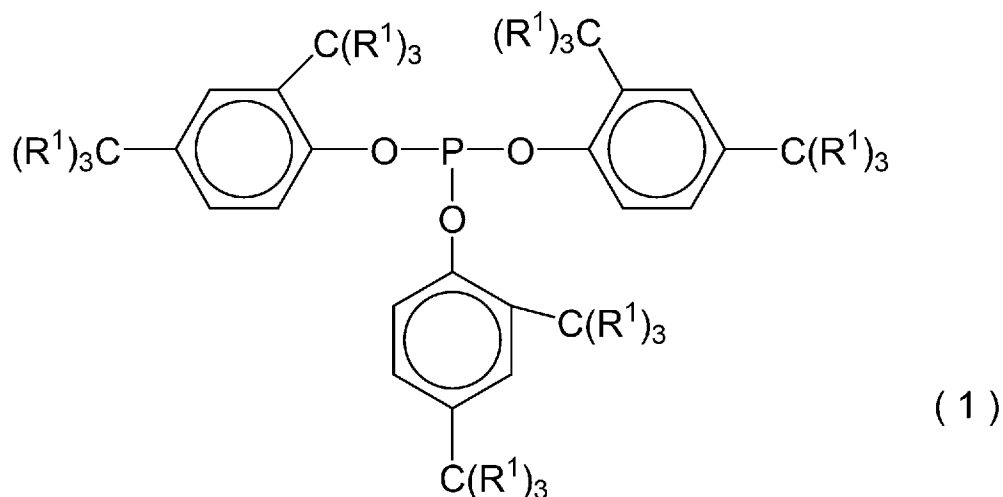
[0014] 本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、炭化水素系有機溶剤を含まずとも 23℃ にて長期保存中においても安定して液体であるため、触媒自体の性状安定性が非常に優れている。また、その触媒を 1 成分型 (1 液型) の硬化性オルガノポリシロキサン組成物に配合する際は、容易に均一分散でき、炭化水素系有機溶剤非含有の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得ることができる。得られる炭化水素系有機溶剤非含有の 1 成分型の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、常温 (23℃ ± 15℃) に長時間晒された状態においても、性状や物性が安定した組成物を与えるものである。更には炭化水素系有機溶剤等を含んでいないため、非常に安全な硬化物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0015] [白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒]

本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、白金と下記一般式 (1)

[化9]



(式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体、及び下記一般式(2)

[化10]



(式中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、 R^3 は炭素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。 n は2～200の整数である。)

で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を含む液状のアルケニル基含有シロキサン化合物からなり、炭化水素系有機溶剤を含有せず、23℃で液体である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒である。

なお、本発明において、23℃で液体とは、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の該白金－亜リン酸エステル錯体が結晶化していない状態をいう。

[0016] 本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部が、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合しているものであることが好ましく、白金－亜リン酸エステル錯体の０．０１～１００モル％、特に０．０２～１００モル％が、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合しているものであることが好ましい。０．０１モル％未満では、長期保存中に白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の該白金－亜リン酸エステル錯体が結晶化して白濁してしまう場合がある。なお、白金－亜リン酸エステル錯体と一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物は、該白金－亜リン酸エステル錯体を遊離状態（液状）である該オルガノポリシロキサン化合物中に分散・溶解させて該オルガノポリシロキサン化合物と接触させることによって、配合比率に応じて定量的にかつ容易に、会合体を形成するものと考えられ、この会合体が存在することによって白金－亜リン酸エステル錯体の結晶化が抑制されるものと考えられる（後述する実施例１、２、３及び比較例２を参照）。

これに対して、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物以外のアルケニル基含有シロキサン化合物は、白金－亜リン酸エステル錯体と接触したとしても有効に会合体を形成しないと考えられる（後述する比較例１、２を参照）。

[0017] ＜白金－亜リン酸エステル錯体＞

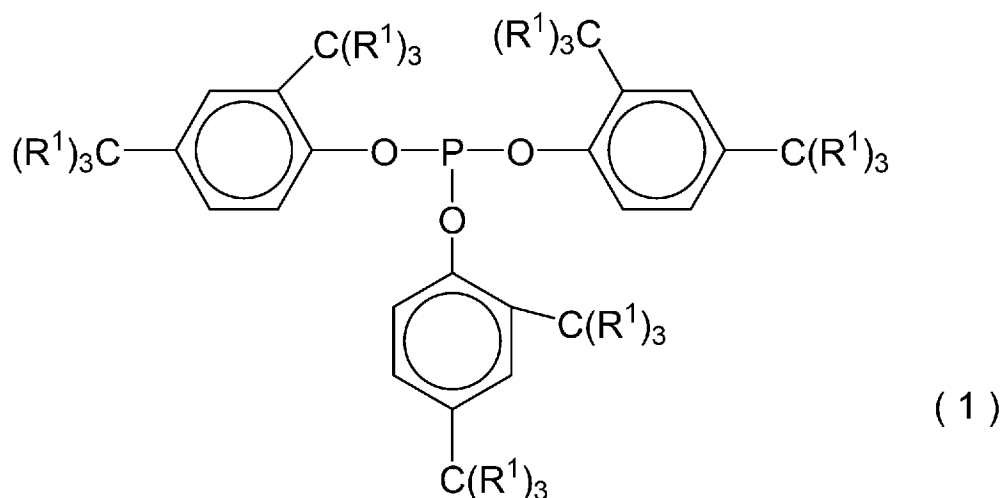
本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒に含有される白金－亜リン酸エステル錯体は、白金と後述する一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物とで構成されるものである。

[0018] [亜リン酸エステル化合物]

本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒において、白金－亜リン酸エステル錯体として含有される下記一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物は、白金と錯体（白金－亜リン酸エステル錯体）を形成することで、本発明の触媒を含有してなる硬化性オルガノポリシロキサ

ン組成物の性状や物性の保存安定性を格段に向上させることができるものであり、必須の成分である。

[化11]



(式中、R¹は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

[0019] 上記式(1)中、R¹は独立に、水素原子もしくは炭素原子数1～3である1価の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数1又は2の1価の脂肪族炭化水素基、より好ましくは炭素原子数1の1価の脂肪族炭化水素基、すなわちメチル基である。

[0020] 上記式(1)で示される亜リン酸エステル化合物の具体例としては、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ビス(3-エチルペンタン-3-イル)フェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ビス(4-プロピルヘプタン-4-イル)フェニル)ホスファイトなどのR¹が同一炭素数である亜リン酸エステル化合物、またトリス(4-(*tert*-ブチル)-2-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(4-(*tert*-ブチル)-2-エチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-(*tert*-ブチル)-4-(3-エチルペンタン-3-イル)フェニル)ホスファイト、トリス(2-(*tert*-ブチル)-4-(3-メチルヘキサン-3-イル)フェニル)ホスファイトなどのR¹の炭素数が異なる亜リン酸エステル化合物が

挙げられる。その中でも特に、入手しやすく保存安定性の効果が高いトリス（２，４－ジ－*t e r t*－ブチルフェニル）ホスファイトを使用することが好ましい。

[0021] 白金－亜リン酸エステル錯体は、上記一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物が、白金原子１モルに対して０．６モルを超え１．９モル以下であることが好ましく、０．８～１．５モルであることが好ましい。０．６モル以下では、得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を配合した硬化性オルガノポリシロキサン組成物の保存安定性が悪くなったり、ゲル化したりする場合があります、１．９モルを超えると得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の白金－亜リン酸エステル錯体が常温（２３℃±１５℃、以下同じ）において結晶化してしまい、液体を保持できないおそれがある。

[0022] ＜アルケニル基含有シロキサン化合物＞

本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒に含有されるアルケニル基含有シロキサン化合物は、２３℃において液状のものであり、後述する一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を含むものである。

[0023] [オルガノポリシロキサン化合物]

本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒に含有される下記一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物は、前述した白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と会合することによって、該白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の白金－亜リン酸エステル錯体が常温において結晶化することを防止するための必須成分である。

[化12]



(式中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、 R^3 は炭素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。 n は2～200の整数である。)

[0024] 上記一般式(2)で示される2官能性のシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン化合物は、 n が2以上である(即ち、 $[(R^2)(R^3)SiO_2]_n$)で示される2官能性シロキサン単位を2個以上有することから、シロキサン結合($Si-O-Si$)を形成するエーテル酸素原子を介して互いに隣接する2官能性シロキサン単位中に存在する分子鎖非末端(分子鎖途中)のケイ素原子(本発明においては、以下、隣接ケイ素原子という場合がある。)のそれぞれに結合したビニル基等のアルケニル基(本発明においては、以下、隣接ビニル基又は隣接アルケニル基という場合がある。)を分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。

なお、上記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物は、分子鎖末端(即ち、トリオルガノシロキシ単位又はジオルガノヒドロキシシロキシ単位)以外は上記式(2)で示される単位のみで構成されていることが好ましい。

[0025] 上記式(2)中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基であり、好ましくは炭素原子数2～4のアルケニル基(ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等)、より好ましくは炭素原子数2のアルケニル基、すなわちビニル基である。

また上記式(2)中、 R^3 は炭素原子数が1～10の1価の脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数1～4の1価の飽和脂肪族炭化水素基(アルキル基)、より好ましくは炭素原子数1である1価の飽和脂肪族炭化水素基、すなわちメチル基である。

また、上記式(2)中、 n は2～200の整数であり、好ましくは3～100の整数であり、より好ましくは4～40の整数であり、更に好ましくは4～10の整数である。

[0026] 上記一般式(2)で示される2官能性のシロキサン単位を有するオルガノ

ポリシロキサン化合物の末端は特に限定されないが、該オルガノポリシロキサン化合物が直鎖状又は分岐鎖状である場合には、分子鎖末端は、シラノール基含有シロキシ基（ジオルガノヒドロキシシロキシ基）又はトリメチルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基であればよい。なお、該オルガノポリシロキサン化合物が環状のオルガノポリシロキサン化合物（オルガノシクロポリシロキサン化合物）である場合には分子鎖末端は存在しない。

なお、上記一般式（2）で示される単位を有する隣接アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物は、白金－亜リン酸エステル錯体と会合することによって該白金－亜リン酸エステル錯体の結晶化を防止するための成分であることから、白金－亜リン酸エステル錯体と分散・混合して該白金－亜リン酸エステル錯体と接触させる際には、分子が個々に遊離した液体状態であることが必要とされるものである。

[0027] 該オルガノポリシロキサン化合物の具体例としては、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等のオルガノアルケニルシクロポリシロキサン（ここでのオルガノ基はアルキル基を意味する）、オルガノアルケニルシロキサン・ジオルガノシロキサン環状共重合体（同上）などの隣接アルケニル基含有環状ポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを平衡化反応により直鎖状に開環重合させた隣接アルケニル基含有シロキサンポリマー（隣接アルケニル基含有直鎖状メチルビニルポリシロキサン）などが挙げられる。ここで、平衡化反応により直鎖状に開環重合させた隣接アルケニル基含有シロキサンポリマー（隣接アルケニル基含有直鎖状メチルビニルポリシロキサン）の末端については前述したとおり制限しないが、トリメチルシロキシ基、シラノール基含有シロキシ基（ジメチルヒドロキシシロキシ基）、ジメチルビニルシロキシ基としたポリマーが好適に使用される。

上記一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物

としては、これらの中で、特に白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒自体の粘度を低くできる環状オルガノポリシロキサン化合物（オルガノシクロポリシロキサン化合物）であることが好ましい。

[0028] 一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物量は、白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対して 0.01～500 モルであることが好ましく、0.02～200 モルであることがより好ましく、0.03～100 モルであることが更に好ましく、0.05～50 モルであることが最も好ましい。0.01 モル未満であると、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の白金－亜リン酸エステル錯体が常温において結晶化してしまい、液体を保持することができなくなったり、この触媒を硬化性オルガノポリシロキサン組成物に配合した際に分散性の悪化や配合作業性低下などの不具合を生じる場合がある。また、500 モルを超えると、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒自体の有効白金量が低下するため、この触媒を配合した硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得る場合、非常に多くの配合量が必要となり、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の添加量が増えてしまうため、機械的特性が低下したり、硬化性の低下などの不具合を生じる可能性が高くなる。

[0029] [その他のアルケニル基含有シロキサン化合物]

アルケニル基含有シロキサン化合物には、前述した一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物）以外に、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジアリル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン等のアルケニル基含有ジシロキサン化合物、1,5-ジビニル-1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン等の末端アルケニル基含有トリシロキサン化合物などを含むことができる。このアルケニル基含有

有ジシロキサン化合物や末端アルケニル基含有トリシロキサン化合物は、例えば、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒において、白金－亜リン酸エステル錯体を調製する際に中間原料として用いる白金触媒において白金原子に対する配位子として含有されているアルケニル基含有シロキサン化合物などである。

なお、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒において、後述する中間原料である白金触媒（例えば、K a r s t e d t 錯体などの白金－アルケニル基含有シロキサン錯体等）をシリコーン溶液などの触媒溶液の形態で使用する際の単なるシリコーン系希釈剤（溶媒）として用いられる、分子鎖両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖直鎖状ジメチルポリシロキサン等の分子鎖途中にアルケニル基を有しない末端アルケニル基含有シロキシ基封鎖直鎖状ジオルガノポリシロキサン、特に重合度が14以上の分子鎖途中にアルケニル基を有しない末端アルケニル基含有シロキシ基封鎖直鎖状ジオルガノポリシロキサン（末端アルケニル基含有シリコーンオイル）は、前述した一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物以外のアルケニル基含有シロキサン化合物としてはカウントしない（即ち、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の構成成分から除外する）が、本発明において悪影響を及ぼすことがないことから、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコーン溶液として硬化性オルガノポリシロキサン組成物に含まれていてもよい。

[0030] 一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物以外のアルケニル基含有シロキサン化合物の含有量は、アルケニル基含有シロキサン化合物中、0～99.5質量%であることが好ましく、0.5～98質量%であることがより好ましい。この化合物の含有量が多すぎると、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中における一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の濃度が低下するため、白金－亜リン酸エステル錯体と一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物との会合体の形成が有効に促進されず、長

期保存中に白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の該白金－亜リン酸エステル錯体が結晶化して白濁してしまう場合がある。

[0031] [白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法]

前述した白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、下記に示す4つの工程を行うことで安定的に製造することができる。

(a) 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤中に、上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程、

(b) 該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程、

(c) 工程(b)で得られた溶液に、上記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と上記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製する工程、及び、

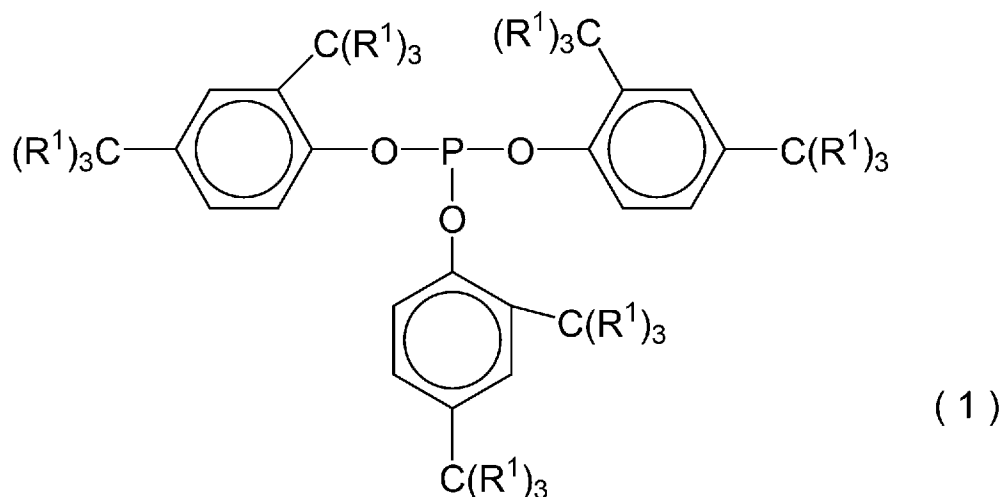
(d) 工程(c)で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[0032] 以下に、各工程を詳細に説明する。

第一工程：(a)

第一工程は、沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤中に、下記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程である。

[化13]



(式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

[0033] これは、一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物が、常温において固体の性状のものが多いため、その後の工程で添加する白金との錯体形成を迅速に行うための必須工程である。

[0034] [亜リン酸エステル化合物]

一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物は前述したとおりであり、中でも特に、入手しやすく保存安定性の効果が高いトリス(2, 4-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイトを使用することが好ましい。

[0035] [沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤]

上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物は、常温で固体である場合が多く、該亜リン酸エステル化合物を沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤に溶解した溶液とした後、第二工程において、後述する白金触媒と混合して白金-亜リン酸エステル錯体を形成することが必要となる。なお、本発明において炭化水素系有機溶剤とは、分子中にヘテロ原子(酸素原子、窒素原子、硫黄原子)を含有してもよい、常温(23℃±15℃)において液体である炭化水素を基本骨格とする有機化合物を意味するものであって、オルガノシラン化合物、オルガノポリシロキサン化合物等の有機ケイ素化合物は除外する。また、ここでいう沸点は大気圧における沸点である。

[0036] 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤の具体例としては、*n*-ペンタン（沸点：36℃）、*n*-ヘキサン（沸点：68℃）、2-メチルブタン（沸点：30℃）、2,2-ジメチルブタン（沸点：50℃）、2,3-ジメチルブタン（沸点：58℃）、2-メチルペンタン（沸点：62℃）、3-メチルペンタン（沸点：63℃）などが挙げられる。その中でも特に、*n*-ヘキサン（沸点：68℃）が比較的工業用として取り扱いやすく、その後の除去工程において除去しやすいため好適である。

[0037] 80℃以下の沸点が必要な理由は、調製した白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒から炭化水素系有機溶剤を除去する工程において、炭化水素系有機溶剤を減圧留去させることが好適とされるところ、その際、減圧留去温度を40℃以下としても炭化水素系有機溶剤を除去でき、安定した白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を得ることが可能となるからである。沸点が80℃を超える炭化水素系有機溶剤の場合、減圧留去温度を40℃超としないと使用した炭化水素系有機溶剤を完全に除去することができないため、白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中に炭化水素系有機溶剤が残存したり、白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が溶剤除去工程の温度によって分解することで、結晶が析出したりする場合がある。

[0038] 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤の使用量は特に制限されないが、一般式（1）で示される亜リン酸エステル化合物100質量部に対して100～10,000質量部、特に1,000～5,000質量部とすることが好ましい。

[0039] また、炭化水素系有機溶剤中に、一般式（1）で示される亜リン酸エステル化合物を溶解する温度については40℃以下、より好ましくは0～35℃の範囲内で溶解することが好ましい。40℃を超える温度で溶解する場合、一般式（1）で示される亜リン酸エステル化合物が炭化水素系有機溶剤中に含まれる水分で加水分解しやすくなるため、一般式（1）で示される亜リン

酸エステル化合物がリン酸エステル化合物へ変化しやすくなり、得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の安定性が低下する。また、溶解する時間については特に制限されず、一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物が炭化水素系有機溶剤に溶解すればよく、１０分～２４時間程度である。溶解する容器については、酸素を遮断することができる容器を選択することが好適である。

[0040] 第二工程：（ｂ）

第二工程は、工程（ａ）で得られた溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン等のアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の１種又は２種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程である。

[0041] [白金触媒]

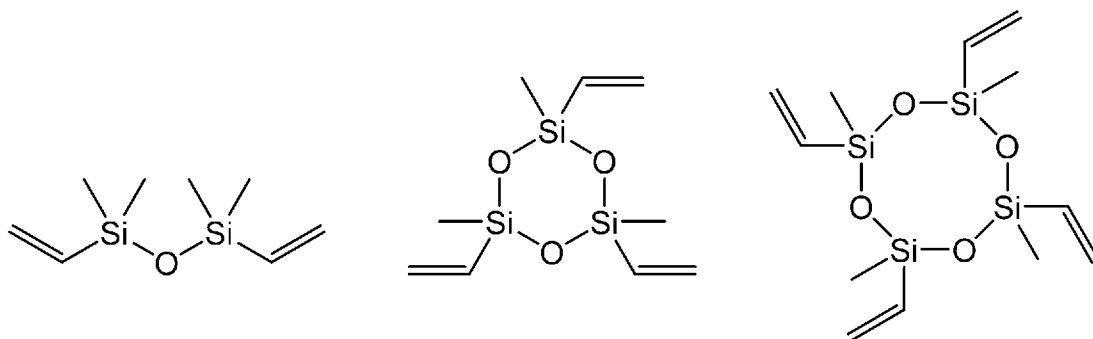
本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の調製において使用する中間原料の白金触媒は、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン等のアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の１種又は２種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒であって、該白金触媒は、通常、それ自体が付加硬化型のシリコーン組成物中に含まれる、ベースポリマー（アルケニル基含有オルガノポリシロキサン）中のアルケニル基と、架橋剤（オルガノハイドロジェンポリシロキサン）中のＳｉ－Ｈ基とのヒドロシリル化付加反応に寄与する硬化触媒（ヒドロシリル化付加反応触媒）である。

[0042] 本発明では、該白金触媒を、更に前述した一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物を含む溶液に分散・溶解させて得られた、白金と上記一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸

エステル錯体を含む白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を、付加硬化型シリコン組成物（付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物）の硬化触媒として用いることで、対象の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の性状や物性の保存安定性を格段に向上させることができる。

[0043] ここで、中間原料である白金触媒のうち、白金－アルケニル基含有シロキサン錯体中のアルケニル基含有シロキサンとしては、1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジアリル－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジビニル－1，3－ジメチル－1，3－ジフェニルジシロキサン、1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラフェニルジシロキサン、1，5－ジビニル－1，1，3，3，5，5－ヘキサメチルトリシロキサン、1，3，5－トリメチル－1，3，5－トリビニルシクロトリシロキサン、1，3，5，7－テトラメチル－1，3，5，7－テトラビニルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3，5－トリメチル－1，3，5－トリビニルシクロトリシロキサン、及び1，3，5，7－テトラメチル－1，3，5，7－テトラビニルシクロテトラシロキサンの構造を以下に例示する。

[化14]



[0044] 塩化白金（ PtCl_4 ）、塩化白金酸（ H_2PtCl_6 ）、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩（ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）とビニル基含有シロキサン等のアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白

金触媒において、白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の具体例としては、白金－1, 3－ジビニル－1, 1, 3, 3－テトラメチルジシロキサン錯体（K a r s t e d t 錯体）、白金－1, 3－ジアリル－1, 1, 3, 3－テトラメチルジシロキサン錯体、白金－1, 3－ジビニル－1, 3－ジメチル－1, 3－ジフェニルジシロキサン錯体、白金－1, 3, 5－トリメチル－1, 3, 5－トリビニルシクロトリシロキサン錯体、白金－1, 3－ジビニル－1, 1, 3, 3－テトラフェニルジシロキサン錯体、及び白金－1, 3, 5, 7－テトラメチル－1, 3, 5, 7－テトラビニルシクロテトラシロキサン錯体などが挙げられる。白金－アルケニル基含有シロキサン錯体としては、これらの群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、それらの中に炭化水素系有機溶剤を含まないことも必須条件である。上記白金触媒の中でも、特に白金－1, 3－ジビニル－1, 1, 3, 3－テトラメチルジシロキサン錯体（K a r s t e d t 錯体）を用いることが極めて好ましい。

[0045] ここで示される白金触媒においては、トルエン、キシレンなどの芳香族有機溶剤類、エタノール、n－ブタノール、2－エチルヘキシルアルコールなどのアルコール系有機溶剤類などの基本的な炭化水素系有機溶剤（但し、テトラメチルジビニルジシロキサン、トリメチルトリビニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンなどの低分子かつビニル基を有するオリゴシロキサン類、及び分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖直鎖状ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖直鎖状ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖直鎖状メチルフェニルポリシロキサン等の直鎖状オルガノポリシロキサン（いわゆるシリコンオイル）は除外する。）は、人体へ悪影響を及ぼす懸念が生じるため、非含有であることを必須とする。

[0046] この塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金

触媒は、白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の配位子を形成する該アルケニル基含有シロキサンと同一又は異種のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン（通常、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖直鎖状ジメチルポリシロキサンなどの、分子中に隣接アルケニル基を有さない分子鎖両末端ビニルジオルガノシロキシ基封鎖直鎖状オルガノポリシロキサン）を希釈剤（溶媒）としたシリコーン溶液の形態であることが望ましい。このシリコーン溶液は、通常、白金原子の含有率が0.001～0.010モル％程度の溶液となるよう調製する。これは、白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の安定性と取り扱い性（作業性）を高めるためである。該シリコーン溶液が含有する白金の量（質量濃度）としては0.2～2.0質量％程度となる。

[0047] 上記白金触媒と亜リン酸エステル化合物の添加割合は、上記白金触媒中の白金1原子に対し、亜リン酸エステル化合物が0.6分子を超え、1.9分子以下の範囲内である量が最適であり、より好ましくは、該白金触媒中の白金1原子に対し、0.8分子以上、1.5分子以下の範囲内で添加することが望ましい。該白金触媒中の白金1原子に対し、亜リン酸エステル化合物が0.6分子以下の場合、得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を配合した硬化性オルガノポリシロキサン組成物の保存安定性が悪くなったり、硬化性オルガノポリシロキサン組成物がゲル化してしまうリスクが高くなる。一方、該白金触媒中の白金1原子に対し、亜リン酸エステル化合物が1.9分子を超える場合、第三工程において、第二工程で得られる白金－亜リン酸エステル錯体を前述した一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合させたとしても、得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の白金－亜リン酸エステル錯体が常温において結晶化して析出するリスクが高くなるため、該白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を23℃で液体に保持することができなくなったり、該白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を硬化性オルガノポリシロキサン組成物に配合した際に分散性の悪化や配

合作業性低下などの不具合を生じることがある。

[0048] 本工程において、上記白金触媒の添加方法については特に制限されず、亜リン酸エステル化合物溶液に一括して投入してもよいし、分割して添加あるいは、所定の時間をかけて滴下してもよい。

[0049] 本工程において、上記白金触媒の分散・溶解は40℃以下、特に0～35℃の温度で30分以上、特に30分～4時間行うことが好ましい。なお、本工程は第一工程同様、酸素を遮断することができる容器を選択することが好適であり、第一工程の容器をそのまま用いることができる。

[0050] 上記条件にて分散・溶解することにより、白金と上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体が形成される。

[0051] 第三工程：(c)

第三工程は、工程(b)で得られた溶液に、下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物(隣接アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物)を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物(隣接アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物)の会合体を含有する溶液を調製する工程である。

[化15]



(式中、R²は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、R³は炭素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。nは2～200の整数である。)

[0052] 本発明は、白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と上記一般式(

2) で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物とを会合させることで、炭化水素系有機溶剤を含有せずとも 23℃で液体となり、分散性や性状安定性に優れた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られる。更に、該白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を硬化触媒として付加硬化型シリコーン組成物（硬化性オルガノポリシロキサン組成物）に使用した場合、常温に長時間晒された状態においても、性状や物性が安定した組成物を与えることができ、また炭化水素系有機溶剤を含まない組成とすることが可能となる。

[0053] ここで、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサン化合物）は、前述したとおりである。なお、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物は、白金－亜リン酸エステル錯体と会合することによって該白金－亜リン酸エステル錯体の結晶化を防止するための成分であり、白金－亜リン酸エステル錯体と分散・混合して該白金－亜リン酸エステル錯体に接触させる際には、分子が個々に遊離した液体状態であるものである点において、上記白金－アルケニル基含有シロキサン錯体中で白金原子と錯体を形成していた配位子としてのビニル基含有シロキサン等のアルケニル基含有シロキサンとは相違するものである。

[0054] なお、白金－亜リン酸エステル錯体の調製工程（b）において、中間原料である白金－アルケニル基含有シロキサン錯体中で白金原子と錯体を形成していた配位子としてのアルケニル基含有シロキサンが白金－亜リン酸エステル錯体から解離（遊離）するが、この遊離した該アルケニル基含有シロキサンが一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサン化合物）以外のアルケニル基含有シロキサン（例えば、K a r s t e d t 錯体の配位子である 1, 3－ジビニル－1, 1, 3, 3－テトラメチルジシロキサンなど）である場合には、該アルケニル基含有シロキサンは上述したように白金－亜リン酸エステル錯体と会合しないものと考えられる。他方、遊離した該アルケ

ニル基含有シロキサンが一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基を２個以上有するオルガノポリシロキサン化合物）に該当するものである場合には、遊離した該アルケニル基含有シロキサンも白金－亜リン酸エステル錯体と会合体を形成し得るものと考えられるが、白金－亜リン酸エステル錯体と一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基を２個以上有するオルガノポリシロキサン化合物）との会合体をより確実に形成させる観点から（白金－亜リン酸エステル錯体の結晶化を抑制し、より確実に保存安定性を向上させる観点から）、白金－亜リン酸エステル錯体を調製した後に、更に工程（ｃ）において、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基を２個以上有するオルガノポリシロキサン化合物）と混合、接触させるものである。

[0055] 一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の使用量としては、白金－亜リン酸エステル錯体（第二工程で用いた白金触媒）中の白金原子１モルに対し、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を０．０１～５００モルの範囲で添加することが好ましく、０．０２～２００モルであることがより好ましく、０．０３～１００モルであることが更に好ましく、０．０５～５０モルであることが最も好ましい。白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子１モルに対し、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物が０．０１モル未満の場合、白金原子１モル当たりに会合する一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物が非常に少なくなってしまうため、２３℃において液体の性状を保つことが困難となり、結晶が析出することから、その触媒を硬化性オルガノポリシロキサン組成物に配合しようとした際に分散性の悪化や配合作業性低下などの不具合を生じることがある。また、白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子１モルに対し、一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物が５００モル超の場合、得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の粘度への影響

が大きくなり、その触媒を配合する際の作業性低下などの不具合を生じることがある。

[0056] 本工程において、上記一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の添加方法については特に制限されず、白金－亜リン酸エステル錯体を含む溶液に一括して投入してもよいし、分割して添加あるいは、所定の時間をかけて滴下してもよいが、滴下による方法では時間がかかるため、一度に投入するか、添加する方法が好ましい。

[0057] 本工程において、分散・溶解は４０℃以下、特に０～３５℃の温度で６０分以上、特に６０分～２４時間行うことが好ましい。上記の条件にて分散・溶解することにより、白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物との会合体を得ることができる。なお、本工程は第一工程や第二工程と同様、酸素を遮断することができる容器を選択することが好適であり、第一工程あるいは第二工程の容器をそのまま用いることができる。

[0058] 上記条件にて分散・溶解することにより、上記白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と上記一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製することができる。

[0059] 第四工程：（ｄ）

第四工程は、工程（ｃ）で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程である。本工程は、工程（ａ）～（ｃ）で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去し、炭化水素系有機溶剤を含まない白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を得るための必須工程である。

[0060] ここで使用される溶剤除去方法は、真空ポンプ等を使用して溶剤を減圧留去させる減圧留去方法が好適とされる。これは、減圧留去温度を４０℃以下、好ましくは０～３５℃とすることで、安定した白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られるからである。減圧留去時間としては特に制限されないが、３０分～４時間とすることが好ましい。また、減圧度については、用いる炭化水素系有機溶剤の沸点によっても異なるが、５０hP

a 以下、好ましくは 1 ~ 35 hPa の条件にすることで使用した炭化水素系有機溶剤を完全に除去できる。

[0061] なお、使用した炭化水素系有機溶剤を完全に除去できたかを確認する方法は、使用した亜リン酸エステル化合物、白金触媒、シロキサン化合物の合計質量と、第四工程終了後に得られた白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の質量比で確認可能である。得られた白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の質量が、使用した亜リン酸エステル化合物、白金触媒、シロキサン化合物の合計質量より多い場合は、炭化水素系有機溶剤が残存しているため、更に本工程時間を追加して炭化水素系有機溶剤の除去を行うことで完全に除去できる。

[0062] [白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法]

前述した白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、下記に示す 4 つの工程を行うことで結晶化を抑制することができる。

(a) 沸点が 80℃ 以下である炭化水素系有機溶剤中に、上記一般式 (1) で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程、

(b) 該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金-アルケニル基含有シロキサン錯体の 1 種又は 2 種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式 (1) で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金-亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程、

(c) 工程 (b) で得られた溶液に、上記一般式 (2) で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金-亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と上記一般式 (2) で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製する工程、及び、

(d) 工程 (c) で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[0063] 結晶化を抑制する上記4つの工程は、上記白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法で示した4つの工程と同様である。

上記工程により、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制することができる。

[0064] [白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物]

前述した白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、さまざまな樹脂の硬化触媒や浄化用触媒などの用途に使用できるものであるが、特にヒドロシリル化反応を用いてシリコーン樹脂（例えば、シリコーンゴムやシリコーンゲル等）に硬化し得る1成分型（1液型）の付加反応硬化型である硬化性オルガノポリシロキサン組成物（例えば、ミラブル型（生ゴム状）あるいは液状の付加硬化型シリコーンゴム組成物や付加硬化型シリコーンゲル組成物等）の硬化触媒用として使用した場合、その特徴を発揮することができる。また、硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、炭化水素系有機溶剤を含まないことが好ましい。

[0065] その理由は、（1）加熱時においては、従来使用されていた塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される白金触媒とほぼ同等の硬化性（ヒドロシリル化付加反応に対する触媒活性）を有する。また、（2）常温保管時においては、亜リン酸エステル化合物が、白金と錯体（白金－亜リン酸エステル錯体）を形成しているため、触媒活性に乏しく（保存安定性に優れ）、ヒドロシリル化反応の進行が非常に遅い。よって、得られる硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、常温に長時間晒された状態においても、性状や物性が安定しているものである。また更に、（3）白金－亜リン酸エステル錯体と、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物）とを会合させることで、得られる白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の性状を23℃

で液体に保つことが可能となる。そのため、この白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を硬化性オルガノポリシロキサン組成物に使用する際には、作業性が良好となったり、均一分散しやすいといったメリットがある。

[0066] ここで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物（例えば、付加硬化型シリコーンゴム組成物や付加硬化型シリコーンゲル組成物等）としては、基本的構成成分として、分子鎖両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖直鎖状ジメチルポリシロキサン等のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンを主剤（ベースポリマー）とし、硬化剤（架橋剤）としてケイ素原子に結合した水素原子（すなわち、S i H基）を分子中に2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン及びヒドロシリル化付加反応触媒を含有し、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（ベースポリマー）中のアルケニル基とオルガノハイドロジェンポリシロキサン（架橋剤）中に存在するケイ素原子結合水素原子（S i H基）とのヒドロシリル化反応により硬化してシリコーンゴム弾性体（ゴム硬化物）やシリコーンゲル硬化物を与える、ミラブル型（生ゴム状）あるいは液状の（1液型）付加反応型オルガノポリシロキサン組成物が特に好ましい。

[0067] 本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を硬化性オルガノポリシロキサン組成物に配合する際の配合量は、該組成物全体に対する白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の白金原子の質量換算で、好ましくは0.1～1,000ppm、より好ましくは1～500ppm、更に好ましくは5～300ppm程度であればよく、また、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を末端アルケニル基含有オルガノポリシロキサン（末端アルケニル基含有シリコーンオイル）等の炭化水素系有機溶剤以外の溶剤を溶媒とするシリコーン溶液などの触媒溶液としての形態で使用する際には、例えば、該白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を含有する溶液中の白金原子の濃度が1質量%の触媒溶液である場合、該触媒溶液の配合量は、アルケニル基を含有するオルガノポリシ

ロキサン（ベースポリマー）１００質量部に対して好ましくは０．００１～１０質量部であり、より好ましくは０．０１～５質量部であり、更に好ましくは０．０５～３質量部である。白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒溶液（白金原子１質量％）の配合量が０．００１質量部未満（あるいは組成物全体に対する白金原子の質量が０．１ｐｐｍ未満）の場合は、得られる硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物の強度が低下したり、硬化不良になるおそれがあり、逆に白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒溶液（白金原子１質量％）の配合量が１０質量部（あるいは白金原子の質量が１，０００ｐｐｍ）を超えてしまうと、得られる硬化性オルガノポリシロキサン組成物が着色したり、硬化するまでの時間が短時間になるほか、価格的にも不利となる。なお、触媒の活性、すなわち硬化性の調整については、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の添加濃度を増減することによって制御することができる。

[0068] なお、本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を配合した付加反応型オルガノポリシロキサン組成物には、更に、必要に応じて、ヒュームドシリカ（乾式シリカ）、沈降性シリカ（湿式シリカ）、ゾルゲル法シリカ、熔融シリカ、破碎シリカ、結晶性シリカ（微粉末石英）等のシリカ系充填剤、炭酸カルシウム、ヒュームド二酸化チタン等の補強性無機質充填剤、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、酸化第二鉄、カーボンブラック等の非補強性無機質充填剤などの、表面疎水化処理又は未処理の無機質充填剤や有機樹脂バルーン等の各種充填剤、シランカップリング剤（例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から選ばれるヘテロ原子を含有する官能性基（エポキシ基、（メタ）アクリルオキシ基、メルカプト基等）を有する１価炭化水素基を含有するアルコキシシラン等の加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物）等の接着性付与剤、分子中にアルケニル基やヒドロシリル基（ＳｉＨ基）等のヒドロシリル化付加反応に関与する官能性基を含有しない、分子鎖両末端トリメチルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン（ジメチルシリコンオイル）、分子鎖両末端トリメチルシリル

基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体や分子鎖両末端トリメチルシリル基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体（メチルフェニルシリコンオイル）等のいわゆる無官能シリコンオイルなどの可塑剤、分散剤（ウェッター）、付加反応制御剤、顔料ペーストや補強性シリコンレジン等の添加剤を任意成分として配合することができる。

[0069] 本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を配合した硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化条件としては、加熱して硬化を促進することが好適であり、例えば80～200℃、特に90～150℃程度の加熱温度が好ましい。硬化時間については特に制限はないが、例えば5～240分、特に10～120分程度が好ましい。

[0070] 〔白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する物品〕

本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を配合した硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、電気電子機器やＩＧＢＴ等のポッティング材として使用した物品、各種電子基板や樹脂ケース等を使用される接着剤を用いた物品、リモートコントローラー、タイプライター、ワードプロセッサ、コンピューター端末、楽器等のゴム接点として使用されるラバーコンタクト；建築用ガスケット；複写機用ロール、現像ロール、転写ロール、帯電ロール、給紙ロール等の各種ロール；オーディオ装置等の防振ゴム；コンピューターに使用されるコンパクトディスク用パッキン、電線等を使用されるポリマー碍子、ゴムホース・ニップルなど医療機器等を使用される物品等に用いることができる。

実施例

[0071] 以下、本発明の効果をより明確にする目的で、実施例及び比較例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「質量部」を表し、「％」は特に記載のない限り「質量％」を表す。

[0072] [実施例 1]

透明ガラス容器に、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイトを0.3311部秤量し、*n*-ヘキサン（沸点：68℃）を9.6689部加え、密閉した後、室温（23℃）にて約1時間溶解させた。目視にてトリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイトの結晶が溶解したことを確かめたのち、1質量%のPt原子を有する白金-1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン錯体（Karsstedt錯体）のシリコーン溶液（溶媒：重合度180の両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン）を10.0部加え、密閉した後、均一になるよう30分攪拌した。その後、1，3，5，7-テトラビニル-1，3，5，7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを0.0088部加え、密閉し、均一になるよう60分攪拌した。その後、溶液を100mlナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて*n*-ヘキサンを減圧留去した（条件：30℃×2時間／約35hPa）。100mlナス型フラスコには、無色透明の液体が10.33g得られた（触媒溶液としての収率（以下、同様）：99.9%）。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコーン溶液を『触媒 I』とする。

（亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子1モルに対し1.0モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子1モルに対し0.05モルとなる。）

[0073] [実施例 2]

透明ガラス容器に、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイトを0.3311部秤量し、*n*-ヘキサンを9.6689部加え、密閉した後、室温にて約1時間溶解させた。目視にてトリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイトの結晶が溶解したことを確かめたのち、1質量%のPt原子を有する白金-1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン錯体（Karsstedt錯体）のシリコーン溶液（溶媒：重合度180の両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖ジメチル

ポリシロキサン)を10.0部加え、密閉した後、均一になるよう30分攪拌した。その後、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを0.1765部加え、密閉し、均一になるよう60分攪拌した。その後、溶液を100mlナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いてn-ヘキサンを減圧留去した(条件:30℃×2時間/約32hPa)。100mlナス型フラスコには、無色透明の液体が10.46g得られた(収率:99.5%)。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコン溶液を『触媒ⅠⅠ』とする。

(亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子1モルに対し1.0モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子1モルに対し1.0モルとなる。)

[0074] [実施例3]

透明ガラス容器に、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.3311部秤量し、n-ヘキサンを9.6689部加え、密閉した後、室温にて約1時間溶解させた。目視にてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの結晶が溶解したことを確かめたのち、1質量%のPt原子を有する白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(Karstedt錯体)のシリコン溶液(溶媒:重合度180の両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン)を10.0部加え、密閉した後、均一になるよう30分攪拌した。その後、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを2.50部加え、密閉し、均一になるよう60分攪拌した。その後、溶液を100mlナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いてn-ヘキサンを減圧留去した(条件:30℃×2時間/約34hPa)。100mlナス型フラスコには、無色透明の液体が12.80g得られた(収率:99.8%)。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコン溶液を『触媒ⅠⅠⅠ』とする。

(亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子 1 モルに対し 1. 0 モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子 1 モルに対し 1 4. 2 モルとなる。)

[0075] [比較例 1]

実施例 1 において、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの代わりに、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサンを 0. 0088 部用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果、100 ml ナス型フラスコには、無色透明の液体が 10. 33 g 得られた (収率: 99. 9%)。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコン溶液を『触媒 I V』とする。

(亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子 1 モルに対し 1. 0 モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子 1 モルに対し 0 モルとなる。)

[0076] [比較例 2]

実施例 1 において、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを添加しなかった以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果、100 ml ナス型フラスコには、無色透明の液体が 10. 33 g 得られた (収率: 99. 9%)。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコン溶液を『触媒 V』とする。

(亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子 1 モルに対し 1. 0 モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子 1 モルに対し 0 モルとなる。)

[0077] [比較例 3]

透明ガラス容器に、トリス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイトを 0. 3311 部秤量し、*n*-ヘプタン (沸点: 98°C) を 9. 6689 部加え、密閉した後、室温にて約 1 時間溶解させた。目視にてトリス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイトの結晶が溶解し

たことを確かめたのち、1質量%のPt原子を有する白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(Karstedt錯体)のシリコーン溶液(溶媒:重合度180の両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン)を10.0部加え、密閉した後、均一になるよう30分攪拌した。その後、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを0.0088部加え、密閉し、均一になるよう60分攪拌した。その後、溶液を100mlナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いてn-ヘキサンを減圧留去した(条件:50℃×2時間/約35hPa)。100mlナス型フラスコには、白色結晶が分散した無色透明液体(収量:10.96g)が得られ、結晶が析出していない無色透明の液体は得ることができなかった(収率:106.0%)。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコーン溶液を『触媒V1』とする。

(亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子1モルに対し1.0モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒中の白金原子1モルに対し0.05モルとなる。)

[0078] [比較例4]

実施例1において、n-ヘキサンを添加しなかった以外は実施例1と同様の操作を行った。結果、100mlナス型フラスコには、白色結晶が分散した無色透明液体(収量:10.33g)が得られ、結晶が析出していない無色透明の液体は得ることができなかった(収率:99.9%)。この白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒のシリコーン溶液を『触媒V11』とする。

(亜リン酸エステル化合物の配合量は、白金触媒の白金原子1モルに対し1.0モル、隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物の配合量は、白金触媒の白金原子1モルに対し0.05モルとなる。)

[0079] [試験]

上記実施例1～3及び比較例1～4で得られた白金-亜リン酸エステル錯

体含有ヒドロシリル化触媒のシリコーン溶液（触媒Ⅰ～ⅤⅠⅠ）を用いて、以下の試験を実施した。収量、収率と共に、これらの結果を表１に示す。

〔外観〕

得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を、すべて窒素充填した密閉容器に保存した。その後、製造直後（２３℃）、２３℃において３日後及び３か月後の外観を確認し、容器内に結晶が生成しなかったものを合格、容器内に結晶が生成したものを不合格と判定した。

[0080] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
収量(g)	10.33	10.46	12.80	10.33	10.33	10.96	10.33
収率(%)	99.9	99.5	99.8	99.9	99.9	106.0	99.9
外観 (製造直後、23℃)	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	結晶析出	結晶析出
外観 (23℃×3日後)	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	結晶析出	結晶析出
外観 (23℃×3か月後)	無色透明 液体	無色透明 液体	無色透明 液体	結晶析出	結晶析出	結晶析出	結晶析出
判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格

[0081] [評価]

実施例１～３にて得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、本発明の要件を満たすものである。実施例１～３は、いずれも亜リン酸エステル化合物の配合量が白金触媒中の白金原子１モルに対し１．０モルとなっている。実施例１～３にて得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、密閉条件下、２３℃×３か月放置後も結晶析出が抑制されており、性状安定性の高い白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られていることが分かった。

なお、亜リン酸エステル化合物の配合量を白金触媒中の白金原子１モルに対し、０．１モル刻みで１．０モルから１．９モルまで変更し、それ以外は実施例１と同様に操作を行って白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を作製したところ、すべて２３℃にて無色透明の液体が得られ、２３℃において３か月後も無色透明液体であることを確認した。

これに対し、比較例 1、2 の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、一般式（2）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物（隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物）を添加していないため、製造当初は無色透明液体の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られるものの、長期的な性状安定性に乏しいため、経時で結晶が析出してしまった。また、比較例 3 の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、亜リン酸エステル化合物を溶解させる炭化水素系有機溶剤として沸点が 80℃超の *n*－ヘプタンを使用しているため、減圧留去の温度をより高温としても使用した *n*－ヘプタンを完全に留去することができず、加熱温度を高くした結果、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の亜リン酸エステル化合物の配位が外れて結晶が析出してしまい、液体の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を得ることができなかった。比較例 4 の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、亜リン酸エステル化合物を炭化水素系有機溶剤に溶解せず白金触媒への配位を行ったが、亜リン酸エステル化合物は溶解することがなく結晶が分散した液体が得られた。

上記の結果から明らかなように、本発明によれば、安定した液体の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られる。

[0082] 〔白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を利用した硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する実施例〕

以下、本発明で得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の効果をより明確にする目的で、この触媒（密閉下、23℃にて3か月間保存したもの）を利用した硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する実施例及び比較例を更に詳述する。なお、以下は1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物の実施例及び比較例となっているが、本発明はこれに限定されるものではない。

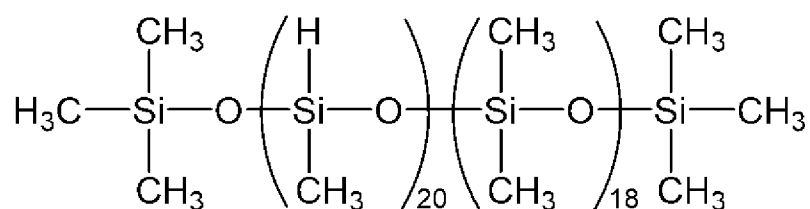
[0083] 〔組成物実施例 1〕

ジメチルシロキサン単位 99.85 モル%、メチルビニルシロキサン単位

0.125モル%、ジメチルビニルシロキシ単位0.025モル%からなり、平均重合度が6,000であるジメチルポリシロキサン生ゴム100質量部、BET法比表面積が200m²/gのヒュームドシリカ（アエロジル200、日本アエロジル株式会社製）55質量部、ジメチルジメトキシシラン（表面処理剤）12質量部、ビニルトリメトキシシラン（表面処理剤）0.2質量部、両末端シラノール基を有し、平均重合度4、23℃における粘度が15mPa・sであるジメチルポリシロキサン（分散剤）12質量部、及び3質量%カリウムシリコネート0.15質量部を添加し、170℃で2時間、ニーダーにより混合下で加熱した後、ベースコンパウンド（1）を調製した。

[0084] 該ベースコンパウンド（1）に、ジメチルポリシロキサン生ゴム100質量部に対して、下記式で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン（SiH量；0.00726モル/g）1.7質量部、実施例1で作製した『触媒Ⅰ』を0.05質量部、及びエチルメチルデシルカルビノール（付加反応制御剤）0.00080質量部を添加して、二本ロールで均一に混合して生ゴム状の1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物Ⅰを製造した。

[化16]



[0085] [組成物実施例2]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに実施例2で作製した『触媒Ⅱ』を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物Ⅱを製造した。

[0086] [組成物実施例3]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに実施例3で作製した『触

媒ⅠⅠⅠ』を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物ⅠⅠⅠを製造した。

[0087] [組成物比較例1]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに比較例1で作製した『触媒ⅠⅤ』を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物ⅠⅤを製造した。

[0088] [組成物比較例2]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに比較例2で作製した『触媒Ⅴ』を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物Ⅴを製造した。

[0089] [組成物比較例3]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに比較例3で作製した『触媒ⅤⅠ』を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物ⅤⅠを製造した。

[0090] [組成物比較例4]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに比較例4で作製した『触媒ⅤⅠⅠ』を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物ⅤⅠⅠを製造した。

[0091] [組成物比較例5]

組成物実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに1質量%のPt原子を有する白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(Karstedt錯体)の溶液(溶媒:重合度180の両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン)を0.05質量部用いた以外は同様にして、1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物ⅤⅠⅠⅠを製造した。

[0092] [試験]

上記組成物実施例1～3及び組成物比較例1～5で得られた1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いて、以下の試験を実施し

[0096] [組成物評価]

実施例 1 ～ 3 にて得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、本発明の要件を満たすものであり、それらを使用した組成物実施例 1 ～ 3 の 1 成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、触媒添加時の作業性が良好であり、150℃、10分間で硬化し、硬化性も良好であることを確認した。また、23℃における保存安定性（保存後の硬化性）も良好であるということが分かった。

これに対し、比較例 1 ～ 3 の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、23℃、3か月後又は製造直後（23℃）において結晶が析出してしまっているため、触媒自体の外観合否判定では不合格であり、更に、組成物への触媒添加時に、析出した結晶成分（固体）を取り除くと共に、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の液体状成分のみを必要量配合することが必要であったため、作業性においても不合格となった。なお、それら触媒（液体状成分のみ）を使用した組成物比較例 1 ～ 3 の 1 成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物は良好な保存安定性（保存後の硬化性）を示した。

また比較例 4 の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、作製時に炭化水素系有機溶剤を使用せず、亜リン酸エステル化合物と白金との錯体形成が不良となったため、それを用いて作製した組成物比較例 4 の 1 成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、触媒添加時の作業性が不合格となり、更に保存安定性（保存後の硬化性）が低下する結果となった。

組成物比較例 5 においては、亜リン酸エステルとの錯体形成及びシロキサン化合物との会合をせず、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の 1 種又は 2 種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒（Karstedt 錯体）自体を直接使用した 1 成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物の例示である。本触媒

を用いて製造した1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、触媒添加時の作業性は良好であるものの、保存安定性（保存後の硬化性）が低下する結果となった。

上記の結果から、本発明で得られた白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を使用した1成分型ミラブル型硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、作業性向上と保存安定性の点で非常に優れた性能を発揮することが分かった。

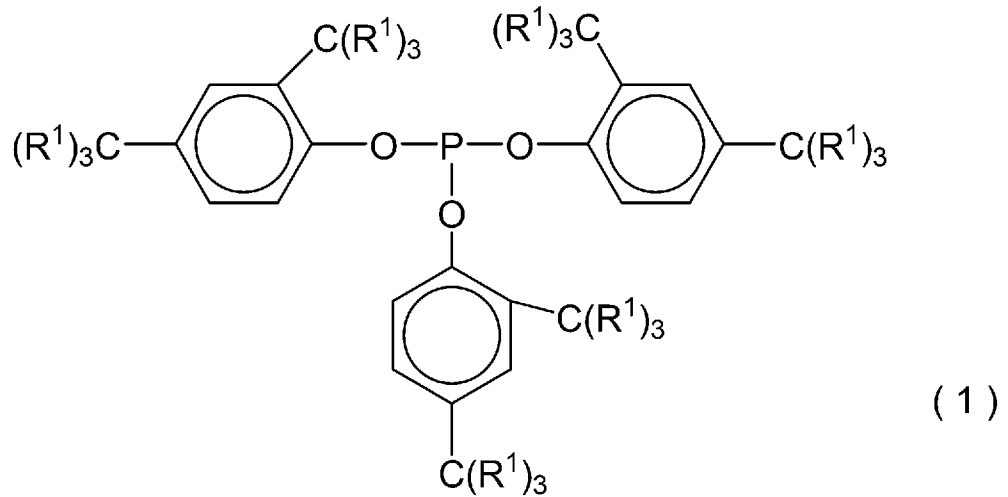
産業上の利用可能性

[0097] 本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒は、従来、結晶が生成してしまうような白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒においても、炭化水素系有機溶剤を使用せず、23℃において液体の性状を保持することができる。そのため、ヒドロシリル化触媒自体の性状安定性の向上と、この触媒を用いて硬化性オルガノポリシロキサン組成物を製造する際の作業性向上、及び炭化水素系有機溶剤非含有である安全性の高い硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得ることができる。そのため、人体に対する悪影響も非常に少ない。また、得られた炭化水素系有機溶剤非含有の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、常温に長時間晒された状態においても、性状や物性が安定した組成物となり得るため、電気機器、自動車、建築、医療、食品分野など幅広い応用が期待できる。

請求の範囲

[請求項1] 白金と下記一般式（１）

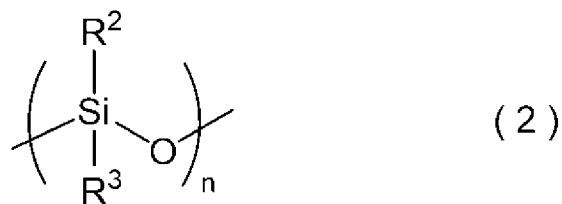
[化1]



（式中、R¹は独立に水素原子もしくは炭素原子数が１～３である１価の脂肪族炭化水素基である。）

で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体、及び下記一般式（２）

[化2]



（式中、R²は炭素原子数が２～１０のアルケニル基を示し、R³は炭素原子数が１～１０である１価の脂肪族炭化水素基である。nは２～２００の整数である。）

で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を含む液状のアルケニル基含有シロキサン化合物からなり、炭化水素系有機溶剤を含有せず、２３℃で液体である白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[請求項2] 一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合

物が、環状オルガノポリシロキサン化合物である請求項1に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[請求項3] 白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部が、一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合しているものである請求項1又は2に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[請求項4] 白金－亜リン酸エステル錯体の0.01～100モル%が、一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物と会合しているものである請求項3に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[請求項5] アルケニル基含有シロキサン化合物が、更に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び／又は1,5-ジビニル-1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサンを含むものである請求項1～4のいずれか1項に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

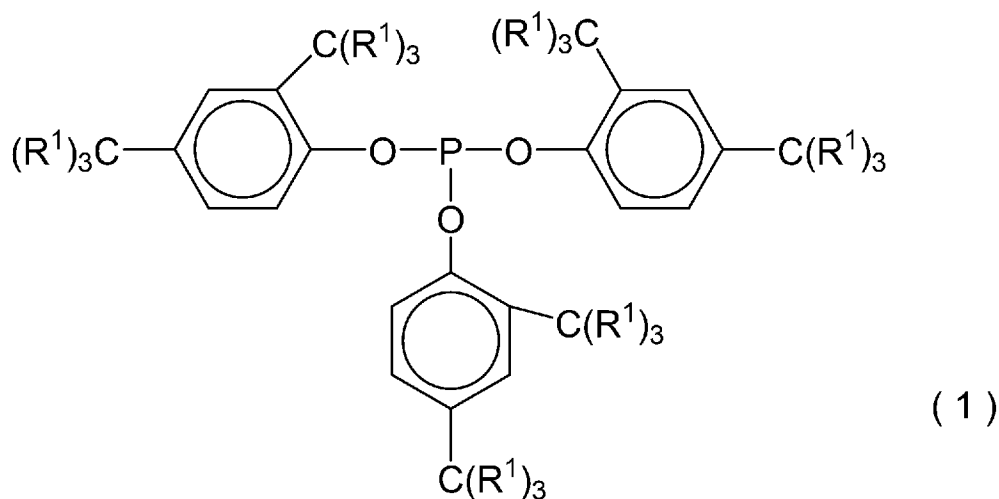
[請求項7] 炭化水素系有機溶剤を含有しない請求項6に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項8] 請求項6又は7に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する物品。

[請求項9] 以下の工程(a)～(d)を含む白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法。

(a) 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤中に、下記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程、

[化3]



(式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

(b) 該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程、

(c) 工程(b)で得られた溶液に、下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と下記一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製する工程、

[化4]



(式中、 R^2 は炭素原子数が2～10のアルケニル基を示し、 R^3 は炭

素原子数が1～10である1価の脂肪族炭化水素基である。 n は2～200の整数である。)

及び、

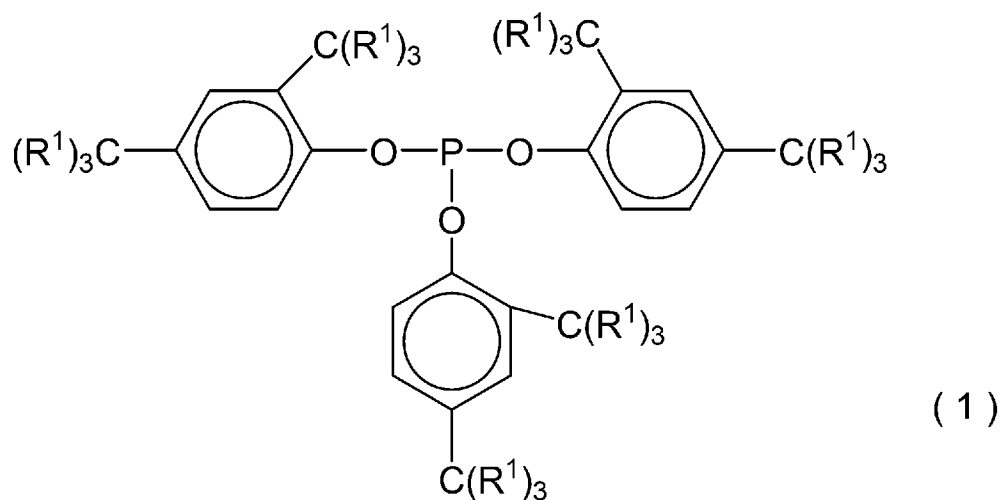
(d) 工程(c)で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[請求項10] 該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対して一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を0.01～500モル添加するものである請求項9に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法。

[請求項11] 以下の工程(a)～(d)を含む白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法。

(a) 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤中に、下記一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液を調製する工程、

[化5]



(式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が1～3である1価の脂肪族炭化水素基である。)

(b) 該溶液に、塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸又は塩化白金酸塩とアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化

水素系有機溶剤を含まない白金触媒を添加し、分散・溶解させて、白金と上記一般式（１）で示される亜リン酸エステル化合物とで構成された白金－亜リン酸エステル錯体を含有する溶液を調製する工程、

（ｃ）工程（ｂ）で得られた溶液に、下記一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体の少なくとも一部と下記一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物の会合体を含有する溶液を調製する工程、

[化6]



（式中、 R^2 は炭素原子数が２～１０のアルケニル基を示し、 R^3 は炭素原子数が１～１０である１価の脂肪族炭化水素基である。 n は２～２００の整数である。）

及び、

（ｄ）工程（ｃ）で得られた溶液から炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[請求項12]

該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子１モルに対して一般式（２）で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を０．０１～５００モル添加するものである請求項１１に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の結晶化を抑制する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 83/07**(2006.01)i; **C08K 5/524**(2006.01)i

FI: C08L83/07; C08K5/524

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)

C08L83/07; C08K5/524

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/065144 A1 (JSR CORP.) 03 June 2011 (2011-06-03)	1-12
A	JP 2009-144024 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 02 July 2009 (2009-07-02)	1-12
A	JP 2015-174897 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 05 October 2015 (2015-10-05)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

06 September 2022

Date of mailing of the international search report

20 September 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028469

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2011/065144	A1	03 June 2011	EP	2505613	A1	
				CN	102639642	A	
				KR	10-2012-0101635	A	
JP	2009-144024	A	02 July 2009	(Family: none)			
JP	2015-174897	A	05 October 2015	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/07(2006.01)i; C08K 5/524(2006.01)i FI: C08L83/07; C08K5/524										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L83/07; C08K5/524										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2011/065144 A1 (JSR株式会社) 03.06.2011 (2011 - 06 - 03)	1 - 12								
A	JP 2009-144024 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 02.07.2009 (2009 - 07 - 02)	1 - 12								
A	JP 2015-174897 A (信越化学工業株式会社) 05.10.2015 (2015 - 10 - 05)	1 - 12								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 06.09.2022	国際調査報告の発送日 20.09.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 西山 義之 4J 3129 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/028469

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2011/065144	A1	03.06.2011	EP	2505613	A1	
				CN	102639642	A	
				KR	10-2012-0101635	A	
JP	2009-144024	A	02.07.2009	(ファミリーなし)			
JP	2015-174897	A	05.10.2015	(ファミリーなし)			