

(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7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136259 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/08 (2006.01) *C07F 9/145* (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
C07C 33/042 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000419

(22) 国際出願日: 2023年1月11日(11.01.2023)

(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 2022-003759 2022年1月13日(13.01.2022) 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).

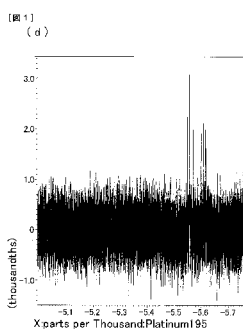
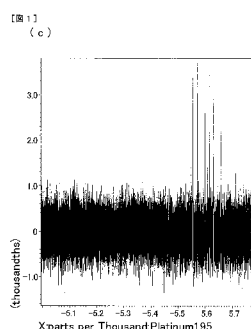
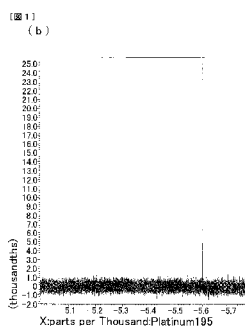
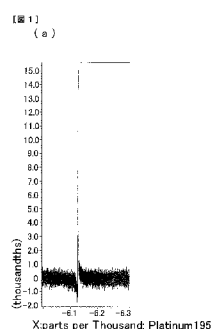
(72) 発明者: 荒木 正 (ARAKI Tadashi); 〒3790224 群
馬 県 安 中 市 松 井 田 町 人 見 1 番 地 1 0 信
越 化 学 工 業 株 式 会 社 シ リ コ ー ン 電 子 材
料 技 術 研 究 所 内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 弁 理 士 法 人 英 明 国 際 特 許 事 務
所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EI-
MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東 京 都 中
央 区 銀 座 二 丁 目 1 6 番 1 2 号 銀 座 大
塚 ビ ル 2 階 Tokyo (JP).

(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, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

(54) Title: PLATINUM-PHOSPHITE COMPLEX-CONTAINING HYDROSILYLATION CATALYST, METHOD FOR PRODUCING SAME, CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 白金ー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: This platinum-phosphite complex-containing hydrosilylation catalyst is liquid at 23 °C, does not contain a hydrocarbon-based organic solvent, and comprises: a platinum-phosphite complex formed of platinum and a phosphite compound having a specific structure; an alkenyl group-containing siloxane compound that is liquid at 23°C and that contains an organopolysiloxane compound having two or more adjacent alkenyl groups; and an acetylene alcohol having a melting point of 35 °C or lower. The catalyst has excellent storage stability. By using the catalyst, it is possible to easily obtain a one-component type (one-liquid type) curable organopolysiloxane composition not containing a hydrocarbon-based organic solvent. Further, the obtained one-component type curable organopolysiloxane composition has stable physical properties and characteristics even in a state of being exposed to ordinary temperatures for a long period of time.

[続葉有]



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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(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、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含む23℃で液状のアルケニル基含有シロキサン化合物、及び融点が35℃以下であるアセチレンアルコールを含有し、炭化水素系有機溶剤を含有しない、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。

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、及びその製造方法に関する。また、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）としてヒドロシリル基（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、前記ヒドロシリル基の前記アルケニル基への付加反応により硬化物が得られる。この付加硬化型シリコーン組成物を加熱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。そのため、該付加硬化型シリコーン組成物は、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] 上記のような付加硬化型シリコーン組成物は、1液型の場合、保存中に高温条件下に晒されると、増粘やゲル化などの性状変化や硬化後の物性変化などの不具合が生じる。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混合型のシリコーン組成物にする

方法がある。また、1液型シリコン組成物を低温下で輸送するという手段がとられている。前者においては、配合ブレや混合むらによるシリコン硬化物の物性値の変化が懸念される。また、非常に高度な配合技術・混合技術が必要であり、万人向けの材料とは言い難い。また、後者においては、保管時から使用するまでの間、低温保管が必要であり、輸送や保管の費用がかさむため、商業的に不利であった。このような背景の中、近年では常温（以下、 $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ を指す）で長期間保管しても、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るという問題があった。また、特許第4530147号公報（特許文献2）においては、特定の亜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、この方法では、加熱熟成させて得られる触媒の活性が安定しないことが問題である。また、有機過酸化物を併用しているため、取り扱いの制限がある。更に、常温で長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうので、性能安定性のために保管や輸送の際は低温条件が必須である。

[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-亜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、常温で長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうので、性能安定性のために保管や輸送の際は低温条件が必須である。

[0006] また、米国特許第4256616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、この方法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いる。また、常温で長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうので、性能安定性のために保管や輸送の際は低温条件が必須である。

[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。この方法で提案された組成物においても、常温で長時間晒されると、増粘やゲル化が起こってしまうので、性能安定性のために保管や輸送の際は低温条件が必須である。

[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いる。また、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、キシレンのような炭化水素系有機溶剤を使用している。そのため、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、特開2 0 2 1－0 4 2 3 2 3号公報（特許文献9）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。上記公報は確かに劇的に保存安定性が向上するものの、十分に硬化したシリコーン硬化物を得るには1 5 0℃程度の高温が必要である。また、亜リン酸エステル化合物の加水分解性能が高いため、空気中での保存性に劣る。

[0010] そのため、炭化水素系有機溶剤を含まず、2 3℃で液状である白金－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ている。その触媒を得ることができれば、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ーン組成物を得ることができる。それゆえに、炭化水素系有機溶剤を含まず2 3℃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

[0011] 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：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

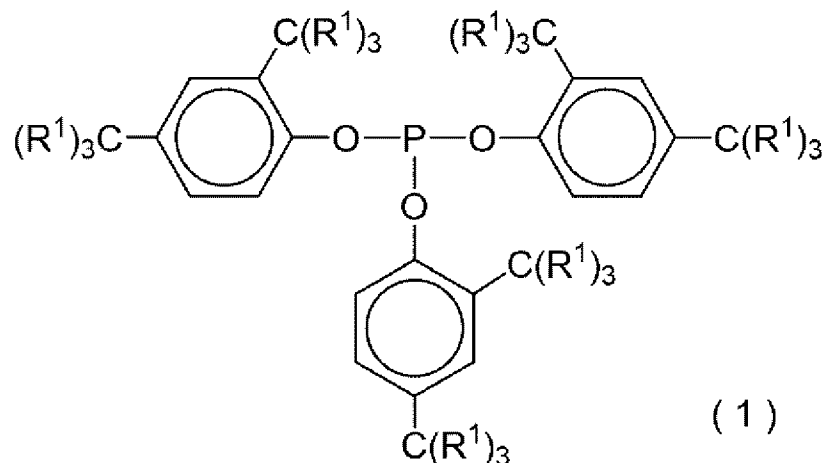
[0012] 本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、環境への負荷が大きい炭化水素系有機溶剤を含まず23℃にて液体で、保存安定性が良好である白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。また、該触媒を含有する、常温（23℃±15℃）に長時間晒された状態においても性状や物性が安定した炭化水素系有機溶剤非含有の硬化性オルガノポリシロキサン組成物、並びにその硬化物を有する物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 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、以下のようない知見を得た。

まず、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℃以下である炭化水素系有機溶剤に溶解した溶液を調製する。この溶液に、塩化白金、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。この錯体溶液に、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と上記一般式（２）で示されるシロキサン化合物との会合体を含有する溶液を調製する。更に、この会合体溶液にアセチレンアルコールを添加し、分散させて白金－亜リン酸エステル錯体を安定化させ、かつ白金－亜リン酸エステル錯体と上記一般式（２）で示されるシロキサン化合物との会合体を安定化させる。その後、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ない 23℃で液体である本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒が得られる。

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ても、性状や物性が安定していることを知見し、本発明をなすに至った。

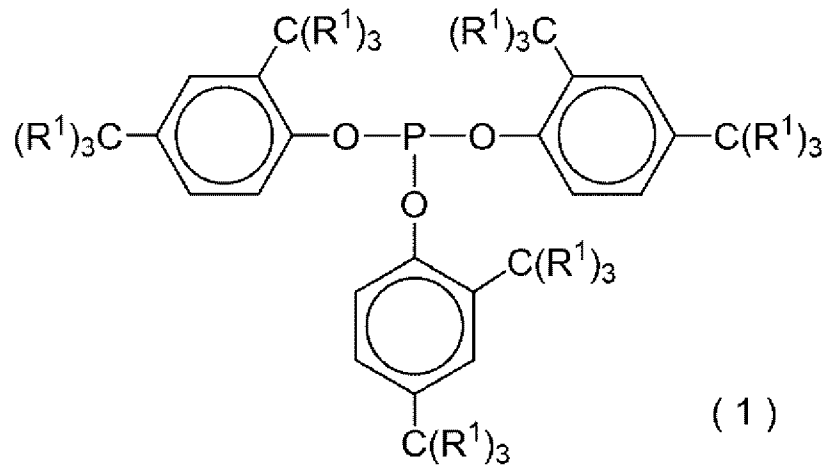
なお、本明細書中で「1 成分型の組成物」とは、組成物中の全成分を 1 つの組成物として構成したものを指し、「1 液型」とも言われている。

[0014] 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、及び該ヒドロシリル化触媒の製造方法を提供する。また、本発明は、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、

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23℃で液状のアルケニル基含有シロキサン化合物、及び

融点が35℃以下であるアセチレンアルコール

を含有し、炭化水素系有機溶剤を含有しない、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〔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〕

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から選ばれる１種以上を含むものである〔１〕～〔３〕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。

〔５〕

アセチレンアルコールが、１分子中に１個のエチニル基と１個のヒドロキシ基を有するものである〔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。

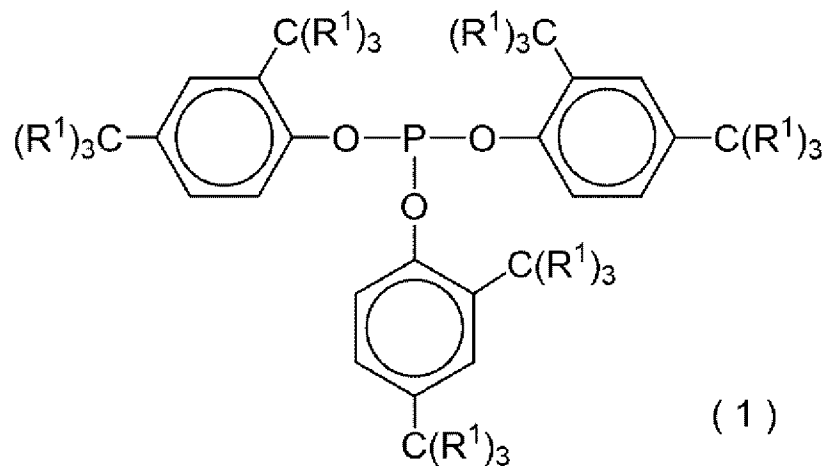
〔８〕

〔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）～（e）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と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)で得られた溶液に、融点が35℃以下であるアセチレンアルコールを添加する工程、

(e) 工程(d)で得られた溶液から沸点が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]

該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対してアセチレンアルコールを0.50～800モル添加するものである[9]又は[10]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。

発明の効果

[0015] 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℃で液体なので、触媒自体の性状安定性が非常に優れている。加えて、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は、アセチレンアルコールが含有されているため、触媒としての保存安定性にも優れている。そのため、その触媒を1成分型の硬化性オ

ルガノポリシロキサン組成物に配合する際は、安定なまま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、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。

図面の簡単な説明

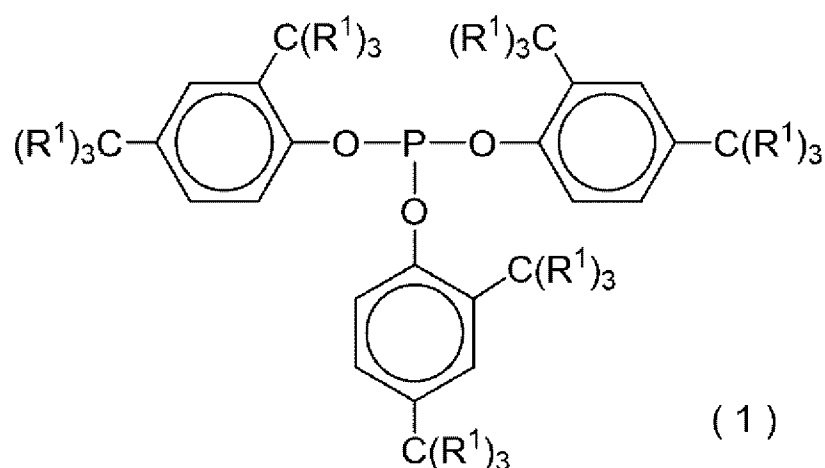
[0016] [図1]実施例1の白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を調製する際の各工程における ^{195}P t-NMRプロファイルを示す図であり、(a)が白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体溶液のとき、(b)が白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体溶液を亜リン酸エステル化合物を溶解した溶液に添加したとき、(c)が更に隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物を添加したとき、(d)が更にアセチレンアルコールを添加したときのものである。

発明を実施するための形態

[0017] [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7]



(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と、下記一般式(2)

[化8]



(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23℃で液状のアルケニル基含有シロキサン化合物と、融点が35℃以下であるアセチレンアルコールとを含有し、炭化水素系有機溶剤を含有しない、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及び／又は亜リン酸エステル化合物が結晶化していない状態(結晶化したものを含んでいない状態)をいう。

[0018] 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を含むことが好ましく、即ち、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が、白金－亜リン酸エステル錯体及び白金－亜リン酸エステル錯体と上記一般式(2)で示されるシロキサン化合物との会合体からなるもの、又は白金－亜リン酸エステル錯体と上記一般式(2)で示され

るシロキサン化合物との会合体からなるものであることがより好ましく、具体的には、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で、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を参照)。

[0019] 本発明では、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化錯体に更に融点が35℃以下であるアセチレンアルコールを添加することで、白金－亜リン酸エステル錯体の錯体状態を安定させ、かつ白金－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会合状態を安定させることができ、引いては触媒としての保存安定性を向上させることができる。

[0020] ここで、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まれる白金－亜リン酸エステル錯体成分の0.01～100モル%、特に1.0～100モル%が、上記アセチレンアルコールにより安定化されていることが好ましい。0.01モル%未満では、組成物へ用いた場合、期待する保存安定性の向上を得ることができないおそれがある。

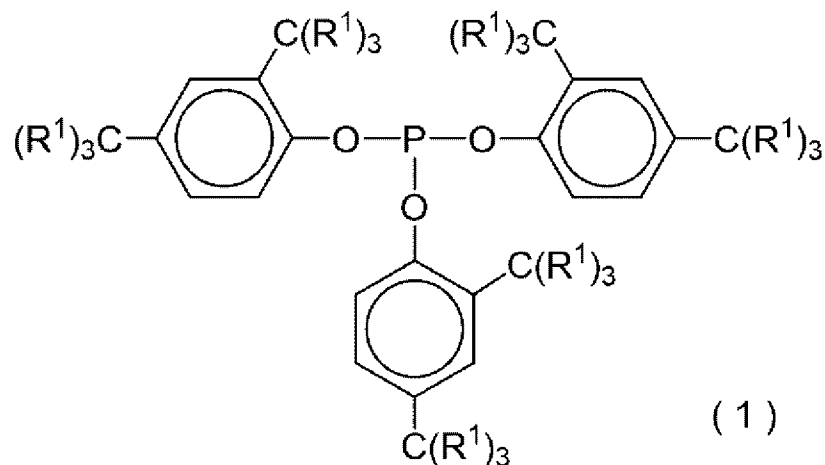
[0021] ＜白金－亜リン酸エステル錯体＞

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。

[0022] [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。）

[0023] 上記式（１）中、 R^1 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、より好ましくはメチル基である。

[0024] 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が同一炭素原子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の炭素原子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-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。

[0025] 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る。また、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(液相状態)を保持できないおそれがある。

[0026] <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℃で液状のものであり、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。

[0027] [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オルガノポリシロキサン化合物は、下記一般式(2)で示される単位を有

することを特徴とする。前述した白金－亜リン酸エステル錯体と会合することで、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で結晶化するのを防止するための必須成分である。

[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。)

[0028] 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、 $[(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{SiO}_2]_n$ 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($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)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)のケイ素原子のそれぞれに結合したアルケニル基(以下、隣接アルケニル基という場合がある。)を分子中に2個以上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(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。

[0029] 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１～４である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。

[0030] 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。例えば、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。また、該オルガノポリシロキサン化合物が環状である場合には、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で該白金－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。そのため、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。

[0031] 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、また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されないが、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。

[0032] 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たりする場合がある。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たりする可能性が高くなる。

[0033] [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以外のアルケニル基含有シロキサン化合物を含んでもよい。例えば、1,3-ジビニル-1,1,3,3-

ー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ビニル基含有ジシロキサン、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が挙げられる。このビニル基含有ジシロキサンは、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用いる白金触媒に配合されているものなどである。

[0034] 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、0～5.0質量%であることが好ましく、0～3.0質量%であることが好ましい。この化合物の含有量が多すぎると、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の純度が低下するため、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。

[0035] <アセチレンアルコール>

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まれるアセチレンアルコールは、前記白金-亜リン酸エステル錯体や、前記白金-亜リン酸エステル錯体と前記アルケニル基含有シロキサン化合物との会合体を安定化させるための必須成分である。

アセチレンアルコールとしては、融点が35℃以下であることを特徴とする。中でも、1分子中に、炭素-炭素三重結合を有するエチニル基を1個と、アルコール性水酸基であるヒドロキシ基を1個有するものであることが好ましい。なお、前記白金-亜リン酸エステル錯体や、前記白金-亜リン酸エステル錯体と前記アルケニル基含有シロキサン化合物との会合体が23℃で液体であることから鑑みると、アセチレンアルコールの融点が35℃以下である必要がある。

[0036] 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使用され

るアセチレンアルコールの具体例としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（融点：30℃）、3-メチルトリデカ-1-イン-3-オール（融点：情報なし、20℃で液体）、3-ブチン-1-オール（融点：-63.6℃）、2-メチル-3-ブチン-2-オール（融点：2.6℃）、3-メチル-1-ペンタデシン-3-オール（融点：情報なし、20℃で液体）等のアセチレンアルコールが挙げられ、その中でも、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（融点：30℃）、3-メチルトリデカ-1-イン-3-オール（融点：情報なし、20℃で液体）がより好ましい。またこれらは1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

[0037] 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使用されるアセチレンアルコールの含有量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対し、0.50～800モルであることが好ましく、より好ましくは1.0～500モルである。アセチレンアルコールの含有量が多すぎると、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が分離したり、沈殿を生成したりして、均一性状の触媒を得にくくなる可能性がある。その逆に、アセチレンアルコールの含有量が少なすぎると、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の安定化に時間を要するため、この触媒を使用した1成分型の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の保存安定性がばらつく原因となる。

[0038] 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ない。炭化水素系有機溶剤は、炭素と水素のみからなる化合物であり、特には、後述する白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法で使用される亜リン酸エステル化合物溶解用の炭化水素系有機溶剤が挙げられる。なお、炭化水素系有機溶剤が炭素と水素のみからなる化合物であることから、本発明で用いる融点が35℃以下であるアセチレンアルコールや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、ケイ素原子数2～4程度のビニル基含有シロキサン類は該当し

ない。また、炭化水素系有機溶剤を含まないとは、該炭化水素系有機溶剤の含有量が1.0質量%以下であることをいう。

[0039] [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5つの工程を経て安定的に製造できる。

(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)で得られた溶液に、融点が35℃以下であるアセチレンアルコールを添加する工程、

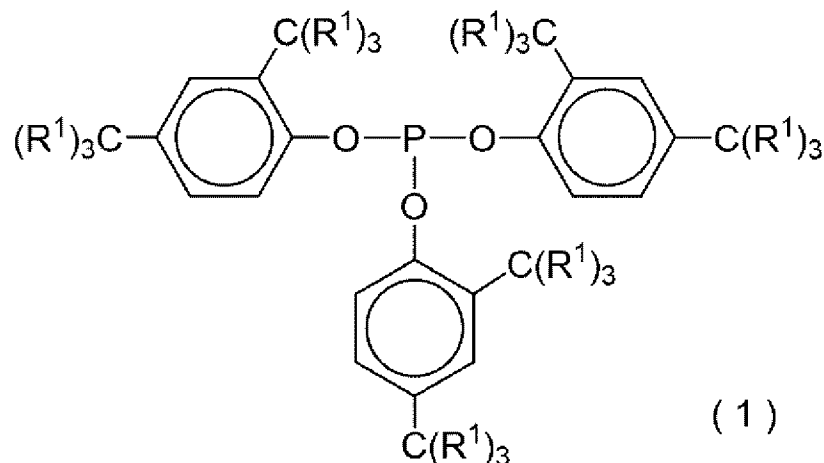
(e) 工程(d)で得られた溶液から沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

[0040] 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11]



(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。)

[0041] これは、一般式(1)で示される亜リン酸エステル化合物が、常温で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。

[0042] [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のとおりであり、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-ジ-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。

[0043] [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い。したがって、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際に、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する必要がある。なお、前述したように、炭化水素系有機溶剤は炭素と水素のみからなる化合物であることから、本発明で用いる融点が35℃以下であるアセチレンアルコールは該当しない。

[0044] 沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤は、直鎖状又は分岐状の飽和炭化水素を主成分とするものであり、好ましくは直鎖状又は分岐状の飽和炭

化水素からなるものである。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。

[0045] 80℃以下の沸点が必要な理由は、後述する炭化水素系有機溶剤を除去する工程において、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50℃以下とすることで、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50℃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できない。そのため、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熱履歴によって分解し、結晶が析出したりする場合がある。

[0046] 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。

[0047] 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と、前記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。そのため、前記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、具体的には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。

[0048] 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である。

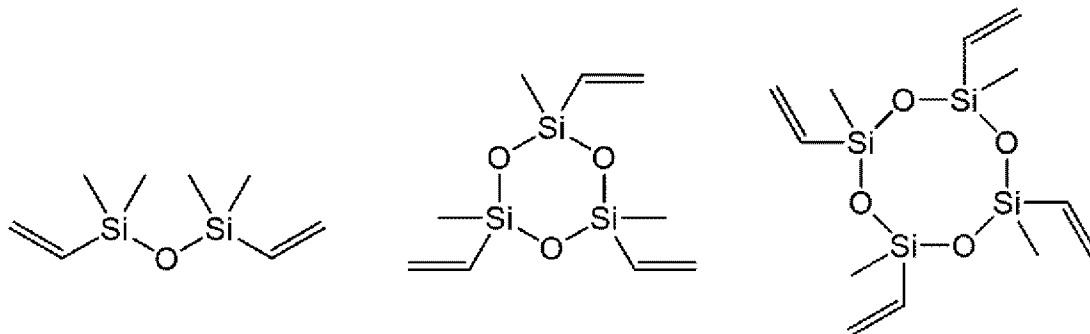
[0049] [白金触媒]

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である。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、ベースポリマーである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、架橋剤であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のヒドロシリル基とのヒドロシリル化付加反応に寄与する硬化触媒である。

[0050] 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、付加硬化型シリコー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。

[0051] 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、1，3，5－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12]

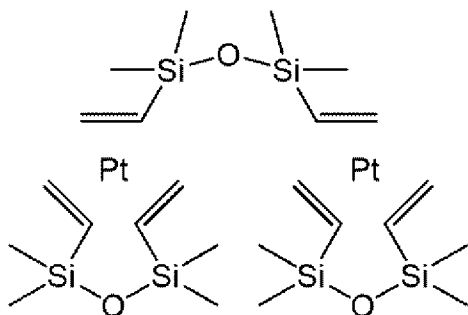


[0052] 塩化白金 (PtCl_4)、塩化白金酸 (H_2PtCl_6)、及び塩化白金酸塩 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) から選ばれる白金化合物とビニル基含有シロキサン等のアルケニル基含有シロキサンとから形成された白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の1種又は2種以上から選択される、炭化水素系有機溶剤を含まない白金触媒において、白金－アルケニル基含有シロキサン錯体の具体例としては、白金－1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン錯体 (Karstedt 錯体)、白金－1，3－ジアリル－1，1，3，3－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

リメチルー 1, 3, 5-トリビニルシクロトリシロキサン錯体、白金-1, 3-ジビニルー 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-テトラメチルー 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-ジビニルー 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。

[0053] 好ましい白金触媒である、白金-1, 3-ジビニルー 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) は、次の構造を有すると考えられている。

[化13]



[0054] 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炭化水素系有機溶剤類、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。

[0055] この塩化白金、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。この溶液の白金原子の含有率は、0.001~0.010モル%が好ましい。これを質量%に換算すると、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。この範囲内であれば、白金-アルケニル基含有シロキサン錯体の安定性を高めることができる。

[0056] 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ったりするリスクが高くなる。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、次工程において、該白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を23℃で液体に保持することができなくなる。理由としては、本工程で得られる白金-亜リン酸エステル錯体を、前記オルガノポリシロキサン化合物と会合させても、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析出しやすくなるためと考える。また、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。

[0057] 本工程において、上記白金触媒の添加方法について特に限定はしない。一度に投入してもよいし、添加・滴下でも構わない。

[0058] 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

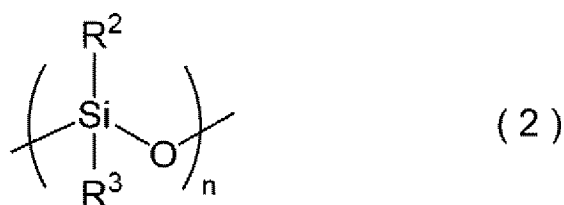
℃の温度で30分以上、特に30分～4時間行うことが好ましい。なお、本工程は第一工程と同様、酸素を遮断することができる容器を選択することが好適であり、第一工程の容器をそのまま用いることができる。

[0059] 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。

[0060] 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を添加し、分散・溶解させて白金－亜リン酸エステル錯体と下記一般式(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との会合体を含有する溶液を調製する工程である。

[化14]



(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。)

[0061] 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℃で液体であり、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に使用した場合、常温に長時間晒されても、性状や物性が安定した組成物を与え、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。

[0062] 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で該白金－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。前記オルガノポリシロキサン化合物は、前記錯体と会合しているが、分子が個々に遊離した液体状態にあることが特徴である。この点において、上記白金触媒中で白金原子と錯体を形成している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。

[0063] なお、前記工程（ｂ）において、前記白金触媒中の配位子である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が白金－亜リン酸エステル錯体から遊離した場合、遊離した該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の構造によって以下のことが考えられる。

まず、遊離した該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以外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である場合は、該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。したがって、本工程において一般式（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と混合、接触させることにより、白金－亜リン酸エステル錯体との会合体を確実に形成させることができる。

一方、遊離した該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に該当するものである場合には、該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。この場合、本工程の役割は、白金－亜リン酸エステル錯体を調製した後に、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混合、接触させることで、白金－亜リン酸エステル錯体との会合体をより確実に形成することである。

- [0064] 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、前工程で得られた白金-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を0.01~500モル、特には0.02~50モルの範囲で添加することが好ましい。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。そのため、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。
- [0065] 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特に限定はしない。一度に投入してもよいし、添加・滴下でも構わない。但し、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。
- [0066] 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。
- [0067] 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の会合体を含有する溶液を調製することができる。

[0068] 第四工程：（ｄ）

第四工程は、工程（ｃ）で得られた溶液に、融点が３５℃以下であるアセチレンアルコールを添加する工程であり、該アセチレンアルコールを分散させて前記溶液中の白金－亜リン酸エステル錯体の錯体状態や白金－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会合状態を安定化させることができる。このようなアセチレンアルコールとしては、沸点が８０℃超であり、１００℃以上であることが好ましい。

[0069] アセチレンアルコールの使用量としては、前工程で得られた白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子１モルに対し、アセチレンアルコールを０．５０～８００モル、特には１．０～５００モルの範囲で添加することが好ましい。白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子１モルに対し、アセチレンアルコールが０．５０モル未満の場合、その触媒を用いた１成分型の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の保存安定性がばらつくので好ましくない。また、アセチレンアルコールが８００モルを超える場合、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が分離したり、沈殿を生成したりして、均一性状の触媒が得難くなる可能性がある。

[0070] 本工程において、アセチレンアルコールの添加方法について特に限定はしない。一度に投入してもよいし、添加・滴下でも構わない。但し、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。

[0071] 本工程において、添加・分散は４０℃以下、特に０～３５℃の温度で１０分以上、特に３０～４００分間行うことが好ましい。上記の条件にて添加・分散することにより、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保存安定性と性状安定性に優れ、かつ組成物に添加した際、組成物の保存安定性を飛躍的に向上させることができる。なお、本工程は第一工

程や第二工程、第三工程と同様、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、第二工程あるいは第三工程の容器をそのまま用いることができる。

[0072] 第五工程：（e）

第五工程は、前工程（d）で得られた溶液から沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤を除去する工程である。本工程は、工程（a）～（d）で得られた溶液から沸点が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。

[0073] ここで使用される溶剤除去方法は、前工程で安定化された白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の活性を再び高めないために、減圧下、低温で溶剤を留去する減圧留去方法が好適とされる。ここでの減圧除去工程の減圧留去温度は、50℃以下で行うことが必要で、好ましくは0～45℃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。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、圧力については、用いる炭化水素系有機溶剤の沸点によっても異なるが、50hPa以下、好ましくは1～30hPa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。なお、この条件は第四工程で添加したアセチレンアルコールが除去されない条件であることが好ましい。

[0074] 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、アセチレンアルコールの合計質量と、第五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、アセチレンアルコール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。

[0075] 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、23℃で液体とした上で、上記アセチレンアルコールを添加することで、更に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。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触媒として付加硬化型シリコーン組成物に使用した場合、常温に長時間晒されても、より性状や物性が安定した組成物を与え、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。

[0076] [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（シリコーンゴム又はシリコーンゲル）となる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、環境への負荷が大きい炭化水素系有機溶剤を含まないことが好ましい。

[0077] その理由は、以下の4つが主に挙げられる。

（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塩から選ばれる白金化合物と、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、アセチレンアルコール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を有する。

（2）常温保管時においては、亜リン酸エステル化合物が、白金と錯体を形成しているため、触媒活性が抑えられ、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ても、性状や物性が安定している。

(3) 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。

(4) 白金－亜リン酸エステル錯体、及び白金－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を、アセチレンアルコールにより安定化させる。それにより、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を高め、触媒自体の反応性を更に向上させる。更に、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造安定性も高めることができる。

[0078] 上記のことから、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を硬化性オルガノポリシロキサン組成物に使用すると、作業性が良好となったり、均一分散しやすかったりするメリットがある。

[0079] ここで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物としては、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンを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(即ち、ヒドロシリル基)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを配合した1成分型の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。

[0080] 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程度であればよい。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る。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ったりするほか、価格的にも不利となる。なお、触媒の活性、即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。

[0081] 本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物としては、以下の1成分型ミラブル型シリコンゴム組成物を例示することができる。

（A）ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に少なくとも2個有する平均重合度が100以上の直鎖状ジオルガノポリシロキサン生ゴム：100質量部、

（B）ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：0.01～50質量部、

（C）比表面積が50m²/g以上の補強性シリカ：5～100質量部、

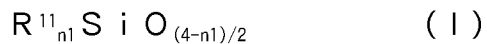
（D）本発明の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒：0.001～10質量部

[0082] －（A）直鎖状ジオルガノポリシロキサン生ゴム－

（A）成分の直鎖状ジオルガノポリシロキサン生ゴムは、本組成物の主剤（ベースポリマー）であり、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に少なくとも2個、好ましくは2～10,000個、より好ましくは2～5

00個程度含有し、平均重合度が100以上のものである。

[0083] (A) 成分としては、下記平均組成式(1)で表されるものが好ましい。



(式(1)中、 R^{11} は互いに独立に、炭素原子数1~20の同一又は異なる1価炭化水素基であり、 $n1$ は1.95~2.04の正数である。)

[0084] 上記平均組成式(1)中、 R^{11} は、炭素原子数1~20、好ましくは1~12、より好ましくは1~8の同一又は異なる1価炭化水素基である。 R^{11} で表される1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、 β -フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。なお、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されていてもよく、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。これらの中では、メチル基、ビニル基、フェニル基及びトリフルオロプロピル基が好ましく、より好ましくは、メチル基及びビニル基である。これらの中でも特に、分子中の R^{11} で表される1価炭化水素基のうち、50モル%以上がメチル基であるものが好ましく、より好ましくは80モル%以上がメチル基、特に95モル%以上がメチル基であるものが好ましく、更には、アルケニル基以外の全ての R^{11} がメチル基であるものが好ましい。

[0085] 上記平均組成式(1)中、 $n1$ は1.95~2.04の正数であり、好ましくは1.98~2.02の正数である。この $n1$ 値が1.95~2.04の範囲でないと、得られる硬化物が十分なゴム弾性を示さないことがある。

[0086] また、(A)成分の直鎖状ジオルガノポリシロキサン生ゴムは、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有することが必要であり、上記式(1)中、 R^{11} の0.001~10モル%、特に0.01~5モル%がアルケニル基であることが好ましい。該アルケニル基としては、好ましくはビニル基及びアリル基であり、特に好ましくはビニル基である。

[0087] (A) 成分のオルガノポリシロキサン平均重合度は、100以上（通常、100～100,000）であり、1,000～100,000の範囲であることがより好ましく、3,000～50,000の範囲であることが更に好ましく、4,000～20,000の範囲であることが特に好ましい。平均重合度が100未満だと、本発明のシリコンゴム組成物がミラブルゴムとしての性状を満たさなくなり、ロール混練性等が著しく悪化してしまうため好ましくない。

[0088] なお、この平均重合度は、下記条件で測定したGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）分析におけるポリスチレン換算の重量平均分子量から、平均重合度として求められる。

（測定条件）

- ・ 展開溶媒：トルエン
- ・ 流量：1 mL/min
- ・ 検出器：示差屈折率検出器（RI）
- ・ カラム：KF-805L×2本（Shodex社製）
- ・ カラム温度：25℃
- ・ 試料注入量：30 μL（濃度0.2質量%のトルエン溶液）

[0089] (A) 成分の直鎖状ジオルガノポリシロキサン生ゴムは、アルケニル基と平均重合度の条件を満たしていれば特に限定されないが、主鎖がジオルガノシロキサン単位（ $R^{11}_2SiO_{2/2}$ 、 R^{11} は上記と同じ、以下同様）の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基（ $R^{11}_3SiO_{1/2}$ ）で封鎖された、直鎖状のジオルガノポリシロキサン生ゴムであることが好ましく、分子鎖両末端が、トリメチルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基、ジメチルヒドロキシシロキシ基、メチルジビニルシロキシ基、トリビニルシロキシ基等で封鎖されたものが好ましく、特に、少なくとも1つのビニル基を有しているシロキシ基で封鎖されたものが好適である。これらのオルガノポリシロキサンは、1種単独で用いてもよく、重合度や分子構造の異なる2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] (A) 成分は、本発明の組成物中、43～96質量%含有することが好ましく、50～90質量%含有することがより好ましく、50～80質量%含有することが更に好ましい。

[0091] – (B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンー

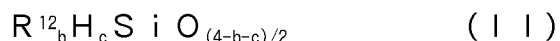
(B) 成分は、ケイ素原子に結合した水素原子 (SiH基) を1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。(B) 成分は、ヒドロシリル化付加反応により硬化(架橋)する本発明の1成分型ミラブル型シリコンゴム組成物を硬化させるための硬化剤(架橋剤)として作用する成分であり、(B) 成分中のSiH基が前記(A) 成分中のアルケニル基とヒドロシリル化付加反応により架橋して硬化する。

[0092] (B) 成分は、付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物に含まれる従来公知のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであってよい。ケイ素原子結合水素原子 (SiH基) を1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上、より好ましくは3～100個、更に好ましくは4～50個有するものが好ましい。

[0093] SiH基の含有量は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中0.0005～0.02mol/g、特に0.001～0.017mol/gの範囲が好ましい。SiH基の量が上記下限値より少ないと架橋が不十分となってしまうおそれがある。上記上限値より多いと揮発性が高くなってしまうため、配合・製造中や製品の保管中にオルガノハイドロジェンポリシロキサンの一部が組成物外に揮散してしまうおそれがある。

[0094] 1分子中のケイ素原子の数は2～300個、特に3～150個、とりわけ4～100個程度の室温(23℃±15℃、以下同じ)で液状のものが好適に用いられる。なお、ケイ素原子に結合する水素原子は分子鎖末端、分子鎖の途中(非末端)のいずれに位置していてもよく、両方に位置するものであってもよい。また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐鎖状、及び三次元網目状のいずれであってもよい。

[0095] (B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、例えば、下記平均組成式 (11) で示される。



[0096] 式 (11) 中、 R^{12} は互いに独立に、炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基である。b は 0.7 ~ 2.1 の正数であり、c は 0.001 ~ 1.0 の正数であり、かつ $b + c$ が 0.8 ~ 3.0 を満足する正数である。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンはケイ素原子結合水素原子 ($Si-H$ 基) を上記した量で含有するものであり、また上述したケイ素原子の数を有するものがよい。

上記式 (11) において R^{12} で示される 1 価炭化水素基としては、上記した R^{11} で例示した基が挙げられる。中でも脂肪族不飽和結合を有さない基が好ましい。

[0097] 上記式 (11) において b は 0.7 ~ 2.1、好ましくは 0.8 ~ 2.0 の正数であり、c は 0.001 ~ 1.0、好ましくは 0.01 ~ 1.0 の正数であり、 $b + c$ は 0.8 ~ 3.0、好ましくは 1.0 ~ 2.5 である。

[0098] (B) オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス (ハイドロジェンジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (ハイドロジェンジメチルシロキシ) フェニルシラン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロ

キサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・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、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 単位とからなる共重合体や、これら例示化合物においてメチル基の一部又は全部を他のアルキル基やフェニル基などで置換したものなどが挙げられる。

[0099] また、(B) オルガノヒドロジェンポリシロキサンとして、上記で例示した化合物等において、分子を構成するシロキサン骨格($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)の一部(通常、シロキサン結合を形成する酸素原子の位置の一部)に、通常2~4価の、芳香族環含有の炭化水素骨格(例えば、フェニレン骨格、ビスフェニレン骨格、ビス(フェニレン)エーテル骨格、ビス(フェニレン)メタン骨格、2,2-ビス(フェニレン)プロパン骨格、2,2-ビス(フェニレン)ヘキサフルオロプロパン骨格など)を含有する、多価芳香族環含有のオルガノヒドロジェンポリシロキサンであってもよい。

[0100] (B) 成分の配合量は、(A) 成分100質量部に対して0.01~50質量部であり、好ましくは0.1~30質量部である。また、上記(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)と、(A)及び(B)成分中の(特に、(A)成分中の)ケイ素原子に結合したアルケニル基の総量とのモル比(SiH基/アルケニル基)が、0.6~1.0、特に1~5となる量であることが好ましい。この比が0.6より小さいと硬化(架橋密度)が不十分になり、べたついたゴムになってしまうおそれがあり、1.0より大きいと、得られるシリコーンゴム組成物を硬化させる際に発泡が見られたり、金型からの離型が困難になったりするおそれがある。

[0101] − (C) 補強性シリカー

(C) 成分の補強性シリカは、得られるシリコーンゴム組成物に対して優れた機械的特性を付与する充填剤として作用する。該補強性シリカは、沈降シリカ（湿式シリカ）でもヒュームドシリカ（煙霧質シリカ又は乾式シリカ）でもよく、通常、表面未処理の補強性シリカは、表面に多数のシラノール（ SiOH ）基が存在しているものである。本発明において (C) 成分の補強性シリカの BET 法による比表面積は、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要であり、好ましくは $100 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、(C) 成分による補強効果が不十分となる。

[0102] (C) 成分の補強性シリカは、未処理の状態で使用しても、必要に応じて、オルガノポリシロキサン、オルガノポリシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の有機ケイ素化合物で表面処理（疎水化处理）されたものを用いてもよい。これらの補強性シリカは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。(C) 成分の補強性シリカとしては、市販品を用いることができ、例えば、アエロジル 130、アエロジル 200、アエロジル 300、アエロジル R-812、アエロジル R-972、アエロジル R-974 などのアエロジルシリーズ（日本アエロジル（株）製）、Cabosil MS-5、MS-7（キャボット社製）、レオロシール QS-102、103、MT-10（トクヤマ社製）等の表面未処理又は表面疎水化处理された（即ち、親水性又は疎水性の）ヒュームドシリカや、トクシール US-F（トクヤマ社製）、NIPSIL-SS、NIPSIL-LP（日本シリカ（株）製）等の表面未処理又は表面疎水化处理された沈降シリカ等が挙げられる。

[0103] (C) 成分の補強性シリカの配合量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン 100 質量部に対して $5 \sim 100$ 質量部であり、好ましくは $10 \sim 80$ 質量部、より好ましくは $20 \sim 70$ 質量部である。この配合量が上記範囲を逸脱すると、得られるシリコーンゴム組成物の加工性が低下するだけでなく

、該シリコンゴム組成物を硬化して得られるシリコンゴム硬化物の引張り強度や引き裂き強度等の機械的特性が不十分なものとなる。

[0104] − (D) 白金−亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒 −

(D) 成分の白金−亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒として、上述した本発明の白金−亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を用いる。

(D) 成分の白金−亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の配合量は、(A) 成分 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が 0.001 質量部未満の場合は、得られる硬化物の強度が低下したり、硬化不良になったりするおそれがある。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の配合量が 10 質量部を超えてしまうと、得られる組成物が着色したり、硬化するまでの時間が短時間になったりするほか、価格的にも不利となる。なお、触媒の活性、即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。

なお、(D) 成分に含まれるアセチレンアルコールは、当該組成物において反応制御剤として作用し、室温において長期間ミラブル型シリコンゴム組成物の硬化を抑制することが可能となる。

[0105] − その他の成分 −

本発明の 1 成分型ミラブル型シリコンゴム組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、上記成分に加え、必要に応じて、(C) 成分の補強性シリカ等の充填剤の分散剤（ウェッター）、(C) 成分以外の炭酸カルシウム、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、表面疎水化处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（ジメチルシリコーンオイル）、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ーンオイル）等のいわゆる無官能シリコーンオイルなどの可塑剤、付加反応制御剤、顔料ペーストや補強性シリコー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。

[0106] 一組成物の製造方法

本発明の1成分型ミラブル型シリコーンゴム組成物は、該組成物を構成する配合成分をニーダー、バンバリーミキサー、二本ロール等の公知の混練機でせん断応力下に混練することにより得ることができる。このとき、一部又は全部の（A）成分のオルガノポリシロキサンと（C）成分の補強性シリカとを配合したベースコンパウンドに、（A）成分に残りがあればその残り、（B）成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、（D）成分の白金-亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒とを加え、二本ロール等の混練機にて混練することで、目的とする保存安定性に優れた1成分型ミラブル型シリコーンゴム組成物を簡便に得ることができる。

[0107] 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、加熱して硬化させる形態が必須である。加熱温度に関しては、好ましくは60～250℃の温度領域、より好ましくは80～150℃の温度領域が適する。また硬化時間については特に制限されないが、より好ましくは10～120分程度が適している。

[0108] 〔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に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

[0109] 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。

[0110] 〔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％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（白金－亜リン酸エステル錯体を含有するシリコーン溶液の調製）。

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、その溶液に3-メチルトリデカ-1-イン-3-オールを1.0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：40℃×2時間／約35hPa）。100mLナス型フラスコには、微黄色透明の液体が13.6g得られた（収率：98.3%）。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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対し14.2モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対し9.3モルとなる。）

[0111] [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%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（白金-亜リン酸エステル錯体を含有するシリコーン溶液の調製）。

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2.5部加え、密閉し、均一になるよう60分攪拌した。その後、その溶液に1-エチニル-1-シクロヘキサノールを2.0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：40℃×2時間／約32hPa）。100mlナス型フラスコには、淡黄色透明の液体が14.8g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ーン溶液を『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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対し14.2モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対し18.6モルとなる。）

[0112] [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%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（白金-亜リン酸エステル錯体を含有するシリコーン溶液の調製）。

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、その溶液に3-メチルトリデカ-1-イン-3-オールを1.0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：40℃×2時間／約32hPa）。100mlナス型フラスコには、黄色透明の液体が11.47g得られた（収率：99.7%）。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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 1.0 モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 9.3 モルとなる。)

[0113] [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 2.5 部用いた以外は実施例 1 同様の操作を行った。結果、100 ml ナス型フラスコには、黄色透明の液体が 13.7 g 得られた(収率: 99.1%)。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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 0 モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 9.3 モルとなる。)

[0114] [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除いたほかは実施例 1 同様の操作を行った。結果、100 ml ナス型フラスコには、黄色透明の液体が 11.15 g 得られた(収率: 98.4%)。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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 0 モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モル

ルに対し 9.3 モルとなる。)

[0115] [比較例 3]

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と 3-メチルトリデカ-1-イン-3-オールを除いたほかは実施例 1 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ーン溶液を『触媒 V 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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 0 モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 0 モルとなる。)

[0116] [比較例 4]

実施例 1 において、n-ヘキサンを用いず実施例 1 同様の操作を行った。結果、100 ml ナス型フラスコには、白色結晶が分散した褐色透明液体 (収量: 13.8 g) が得られ、無色透明の液体は得ることができなかった (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ーン溶液を『触媒 V I 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-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 14.2 モル、アセチレンアルコールの配合量は、白金-亜リン酸エステル錯体中の白金原子 1 モルに対し 9.3 モルとなる。)

[0117] [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 ~ V I I) を用いて、以下の外観試験を実施した。収量、収率と共に、これらの結果を表 1 に示す

。

[0118] [外観]

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を、それぞれ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。

[0119] [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
触媒	触媒I	触媒II	触媒III	触媒IV	触媒V	触媒VI	触媒VII
収量 (g)	13.6	14.8	11.47	13.7	11.15	10.33	13.8
収率 (%)	98.3	99.8	99.7	99.1	98.4	99.9	99.8
外観 (製造直後、23℃)	微黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	黄色 透明液体	黄色 透明液体	黄色 透明液体	無色 透明液体	結晶 析出
外観 (23℃×3日後)	微黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	黄色 透明液体	結晶 析出	結晶 析出	無色 透明液体	結晶 析出
外観 (23℃×3か月後)	微黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	黄色 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

[0120] [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。

[0121] 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

ル化触媒を作製したところ、すべて 23℃にて無色から淡黄色透明の液体が得られ、23℃において3か月後も同様色調の液体であることを確認した。

[0122] 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、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、製造当初は黄色透明液体の白金－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 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。

[0123] 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。

また、実施例 1 においては、白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を調製する各工程における、Pt 触媒の構造を¹⁹⁵Pt-NMRにより確認した。その結果を表 2 及び図 1 に示す。

[0124] [表2]

工程		(a)	(b)	(c)	(d)
Pt触媒		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			
添加原料		—	亜リン酸エステル化合物		
		—	—	隣接アルケニル基含有 オルガノポリシロキサン化合物	
		—	—	—	アセチレンアルコール
¹⁹⁵ Pt -NMR	プロファイル	図1 (a)	図1 (b)	図1 (c)	図1 (d)
	ピーク位置 (ppm)	－6,130	－5,600、 －5,660	－5,540～ －5,700, 複数	－5,540～ －5,700, 複数

[0125] [評価]

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においては、約－6,130 ppm 付近に単一ピークが確認されたが、亜リン酸エステル化合物を添加すると、約－5,600 ppm

mと約-5, 660 ppm付近にピークがシフトし、かつ分裂する結果となった。ピーク位置が変化していることから用いた白金触媒と亜リン酸エステル化合物が錯体を形成していることが示唆された。この錯体に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すると、約-5, 540 ppmから約-5, 700 ppm付近に多数のピークが出現した。この結果から、白金-亜リン酸エステル錯体と隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物が会合していることが示唆される。またこの会合体にアセチレンアルコールを添加すると、約-5, 540 ppmから約-5, 700 ppm付近の多数ピークが確認されたが、明らかにアセチレンアルコールの添加前とは強度が異なるピークが存在する結果となった。そのため、アセチレンアルコールにより白金-亜リン酸エステル錯体と隣接アルケニル基含有オルガノポリシロキサン化合物との会合体中で不安定な構造体のものが、アセチレンアルコールにより安定化するためピーク強度が変化するものと推定される。

[0126] [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効果をもより明確にする目的で、上記実施例1～3、比較例1～4で得られた触媒（密閉下、23℃にて3か月間保存したもの）及び一般的な白金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。

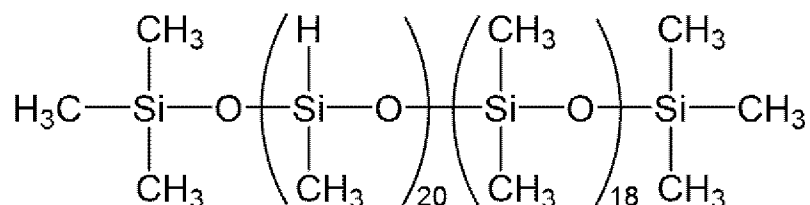
[0127] [組成物実施例1]

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サン単位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（前記式（1）における $n_1 = 2,000$ に相当）100部、BET法比表面積が200

m^2/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部、ジメチルジメトキシシラン12部、ビニルトリメトキシシラン0.2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15 mPa・sであるジメチルポリシロキサン12部、及び3%カリウムシリコネート0.15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。

[0128] 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部に対して、下記式で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン（ヒドロシリル基量；0.00726モル/g、前記式（11）における $b=1.5$ 、 $c=0.05$ に相当）1.7部、実施例1で作製した『触媒Ⅰ』を0.05部、及びエチルメチルデシルカルビノール0.00080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15]



[0129] [組成物実施例2]

実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに『触媒ⅠⅠ』を0.05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。

[0130] [組成物実施例3]

実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに『触媒ⅠⅠⅠ』を0.05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。

[0131] [組成物比較例1]

実施例1において、『触媒Ⅰ』の代わりに『触媒ⅠⅤ』を0.05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。

[0132] [組成物比較例２]

実施例１において、『触媒Ⅰ』の代わりに『触媒Ⅴ』を０．０５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。

[0133] [組成物比較例３]

実施例１において、『触媒Ⅰ』の代わりに『触媒ⅤⅠ』を０．０５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。

[0134] [組成物比較例４]

実施例１において、『触媒Ⅰ』の代わりに『触媒ⅤⅠⅠ』を０．０５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。

[0135] [組成物比較例５]

実施例１において、『触媒Ⅰ』の代わりに１％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。

[0136] [組成物比較例６]

組成物実施例１において、『触媒Ⅰ』０．０５部の代わりに、実施例１の触媒の製造過程において３－メチルトリデカー１－イン－３－オール１．０部を未添加とし、それ以外は実施例１と同様にして作製した『触媒Ⅰ’』を０．０４６部加え、それ以外は組成物実施例１と同様にして二本ロールで均一に混合して均一に分散させたのち、更に３－メチルトリデカー１－イン－３－オール０．００４部を加え、二本ロールで均一に混合して均一に分散して、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ⅠⅩを製造し

た。

[0137] [試験]

上記組成物実施例 1 ～ 3 及び組成物比較例 1 ～ 6 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た。上記触媒の外観合否判定と共に、これらの結果を表 3 に示す。

[0138] [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作製時の作業性（触媒添加時作業性）]

上記組成物実施例 1 ～ 3 及び組成物比較例 1 ～ 6 で調製した 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を作製する際、白金－垂リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の性状が 23℃において液体であり、添加の際、不具合が生じ得なかったものを合格と判定した。逆に、白金－垂リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の白金－垂リン酸エステル錯体及び／又は白金－垂リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒中の垂リン酸エステル化合物が結晶化しており、添加の際、作業性に不具合が生じたものは不合格と判定した。

[0139] [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保存安定性]

上記組成物実施例 1 ～ 3 及び組成物比較例 1 ～ 6 で調製した 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保存安定性は、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の初期の硬化性と 23℃にて 6 か月、12 か月保存したのちの硬化性を、レオメーター（ALPHA TECHNOLOGIES 社製 RUBBER PROCESS ANALYZER RPA2000）を用いて、測定温度 150℃で、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硬化トルクを経時的に測定し、測定開始から最大トルク値の 50%のトルク値に達したときの時間（T50）を確認し、比較した。またこの時、23℃にて 12 か月後まで評価できたものを合格と判定した。

[0140]

[表3]

	組成物 実施例1	組成物 実施例2	組成物 実施例3	組成物 比較例1	組成物 比較例2	組成物 比較例3	組成物 比較例4	組成物 比較例5	組成物 比較例6
組成物	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
触媒	触媒I	触媒II	触媒III	触媒IV	触媒V	触媒VI	触媒VII	*1	触媒'
触媒外観合否判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	—	—
触媒添加時作業性	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	合格
初期T50* (分)	0.41	0.40	0.45	0.40	0.57	0.38	0.40	0.37	0.41
23℃×6か月保存後 T50** (分)	0.40	0.39	0.43	0.32	0.50	0.31	測定 不能	測定 不能	0.36
T50**—T50*	−0.01	−0.01	−0.02	−0.08	−0.07	−0.07	計算 不能	計算 不能	−0.05
23℃×12か月保存後 T50*** (分)	0.39	0.36	0.38	測定 不能	測定 不能	測定 不能	測定 不能	測定 不能	測定 不能
T50***—T50*	−0.02	−0.04	−0.07	計算 不能	計算 不能	計算 不能	計算 不能	計算 不能	計算 不能
組成物合否判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

*1) 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溶液

[0141] [組成物評価]

実施例1～3にて得られた白金—垂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及び23℃において長期間保存しても、150℃、10分間で硬化し、製造当初とほぼ変わらない硬化性を示すことが分かった。

[0142] これに対し、比較例1～3の白金—垂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23℃、3日後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、触媒添加時に結晶成分を取り除きながら必要量を配合することが必要になったため、作業性においても不合格となっている。また、それら触媒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においては、23℃において1年保存するとゴム状に硬化しており、保存

安定性が悪いことが分かった。

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、調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、保存安定性が低下する結果となった。

組成物比較例 5 は、一般的な白金触媒（即ち、塩化白金、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とから形成された白金－ビ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の処理をせずに直接使用した 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。この触媒を用いて製造した組成物比較例 5 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、保存安定性が低下する結果となった。

組成物比較例 6 は、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からアセチレンアルコールを未添加とした触媒を使用した場合である。この組成物比較例 6 は、組成物実施例 1 の組成物と同量の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒とアセチレンアルコールを別々に添加しており、組成物実施例 1 に示す成分および配合量は同一となっている。しかしながら、組成物比較例 6 の組成物を 23℃において 12 か月（1 年）保存するとゴム状に硬化しており、保存安定性が悪いことが分かった。そのため、同成分を同配合量添加したとしても、予めアセチレンアルコールを添加した白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒を用いた場合の本発明の組成物の方が格段に保存性に優れることが分かる。

[0143] 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。

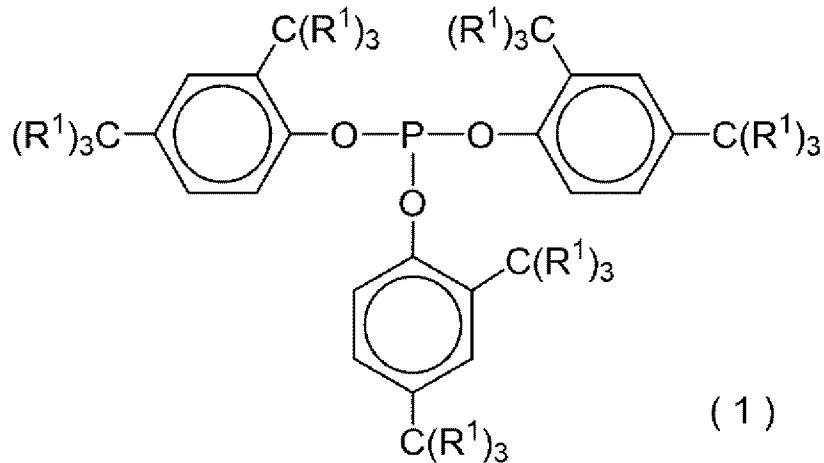
産業上の利用可能性

[0144] 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、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よれば、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が図れ、更に炭化水素系有機溶剤非含有のため工業的に考えても安全性が非常に高いことから、人体に対する悪影響も非常に少なく、ロバスト性の高いものとなる。また、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添加した硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、非常に保存安定性に優れ、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]

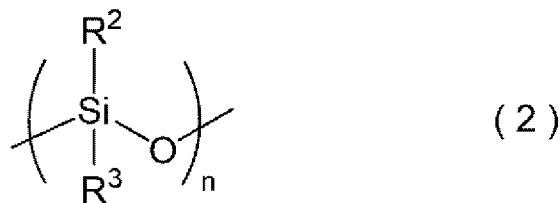


（式中、 R^1 は独立に水素原子もしくは炭素原子数が１～３である１価の脂肪族炭化水素基である。）

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、

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含む２３℃で液状のアルケニル基含有シロキサン化合物、及び

融点が３５℃以下であるアセチレンアルコール

を含有し、炭化水素系有機溶剤を含有しない、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] 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から選ばれる１種以上を含むものである請求項１～３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5] アセチレンアルコールが、１分子中に１個のエチニル基と１個のヒドロキシ基を有するものである請求項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。

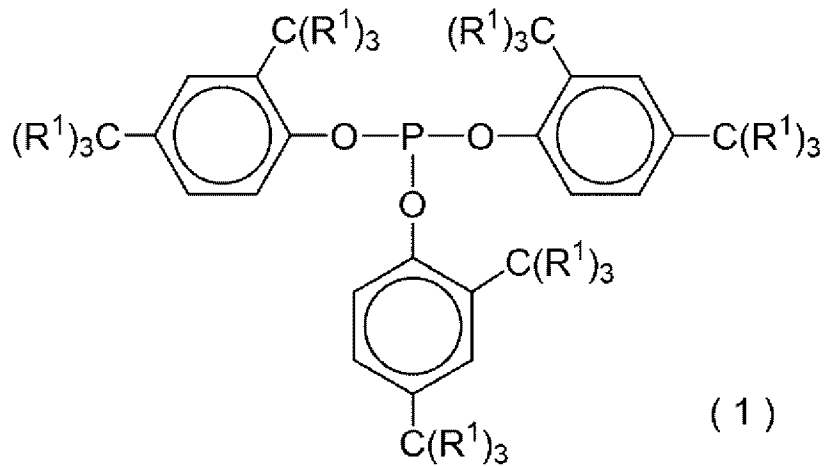
[請求項7] 炭化水素系有機溶剤を含有しない請求項６に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[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）～（ｅ）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と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、

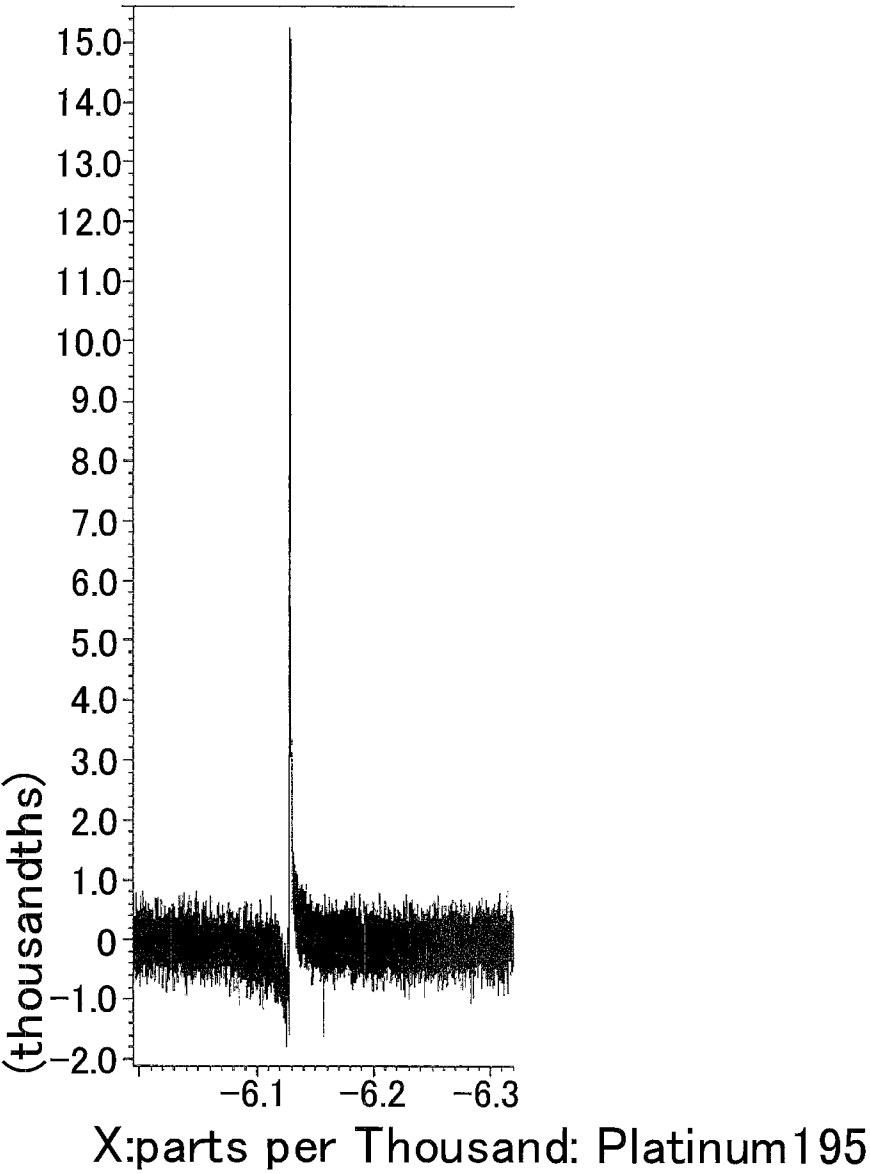
(d) 工程(c)で得られた溶液に、融点が35℃以下であるアセチレンアルコールを添加する工程、

(e) 工程(d)で得られた溶液から沸点が80℃以下である炭化水素系有機溶剤を除去する工程。

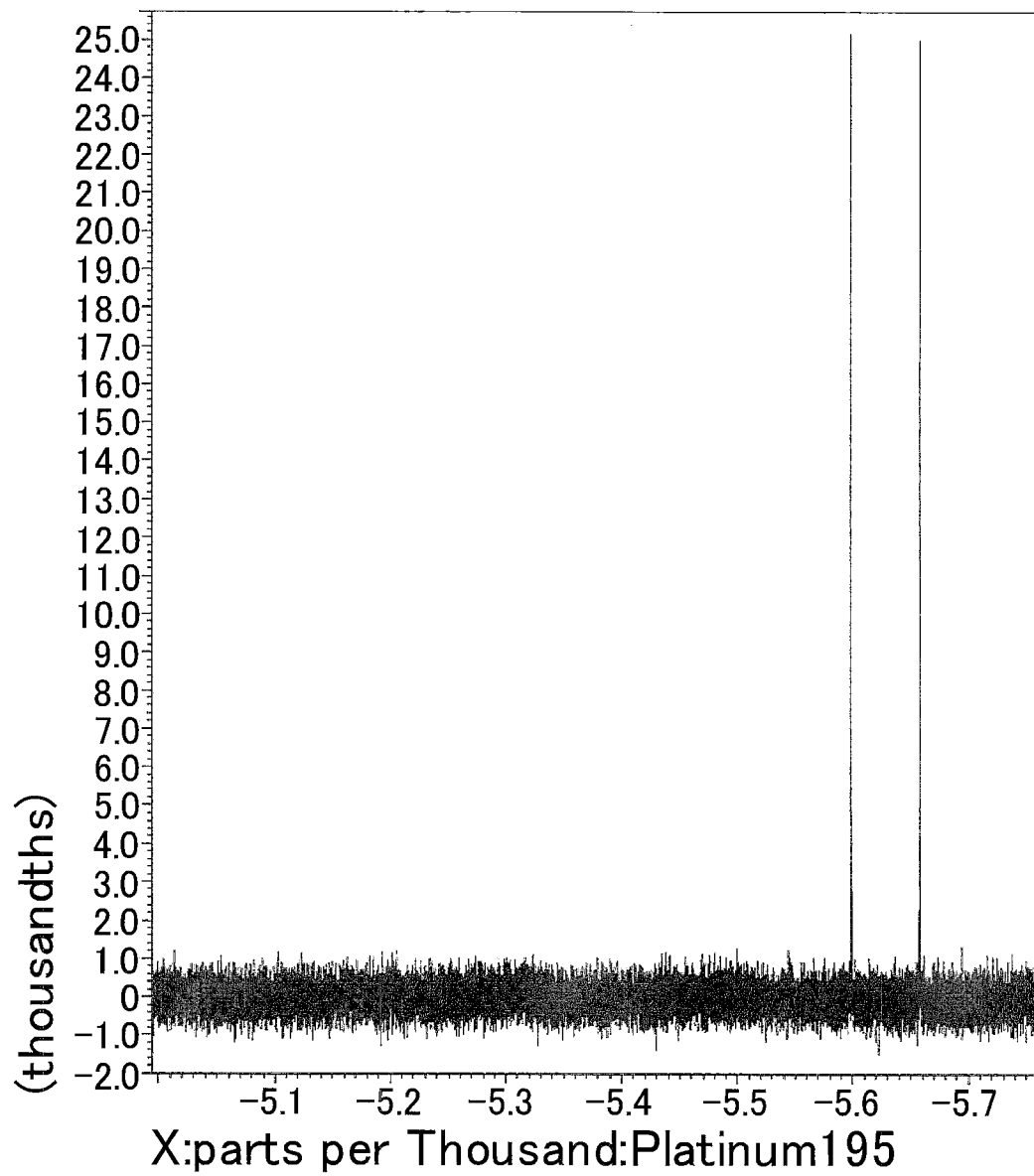
[請求項10] 該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対して一般式(2)で示される単位を有するオルガノポリシロキサン化合物を0.01～500モル添加するものである請求項9に記載の白金－亜リン酸エステル錯体含有ヒドロシリル化触媒の製造方法。

[請求項11] 該白金－亜リン酸エステル錯体中の白金原子1モルに対してアセチレンアルコールを0.50～800モル添加するものである請求項9又は10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。

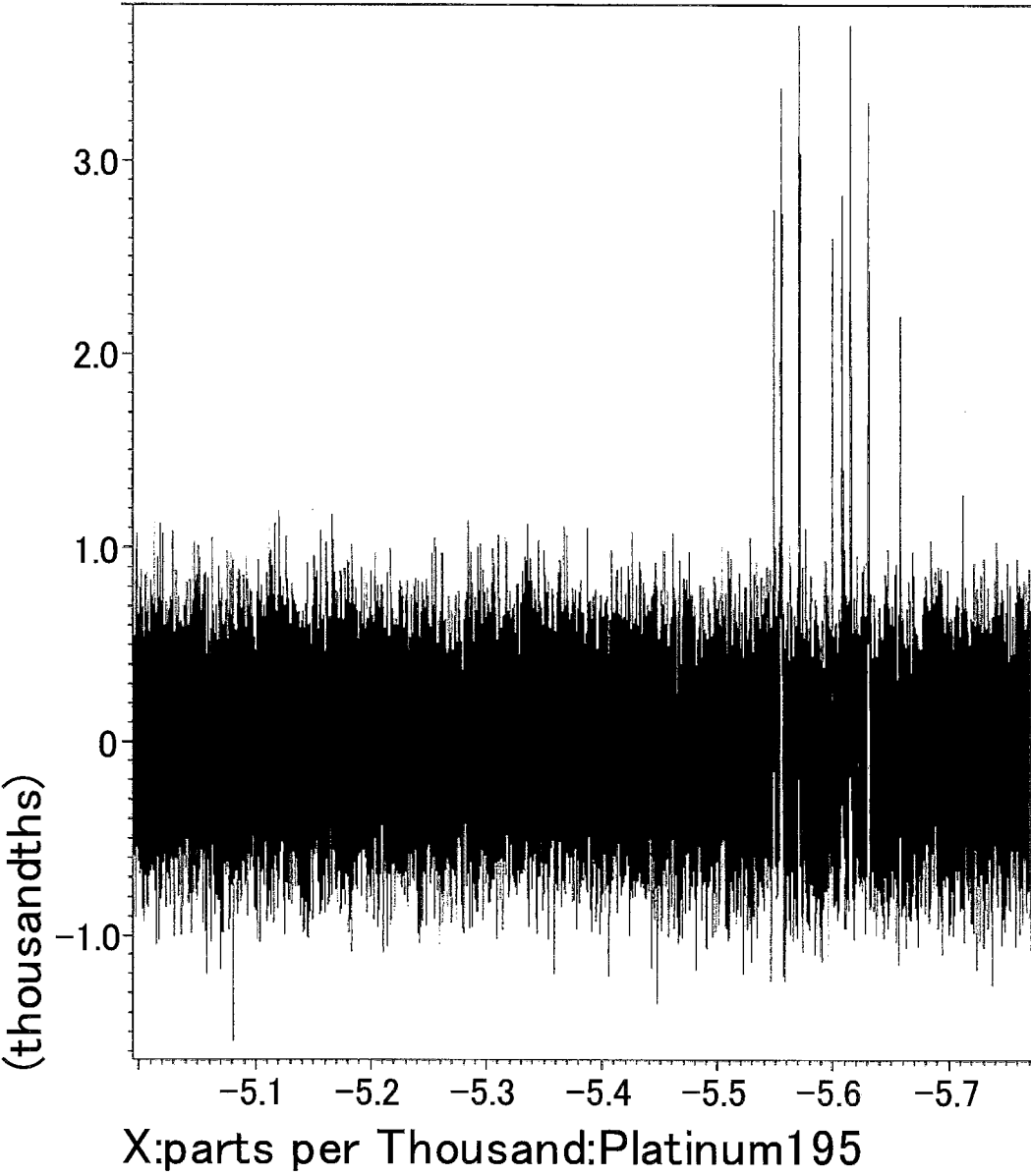
[図 1]
(a)



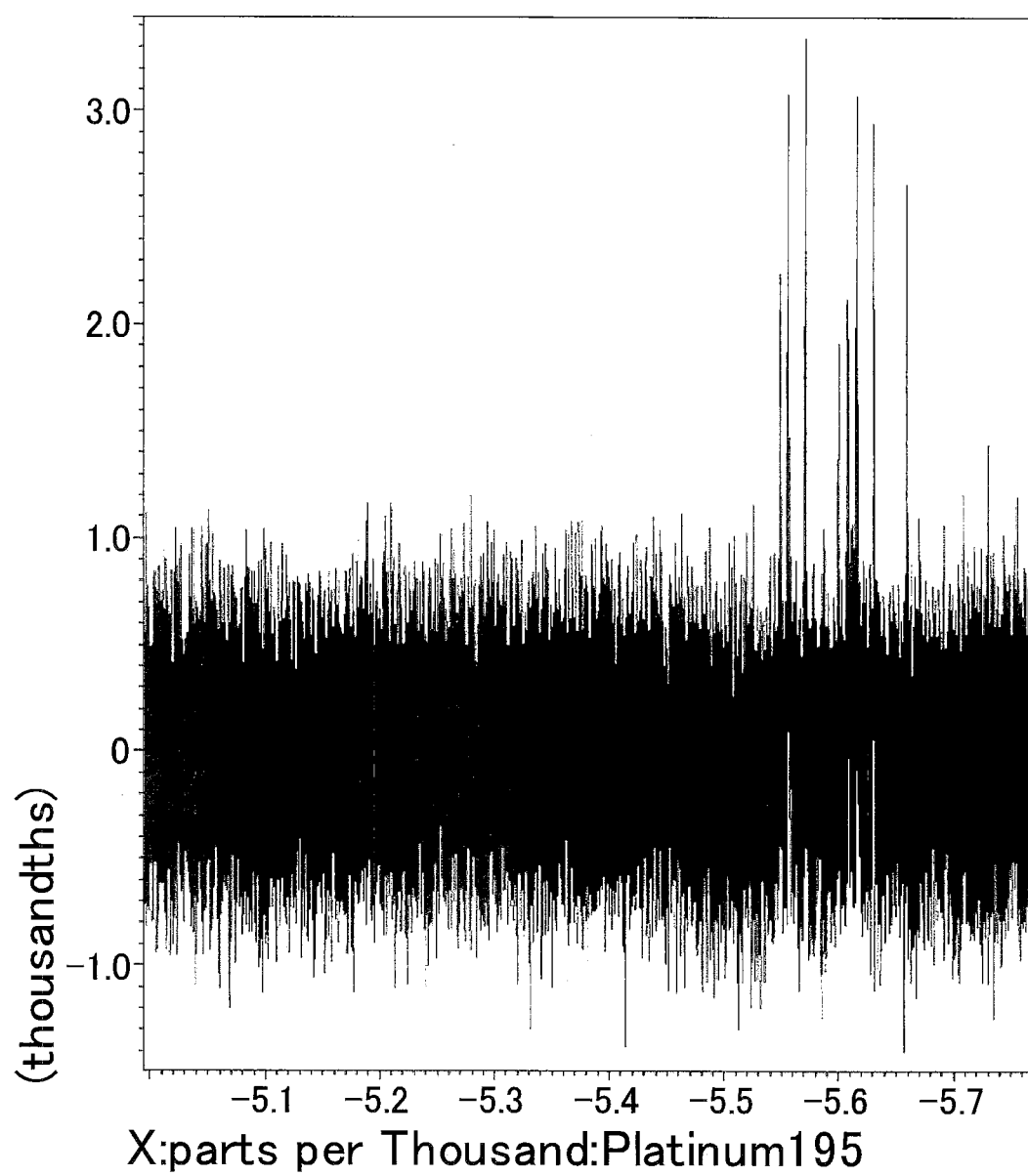
[図 1] の続き
(b)



[図 1] の続き
(c)



〔図 1〕 の続き
(d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/08(2006.01)i; **B01J 31/18**(2006.01)i; **C07C 33/042**(2006.01)i; **C07F 7/21**(2006.01)i; **C07F 9/145**(2006.01)i;
C07F 15/00(2006.01)i; **C08L 83/04**(2006.01)i
 FI: C08G77/08; C08L83/04; B01J31/18 Z; C07F15/00 F; C07F9/145; C07C33/042; C07F7/21

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)

C08G77/08; B01J31/18; C07C33/042; C07F7/21; C07F9/145; C07F15/00; C08L83/04

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 9-183906 A (BAYER AG) 15 July 1997 (1997-07-15) claims, paragraph [0008], table 1, example 1c, etc.	1-8
A	JP 2021-127373 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 02 September 2021 (2021-09-02)	1-11
A	JP 2021-42323 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 18 March 2021 (2021-03-18)	1-11
A	JP 2020-522582 A (WACKER CHEMIE AG) 30 July 2020 (2020-07-30)	1-11
A	JP 2005-325315 A (KANEKA CORP.) 24 November 2005 (2005-11-24)	1-11
A	JP 11-140320 A (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.) 25 May 1999 (1999-05-25)	1-11
A	JP 11-140322 A (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.) 25 May 1999 (1999-05-25)	1-11
A	JP 2006-182935 A (GE TOSHIBA SILICONES CO., LTD.) 13 July 2006 (2006-07-13)	1-11
A	JP 9-95614 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.) 08 April 1997 (1997-04-08)	1-11

☐ 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

07 February 2023

Date of mailing of the international search report

21 February 2023

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/JP2023/000419

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	9-183906	A	15 July 1997	EP 761759 A2	
				KR 10-1997-0015668	A
				KR 10-1997-0015669	A
JP	2021-127373	A	02 September 2021	(Family: none)	
JP	2021-42323	A	18 March 2021	(Family: none)	
JP	2020-522582	A	30 July 2020	US 2020/0299509	A1
				EP 3585840	A1
				CN 110494497	A
				KR 10-2020-0033301	A
JP	2005-325315	A	24 November 2005	(Family: none)	
JP	11-140320	A	25 May 1999	(Family: none)	
JP	11-140322	A	25 May 1999	(Family: none)	
JP	2006-182935	A	13 July 2006	(Family: none)	
JP	9-95614	A	08 April 1997	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/08(2006.01)i; B01J 31/18(2006.01)i; C07C 33/042(2006.01)i; C07F 7/21(2006.01)i; C07F 9/145(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i FI: C08G77/08; C08L83/04; B01J31/18 Z; C07F15/00 F; C07F9/145; C07C33/042; C07F7/21		
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）） C08G77/08; B01J31/18; C07C33/042; C07F7/21; C07F9/145; C07F15/00; C08L83/04		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で利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
X	JP 9-183906 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）15.07.1997（1997-07-15） 特許請求の範囲、[0008]、表1、実施例1c等	1-8
A	JP 2021-127373 A（信越化学工業株式会社）02.09.2021（2021-09-02）	1-11
A	JP 2021-42323 A（信越化学工業株式会社）18.03.2021（2021-03-18）	1-11
A	JP 2020-522582 A（ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト）30.07.2020 （2020-07-30）	1-11
A	JP 2005-325315 A（株式会社カネカ）24.11.2005（2005-11-24）	1-11
A	JP 11-140320 A（東芝シリコン株式会社）25.05.1999（1999-05-25）	1-11
A	JP 11-140322 A（東芝シリコン株式会社）25.05.1999（1999-05-25）	1-11
A	JP 2006-182935 A（ジーイー東芝シリコン株式会社）13.07.2006（2006-07-13）	1-11
A	JP 9-95614 A（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社）08.04.1997（1997- 04-08）	1-11
☐ 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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 07.02.2023		国際調査報告の発送日 21.02.2023
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） 中落 臣諭 4J 1202 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/JP2023/000419

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	9-183906	A	15.07.1997	EP 761759 A2	
				KR 10-1997-0015668	A
				KR 10-1997-0015669	A
JP	2021-127373	A	02.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-42323	A	18.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2020-522582	A	30.07.2020	US 2020/0299509	A1
				EP 3585840	A1
				CN 110494497	A
				KR 10-2020-0033301	A
JP	2005-325315	A	24.11.2005	(ファミリーなし)	
JP	11-140320	A	25.05.1999	(ファミリーなし)	
JP	11-140322	A	25.05.1999	(ファミリーなし)	
JP	2006-182935	A	13.07.2006	(ファミリーなし)	
JP	9-95614	A	08.04.1997	(ファミリーなし)	