



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202313643 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111128296

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07F9/145 (2006.01)

B01J31/18 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/02 日本

2021-126648

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：荒木正 ARAKI, TADASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

含鉑－亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒、其之製造方法、抑制含鉑－亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法及硬化性有機聚矽氧烷組成物以及物品

(57)摘要

由鉑-亞磷酸酯錯合物及液狀之含烯基之矽氧烷化合物所構成，且不含有烴系有機溶劑，在 23℃ 下為液體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之保存安定性為良好，其中該鉑-亞磷酸酯錯合物係以鉑與特定構造之亞磷酸酯化合物所構成者，該液狀之含烯基之矽氧烷化合物為包含具有 2 個以上之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物者；藉由使用該觸媒，而可容易取得不含有烴系有機溶劑之單成分型(單液型)之硬化性有機聚矽氧烷組成物，並且，取得之單成分型之硬化性有機聚矽氧烷組成物即使在長時間暴露於常溫下之狀態，仍為性質或物性安定之組成物。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含鉑－亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒、其之製造方法、抑制含鉑－亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法及硬化性有機聚矽氧烷組成物以及物品

【中文】

由鉑-亞磷酸酯錯合物及液狀之含烯基之矽氧烷化合物所構成，且不含有烴系有機溶劑，在23℃下為液體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之保存安定性為良好，其中該鉑-亞磷酸酯錯合物係以鉑與特定構造之亞磷酸酯化合物所構成者，該液狀之含烯基之矽氧烷化合物為包含具有2個以上之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物者；藉由使用該觸媒，而可容易取得不含有烴系有機溶劑之單成分型(單液型)之硬化性有機聚矽氧烷組成物，並且，取得之單成分型之硬化性有機聚矽氧烷組成物即使在長時間暴露於常溫下之狀態，仍為性質或物性安定之組成物。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含鉑－亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒、其之製造方法、抑制含鉑－亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法及硬化性有機聚矽氧烷組成物以及物品

【技術領域】

【0001】本發明關於含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒、該矽氫化觸媒之製造方法、抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法、及含有該矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物，以及具有該硬化物之物品。

【先前技術】

【0002】加成硬化型矽氧組成物(加成硬化型有機聚矽氧烷組成物，在此所示之加成硬化型矽氧組成物可為使該組成物硬化而得之硬化物為矽氧橡膠等之橡膠硬化物(彈性體(elastomer))，也可為矽氧膠體(silicone gel)等之膠體硬化物(不顯示有效橡膠硬度值之低應力性非彈性體)之任意者，並不限制硬化後之硬度)係調製作為可混煉(millable)型(生橡膠狀)或液狀之加成反應硬化型有機聚矽氧烷組成物，該組成物係含有作為主劑(基質聚合物)之具有鍵結於矽原子之乙烯基等之烯基之有機聚矽氧烷、作為硬化劑(交聯劑)之具有鍵結於矽原子之氫原子(即，SiH基)之機氫聚矽氧烷、及作為硬化觸媒之鉑系觸媒，且藉由前

述鍵結於矽原子之氫原子對烯基之加成反應而取得硬化物者。藉由加熱該加成硬化型矽氧組成物而硬化之矽氧橡膠或矽氧膠體等之矽氧硬化物由於耐熱性、耐氣候性、耐油性、耐寒性、電絕緣性等優異，故使用於電氣電子構件或光學構件、建材、汽車用密封材等廣泛用途。

【0003】如上述般，加成硬化型矽氧組成物由於係進行加熱而取得矽氧硬化物，故在單液型之情況下，於保存中暴露於高溫條件下之情況，會產生增黏或膠化等之性質變化或硬化後取得之矽氧硬化物之物性值產生變化等之不良情況。因此，為了避免此種問題，採用作成將成分分成二液型或其以上，在使用正前才進行混合之混合型之矽氧組成物的方法，或將單液型矽氧組成物予以冷藏或冷凍來進行輸送的手段。前者由於會有因摻合不均或混合不均而得之矽氧硬化物之物性值產生變化的憂慮，從而變得需要非常高度之摻合技術・混合技術，故並非所有人都能使用的材料。又，後者由於從保管時到使用為止之間需要冷藏或冷凍的條件，故輸送或保管費用變得非常大，而成為不利於商業上的材料。在此種背景之下，近年來即使在常溫（在此係指 $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ）下長期間保管，性質或性能仍不會改變之單液型之加成硬化型矽氧組成物之要求逐漸提高。

【0004】於此種背景之下，日本專利第2849027號公報（專利文獻1）提案一種添加乙二胺骨架之胺化合物的方法。但，上述公報中仍有產生因添加胺化合物而導致電子基板腐蝕或電特性降低的問題。又，日本專利第4530147

號公報(專利文獻2)提案使用使特定之亞磷酸酯化合物與鉑觸媒加熱熟成而成之觸媒的方法。但，本公報中，由於加熱熟成而得之觸媒之活性不安定，以及併用有機過氧化物，故有操作之限制或長時間暴露於常溫下時，會引起增黏或膠化，因此為了性能安定性而在保管或輸送中必須要有低溫條件。

【0005】又在海外，歐洲專利申請公開第2050768A1號公報、美國專利第6706840號公報(專利文獻3、4)提案一種使用鉑-亞磷酸錯合物的方法。但，上述2公報中也由於長時間暴露於常溫下時，會引起增黏或膠化，因此為了性能安定性而在保管或輸送中必須要有低溫條件。

【0006】又，美國專利第4256616號公報(專利文獻5)提案一種使用鉑-亞磷酸錯合物及錫鹽的方法。但，本公報由於係使用錫化合物，故擔憂有對於人體之有害性，又，由於長時間暴露於常溫下時，會引起增黏或膠化，因此為了性能安定性而在保管或輸送中必須要有低溫條件。

【0007】以及美國專利第4329275號公報(專利文獻6)提案一種使用鉑觸媒與磷化合物，及不包含氫過氧化物基之有機過氧化物的方法。上述公報所提出之組成物由於也係長時間暴露於常溫下時會引起增黏或膠化，因此為了性能安定性而在保管或輸送中必須要有低溫條件。

【0008】又近年德國專利申請公表第60316102T2號公報(專利文獻7)記載從鉑觸媒、亞磷酸三酯、及有機過氧化物所製作之單液型有機聚矽氧烷膠體組成物。作為該亞

磷酸三酯，記述有關於亞磷酸參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)，且提案一種所存在之有機過氧化物之量係以亞磷酸三酯為基準之至少2當量的方法。又，日本特表2018-503709號公報(專利文獻8)提案一種使用亞磷酸參(2,4-二-*tert*-丁基苯基酯)的方法。但，由於該等方法為了溶解亞磷酸參(2,4-二-*tert*-丁基苯基酯)而使用如二甲苯般對環境之負荷為大之烴系有機溶劑，故產生取得之矽氧組成物中含有烴系有機溶劑的問題。

【0009】又近年國際公開第2021/014970號、日本特開2021-042323號公報(專利文獻9、10)提案一種使用某種特定之亞磷酸酯化合物來提高保存安定性的方法。上述提案確實會使急劇地提升保存安定性，但有不暴露於150℃程度之高溫就無法取得充分硬化之矽氧硬化物，或，由於亞磷酸酯化合物之水解性能為高，故在空氣中之保存性差的問題。

因此，期望不含有烴系有機溶劑，且在23℃下為液狀之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，由於若能取得該觸媒，就能取得不包含對環境之負荷為大之烴系有機溶劑且性質或物性為安定之單液型之加成硬化型矽氧組成物，故不包含烴系有機溶劑且在23℃下為液狀之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之要求逐漸提高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

- [專利文獻1]日本專利第2849027號公報
- [專利文獻2]日本專利第4530147號公報
- [專利文獻3]歐洲專利出願公開第2050768A1號公報
- [專利文獻4]美國專利第6706840號公報
- [專利文獻5]美國專利第4256616號公報
- [專利文獻6]美國專利第4329275號公報
- [專利文獻7]德國專利申請公表第60316102T2號公報
- [專利文獻8]日本特表2018-503709號公報
- [專利文獻9]國際公開第2021／014970號
- [專利文獻10]日本特開2021-042323號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

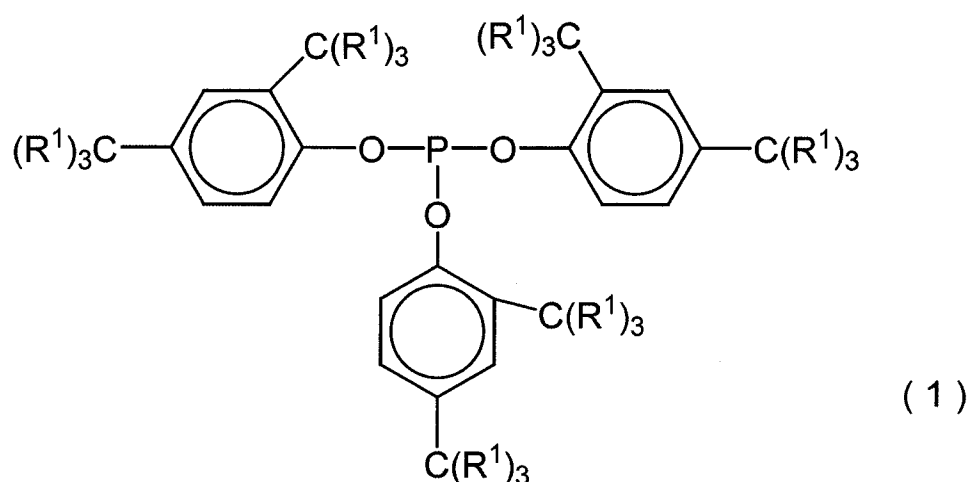
【0011】本發明係有鑑於此種問題所完成者，其目的在於提供即使不包含對環境之負荷為大之烴系有機溶劑，仍在23℃下為液體且保存安定性良好之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒及其之製造方法、抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法、含有該觸媒之即使在長時間暴露於常溫(23℃±15℃)之狀態下性質或物性仍為安定之不含烴系有機溶劑之硬化性有機聚矽氧烷組成物、以及具有該硬化物之物品。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明者為了達成上述目的進行精心檢討之

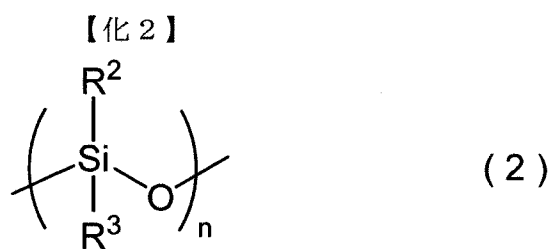
結果，發現藉由下述操作即可取得目的之即使不包含烴系有機溶劑在 23℃ 下長期保存中仍為安定液體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，該操作係藉由調製出使下述一般式(1)

【化 1】



(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數 1~3 之 1 價脂肪族烴基。)

所示之亞磷酸酯化合物溶解於沸點為 80℃ 以下之烴系有機溶劑中之溶液，對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之 1 種或 2 種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製出含有以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物的溶液，對該溶液添加具有下述一般式(2)



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。 n 為2~200之整數。)

所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散・溶解，而作成含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與上述一般式(2)所示之矽氧烷化合物之締合物的溶液後，自該溶液去除沸點為80℃以下之烴系有機溶劑者。

又，藉由使用上述取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，可取得不含有烴系有機溶劑之單成分型(單液型)之硬化性有機聚矽氧烷組成物，並且知悉取得之單成分型之硬化性有機聚矽氧烷組成物即使在長時間暴露於常溫之狀態下，仍會成為性質或物性安定之組成物，進而完成本發明。

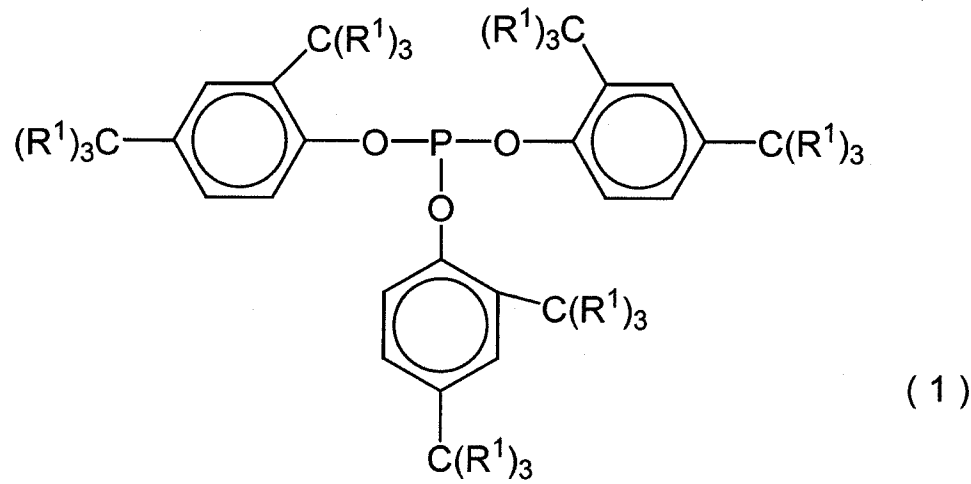
【0013】因此，本發明提供下述之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒、該矽氫化觸媒之製造方法、抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法，及含有該矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物，以及具有該硬化物之物品。

[1] 一種含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其係由鉑-亞磷酸酯錯合物及液狀之含烯基之矽氧烷化合物所構成，且不含有烴系有機溶劑，在23℃下為液體者；其

中，

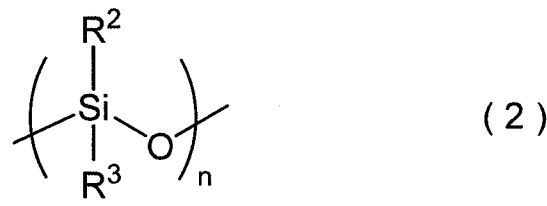
該鉑-亞磷酸酯錯合物係以鉑與下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成者，該含烯基之矽氧烷化合物包含具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物；

【化 3】



(式中，R¹係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基。)

【化 4】



(式中，R²表示碳原子數2~10之烯基，R³為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。n為2~200之整數。)

[2] 如[1]之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其中具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物為環狀有機聚矽氧烷化合物。

[3] 如[1]或[2]之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸

媒，其中鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分係與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物締合者。

[4] 如[3]之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其中鉑-亞磷酸酯錯合物之0.01~100莫耳%係與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物締合者。

[5] 如[1]~[4]中任一項之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其中

含烯基之矽氧烷化合物為更包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷及／或1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷者。

[6] 一種硬化性有機聚矽氧烷組成物，其含有如[1]~[5]中任一項之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。

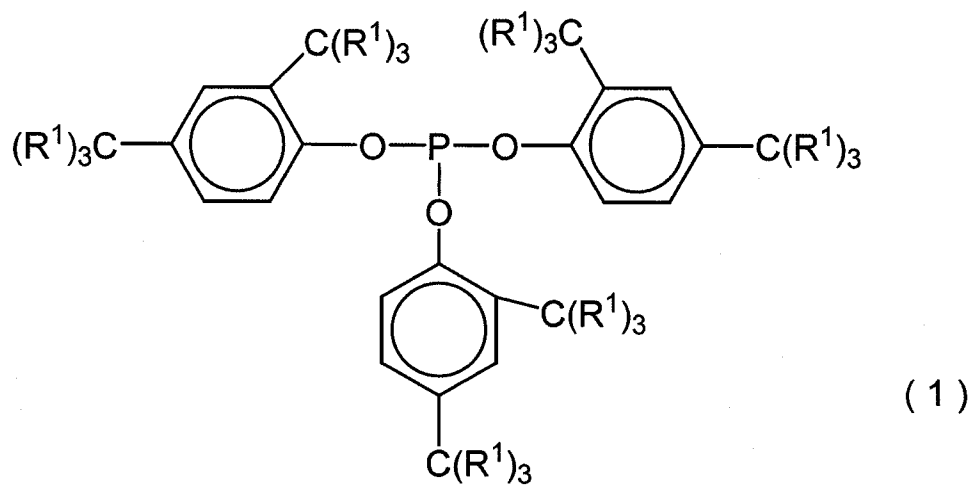
[7] 如[6]之硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中不含含烴系有機溶劑。

[8] 一種具有如[6]或[7]之硬化性有機聚矽氧烷組成物之硬化物的物品。

[9] 一種含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之製造方法，其包含以下之步驟(a)~(d)：

(a)調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟；

【化 5】

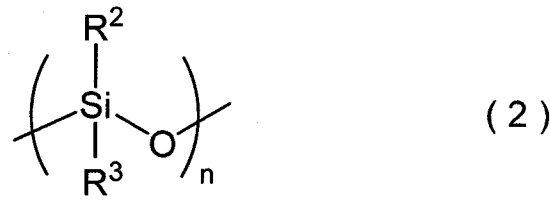


(式中，R¹係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基。)

(b)對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製含有以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟；

(c)對步驟(b)取得之溶液添加具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散、溶解，而調製含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之溶液的步驟；

【化 6】



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。 n 為2~200之整數。)

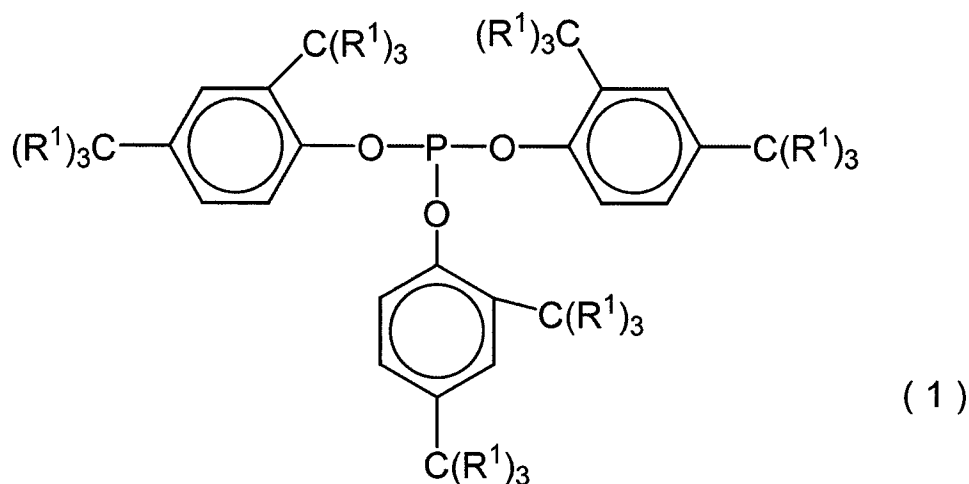
及，(d)從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。

[10] 如[9]之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之製造方法，其中相對於該鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳而添加具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物0.01~500莫耳。

[11] 一種抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法，其包含以下之步驟(a)~(d)：

(a)調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟；

【化7】

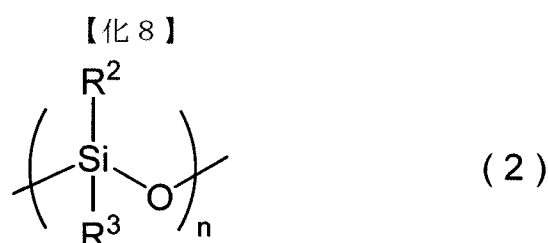


(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基。)

(b)對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧

烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製含有以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟；

(c)對步驟(b)取得之溶液添加具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散、溶解，而調製含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之溶液的步驟；



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。 n 為2~200之整數。)

及，(d)從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。

[12] 如[11]之抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法，其中相對於該鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳而添加具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物0.01~500莫耳。

[發明效果]

【0014】本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒由於即使不含有烴系有機溶劑，在23℃下長期保存中仍

為安定之液體，故觸媒本身之性質安定性非常優異。又，將該觸媒摻合於單成分型(單液型)之硬化性有機聚矽氧烷組成物時，可容易均勻分散，而可取得不含有烴系有機溶劑之硬化性有機聚矽氧烷組成物。取得之不含有烴系有機溶劑之單成分型之硬化性有機聚矽氧烷組成物即使在長時間暴露於常溫($23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$)之狀態下，仍會賦予性質或物性安定之組成物者。並且，由於不包含烴系有機溶劑等，故可取得非常安全之硬化物。

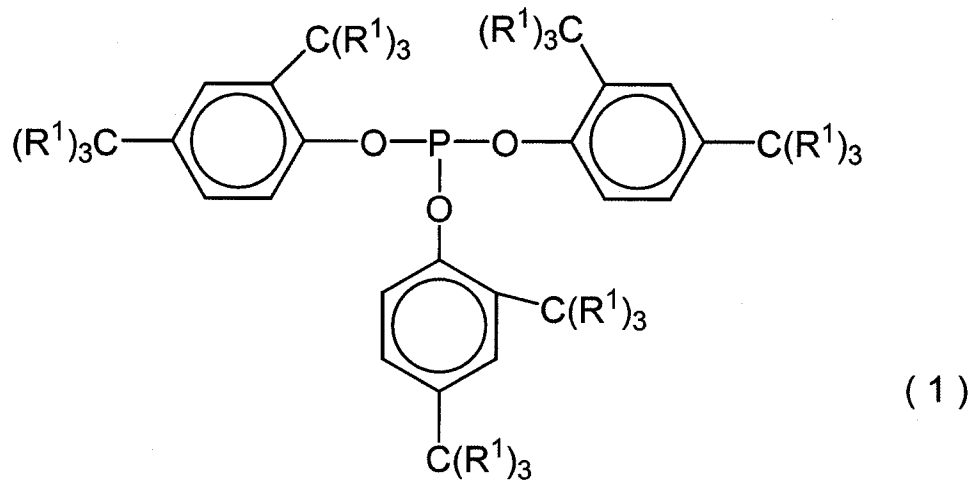
【實施方式】

[含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒]

【0015】本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其係由鉑-亞磷酸酯錯合物及液狀之含烯基之矽氧烷化合物所構成，且不含有烴系有機溶劑，在 23°C 下為液體者；其中，

該鉑-亞磷酸酯錯合物係以鉑與下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成者，該含烯基之矽氧烷化合物包含具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物；

【化 9】



(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基。)

【化 10】



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。 n 為2~200之整數。)

尚且，本發明中，在23℃下為液體係指含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之該鉑-亞磷酸酯錯合物並未結晶化之狀態。

【0016】本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒係以鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物締合者為佳，以鉑-亞磷酸酯錯合物之0.01~100莫耳%，尤其係0.02~100莫耳%與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物締合者為

佳。若未滿0.01莫耳%，則在長期保存中會有導致含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之該鉑-亞磷酸酯錯合物結晶化而白濁的情況。尚且，認為鉑-亞磷酸酯錯合物與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物係藉由使該鉑-亞磷酸酯錯合物分散、溶解於遊離狀態(液狀)知該有機聚矽氧烷化合物中，並與該有機聚矽氧烷化合物接觸，從而因應摻合比率而定量性且容易形成締合物者，並認為藉由存在該締合物，而抑制鉑-亞磷酸酯錯合物之結晶化者(參照後述之實施例1、2、3及比較例2)。

相對於此，認為具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物以外之含烯基之矽氧烷化合物即使與鉑-亞磷酸酯錯合物進行接觸，仍不會有效地形成締合物(參照後述之比較例1、2)。

【0017】

< 鉑-亞磷酸酯錯合物 >

本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒所含有之鉑-亞磷酸酯錯合物係以鉑與後述之一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成者。

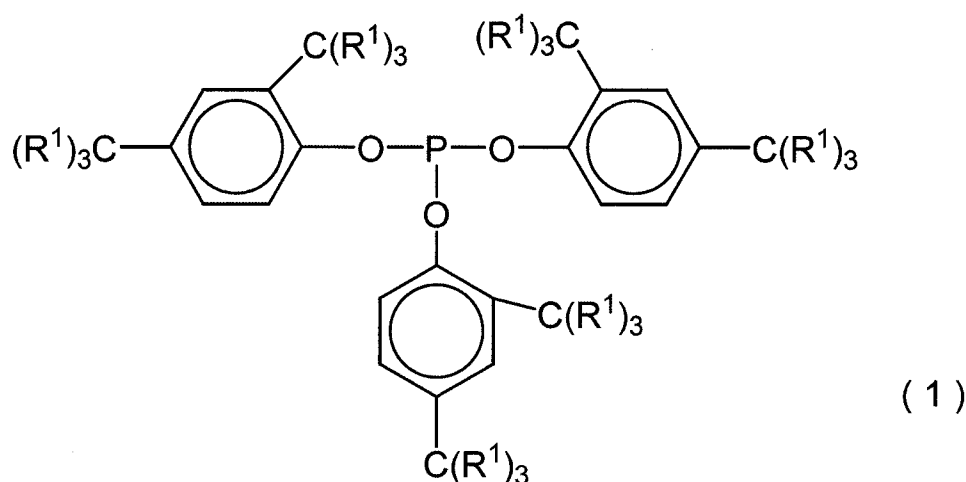
【0018】

[亞磷酸酯化合物]

本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中，含有作為鉑-亞磷酸酯錯合物之下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物係藉由與鉑形成錯合物(鉑-亞磷酸酯錯合物)，從而能格外地提升含有本發明之觸媒而成之硬化性有機聚矽

氧烷組成物之性質或物性之保存安定性者，即為必須之成分。

【化 1 1】



(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數為1~3之1價脂肪族烴基。)

【0019】上述式(1)中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基，已碳原子數1或2之1價脂肪族烴基為佳，較佳為碳原子數1之1價脂肪族烴基，即甲基。

【0020】作為上述式(1)所示之亞磷酸酯化合物之具體例，可舉出如，參(2,4-二甲基苯基)亞磷酸酯、參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯、參(2,4-雙(3-乙基戊-3-基)苯基)亞磷酸酯、參(2,4-雙(4-丙基庚-4-基)苯基)亞磷酸酯等之 R^1 為相同碳數之亞磷酸酯化合物，及參(4-(*tert*-丁基)-2-甲基苯基)亞磷酸酯、參(4-(*tert*-丁基)-2-乙基苯基)亞磷酸酯、參(2-(*tert*-丁基)-4-(3-乙基戊-3-基)苯基)亞磷酸酯、參(2-(*tert*-丁基)-4-(3-甲基己-3-基)苯基)亞磷酸酯等之 R^1 之碳數為相異之亞磷酸酯化合物。其中尤其係使用容易取

得且保存安定性之效果為高之參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯為佳。

【0021】鉑-亞磷酸酯錯合物係以上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物相對於鉑原子1莫耳為超過0.6莫耳且1.9莫耳以下為佳，以0.8~1.5莫耳為佳。若為0.6莫耳以下，則會有摻合有取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物之保存安定性變差、膠化等情況，若超過1.9莫耳，則會有導致取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之鉑-亞磷酸酯錯合物在常溫(23℃±15℃，以下相同)下結晶化，而無法保持液體的憂慮。

【0022】

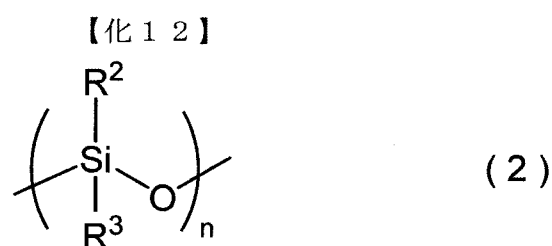
<含烯基之矽氧烷化合物>

本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒所含有之含烯基之矽氧烷化合物係在23℃下為液狀者，且為包含後述之具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物者。

【0023】

[有機聚矽氧烷化合物]

本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒所含有之具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物係藉由與前述之鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分締合，而防止該含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之鉑-亞磷酸酯錯合物在常溫下結晶化用之必須成分。



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。 n 為2~200之整數。)

【0024】上述具有一般式(2)所示之2官能性矽氧烷單位之有機聚矽氧烷化合物由於 n 為2以上(即，具有2個以上之 $[(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{SiO}_{2/2}]$ 所示之2官能性矽氧烷單位)，故成為在分子中具有至少2個烯基之有機聚矽氧烷，且該烯基為

在隔著形成矽氧烷鍵(Si-O-Si)之醚氧原子而互相鄰接之2官能性矽氧烷單位中所存在之非分子鏈末端(分子鏈途中)之矽原子(本發明中，以下有稱為鄰接矽原子的情況。))上所分別鍵結之乙烯基等之烯基(本發明中，以下有稱為鄰接乙烯基或鄰接烯基的情況。))者。

尚且，上述具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物係以在分子鏈末端(即，三有機矽氧基單位或二有機烴基矽氧基單位)以外僅以上述式(2)所示單位來構成為佳。

【0025】上述式(2)中， R^2 為碳原子數2~10之烯基，以碳原子數2~4之烯基(乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基等)為佳，較佳為碳原子數2之烯基，即乙烯基。

且上述式(2)中， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴

基，以碳原子數1~4之1價飽和脂肪族烴基(烷基)為佳，較佳為碳原子數1之1價飽和脂肪族烴基，即甲基。

又，上述式(2)中， n 為2~200之整數，以3~100之整數為佳，較佳為4~40之整數，更佳為4~10之整數。

【0026】上述具有一般式(2)所示之2官能性矽氧烷單位之有機聚矽氧烷化合物之末端並無特別限定，在該有機聚矽氧烷化合物為直鏈狀或支鏈狀之情況，分子鏈末端只要係含矽醇基之矽氧基(二有機烴基矽氧基)或三甲基矽氧基、二甲基乙炔基矽氧基等之三有機矽氧基即可。尚且，該有機聚矽氧烷化合物為環狀之有機聚矽氧烷化合物(有機環聚矽氧烷化合物)之情況，則分子鏈末端並不存在。

尚且，上述具有2個以上之具有一般式(2)所示單位之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物由於係藉由與鉑-亞磷酸酯錯合物進行締合，從而防止該鉑-亞磷酸酯錯合物結晶化用之成分，故在與鉑-亞磷酸酯錯合物進行分散、混合並使其與該鉑-亞磷酸酯錯合物進行接觸時，必須作成分子係個別為經遊離之液體狀態。

【0027】作為該有機聚矽氧烷化合物之具體例，可舉出如，1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷等之有機烯基環聚矽氧烷(此處之有機基係意指烷基)、有機烯基矽氧烷·二有機矽氧烷環狀共聚物(同上)等之含鄰接烯基之環狀聚矽氧烷、藉由平衡反應而使1,3,5,7-四乙炔基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷開環聚合成直鏈狀之含鄰接烯基之矽氧烷聚合物(含鄰接烯基之直鏈狀甲基乙炔基聚矽

氧烷)等。在此，關於藉由平衡反應而開環聚合成直鏈狀之含鄰接烯基之矽氧烷聚合物(含鄰接烯基之直鏈狀甲基乙烯基聚矽氧烷)之末端，係如同前述般並無限制，適合作成三甲基矽氧基、含矽醇基之矽氧基(二甲基羥基矽氧基)、二甲基乙烯基矽氧基的聚合物。

作為上述具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，該等之中，尤其係以能降低含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒本身黏度之環狀有機聚矽氧烷化合物(有機環聚矽氧烷化合物)為佳。

【0028】相對於鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳，具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之量係以0.01~500莫耳為佳，以0.02~200莫耳為較佳，以0.03~100莫耳為更佳，以0.05~50莫耳為最佳。若未滿0.01莫耳時，會有導致含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之鉑-亞磷酸酯錯合物在常溫下結晶化，而變得無法保持液體，將該觸媒摻合於硬化性有機聚矽氧烷組成物時產生分散性惡化或摻合作業性降低等之不良情形的情況。又，若超過500莫耳，則含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒本身之有效鉑量會降低，在取得將該觸媒摻合於硬化性有機聚矽氧烷組成物之情況，由於變得必須要有非常多之摻合量，而導致具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之添加量增加，故產生機械特性降低、硬化性降低等之不良情形的可能性變高。

【0029】

[其他之含烯基之矽氧烷化合物]

含烯基之矽氧烷化合物除了含有前述具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)以外，也可包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷等之含烯基之二矽氧烷化合物、1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷等之含末端烯基之三矽氧烷化合物等。該含烯基之二矽氧烷化合物或含末端烯基之三矽氧烷化合物為例如，本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中，調製鉑-亞磷酸酯錯合物時使用作為中間原料之鉑觸媒中，作為對於鉑原子之配位子而含有之含烯基之矽氧烷化合物等。

尚且，本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中，將後述之中間原料之鉑觸媒(例如，Karstedt錯合物等之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物等)以矽氧溶液等之觸媒溶液形態來使用時之單純使用作為矽氧系稀釋劑(溶劑)之、分子鏈兩末端乙烯基二甲基矽氧基封閉直鏈狀二甲基聚矽氧烷等之分子鏈途中不具有烯基之含末端烯基之矽氧基封閉直鏈狀二有機聚矽氧烷，尤其聚合度為14以上之在分子鏈途中不具有烯基之含末端烯基之矽氧基封閉直鏈狀二有機聚矽氧烷(含末端烯基之矽氧油)係不計算當作前述具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物以外之含烯基之矽氧烷化合物(即，從本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽

氫化觸媒之構成成分予以排除)，但在由於在本發明中不會造成不良影響，故也可作為本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液而被包含於硬化性有機聚矽氧烷組成物。

【0030】具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物以外之含烯基之矽氧烷化合物之含量在含烯基之矽氧烷化合物中，以0~99.5質量%為佳，以0.5~98質量%為較佳。該化合物之含量若過多，則由於本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之濃度會降低，故會有鉑-亞磷酸酯錯合物與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之形成不會有效地受到促進，在長期保存中含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之該鉑-亞磷酸酯錯合物結晶化而導致白濁的情況。

【0031】

[含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之製造方法]

前述含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒係可藉由進行下述所示之4個步驟來安定地製造。

(a)調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟；

(b)對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製含有以鉑與上述一般式(1)

所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟；

(c)對步驟(b)取得之溶液添加具有上述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散、溶解，而調製含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之溶液的步驟；及，

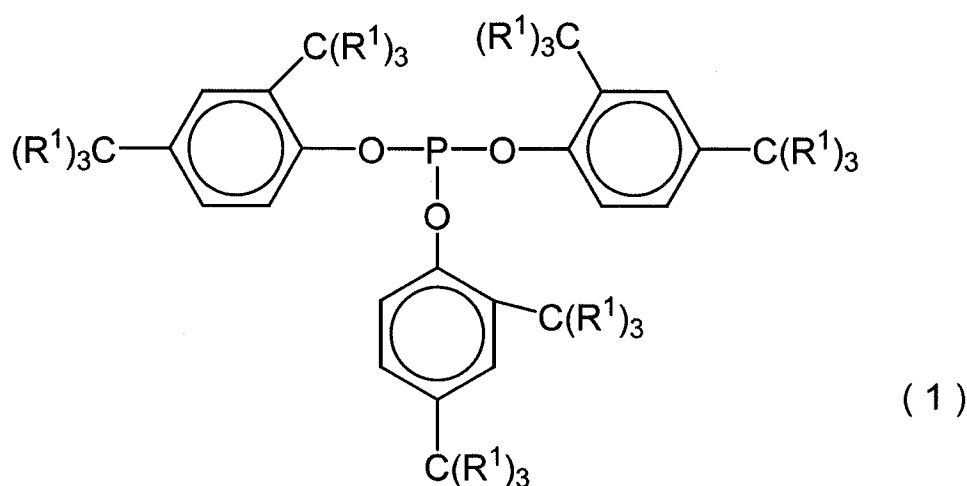
(d)從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。

【0032】以下詳細說明各步驟。

第一步驟：(a)

第一步驟係調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟。

【化13】



(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基。)

【0033】由於一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物在常溫下為固體之性質者為多，故此係為了與在其後之步驟所添加之鉑迅速形成錯合物之必須步驟。

【0034】

[亞磷酸酯化合物]

一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物係如同前述者，其中尤其係以使用容易取得且保存安定性效果為高之參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯為佳。

【0035】

[沸點為80℃以下之烴系有機溶劑]

上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物在常溫下為固體之情況為多，從而在作成使該亞磷酸酯化合物溶解於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑之溶液後，在第二步驟中，必須與後述之鉑觸媒混合而形成鉑-亞磷酸酯錯合物。尚且，本發明中烴系有機溶劑係意指分子中可含有雜原子(氧原子、氮原子、硫原子)之在常溫(23℃±15℃)下為液體之以烴為基本骨架之有機化合物者，且去除有機矽烷化合物、有機聚矽氧烷化合物等之有機矽化合物。又，此處所稱之沸點為大氣壓下之沸點。

【0036】沸點為80℃以下之烴系有機溶劑可為直鏈狀也可為分枝狀。作為沸點為80℃以下之烴系有機溶劑之具體例，可舉出如，*n*-戊烷(沸點：36℃)、*n*-己烷(沸點：68℃)、2-甲基丁烷(沸點：30℃)、2,2-二甲基丁烷(沸點：50℃)、2,3-二甲基丁烷(沸點：58℃)、2-甲基戊烷(沸點：62

℃)、3-甲基戊烷(沸點：63℃)等。其中，尤其係以n-己烷(沸點：68℃)由於相對性在工業用上容易操作，且在其後之去除步驟中容易去除而為適宜。

【0037】必須為80℃以下之沸點之理由，其係由於在從經調製之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒去除烴系有機溶劑之步驟中，被視為適宜減壓餾除烴系有機溶劑，且此時即使將減壓餾除溫度作成40℃以下，仍能去除烴系有機溶劑，而變得能取得安定之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。在沸點超過80℃之烴系有機溶劑之情況，由於若不將減壓餾除溫度作成超過40℃，則無法完全去除所使用之烴系有機溶劑，故會有烴系有機溶劑殘留於含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中，含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒會因溶劑去除步驟之溫度而分解，導致結晶析出等的情況。

【0038】沸點為80℃以下之烴系有機溶劑之使用量並無特別限制，相對於一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物100質量份，以作成100~10,000質量份，尤其係作成1,000~5,000質量份為佳。

【0039】又，關於使一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物溶解於烴系有機溶劑中之溫度，則係以40℃以下，較佳在0~35℃之範圍內會溶解為佳。在超過40℃之溫度下溶解之情況，由於一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物會因烴系有機溶劑中所包含之水分而變得容易進行水解，故一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物會變得容易變化成磷酸酯化合

物，且取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之安定性降低。又，關於溶解之時間並無特別限制，一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物會溶解於烴系有機溶劑即可，如10分~24小時程度。關於進行溶解之容器，適宜選擇能遮蔽氧之容器。

【0040】

第二步驟：(b)

第二步驟為對步驟(a)取得之溶液添加選自：由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含乙烯基之矽氧烷等之含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之、不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，並使其分散、溶解，而調製出含有以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟。

【0041】

[鉑觸媒]

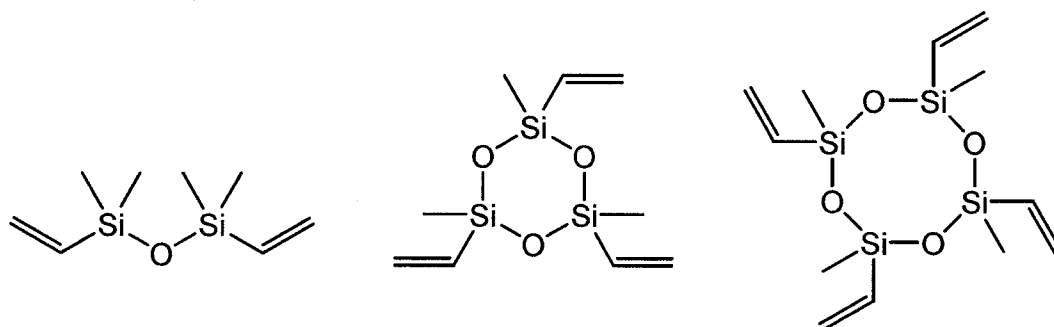
本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之調製中所使用之中間原料之鉑觸媒為選自：由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含乙烯基之矽氧烷等之含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，且該鉑觸媒通常係其本身會提供加成硬化型矽氧組成物中所包含之基質聚合物(含烯基之有機聚矽氧烷)中之烯基，與交聯劑(有機氫聚矽氧烷)中之SiH基之矽氫化加成反應之硬化觸媒(矽氫化

加成反應觸媒)者。

【0042】本發明中，藉由將使該鉑觸媒再分散、溶解於前述包含一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液而得之、包含以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，使用作為加成硬化型矽氧組成物(加成硬化型有機聚矽氧烷組成物)之硬化觸媒，從而能格外提升對象之硬化性有機聚矽氧烷組成物之性質或物性之保存安定性。

【0043】在此，中間原料之鉑觸媒之中，作為鉑-含烯基之矽氧烷錯合物中之含烯基之矽氧烷，可舉出如，1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷、1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷、1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基環三矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等。以下例示1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基環三矽氧烷、及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷的構造。

【化 1 4】



【0044】在選自由氯化鉑(PtCl_4)、氯鉑酸(H_2PtCl_6)、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)與含乙烯基之矽氧烷等之含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒中，作為鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之具體例，可舉出如，鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt錯合物)、鉑-1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二矽氧烷錯合物、鉑-1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基環三矽氧烷錯合物、鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷錯合物、及鉑-1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷錯合物等。作為鉑-含烯基之矽氧烷錯合物，以選自該等群組之至少1種為佳，該等之中亦以不包含烴系有機溶劑為必須條件。上述鉑觸媒之中，尤其係以使用鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt錯合物)為極佳。

【0045】在此展示之鉑觸媒中，甲苯、二甲苯等之芳香族有機溶劑類、乙醇、n-丁醇、2-乙基己基醇等之醇系有機溶劑類等之基本性烴系有機溶劑(但，排除四甲基二乙烯基二矽氧烷、三甲基三乙烯基環三矽氧烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷等之低分子且具有乙烯基之寡矽氧烷(oligosiloxane)類、及分子鏈兩末端二甲基乙烯基矽氧基封閉直鏈狀二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封閉直鏈狀二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封閉直鏈狀甲基苯基聚矽氧烷等之直鏈狀有機聚矽氧烷

(所謂之矽氧油))由於會產生對人體造成不良影響之憂慮，故必須為不含有者。

【0046】該選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒係以成為將與形成鉑-含烯基之矽氧烷錯合物配位子之該含烯基之矽氧烷為同種或異種之含烯基之有機聚矽氧烷(通常為分子鏈兩末端二甲基乙烯基矽氧基封閉直鏈狀二甲基聚矽氧烷等之於分子中不具有鄰接烯基之分子鏈兩末端乙烯基二有機矽氧基封閉直鏈狀有機聚矽氧烷)作為稀釋劑(溶劑)之矽氧溶液之形態為理想。該矽氧溶液通常係以鉑原子之含有率成為0.001~0.010莫耳%程度溶液之方式來調製。此係用來提高鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之安定性與操作性(作業性)。作為該矽氧溶液所含有之鉑之量(質量濃度)，則成為0.2~2.0質量%程度。

【0047】上述鉑觸媒與亞磷酸酯化合物之添加比例在相對於上述鉑觸媒中之鉑1原子，以亞磷酸酯化合物超過0.6分子，1.9分子以下之範圍內之量為最適宜，較佳係相對於該鉑觸媒中之鉑1原子，以在0.8分子以上、1.5分子以下之範圍內添加為理想。相對於該鉑觸媒中之鉑1原子，亞磷酸酯化合物為0.6分子以下之情況，則摻合有取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物之保存安定性變差，硬化性有機聚矽氧烷組成物產生膠化之風險變高。另一方面，相對於該鉑觸媒中之鉑

1原子，亞磷酸酯化合物超過1.9分子之情況，在第三步驟中，由於即便使第二步驟取得之鉑-亞磷酸酯錯合物與前述具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物進行締合，取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之鉑-亞磷酸酯錯合物在常溫下結晶化並析出之風險仍會變高，從而變得無法使該含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒在23℃下保持液體狀態，且將該含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒摻合於硬化性有機聚矽氧烷組成物時會有產生分散性惡化或摻合作業性降低等之不具情形的情況。

【0048】本步驟中，關於上述鉑觸媒之添加方法並無特別限制，可一次全部投入於亞磷酸酯化合物溶液，也可分批添加，或亦可花費指定時間進行滴下。

【0049】本步驟中，上述鉑觸媒之分散、溶解係以在40℃以下，尤其在0~35℃之溫度下進行30分鐘以上，尤其進行30分鐘~4小時為佳。尚且，本步驟係與第一步驟同樣地選擇能遮蔽氧之容器為適宜，也可直接使用第一步驟之容器。

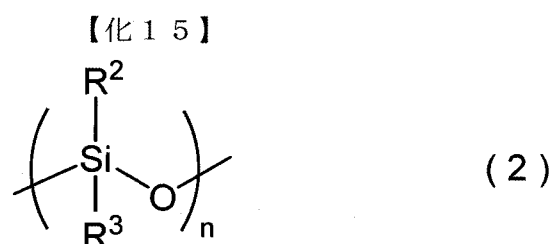
【0050】藉由在上述條件下進行分散、溶解，而形成以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物。

【0051】

第三步驟：(c)

第三步驟係對步驟(b)取得之溶液添加具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上之鄰接

烯基之有機聚矽氧烷化合物)，使其分散、溶解，而調製出含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)之締合物之溶液的步驟。



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基。n為2~200之整數。)

【0052】本發明係藉由使鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有上述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物進行締合，即使不含有烴系有機溶劑，在23℃下仍會成為液體，且可取得分散性或性質安定性優異之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。並且，將該含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒作為硬化觸媒而使用於加成硬化型矽氧組成物(硬化性有機聚矽氧烷組成物)時，即使在長時間暴露於常溫之狀態下，仍能提供性質或物性安定之組成物，且變得能作成不包含烴系有機溶劑之組成。

【0053】在此，具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)係如同前述者。尚且，具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物係藉由與鉑-亞磷酸酯錯合物進行締合，

而防止該鉑-亞磷酸酯錯合物結晶化用之成分，在與鉑-亞磷酸酯錯合物進行分散、混合而與該鉑-亞磷酸酯錯合物進行接觸之際，分子會個別為經遊離之液體狀態者之觀點上，在上述鉑-含烯基之矽氧烷錯合物中，則係與作為與鉑原子形成錯合物之配位子之含乙烯基之矽氧烷等之含烯基之矽氧烷為相異者。

【0054】尚且，鉑-亞磷酸酯錯合物之調製步驟(b)中，在中間原料之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物中，作為與鉑原子形成錯合物之配位子之含烯基之矽氧烷會從鉑-亞磷酸酯錯合物進行解離(遊離)，在該經遊離之該含烯基之矽氧烷為具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)以外之含烯基之矽氧烷(例如為Karstedt錯合物之配位子之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等)的情況，則認為該含烯基之矽氧烷係如上述般不會與鉑-亞磷酸酯錯合物進行締合者。另一方面，在經遊離之該含烯基之矽氧烷係該當於具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)者的情況，則認為經遊離之該含烯基之矽氧烷也係能與鉑-亞磷酸酯錯合物形成締合物者，但從能更加確實形成鉑-亞磷酸酯錯合物與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)之締合物的觀點(從抑制鉑-亞磷酸酯錯合物之結晶化，並更確實地提升保存安定性的觀點)，則為在調製鉑-亞磷酸酯錯合物後，更在

步驟(c)中，與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)經過混合、接觸者。

【0055】作為具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之使用量，相對於鉑-亞磷酸酯錯合物(第二步驟所使用之鉑觸媒)中之鉑原子1莫耳，以在0.01~500莫耳之範圍添加具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物為佳，以0.02~200莫耳為較佳，以0.03~100莫耳為更佳，以0.05~50莫耳為最佳。相對於鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳，具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物未滿0.01莫耳之情況，鉑原子每1莫耳所締合之具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物由於會變得非常少，故變得難以在23℃下保持液體之性質，且結晶會進行析出，因此會有試圖將該觸媒摻合於硬化性有機聚矽氧烷組成物時產生分散性惡化或摻合作業性降下等之不良情形的情況。又，相對於鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳，具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物超過500莫耳之情況，會有對於取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之黏度造成的影響會變大，且產生在摻合該觸媒時之作業性降低等之不良情形的情況。

【0056】本步驟中，關於具有上述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之添加方法，並無特別限制，可一次全部投入於包含鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液中，也可分批添加或花費指定時間進行滴下，但由於利用滴下之方

法會花費時間，故以一次性投入或分批添加之方法為佳。

【0057】本步驟中，分散、溶解係以在40℃以下，尤其在0~35℃之溫度下進行60分鐘以上，尤其進行60分鐘~24小時為佳。藉由在上述條件下進行分散、溶解，而可取得鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物。尚且，本步驟係與第一步驟或第二步驟同樣地以選擇能遮蔽氧之容器為適宜，也可直接使用第一步驟或第二步驟之容器。

【0058】藉由在上述條件下進行分散、溶解，而可調製出含有上述鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有上述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物的溶液。

【0059】

第四步驟：(d)

第四步驟為從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。本步驟為從步驟(a)~(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑，從而取得不包含烴系有機溶劑之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒用之必須步驟。

【0060】在此使用之溶劑去除方法係適宜為使用真空泵等來減壓餾除溶劑的減壓餾除方法。其係由於藉由將減壓餾除溫度作成40℃以下，較佳作成0~35℃，而可取得安定之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。作為減壓餾除時間，並無特別限制，以作成30分鐘~4小時為佳。又，關於減壓度，雖也係根據使用之烴系有機溶劑之沸點而不

同，但藉由作成50hPa以下，較佳作成1~35hPa之條件，而能完全去除所使用之烴系有機溶劑。

【0061】尚且，確認是否成功完全去除經使用之烴系有機溶劑的方法係能以經使用之亞磷酸酯化合物、鉑觸媒、矽氧烷化合物之合計質量，與第四步驟結束後取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之質量比來確認。在取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之質量多於經使用之亞磷酸酯化合物、鉑觸媒、矽氧烷化合物之合計質量的情況，由於係殘留有烴系有機溶劑，故藉由再追加本步驟時間來進行烴系有機溶劑之去除，就能完全地去除。

【0062】

[抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法]

前述含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒係藉由進行下述所示之4個步驟而能抑制結晶化。

(a)調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟；

(b)對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製含有以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟；

(c)對步驟(b)取得之溶液添加具有上述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散、溶解，而調製含

有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有上述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之溶液的步驟；及，

(d)從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。

【0063】抑制結晶化之上述4個步驟係與上述含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之製造方法所示之4個步驟相同。

藉由上述步驟，即能抑制本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之結晶化。

【0064】

[含有含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒的硬化性有機聚矽氧烷組成物]

前述含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒係能使用於各種樹脂之硬化觸媒或淨化用觸媒等之用途者，在作為利用矽氫化反應而能硬化成矽氧樹脂(例如，矽氧橡膠或矽氧膠體等)之單成分型(單液型)之加成反應硬化型之硬化性有機聚矽氧烷組成物(例如，可混煉型(生橡膠狀)或液狀之加成硬化型矽氧橡膠組成物或加成硬化型矽氧膠體組成物等)之硬化觸媒用來進行使用的情況，尤其係能發揮其特徵者。又，硬化性有機聚矽氧烷組成物係以不包含烴系有機溶劑為佳。

【0065】其理由係(1)在加熱時，與以往所使用之選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上

之鉑觸媒具有幾乎同等之硬化性(相對於矽氫化加成反應之觸媒活性)。又，(2)在常溫保管時，亞磷酸酯化合物由於與鉑形成錯合物(鉑-亞磷酸酯錯合物)，故缺乏觸媒活性(保存安定性優異)，且矽氫化反應之進行為非常慢。因此，取得之硬化性有機聚矽氧烷組成物即使在長時間暴露於常溫之狀態下，仍為性質或物性安定者。更進一步，(3)藉由使鉑-亞磷酸酯錯合物，與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(具有2個以上之鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)進行締合，而變得能將取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之性質在23℃下保持為液體。因此，將該含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒使用於硬化性有機聚矽氧烷組成物時，會有作業性變得良好，容易均勻分散等益處。

【0066】在此，作為硬化性有機聚矽氧烷組成物(例如，加成硬化型矽氧橡膠組成物或加成硬化型矽氧膠體組成物等)，以含有將分子鏈兩末端乙烯基二甲基矽氧基封閉直鏈狀二甲基聚矽氧烷等之含烯基之有機聚矽氧烷作為主劑(基質聚合物)，將於分子中具有2個以上之鏈結於矽原子之氫原子(即、SiH基)之有機氫聚矽氧烷及矽氫化加成反應觸媒作為硬化劑(交聯劑)來作為基本構成成分，並藉由含烯基之有機聚矽氧烷(基質聚合物)中之烯基與存在於有機氫聚矽氧烷(交聯劑)中之矽原子鏈結氫原子(SiH基)之矽氫化反應進行硬化而賦予矽氧橡膠彈性體(橡膠硬化物)或矽氧膠體硬化物之可混煉型(生橡膠狀)或液狀之(單

液型)加成反應型有機聚矽氧烷組成物為特佳。

【0067】將本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒摻合於硬化性有機聚矽氧烷組成物時之摻含量，在以相對於該組成物全體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中之鉑原子之質量換算計，以0.1~1,000ppm為佳，較佳為1~500ppm，更佳為5~300ppm程度即可，又，在作為將含末端烯基之有機聚矽氧烷(含末端烯基之矽氧油)等之烴系有機溶劑以外之溶劑當作溶劑之矽氧溶液等之觸媒溶液之形態下來使用含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒時，例如，在含有該含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之溶液中之鉑原子之濃度為1質量%之觸媒溶液的情況，該觸媒溶液之摻含量在相對於含烯基之有機聚矽氧烷(基質聚合物)100質量份而言，以0.001~10質量份為佳，較佳為0.01~5質量份，更佳為0.05~3質量份。含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒溶液(鉑原子1質量%)之摻含量在未滿0.001質量份(或相對於組成物全體之鉑原子之質量未滿0.1ppm)的情況，會有取得之硬化性有機聚矽氧烷組成物之硬化物之強度降低，而變得硬化不良的憂慮，反之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒溶液(鉑原子1質量%)之摻含量若超過10質量份(或鉑原子之質量超過1,000ppm)，則取得之硬化性有機聚矽氧烷組成物產生著色，進行硬化為止之時間變成短時間以外，在價格上也變得不利。尚且，關於觸媒之活性，即硬化性之調整，可藉由增減含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之添加濃度來進行控制。

【0068】尚且，摻合本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之加成反應型有機聚矽氧烷組成物中，可更因應必要摻合氣相二氧化矽(乾式二氧化矽)、沉澱性二氧化矽(濕式二氧化矽)、溶膠凝膠法二氧化矽、熔融二氧化矽、碾碎二氧化矽、結晶性二氧化矽(微粉末石英)等之二氧化矽系填充劑、碳酸鈣、氣相二氧化鈦等之補強性無機質填充劑、矽酸鈣、二氧化鈦、三氧化二鐵、碳黑等之非補強性無機質填充劑等之、表面疏水化處理或未處理之無機質填充劑或有機樹脂球等之各種填充劑、矽烷耦合劑(例如，含有1價烴基的烷氧基矽烷等之水解性有機矽烷化合物及／或其部分水解縮合物，且該1價烴基具有含有選自氧原子、氮原子、硫原子之雜原子之官能性基(環氧基、(甲基)丙烯醯氧基、巰基等))等之接著性賦予劑、分子中不含有烯基或氫矽基(SiH基)等之參與矽氫化加成反應之官能性基的分子鏈兩末端三甲基矽基封閉二甲基聚矽氧烷(二甲基矽氧油)、分子鏈兩末端三甲基矽基封閉二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物或分子鏈兩末端三甲基矽基封閉二甲基矽氧烷・甲基苯基矽氧烷共聚物(甲基苯基矽氧油)等之所謂之無官能矽氧油等之塑化劑、分散劑(濕潤劑)、加成反應控制劑、顏料糊料或補強性矽氧樹脂等之添加劑作為任意成分。

【0069】作為摻合有本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物之硬化條件，以進行加熱而會促進硬化為適宜，例如以80~200℃，尤其

係以 90~150℃ 程度之加熱溫度為佳。關於硬化時間，並無特別限制，例如以 5~240 分鐘，尤其 10~120 分鐘程度為佳。

【0070】

[具有含有含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物之硬化物的物品]

摻合有本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物係可使用於作為電氣電子機器或 IGBT 等之灌封材來使用之物品、使用有各種電子基板或樹脂殼等所使用之接著劑的物品、遙控器、打字機、文字處理器、電腦終端、樂器等之使用作為橡膠接點之橡膠接點(rubber contact)；建築用墊片；影印機用輥、顯影輥、轉印輥、帶電輥、給紙輥等之各種輥；音頻裝置等之防振橡膠；電腦所使用之光碟用密封件、電線等所使用之聚合物礙子、橡膠軟管・接頭(nipple)等醫療機器等所使用之物品等。

[實施例]

【0071】以下，在以本發明之效果更加明確為目的，藉由實施例及比較例來更加進行詳述，但本發明並非受到此等所限定者。尚且，實施例中，「份」表示「質量份」，「%」在並未特別記載時則表示「質量%」。

【0072】

[實施例 1]

在透明玻璃容器中秤量參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯 0.3311份，並添加 *n*-己烷(沸點：68℃)9.6689份，予以密閉後，在室溫(23℃)下使其溶解約1小時。以目視確認參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯結晶溶解後，添加具有1質量%Pt原子之鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt錯合物)之矽氧溶液(溶劑：聚合度180之兩末端乙烯基二甲基矽氧基封閉二甲基聚矽氧烷)10.0份，予以密閉後，攪拌30分鐘使其變得均勻。其後，添加1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷0.0088份，予以密閉，攪拌60分鐘使其變得均勻。其後，將溶液轉移至100ml茄型燒瓶，使用旋轉蒸發器來減壓餾除 *n*-己烷(條件：30℃×2小時／約35hPa)。於100ml茄型燒瓶取得無色透明之液體10.33g(作為觸媒溶液之收率(以下相同)：99.9%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒I』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為1.0莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為0.05莫耳。)

【0073】

[實施例2]

於透明玻璃容器中秤量參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯 0.3311份，並添加 *n*-己烷9.6689份，予以密閉後，在室溫下使其溶解約1小時。以目視確認參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯之結晶溶解後，添加具有1質量%Pt原子之

鉑-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt錯合物)之矽氧溶液(溶劑：聚合度180之兩末端乙基二甲基矽氧基封閉二甲基聚矽氧烷)10.0份，予以密閉後，攪拌30分鐘使其變得均勻。其後，添加1,3,5,7-四乙基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷0.1765份，予以密閉，攪拌60分鐘使其變得均勻。其後，將溶液轉移至100ml茄型燒瓶，使用旋轉蒸發器來減壓餾除n-己烷(條件：30℃×2小時／約32hPa)。於100ml茄型燒瓶中取得無色透明之液體10.46g(收率：99.5%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒II』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為1.0莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為1.0莫耳。)

【0074】

[實施例3]

於透明玻璃容器中秤量參(2,4-二-tert-丁基苯基)亞磷酸酯0.3311份，並添加n-己烷9.6689份，予以密閉後，在室溫下使其溶解約1小時。以目視確認參(2,4-二-tert-丁基苯基)亞磷酸酯之結晶溶解後，添加具有1質量%Pt原子之鉑-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt錯合物)之矽氧溶液(溶劑：聚合度180之兩末端乙基二甲基矽氧基封閉二甲基聚矽氧烷)10.0份，予以密閉後，攪拌30分鐘使其變得均勻。其後，添加1,3,5,7-四乙基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷2.50份，予以密閉，攪拌60分鐘

使其變得均勻。其後，將溶液轉移至 100ml 茄型燒瓶，使用旋轉蒸發器來減壓餾除 n-己烷(條件：30℃×2 小時／約 34hPa)。於 100ml 茄型燒瓶中取得無色透明之液體 12.80g (收率：99.8%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒 III』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子 1 莫耳為 1.0 莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子 1 莫耳為 14.2 莫耳。)

【0075】

[比較例 1]

實施例 1 中，除了取代 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷而改用 1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基環四矽氧烷 0.0088 份以外，其他進行與實施例 1 相同之操作。結果係於 100ml 茄型燒瓶中取得無色透明之液體 10.33g (收率：99.9%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒 IV』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子 1 莫耳為 1.0 莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子 1 莫耳為 0 莫耳。)

【0076】

[比較例 2]

實施例 1 中，除了並未添加 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷以外，其他進行與實施例 1 相同之操作。結果係於 100ml 茄型燒瓶中取得無色透明之液體

10.33g(收率：99.9%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒V』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為1.0莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為0莫耳。)

【0077】

[比較例3]

於透明玻璃容器中秤量參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯0.3311份，並添加*n*-庚烷(沸點：98℃)9.6689份，予以密閉後，在室溫下使其溶解約1小時。以目視確認參(2,4-二-*tert*-丁基苯基)亞磷酸酯之結晶溶解後，添加具有1質量%Pt原子之鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt錯合物)之矽氧溶液(溶劑：聚合度180之兩末端乙烯基二甲基矽氧基封閉二甲基聚矽氧烷)10.0份，予以密閉後，攪拌30分鐘使其變得均勻。其後，添加1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷0.0088份，予以密閉，攪拌60分鐘使其變得均勻。其後，將溶液轉移至100ml茄型燒瓶，使用旋轉蒸發器來減壓餾除*n*-己烷(條件：50℃×2小時／約35hPa)。於100ml茄型燒瓶中取得分散有白色結晶之無色透明液體(收量：10.96g)，而並無法取得並未析出結晶之無色透明液體(收率：106.0%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒VI』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原

子1莫耳為1.0莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒中之鉑原子1莫耳為0.05莫耳。)

【0078】

[比較例4]

實施例1中，除了並未添加n-己烷以外，其他進行與實施例1相同之操作。結果係於100ml茄型燒瓶中取得分散有白色結晶之無色透明液體(收量：10.33g)，而無法取得並未析出結晶之無色透明液體(收率：99.9%)。將此含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液作為『觸媒VII』。

(亞磷酸酯化合物之摻含量係相對於鉑觸媒之鉑原子1莫耳為1.0莫耳，含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物之摻含量係相對於鉑觸媒之鉑原子1莫耳為0.05莫耳。)

【0079】

[試驗]

使用上述實施例1~3及比較例1~4取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之矽氧溶液(觸媒I~VII)來實施以下試驗。與收量、收率一同地將該等結果展示於表1。

[外觀]

將取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒保存於經全部填充有氮之密閉容器。其後，確認剛製造後(23℃)，在23℃下3天後及3個月後之外觀，將容器內並未生成結晶者判定為合格，將容器內生成有結晶者判定為不合

格。

【 0080】

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
收量(g)	10.33	10.46	12.80	10.33	10.33	10.96	10.33
收率(%)	99.9	99.5	99.8	99.9	99.9	106.0	99.9
外觀 (剛製造後，23℃)	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	析出結晶	析出結晶
外觀 (23℃x3天後)	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	析出結晶	析出結晶
外觀 (23℃x3個月後)	無色透明 液體	無色透明 液體	無色透明 液體	析出結晶	析出結晶	析出結晶	析出結晶
判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格

【 0081】

[評價]

實施例 1~3 中取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒為滿足本發明之要件者。實施例 1~3 皆為亞磷酸酯化合物之摻合量係相對於鉑觸媒中之鉑原子 1 莫耳為 1.0 莫耳。得知實施例 1~3 取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒在密閉條件下放置 23℃ x 3 個月後仍會抑制結晶析出，而取得性質安定性高之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。

尚且，以相對於鉑觸媒中之鉑原子 1 莫耳而將亞磷酸酯化合物之摻合量以 0.1 莫耳為一刻度從 1.0 莫耳變更至 1.9 莫耳為止，除此以外皆係與實施例 1 同樣地進行操作來製作含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒時，皆取得在 23℃ 下無色透明之液體，且確認到在 23℃ 下 3 個月後仍為無色透明液體。

相對於此，比較例 1、2 之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽

氫化觸媒由於並未添加具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物(含鄰接烯基之有機聚矽氧烷化合物)，故在製造當下雖可取得無色透明液體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，但由於缺乏長期性質安定性，故隨時間經過而結晶析出。又，比較例3之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒由於係使用沸點超過80℃之n-庚烷作為使亞磷酸酯化合物溶解用之烴系有機溶劑，故即使將減壓餾除之溫度作成更高溫，仍無法完全去除所使用之n-庚烷，

且提高加熱溫度之結果，造成含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之亞磷酸酯化合物之配位脫離而導致結晶析出，從而無法取得液體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。比較例4之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒雖係並未使亞磷酸酯化合物溶解於烴系有機溶劑來進行對鉑觸媒上之配位，但取得亞磷酸酯化合物不會溶解而分散有結晶之液體。

由上述結果可清楚得知，藉由本發明，可取得安定之液體之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。

【0082】

[關於利用含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之硬化性有機聚矽氧烷組成物的實施例]

以下，以使本發明取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之效果更加明確為目的，進一步詳述關於利用該觸媒(密閉下，23℃下保存3個月者)之硬化性有機聚矽氧烷組成物的實施例及比較例。尚且，以下為單成分型可混

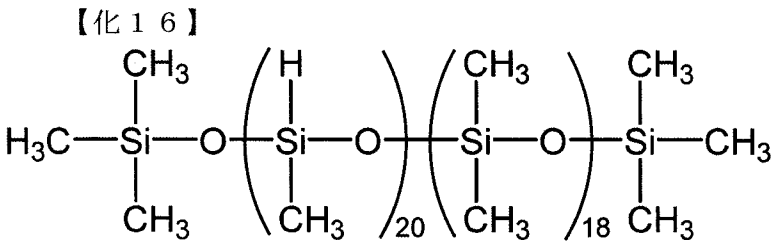
煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物之實施例及比較例，但本發明並非係受到該等所限定者。

【0083】

[組成物實施例1]

添加由二甲基矽氧烷單位99.85莫耳%、甲基乙烯基矽氧烷單位0.125莫耳%、二甲基乙烯基矽氧基單位0.025莫耳%所構成且平均聚合度為6,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠100質量份、BET法比表面積為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 之氣相二氧化矽(Aerosil 200，日本Aerosil股份有限公司製)55質量份、二甲基二甲氧基矽烷(表面處理劑)12質量份、乙烯基三甲氧基矽烷(表面處理劑)0.2質量份、具有兩末端矽醇基且平均聚合度4、在 23°C 下之黏度為 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之二甲基聚矽氧烷(分散劑)12質量份、及3質量%矽酸鉀(potassium silicate)0.15質量份，在 170°C 以2小時藉由捏合機進行混合下，進行加熱後，調製出基底複合物(1)。

【0084】 對該基底複合物(1)，以相對於二甲基聚矽氧烷生橡膠100質量份而言，添加下述式所示之有機氫矽氧烷(SiH量； $0.00726\text{莫耳}/\text{g}$)1.7質量份、實施例1所製作之『觸媒I』0.05質量份、及乙炔基甲基癸基甲醇(加成反應控制劑)0.00080質量份，以二輥磨機均勻地進行混合，而製造出生橡膠狀之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物I。



【 0085】

[組成物實施例 2]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用實施例 2 製作之『觸媒 II』 0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而製造出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 II。

【 0086】

[組成物實施例 3]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用實施例 3 製作之『觸媒 III』 0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而製造出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 III。

【 0087】

[組成物比較例 1]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用比較例 1 製作之『觸媒 IV』 0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而製造出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 IV。

【 0088】

[組成物比較例 2]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用比較例 2 製作之『觸媒 V』0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而製造出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 V。

【0089】

[組成物比較例 3]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用比較例 3 製作之『觸媒 VI』0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而製造出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 VI。

【0090】

[組成物比較例 4]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用比較例 4 製作之『觸媒 VII』0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而製造出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 VII。

【0091】

[組成物比較例 5]

組成物實施例 1 中，除了取代『觸媒 I』而改用具有 1 質量 %Pt 原子之鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(Karstedt 錯合物)之溶液(溶劑：聚合度 180 之兩末端乙烯基二甲基矽氧基封閉二甲基聚矽氧烷)0.05 質量份以外，其他係同樣地操作，而調製出單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物 VIII。

【 0092】**[試驗]**

使用上述組成物實施例 1~3 及組成物比較例 1~5 取得之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物來實施以下之試驗。與上述觸媒之外觀合格判定一同地將該等結果展示於表 2。

【 0093】

[單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物製作時之作業性(觸媒添加時作業性)]

將在製作上述組成物實施例 1~3 及組成物比較例 1~5 所調製之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物時，含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之性質在 23℃ 下為液體，在添加時，並未產生不良情形者判定為合格，將含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒出現結晶化，在添加時，作業性產生不良情形者判定為不合格。

【 0094】

[單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物之保存安定性]

上述組成物實施例 1~3 及組成物比較例 1~5 所調製之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物之保存安定性(保存後之硬化性)對於取得之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物之初期硬化性與在 23℃ 下保存 6 個月後之硬化性，使用流變儀 (ALPHA TECHNOLOGIES 公司製 RUBBER PROCESS ANALYZER RPA2000)，在測量溫度

150℃ 下，經時性測量單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物之硬化力矩，確認從測量開始直到到達最大力矩值之 50% 之力矩值時之時間 (T50) 並予以比較。又，將能從此時評價至在 23℃ 下 6 個月後者判定為合格。

【 0095】

[表 2]

	組成物 實施例1	組成物 實施例2	組成物 實施例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
觸媒外觀合格判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	-
觸媒添加時作業性	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格
初期T50*(分)	0.56	0.58	0.60	0.56	0.57	0.54	0.40	0.37
23℃×6個月保存後 T50**(分)	0.49	0.52	0.55	0.49	0.50	0.44	無法 測量	無法 測量
T50**-T50*	-0.07	-0.06	-0.05	-0.07	-0.07	-0.10	無法 計算	無法 計算
組成物合格判定	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格

【 0096】

[組成物評價]

實施例 1~3 中取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒為滿足本發明之要件者，使用該等之組成物實施例 1~3 之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物在觸媒添加時之作業性為良好，且確認到在 150℃、10 分鐘下會硬化，且硬化性為良好。又，得知在 23℃ 下之保存安定性(保存後之硬化性)亦為良好。

相對於此，比較例 1~3 之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒在 23℃ 下 3 個月後或剛製造後(23℃)由於會析出結晶，故觸媒本身之外觀合格判定為不合格，並且，對組成物添加觸媒時，由於必須去除晶析出之結晶成分(固體)，

並一同摻合必須量之僅含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之液體狀成分，故在作業性上也為不合格。尚且，使用該等觸媒(僅液體狀成分)之組成物比較例1~3之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物展示出良好保存安定性(保存後之硬化性)。

又比較例4之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒由於在製作時並未使用烴系有機溶劑，而亞磷酸酯化合物與鉑之錯合物形成變得不良，故使用此所製作之組成物比較例4之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物在觸媒添加時之作業性變為不合格，並且成為保存安定性(保存後之硬化性)下降的結果。

組成物比較例5中，並未形成與亞磷酸酯之錯合物及並未與矽氧烷化合物締合，而係直接使用選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒(Karstedt錯合物)本身的單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物之例示。使用本觸媒來製造之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物則成為在觸媒添加時之作業性為良好者，但保存安定性(保存後之硬化性)降低的結果。

由上述結果可得知使用本發明取得之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之單成分型可混煉型硬化性有機聚矽氧烷組成物在作業性提升與保存安定性之面會發揮非常優異之性能。

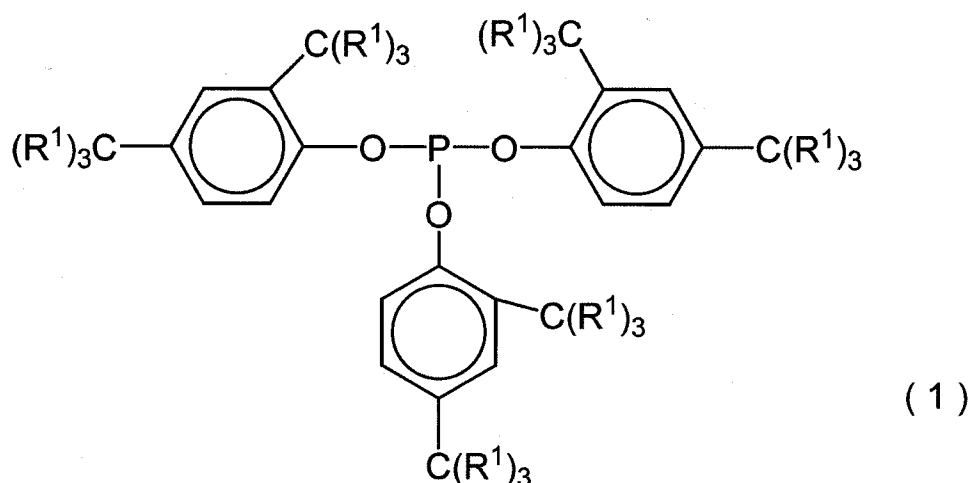
[產業上之可利用性]

【0097】即使係在以往會導致結晶生成之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒中，本發明之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒也係不使用烴系有機溶劑，且能在23℃下保持液體之性質。因此，可取得矽氫化觸媒自身之性質安定性之提升，與使用該觸媒製造硬化性有機聚矽氧烷組成物時之作業性提升、及不含有烴系有機溶劑之高安全性之硬化性有機聚矽氧烷組成物。因此，對於人體之不良影響也非常少。又，取得之不含有烴系有機溶劑之硬化性有機聚矽氧烷組成物即使在長時間暴露於常溫之狀態下，由於能成為性質或物性安定之組成物，故能期待廣泛應用於電氣機器、汽車、建築、醫療、食品領域等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其係由鉑-亞磷酸酯錯合物及液狀之含烯基之矽氧烷化合物所構成，且不含有烴系有機溶劑，在23℃下為液體者；其中，

該鉑-亞磷酸酯錯合物係以鉑與下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成者，該含烯基之矽氧烷化合物包含具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物；



式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基；



式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基， n 為2~200之整數。

【請求項2】如請求項1之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽

氫化觸媒，其中具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物為環狀有機聚矽氧烷化合物。

【請求項3】如請求項1或2之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其中鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分係與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物締合者。

【請求項4】如請求項3之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其中鉑-亞磷酸酯錯合物之0.01~100莫耳%係與具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物締合者。

【請求項5】如請求項1~4中任一項之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒，其中

含烯基之矽氧烷化合物為更包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷及／或1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷者。

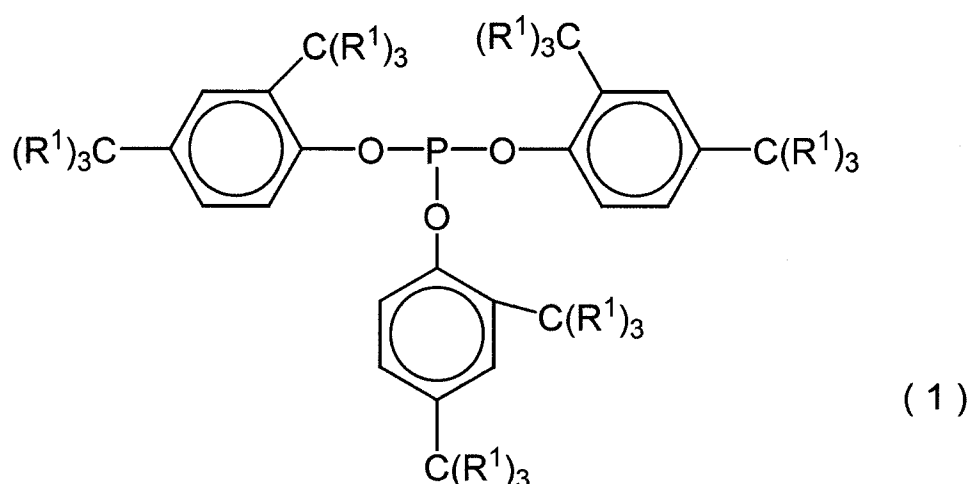
【請求項6】一種硬化性有機聚矽氧烷組成物，其含有如請求項1~5中任一項之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒。

【請求項7】如請求項6之硬化性有機聚矽氧烷組成物，其中不含有烴系有機溶劑。

【請求項8】一種具有如請求項6或7之硬化性有機聚矽氧烷組成物之硬化物的物品。

【請求項9】一種含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之製造方法，其包含以下之步驟(a)~(d)：

(a)調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟；



(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基)；

(b)對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製含有以鉑與上述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟；

(c)對步驟(b)取得之溶液添加具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散、溶解，而調製含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之溶液的步驟；



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數

1~10之1價脂肪族烴基， n 為2~200之整數)；

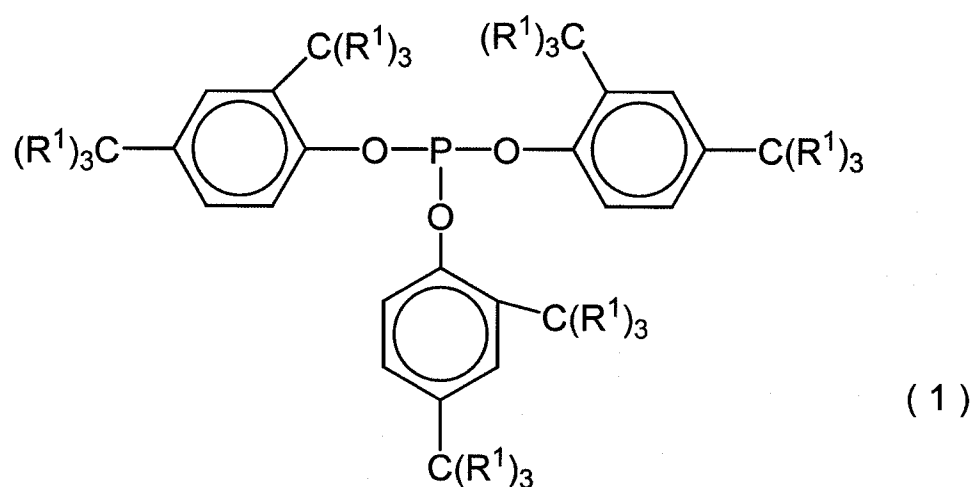
及，

(d)從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。

【請求項10】如請求項9之含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒之製造方法，其中相對於該鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳而添加具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物0.01~500莫耳。

【請求項11】一種抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法，其包含以下之步驟(a)~(d)：

(a)調製於沸點為80℃以下之烴系有機溶劑中溶解有下述一般式(1)所示之亞磷酸酯化合物之溶液的步驟；

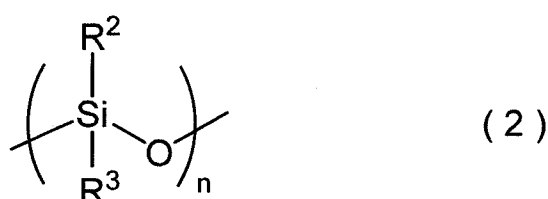


(式中， R^1 係獨立為氫原子或碳原子數1~3之1價脂肪族烴基)

(b)對該溶液添加選自由氯化鉑、氯鉑酸、及氯鉑酸或氯鉑酸鹽與含烯基之矽氧烷所形成之鉑-含烯基之矽氧烷錯合物之1種或2種以上之不包含烴系有機溶劑之鉑觸媒，使其分散、溶解，而調製含有以鉑與上述一般式(1)

所示之亞磷酸酯化合物所構成之鉑-亞磷酸酯錯合物之溶液的步驟；

(c)對步驟(b)取得之溶液添加具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物，使其分散、溶解，而調製含有鉑-亞磷酸酯錯合物之至少一部分與具有下述一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物之締合物之溶液的步驟；



(式中， R^2 表示碳原子數2~10之烯基， R^3 為碳原子數1~10之1價脂肪族烴基， n 為2~200之整數)；

及，

(d)從步驟(c)取得之溶液去除烴系有機溶劑的步驟。

【請求項12】如請求項11之抑制含鉑-亞磷酸酯錯合物之矽氫化觸媒結晶化之方法，其中相對於該鉑-亞磷酸酯錯合物中之鉑原子1莫耳而添加具有一般式(2)所示單位之有機聚矽氧烷化合物0.01~500莫耳。