



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0038784
(43) 공개일자 2024년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08K 5/524 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7006549
(22) 출원일자(국제) 2022년07월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/028469
(87) 국제공개번호 WO 2023/013443
국제공개일자 2023년02월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-126648 2021년08월02일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
아라키, 다다시
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 갱큐쇼 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매, 그 제조 방법, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법 및 경화성 오르가노폴리실록산 조성물 그리고 물품

(57) 요약

백금과 특정 구조의 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체 및 인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 포함하는 액상의 알케닐기 함유 실록산 화합물을 포함하고, 탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않고, 23℃에서 액체인 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 보존 안정성이 양호하여, 해당 촉매를 사용함으로써, 탄화수소계 유기 용제 비함유의 1성분형(1액형)의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 용이하게 얻을 수 있고, 또한, 얻어진 1성분형의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 상온에 장시간 노출된 상태에 있어서도, 성상이나 물성이 안정된 조성물이 된다.

(52) CPC특허분류

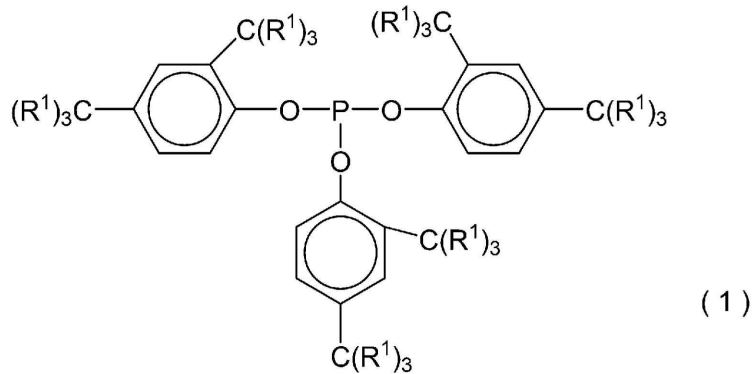
C08K 5/524 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

백금과 하기 일반식 (1)



(식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체 및 하기 일반식 (2)



(식 중, R²는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R³은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n은 2 내지 200의 정수이다.)

로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 포함하는 액상의 알케닐기 함유 실록산 화합물을 포함하고, 탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않고, 23℃에서 액체인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물이, 환상 오르가노폴리실록산 화합물인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부가, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합하고 있는 것인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,

백금-아인산에스테르 착체의 0.01 내지 100몰%가, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합하고 있는 것인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

알케닐기 함유 실록산 화합물이, 추가로 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 및/또는 1,5-디비닐-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산을 포함하는 것인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 함유하는, 경화성 오르가노폴리실록산 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않는, 경화성 오르가노폴리실록산 조성물.

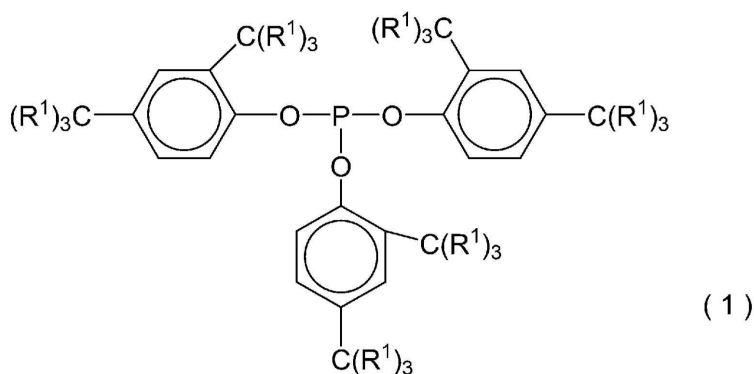
청구항 8

제6항 또는 제7항에 기재된 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 경화물을 갖는 물품.

청구항 9

이하의 공정 (a) 내지 (d)를 포함하는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조 방법.

(a) 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정,



(식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

(b) 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,

(c) 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,



(식 중, R²는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R³은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n은 2 내지 200의 정수이다.)

및,

(d) 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정.

청구항 10

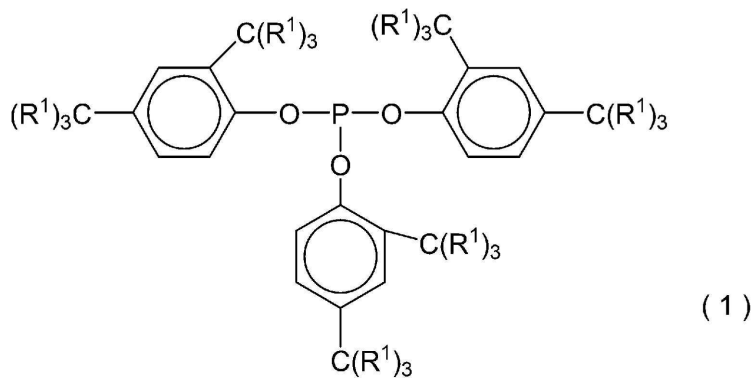
제9항에 있어서,

해당 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 0.01 내지 500몰 첨가하는 것인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조 방법.

청구항 11

이하의 공정 (a) 내지 (d)를 포함하는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법.

(a) 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정,



(식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

(b) 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,

(c) 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,



(식 중, R²는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R³은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n은 2 내지 200의 정수이다.)

및,

(d) 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정.

청구항 12

제11항에 있어서,

해당 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 0.01 내지 500몰 첨가하는 것인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매, 해당 히드로실릴화 촉매의 제조 방법, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법 및 해당 히드로실릴화 촉매를 함유하는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물, 그리고 그 경화물을 갖는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 부가 경화형 실리콘 조성물(부가 경화형 오르가노폴리실록산 조성물, 여기서 나타내는 부가 경화형 실리콘 조성물이란, 해당 조성물을 경화해서 얻어지는 경화물이 실리콘 고무 등의 고무 경화물(엘라스토머 탄성체)이어도, 실리콘 겔 등의 겔 경화물(유효한 고무 경도값을 나타내지 않는 저응력성의 비탄성체)이어도 어느 것이어도 되고, 경화 후의 경도를 제한하지 않는다)은, 주체(베이스 폴리머)로서 규소 원자에 결합된 비닐기 등의 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산, 경화제(가교제)로서 규소 원자에 결합한 수소 원자(즉, SiH기)를 갖는 오르가노하이드로폴리실록산 및 경화 촉매로서 백금계 촉매를 함유하고, 상기 규소 원자에 결합한 수소 원자의 알케닐기에 대한 부가 반응에 의해 경화물을 얻는, 밀러블형(생고무상) 혹은 액상의 부가 반응 경화형 오르가노폴리실록산 조성물로서 제조된다. 이 부가 경화형 실리콘 조성물을 가열함으로써 경화한 실리콘 고무나 실리콘 겔 등의 실리콘 경화물은, 내열성, 내후성, 내유성, 내한성, 전기 절연성 등이 우수하기 때문에, 전기 전자 부재나 광학 부재, 건축재, 자동차용 시일재 등 폭넓은 용도로 사용되고 있다.

[0003] 상기한 바와 같이 부가 경화형 실리콘 조성물은, 가열함으로써 실리콘 경화물을 얻기 때문에, 1액형의 경우에는 보존 중에 고온 조건 하에 노출되었을 경우, 증점이나 겔화 등의 성상 변화나 경화 후에 얻어지는 실리콘 경화물의 물성값이 변화해버리는 등의 문제가 발생한다. 그 때문에, 이러한 문제를 회피하기 위해서, 2액형 혹은 그 이상으로 성분을 나누고, 사용 직전에 혼합하는 혼합형의 실리콘 조성물로 하는 방법이나, 1액형 실리콘 조성물을 냉장 혹은 냉동해서 수송하는 수단이 취해지고 있다. 전자에 있어서는, 배합 변동이나 혼합 변동에 의해 얻어지는 실리콘 경화물의 물성값이 변화할 우려가 있고, 매우 고도의 배합 기술·혼합 기술이 필요해지기 때문에, 모든 사람이 사용할 수 있는 재료가 아니다. 또한, 후자에 있어서는, 보관 시부터 사용할 때까지의 사이, 냉장 혹은 냉동 조건이 필요해지기 때문에, 수송이나 보관 비용이 매우 커지고, 상업적으로 불리해지는 재료이었다. 이러한 배경 중에, 근년에는 상온(여기서는 $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ 를 가리킨다)에 있어서 장기간 보관해도 성상이나 성능이 변함없는 1액형의 부가 경화형 실리콘 조성물의 요구가 높아지고 있다.

[0004] 그러한 배경 중에, 일본 특허 제2849027호 공보(특허문헌 1)에 있어서는, 에틸렌디아민 골격의 아민 화합물을 첨가하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 상기한 공보에서는, 아민 화합물을 첨가함으로써, 전자 기관의 부식이나 전기 특성의 저하가 일어나버리는 문제가 발생한 경우가 있었다. 또한, 일본 특허 제4530147호 공보(특허문헌 2)에 있어서는, 특정한 아인산에스테르 화합물을 백금 촉매와 가열 숙성시킨 촉매를 사용하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 본 공보에서는, 가열 숙성시켜서 얻어지는 촉매의 활성이 안정되지 않는 것, 그리고 유기 과산화물을 병용하고 있는 것으로부터, 취급의 제한이나 상온에서 장시간 노출되면, 증점이나 겔화가 일어나버리기 때문에, 성능 안정성을 위해서 보관이나 수송에 있어서는 저온 조건이 필수가 되고 있다.

[0005] 또한 해외에 있어서는, 유럽 특허 출원 공개 제2050768A1호 공보, 미국 특허 제6706840호 공보(특허문헌 3, 4)에 있어서, 백금-아인산 착체를 사용하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 상기 두 공보에 있어서도, 상온에 있어서 장시간 노출되면, 증점이나 겔화가 일어나버리기 때문에, 성능 안정성을 위해서 보관이나 수송에 있어서는 저온 조건이 필수가 되고 있다.

[0006] 또한, 미국 특허 제4256616호 공보(특허문헌 5)에 있어서는, 백금-아인산 착체 및 주석염을 사용하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 본 공보에서는 주석 화합물을 사용하기 때문에, 인체에 대한 유해성이 우려되고 있고, 또한, 상온에 있어서 장시간 노출되면, 증점이나 겔화가 일어나버리기 때문에, 성능 안정성을 위해서 보관이나 수송에 있어서는 저온 조건이 필수가 되고 있다.

[0007] 또한 미국 특허 제4329275호 공보(특허문헌6)에는, 백금 촉매와 인 화합물 및 히드로퍼옥시드기를 포함하지 않는 유기 과산화물을 사용하는 방법이 제안되어 있다. 상기한 공보에서 제안된 조성물에 있어서도, 상온에 있어서 장시간 노출되면, 증점이나 겔화가 일어나버리기 때문에, 성능 안정성을 위해서 보관이나 수송에 있어서는 저온 조건이 필수가 되고 있다.

[0008] 또한 근년, 독일국 특허 출원 공표 제60316102T2호 공보(특허문헌7)에는, 백금 촉매, 아인산트리에스테르 및 유기 과산화물로부터 만들어진 1액형 오르가노폴리실록산 겔 조성물이 기재되어 있다. 이 아인산트리에스테르로서는, 아인산트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)에 대해서 설명되어 있고, 존재하는 유기 과산화물의 양은, 아인산트리에스테르를 기준으로 해서 적어도 2당량이라는 방법이 제안되어 있다. 또한, 일본 특허 공표 제2018-503709호 공보(특허문헌8)에 있어서는, 아인산트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)을 사용하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 이들 방법은, 아인산트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)을 용해시키기 위해서 크실렌과 같은 환경에 대한 부하가 큰 탄화수소계 유기 용제를 사용하고 있기 때문에, 얻어지는 실리콘 조성물 중에 탄화수소계 유기 용제를 함유해버리는 문제가 발생하고 있었다.

[0009] 또한 근년에 있어서는, 국제 공개 제2021/014970호, 일본 특허 공개 제2021-042323호 공보(특허문헌 9, 10)에 있어서, 어떤 특정한 아인산에스테르 화합물을 사용하여 보존 안정성을 높이는 방법이 제안되어 있다. 상기한 제안은 확실히 극적으로 보존 안정성이 향상되기는 하지만, 150℃ 정도의 고온에 노출시키지 않으면 충분히 경화한 실리콘 경화물을 얻을 수 없는 경우나, 아인산에스테르 화합물의 가수 분해 성능이 높기 때문에, 공기 중에 있어서의 보존성이 떨어지는 경우가 있었다.

[0010] 그 때문에, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않고, 23℃에서 액상인 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 요망되고, 그 촉매를 얻을 수 있으면, 환경에 대한 부하가 큰 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 성상이나 물성이 안정된 1액형의 부가 경화형 실리콘 조성물을 얻을 수 있기 때문에, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않고 23℃에서 액상인 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 요구가 높아지고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 제2849027호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 제4530147호 공보
(특허문헌 0003) 유럽 특허 출원 공개 제2050768A1호 공보
(특허문헌 0004) 미국 특허 제6706840호 공보
(특허문헌 0005) 미국 특허 제4256616호 공보
(특허문헌 0006) 미국 특허 제4329275호 공보
(특허문헌 0007) 독일 특허 출원 공표 제60316102T2호 공보
(특허문헌 0008) 일본 특허 공표 제2018-503709호 공보
(특허문헌 0009) 국제 공개 제2021/014970호
(특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2021-042323호 공보

발명의 내용

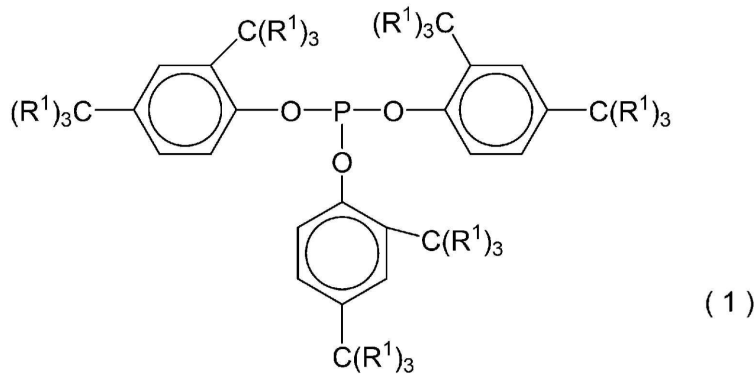
해결하려는 과제

[0012] 본 발명은, 이러한 문제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 환경에 대한 부하가 큰 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않아도 23℃에서 액체이고, 보존 안정성이 양호한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 및 그 제조 방법, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법, 해당 촉매를 함유하는, 상온(23℃±15℃)에 장시간 노출된 상태에 있어서도 성상이나 물성이 안정된 탄화수소계 유기 용제

비합유의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물, 그리고 그 경화물을 갖는 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 행한 결과, 하기 일반식 (1)



(식 중, R^1 은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제에 용해한 용액을 제조하고, 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하고, 해당 용액에, 하기 일반식 (2)



(식 중, R^2 는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R^3 은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n 은 2 내지 200의 정수이다.)

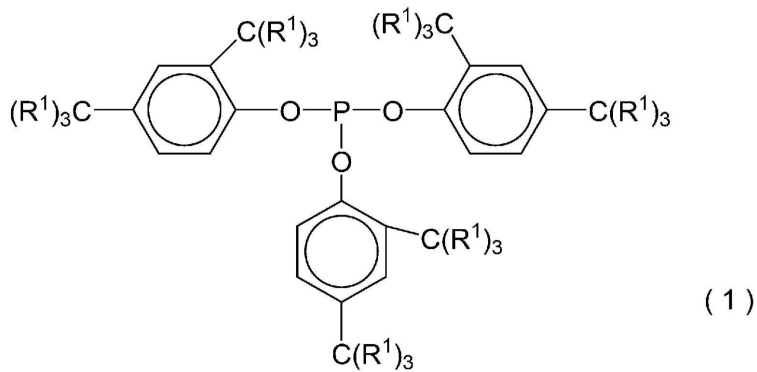
로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 상기 일반식 (2)로 나타내지는 실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액으로 한 뒤, 해당 용액으로부터 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제를 제거함으로써, 목적으로 하는 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않아도 23℃에서 장기 보존 중에 있어서도 안정적으로 액체인 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 얻어지는 것을 알아냈다.

또한, 상기에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 사용함으로써, 탄화수소계 유기 용제 비합유의 1성분형(1액형)의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 얻을 수 있고, 또한, 얻어진 1성분형의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 상온에 장시간 노출된 상태에 있어서도, 성상이나 물성이 안정된 조성물이 되는 것을 알아내고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

따라서, 본 발명은, 하기의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매, 해당 히드로실릴화 촉매의 제조 방법, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법 및 해당 히드로실릴화 촉매를 함유하는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물, 그리고 그 경화물을 갖는 물품을 제공한다.

[1]

[0023] 백금과 하기 일반식 (1)



[0024]

[0025] (식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

[0026] 로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체 및 하기 일반식 (2)



[0027]

[0028] (식 중, R²는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R³은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n은 2 내지 200의 정수이다.)

[0029] 로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 포함하는 액상의 알케닐기 함유 실록산 화합물을 포함하고, 탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않고, 23℃에서 액체인, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

[0030] [2]

[0031] 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물이, 환상 오르가노폴리실록산 화합물인, [1]에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

[0032] [3]

[0033] 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부가, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합하고 있는 것인, [1] 또는 [2]에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

[0034] [4]

[0035] 백금-아인산에스테르 착체의 0.01 내지 100몰%가, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합하고 있는 것인, [3]에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

[0036] [5]

[0037] 알케닐기 함유 실록산 화합물이, 추가로 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 및/또는 1,5-디비닐-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산을 포함하는 것인, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매.

[0038] [6]

[0039] [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 함유하는, 경화성 오르가노폴리실록산 조성물.

[0040] [7]

[0041] 탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않는, [6]에 기재된 경화성 오르가노폴리실록산 조성물.

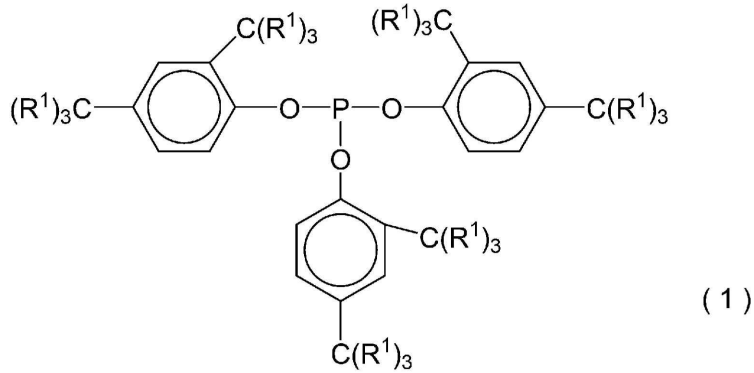
[0042] [8]

[0043] [6] 또는 [7]에 기재된 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 경화물을 갖는, 물품.

[0044] [9]

[0045] 이하의 공정 (a) 내지 (d)를 포함하는, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조 방법.

[0046] (a) 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정,



[0047]

[0048] (식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

[0049] (b) 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,

[0050] (c) 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,



[0051]

[0052] (식 중, R²는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R³은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n은 2 내지 200의 정수이다.)

[0053] 및,

[0054] (d) 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정.

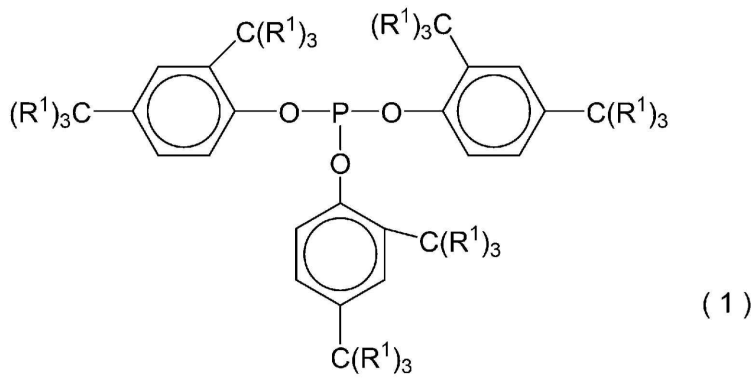
[0055] [10]

[0056] 해당 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 0.01 내지 500몰 첨가하는 것인, [9]에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조 방법.

[0057] [11]

[0058] 이하의 공정 (a) 내지 (d)를 포함하는, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법.

[0059] (a) 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정,



[0060]

[0061]

(식 중, R^1 은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

[0062]

(b) 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,

[0063]

(c) 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,



[0064]

[0065]

(식 중, R^2 는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R^3 은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n 은 2 내지 200의 정수이다.)

[0066]

및,

[0067]

(d) 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정.

[0068]

[12]

[0069]

해당 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 0.01 내지 500몰 첨가하는 것인, [11]에 기재된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법.

발명의 효과

[0070]

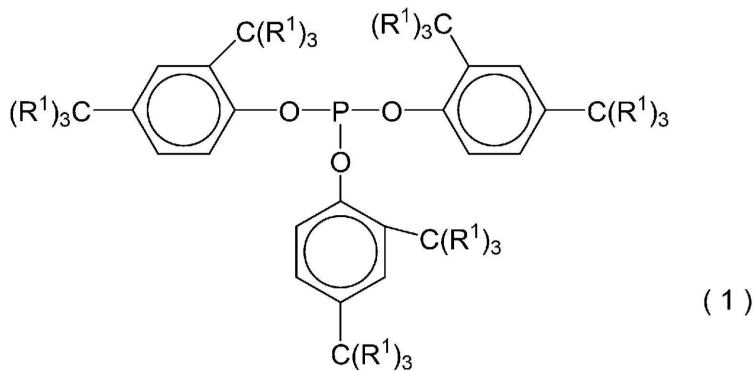
본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않아도 23℃에서 장기 보존 중에 있어서도 안정적으로 액체이기 때문에, 촉매 자체의 성상 안정성이 매우 우수하다. 또한, 그 촉매를 1성분형(1액형)의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 배합할 때는, 용이하게 균일 분산할 수 있고, 탄화수소계 유기 용제 비함유의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 얻을 수 있다. 얻어지는 탄화수소계 유기 용제 비함유의 1성분형의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 상온(23℃±15℃)에 장시간 노출된 상태에 있어서도, 성상이나 물성이 안정된 조성물을 부여하는 것이다. 나아가 탄화수소계 유기 용제 등을 포함하고 있지 않기 때문에, 매우 안전한 경화물을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071]

[백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매]

[0072] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 백금과 하기 일반식 (1)



[0073]

[0074] (식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

[0075] 로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체 및 하기 일반식 (2)



[0076]

[0077] (식 중, R²는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R³은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n은 2 내지 200의 정수이다.)

[0078] 로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 포함하는 액상의 알케닐기 함유 실록산 화합물을 포함하고, 탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않고, 23℃에서 액체인 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매이다.

[0079] 또한, 본 발명에 있어서, 23℃에서 액체란, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 해당 백금-아인산에스테르 착체가 결정화하지 않고 있는 상태를 말한다.

[0080] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부가, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합하고 있는 것인 것이 바람직하고, 백금-아인산에스테르 착체에 0.01 내지 100몰%, 특히는 0.02 내지 100몰%가, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합하고 있는 것인 것이 바람직하다. 0.01몰% 미만이면, 장기 보존 중에 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 해당 백금-아인산에스테르 착체가 결정화해서 백탁되어버리는 경우가 있다. 또한, 백금-아인산에스테르 착체와 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물은, 해당 백금-아인산에스테르 착체를 유리 상태(액상)인 해당 오르가노폴리실록산 화합물 중에 분산·용해시켜서 해당 오르가노폴리실록산 화합물과 접촉시킴으로써 배합 비율에 따라서 정량적으로 또한 용이하게, 회합체를 형성하는 것으로 생각되고, 이 회합체가 존재함으로써 백금-아인산에스테르 착체의 결정화가 억제되는 것이라고 생각된다(후술하는 실시예 1, 2, 3 및 비교예 2를 참조).

[0081] 이에 대해, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물 이외의 알케닐기 함유 실록산 화합물은, 백금-아인산에스테르 착체와 접촉하였다고 해도 유효하게 회합체를 형성하지 않는다고 생각된다(후술하는 비교예 1, 2를 참조).

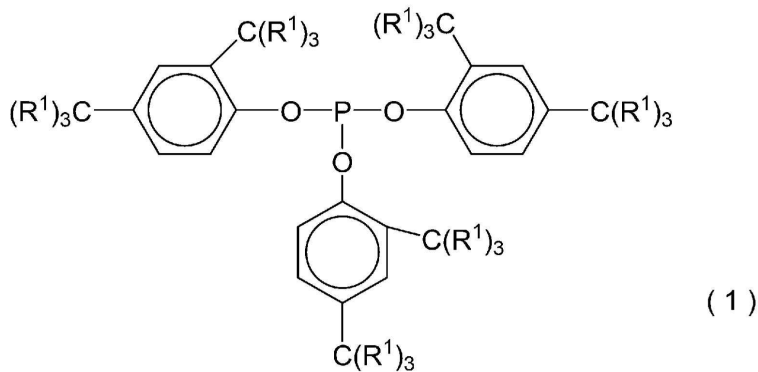
[0082] <백금-아인산에스테르 착체>

[0083] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 함유되는 백금-아인산에스테르 착체는, 백금과 후술하는 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성되는 것이다.

[0084] [아인산에스테르 화합물]

[0085] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 있어서, 백금-아인산에스테르 착체로서 함유되

는 하기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물은, 백금과 착체(백금-아인산에스테르 착체)를 형성함으로써, 본 발명의 촉매를 함유하여 이루어지는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 성상이나 물성의 보존 안정성을 각별히 향상시킬 수 있는 것이며, 필수적인 성분이다.



(식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

상기 식 (1) 중, R¹은 독립적으로, 수소 원자 혹은 탄소 원자수 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이며, 바람직하게는 탄소 원자수 1 또는 2의 1가의 지방족 탄화수소기, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1의 1가의 지방족 탄화수소기, 즉 메틸기이다.

상기 식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물의 구체예로서는, 트리스(2,4-디메틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-비스(3-에틸펜탄-3-일)페닐)포스파이트, 트리스(2,4-비스(4-프로필헵탄-4-일)페닐)포스파이트 등의 R¹이 동일 탄소수인 아인산에스테르 화합물, 또한 트리스(4-(tert-부틸)-2-메틸페닐)포스파이트, 트리스(4-(tert-부틸)-2-에틸페닐)포스파이트, 트리스(2-(tert-부틸)-4-(3-에틸펜탄-3-일)페닐)포스파이트, 트리스(2-(tert-부틸)-4-(3-메틸헥산-3-일)페닐)포스파이트 등의 R¹의 탄소수가 다른 아인산에스테르 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 특히, 입수하기 쉽고 보존 안정성의 효과가 높은 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트를 사용하는 것이 바람직하다.

백금-아인산에스테르 착체는, 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물이, 백금 원자 1몰에 대해 0.6몰을 초과하고 1.9몰 이하인 것이 바람직하고, 0.8 내지 1.5몰인 것이 바람직하다. 0.6몰 이하에서는, 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 배합한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 보존 안정성이 나빠지거나, 겔화하거나 할 경우가 있고, 1.9몰을 초과하면 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 백금-아인산에스테르 착체가 상온(23℃±15℃, 이하 동일함)에 있어서 겔정화해버려서, 액체를 유지할 수 없을 우려가 있다.

<알케닐기 함유 실록산 화합물>

본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 함유되는 알케닐기 함유 실록산 화합물은, 23℃에 있어서 액상의 것이고, 후술하는 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 포함하는 것이다.

[오르가노폴리실록산 화합물]

본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 함유되는 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물은, 전술한 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 회합함으로써, 해당 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 백금-아인산에스테르 착체가 상온에 있어서 겔정화하는 것을 방지하기 위한 필수 성분이다.



[0095]

[0096] (식 중, R^2 는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R^3 은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n 은 2 내지 200의 정수이다.)

[0097] 상기 일반식 (2)로 나타내지는 2관능성의 실록산 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물은, n 이 2 이상인(즉, $[(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{SiO}_{2/2}]$ 로 나타내지는 2관능성 실록산 단위를 2개 이상 갖는) 것으로부터, 실록산 결합(Si-O-Si)을 형성하는 에테르 산소 원자를 개재해서 서로 인접하는 2관능성 실록산 단위 중에 존재하는 분자쇄 비말단(분자쇄 도중)의 규소 원자(본 발명에 있어서는, 이하, 인접 규소 원자라고 할 경우가 있다.) 각각에 결합한 비닐기 등의 알케닐기(본 발명에 있어서는, 이하, 인접 비닐기 또는 인접 알케닐기라고 할 경우가 있다.)를 분자 중에 적어도 2개 갖는 오르가노폴리실록산이다.

[0098] 또한, 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물은, 분자쇄 말단(즉, 트리오르가노실록시 단위 또는 디오르가노히드록시실록시 단위) 이외는 상기 식 (2)로 나타내지는 단위만으로 구성되어 있는 것이 바람직하다.

[0099] 상기 식 (2) 중, R^2 는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기이며, 바람직하게는 탄소 원자수 2 내지 4의 알케닐기(비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 이소부테닐기 등), 보다 바람직하게는 탄소 원자수 2의 알케닐기, 즉 비닐기이다.

[0100] 또한 상기 식 (2) 중, R^3 은 탄소 원자수가 1 내지 10의 1가의 지방족 탄화수소기이며, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 4의 1가의 포화 지방족 탄화수소기(알킬기), 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1인 1가의 포화 지방족 탄화수소기, 즉 메틸기이다.

[0101] 또한, 상기 식 (2) 중, n 은 2 내지 200의 정수이며, 바람직하게는 3 내지 100의 정수이며, 보다 바람직하게는 4 내지 40의 정수이며, 더욱 바람직하게는 4 내지 10의 정수이다.

[0102] 상기 일반식 (2)로 나타내지는 2관능성의 실록산 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 말단은 특별히 한정되지 않지만, 해당 오르가노폴리실록산 화합물이 직쇄상 또는 분지쇄상일 경우에는, 분자쇄 말단은, 실라놀기 함유 실록시기(디오르가노히드록시실록시기) 또는 트리메틸실록시기, 디메틸비닐실록시기 등의 트리오르가노실록시기이면 된다. 또한, 해당 오르가노폴리실록산 화합물이 환상의 오르가노폴리실록산 화합물(오르가노시클로폴리실록산 화합물)일 경우에는 분자쇄 말단은 존재하지 않는다.

[0103] 또한, 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물은, 백금-아인산에스테르 착체와 회합함으로써 해당 백금-아인산에스테르 착체의 결정화를 방지하기 위한 성분이기 때문에, 백금-아인산에스테르 착체와 분산·혼합해서 해당 백금-아인산에스테르 착체와 접촉시킬 때는, 분자가 개별로 유리된 액체 상태인 것이 필요해지는 것이다.

[0104] 해당 오르가노폴리실록산 화합물의 구체예로서는, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 등의 오르가노알케닐시클로폴리실록산(여기서의 오르가노기는 알킬기를 의미한다), 오르가노알케닐실록산·디오르가노실록산 환상 공중합체(상동) 등의 인접 알케닐기 함유 환상 폴리실록산, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 평형화 반응에 의해 직쇄상으로 개환 중합시킨 인접 알케닐기 함유 실록산 폴리머(인접 알케닐기 함유 직쇄상 메틸비닐폴리실록산) 등을 들 수 있다. 여기서, 평형화 반응에 의해 직쇄상으로 개환 중합시킨 인접 알케닐기 함유 실록산 폴리머(인접 알케닐기 함유 직쇄상 메틸비닐폴리실록산)의 말단에 대해서는 전술한 바와 같이 제한되지 않지만, 트리메틸실록시기, 실라놀기 함유 실록시기(디메틸히드록시실록시기), 디메틸비닐실록시기로 한 폴리머가 적합하게 사용된다.

[0105] 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물로서는, 이들 중에서 특히 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 자체의 점도를 낮게 할 수 있는 환상 오르가노폴리실록산 화합물(오르가노시클로폴리실록산 화합물)인 것이 바람직하다.

- [0106] 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물량은, 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해 0.01 내지 500몰인 것이 바람직하고, 0.02 내지 200몰인 것이 보다 바람직하고, 0.03 내지 100몰인 것이 더욱 바람직하고, 0.05 내지 50몰인 것이 가장 바람직하다. 0.01몰 미만이면, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 백금-아인산에스테르 착체가 상온에 있어서 결정화해버려서, 액체를 유지할 수 없게 되거나, 이 촉매를 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 배합할 때에 분산성의 악하나 배합 작업성 저하 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다. 또한, 500몰을 초과하면, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 자체의 유효 백금량이 저하하기 때문에, 이 촉매를 배합한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 얻는 경우, 매우 많은 배합량이 필요해지고, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 첨가량이 증가해버리기 때문에, 기계적 특성이 저하되거나, 경화성의 저하 등의 문제를 발생시킬 가능성이 높아진다.
- [0107] [기타의 알케닐기 함유 실록산 화합물]
- [0108] 알케닐기 함유 실록산 화합물에는, 전술한 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물) 이외에, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디알릴-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디비닐-1,3-디메틸-1,3-디페닐디실록산, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라페닐디실록산 등의 알케닐기 함유 디실록산 화합물, 1,5-디비닐-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산 등의 말단 알케닐기 함유 트리실록산 화합물 등을 포함할 수 있다. 이 알케닐기 함유 디실록산 화합물이나 말단 알케닐기 함유 트리실록산 화합물은, 예를 들어 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 있어서, 백금-아인산에스테르 착체를 제조할 때에 중간 원료로서 사용되는 백금 촉매에 있어서 백금 원자에 대한 배위자로서 함유되어 있는 알케닐기 함유 실록산 화합물 등이다.
- [0109] 또한, 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 있어서, 후술하는 중간 원료인 백금 촉매(예를 들어, Karstedt 착체 등의 백금-알케닐기 함유 실록산 착체 등)를 실리콘 용액 등의 촉매 용액의 형태로 사용할 때의 단순한 실리콘계 희석제(용매)로서 사용되는, 분자쇄 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 직쇄상 디메틸폴리실록산 등의 분자쇄 도중에 알케닐기를 갖지 않는 말단 알케닐기 함유 실록시기 봉쇄 직쇄상 디오르가노폴리실록산, 특히 중합도가 14 이상의 분자쇄 도중에 알케닐기를 갖지 않는 말단 알케닐기 함유 실록시기 봉쇄 직쇄상 디오르가노폴리실록산(말단 알케닐기 함유 실리콘 오일)은, 전술한 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물 이외의 알케닐기 함유 실록산 화합물로서는 카운트하지 않으나(즉, 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 구성 성분으로부터 제외하나), 본 발명에 있어서 악영향을 미치는 일이 없기 때문에, 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액으로서 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 포함되어 있어도 된다.
- [0110] 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물 이외의 알케닐기 함유 실록산 화합물의 함유량은, 알케닐기 함유 실록산 화합물 중, 0 내지 99.5질량%인 것이 바람직하고, 0.5 내지 98질량%인 것이 보다 바람직하다. 이 화합물의 함유량이 지나치게 많으면, 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중에 있어서의 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 농도가 저하하기 때문에, 백금-아인산에스테르 착체와 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과의 회합체의 형성이 유효하게 촉진되지 않고, 장기 보존 중에 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 해당 백금-아인산에스테르 착체가 결정화해서 백탁되어버릴 경우가 있다.
- [0111] [백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조 방법]
- [0112] 전술한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 하기에 나타내는 4개의 공정을 행함으로써 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0113] (a) 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정,
- [0114] (b) 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,
- [0115] (c) 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖

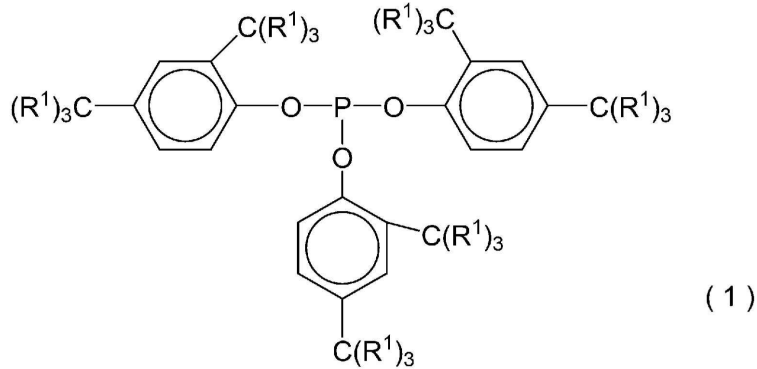
는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정 및

(d) 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정.

이하에, 각 공정을 상세하게 설명한다.

제1 공정: (a)

제1 공정은, 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 하기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정이다.



(식 중, R¹은 독립적으로 수소 원자 혹은 탄소 원자수가 1 내지 3인 1가의 지방족 탄화수소기이다.)

이것은, 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물이, 상온에 있어서 고체의 성상의 것이 많기 때문에, 그 후의 공정에서 첨가되는 백금과의 착체 형성을 신속히 행하기 위한 필수 공정이다.

[아인산에스테르 화합물]

일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물은 전술한 바와 같으며, 그 중에서 특히, 입수하기 쉽고 보존 안정성의 효과가 높은 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제]

상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물은, 상온에서 고체일 경우가 많고, 해당 아인산에스테르 화합물을 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제에 용해한 용액으로 한 후, 제2 공정에 있어서, 후술하는 백금 촉매와 혼합해서 백금-아인산에스테르 착체를 형성하는 것이 필요해진다. 또한, 본 발명에 있어서 탄화수소계 유기 용제란, 분자 중에 헥테로 원자(산소 원자, 질소 원자, 황 원자)를 함유해도 되는, 상온(23℃±15℃)에 있어서 액체인 탄화수소를 기본 골격으로 하는 유기 화합물을 의미하는 것으로서, 오르가노실란 화합물, 오르가노폴리실록산 화합물 등의 유기 규소 화합물은 제외한다. 또한, 여기서 말하는 비점은 대기압에 있어서의 비점이다.

비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제는, 직쇄상이어도 분지상이어도 된다. 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제의 구체예로서는, n-펜탄(비점: 36℃), n-헥산(비점: 68℃), 2-메틸부탄(비점: 30℃), 2,2-디메틸부탄(비점: 50℃), 2,3-디메틸부탄(비점: 58℃), 2-메틸펜탄(비점: 62℃), 3-메틸펜탄(비점: 63℃) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 특히, n-헥산(비점: 68℃)이 비교적 공업용으로서 취급하기 쉽고, 그 후의 제거 공정에 있어서 제거하기 쉽기 때문에 적합하다.

80℃ 이하의 비점이 필요한 이유는, 제조한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정에 있어서, 탄화수소계 유기 용제를 감압 증류 제거시키는 것이 적합한 것으로 여겨지는 바, 그 때, 감압 증류 제거 온도를 40℃ 이하로 해도 탄화수소계 유기 용제를 제거할 수 있고, 안정된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 얻는 것이 가능하게 되기 때문이다. 비점이 80℃를 초과하는 탄화수소계 유기 용제의 경우, 감압 증류 제거 온도를 40℃ 초과로 하지 않으면 사용한 탄화수소계 유기 용제를 완전히 제거할 수 없기 때문에, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중에 탄화수소계 유기 용제가 잔존하거나, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 용제 제거 공정의 온도에 의해 분해함으로써, 결정이 석출되거나 할 경우가 있다.

비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제의 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 일반식 (1)로 나타내지는 아인

산에스테르 화합물 100질량부에 대해 100 내지 10,000질량부, 특히 1,000 내지 5,000질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0130] 또한, 탄화수소계 유기 용제 중에, 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해하는 온도에 대해서는 40℃ 이하, 보다 바람직하게는 0 내지 35℃의 범위 내에서 용해하는 것이 바람직하다. 40℃를 초과하는 온도에서 용해할 경우, 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물이 탄화수소계 유기 용제 중에 포함되는 수분으로 가수 분해하기 쉬워지기 때문에, 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물이 인산에스테르 화합물로 변화하기 쉬워져서, 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 안정성이 저하된다. 또한, 용해하는 시간에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물이 탄화수소계 유기 용제에 용해하면 되고, 10분 내지 24시간 정도이다. 용해하는 용기에 대해서는, 산소를 차단할 수 있는 용기를 선택하는 것이 적합하다.

[0131] 제2 공정: (b)

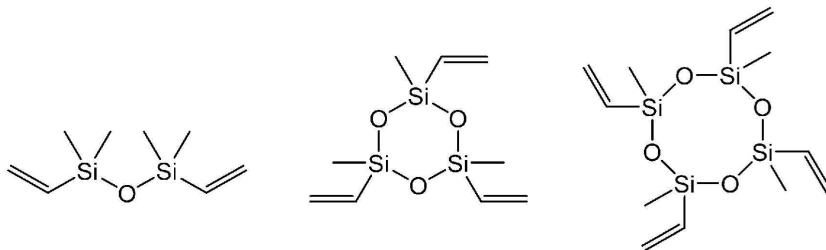
[0132] 제2 공정은, 공정 (a)에서 얻어진 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 비닐기 함유 실록산 등의 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정이다.

[0133] [백금 촉매]

[0134] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조에 있어서 사용하는 중간 원료의 백금 촉매는, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 비닐기 함유 실록산 등의 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매이며, 해당 백금 촉매는, 통상, 그 자체가 부가 경화형의 실리콘 조성물 중에 포함되는, 베이스 폴리머(알케닐기 함유 오르가노폴리실록산) 중의 알케닐기와, 가교제(오르가노하이드로겐폴리실록산) 중의 SiH기와 히드로실릴화 부가 반응에 기여하는 경화 촉매(히드로실릴화 부가 반응 촉매)이다.

[0135] 본 발명에서는, 해당 백금 촉매를, 또한 전술한 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 포함하는 용액에 분산·용해시켜서 얻어진, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 포함하는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를, 부가 경화형 실리콘 조성물(부가 경화형 오르가노폴리실록산 조성물)의 경화 촉매로서 사용함으로써 대상의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 성상이나 물성의 보존 안정성을 각별히 향상시킬 수 있다.

[0136] 여기서, 중간 원료인 백금 촉매 중, 백금-알케닐기 함유 실록산 착체 중의 알케닐기 함유 실록산으로서는, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디알릴-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디비닐-1,3-디메틸-1,3-디페닐디실록산, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 1,5-디비닐-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐시클로테트라실록산 등을 들 수 있다. 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐시클로테트라실록산의 구조를 이하에 예시한다.



[0137]

[0138] 염화백금(PtCl_4), 염화백금산(H_2PtCl_6) 또는 염화백금산염($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 비닐기 함유 실록산 등의 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매에 있어서, 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 구체예로서는, 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체), 백금-1,3-디알릴-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체, 백금-1,3-디비닐-1,3-디메틸-1,3-디페닐디실록산 착체, 백금-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산 착체, 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라페닐디실록산 착체 및 백금-1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐시클로

테트라실록산 착체 등을 들 수 있다. 백금-알케닐기 함유 실록산 착체로서는, 이들 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하고, 그들 중에 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 것도 필수 조건이다. 상기 백금 촉매 중에서도, 특히 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체)를 사용하는 것이 극히 바람직하다.

[0139] 여기서 나타내지는 백금 촉매에 있어서는, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 유기 용제류, 에탄올, n-부탄올, 2-에틸헥실 알코올 등의 알코올계 유기 용제류 등의 기본적인 탄화수소계 유기 용제(단, 테트라메틸디비닐디실록산, 트리메틸트리비닐시클로트리실록산, 테트라메틸테트라비닐시클로테트라실록산 등의 저분자 또한 비닐기를 갖는 올리고실록산류 및 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 직쇄상 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 직쇄상 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 직쇄상 메틸페닐폴리실록산 등의 직쇄상 오르가노폴리실록산(소위 실리콘 오일)은 제외한다.)는, 인체에 악영향을 미칠 우려가 발생하기 때문에, 비함유인 것을 필수로 한다.

[0140] 이 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매는, 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 배위자를 형성하는 해당 알케닐기 함유 실록산과 동일하거나 또는 이종의 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(통상, 분자쇄 양쪽 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 직쇄상 디메틸폴리실록산 등의, 분자 중에 인접 알케닐기를 갖지 않는 분자쇄 양쪽 말단 비닐디오르가노실록시기 봉쇄 직쇄상 오르가노폴리실록산)을 회석제(용매)로 한 실리콘 용액의 형태인 것이 바람직하다. 이 실리콘 용액은, 통상, 백금 원자의 함유율이 0.001 내지 0.010몰% 정도의 용액이 되도록 제조한다. 이것은, 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 안정성과 취급성(작업성)을 높이기 위해서이다. 해당 실리콘 용액이 함유하는 백금의 양(질량 농도)으로서는 0.2 내지 2.0 질량% 정도가 된다.

[0141] 상기 백금 촉매와 아인산에스테르 화합물의 첨가 비율은, 상기 백금 촉매 중의 백금 1원자에 대해, 아인산에스테르 화합물이 0.6분자를 초과하고, 1.9분자 이하의 범위 내인 양이 최적이고, 보다 바람직하게는, 해당 백금 촉매 중의 백금 1원자에 대해, 0.8분자 이상, 1.5분자 이하의 범위 내에서 첨가하는 것이 바람직하다. 해당 백금 촉매 중의 백금 1원자에 대해, 아인산에스테르 화합물이 0.6분자 이하의 경우, 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 배합한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 보존 안정성이 나빠지거나, 경화성 오르가노폴리실록산 조성물이 겔화해버릴 리스크가 높아진다. 한편, 해당 백금 촉매 중의 백금 1원자에 대해, 아인산에스테르 화합물이 1.9분자를 초과하는 경우, 제3 공정에 있어서, 제2 공정에서 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체를 전술한 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과 회합시켰다고 해도, 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 백금-아인산에스테르 착체가 상온에 있어서 결정화해서 석출할 리스크가 높아지기 때문에, 해당 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 23℃에서 액체로 유지할 수 없게 되거나, 해당 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 배합할 때에 분산성의 악화나 배합 작업성 저하 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다.

[0142] 본 공정에 있어서, 상기 백금 촉매의 첨가 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 아인산에스테르 화합물 용액에 일괄해서 투입해도 되고, 분할해서 첨가 혹은, 소정의 시간을 들여서 적하해도 된다.

[0143] 본 공정에 있어서, 상기 백금 촉매의 분산·용해는 40℃ 이하, 특히 0 내지 35℃의 온도에서 30분 이상, 특히 30분 내지 4시간 행하는 것이 바람직하다. 또한, 본 공정은 제1 공정과 마찬가지로, 산소를 차단할 수 있는 용기를 선택하는 것이 적합하고, 제1 공정의 용기를 그대로 사용할 수 있다.

[0144] 상기 조건에서 분산·용해함으로써, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체가 형성된다.

[0145] 제3 공정: (c)

[0146] 제3 공정은, 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 하기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정이다.



[0147]

[0148]

(식 중, R^2 는 탄소 원자수가 2 내지 10의 알케닐기를 나타내고, R^3 은 탄소 원자수가 1 내지 10인 1가의 지방족 탄화수소기이다. n 은 2 내지 200의 정수이다.)

[0149]

본 발명은, 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 회합시킴으로써, 탄화수소계 유기 용제를 함유하지 않아도 23℃에서 액체가 되고, 분산성이나 성상 안정성이 우수한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 얻어진다. 또한, 해당 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 경화 촉매로서 부가 경화형 실리콘 조성물(경화성 오르가노폴리실록산 조성물)에 사용한 경우, 상온에 장시간 노출된 상태에 있어서도, 성상이나 물성이 안정된 조성물을 부여할 수 있고, 또한 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 조성으로 하는 것이 가능해진다.

[0150]

여기서, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)은, 전술한 바와 같다. 또한, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물은, 백금-아인산에스테르 착체와 회합함으로써 해당 백금-아인산에스테르 착체의 결정화를 방지하기 위한 성분이며, 백금-아인산에스테르 착체와 분산·혼합해서 해당 백금-아인산에스테르 착체에 접촉시킬 때는, 분자가 개별로 유리된 액체 상태인 것인 점에 있어서, 상기 백금-알케닐기 함유 실록산 착체 중에서 백금 원자와 착체를 형성하고 있던 배위자로서의 비닐기 함유 실록산 등의 알케닐기 함유 실록산과는 상이한 것이다.

[0151]

또한, 백금-아인산에스테르 착체의 제조 공정 (b)에 있어서, 중간 원료인 백금-알케닐기 함유 실록산 착체 중에서 백금 원자와 착체를 형성하고 있던 배위자로서의 알케닐기 함유 실록산이 백금-아인산에스테르 착체로부터 해리(유리)되지만, 이 유리된 해당 알케닐기 함유 실록산이 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물) 이외의 알케닐기 함유 실록산(예를 들어, Karstedt 착체의 배위자인 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등)일 경우에는, 해당 알케닐기 함유 실록산은 상술한 바와 같이 백금-아인산에스테르 착체와 회합하지 않는 것으로 생각된다. 한편, 유리한 해당 알케닐기 함유 실록산이 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)에 해당하는 것인 경우에는, 유리된 해당 알케닐기 함유 실록산도 백금-아인산에스테르 착체와 회합체를 형성할 수 있는 것으로 생각할 수 있지만, 백금-아인산에스테르 착체와 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)과의 회합체를 보다 확실하게 형성시키는 관점에서(백금-아인산에스테르 착체의 결정화를 억제하고, 보다 확실하게 보존 안정성을 향상시키는 관점에서), 백금-아인산에스테르 착체를 제조한 후에, 또한 공정 (c)에 있어서, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)과 혼합, 접촉시키는 것이다.

[0152]

일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 사용량으로서는, 백금-아인산에스테르 착체(제2 공정에서 사용된 백금 촉매) 중의 백금 원자 1몰에 대해, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 0.01 내지 500몰의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하고, 0.02 내지 200몰인 것이 보다 바람직하고, 0.03 내지 100몰인 것이 더욱 바람직하고, 0.05 내지 50몰인 것이 가장 바람직하다. 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물이 0.01몰 미만인 경우, 백금 원자 1몰당 회합하는 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물이 매우 적어져버리기 때문에, 23℃에 있어서 액체의 성상을 유지하는 것이 곤란해지고, 결정이 석출하기 때문에, 그 촉매를 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 배합하고자 했을 때에 분산성의 악화나 배합 작업성 저하 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다. 또한, 백금-아인산에스테르 착체 중의 백금 원자 1몰에 대해, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물이 500몰 초과인 경우, 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 점도에 대한 영향이 커지고, 그 촉매를 배합할 때의 작업성 저하 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다.

[0153]

본 공정에 있어서, 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 첨가 방법에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 백금-아인산에스테르 착체를 포함하는 용액에 일괄해서 투입해도 되고, 분할해서 첨가 혹은, 소정의 시간을 들여서 적하해도 되지만, 적하에 의한 방법에서는 시간이 걸리기 때문에, 한번에 투

입하거나, 첨가하는 방법이 바람직하다.

- [0154] 본 공정에 있어서, 분산·용해는 40℃ 이하, 특히 0 내지 35℃의 온도에서 60분 이상, 특히 60분 내지 24시간 행하는 것이 바람직하다. 상기한 조건에서 분산·용해함으로써, 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물과의 회합체를 얻을 수 있다. 또한, 본 공정은 제1 공정이나 제2 공정과 마찬가지로, 산소를 차단할 수 있는 용기를 선택하는 것이 적합하고, 제1 공정 혹은 제2 공정의 용기를 그대로 사용할 수 있다.
- [0155] 상기 조건에서 분산·용해함으로써, 상기 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조할 수 있다.
- [0156] 제4 공정: (d)
- [0157] 제4 공정은, 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정이다. 본 공정은, 공정 (a) 내지 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하고, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 얻기 위한 필수 공정이다.
- [0158] 여기서 사용되는 용제 제거 방법은, 진공 펌프 등을 사용하여 용제를 감압 증류 제거하는 감압 증류 제거 방법이 적합한 것으로 여겨진다. 이것은, 감압 증류 제거 온도를 40℃ 이하, 바람직하게는 0 내지 35℃로 함으로써, 안정된 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 얻어지기 때문이다. 감압 증류 제거 시간으로서는 특별히 제한되지 않지만, 30분 내지 4시간으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 감압도에 대해서는, 사용하는 탄화수소계 유기 용제의 비점에 따라서도 다르지만, 50hPa 이하, 바람직하게는 1 내지 35hPa의 조건으로 함으로써 사용한 탄화수소계 유기 용제를 완전히 제거할 수 있다.
- [0159] 또한, 사용한 탄화수소계 유기 용제를 완전히 제거할 수 있었는지를 확인하는 방법은, 사용한 아인산에스테르 화합물, 백금 촉매, 실록산 화합물의 합계 질량과, 제4 공정 종료 후에 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 질량비로 확인 가능하다. 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 질량이, 사용한 아인산에스테르 화합물, 백금 촉매, 실록산 화합물의 합계 질량보다 많은 경우는, 탄화수소계 유기 용제가 잔존하고 있기 때문에, 본 공정 시간을 추가해서 탄화수소계 유기 용제의 제거를 더 행함으로써 완전히 제거할 수 있다.
- [0160] [백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제하는 방법]
- [0161] 전술한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 하기에 나타내는 4개의 공정을 행함으로써 결정화를 억제할 수 있다.
- [0162] (a) 비점이 80℃ 이하인 탄화수소계 유기 용제 중에, 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물을 용해한 용액을 제조하는 공정,
- [0163] (b) 해당 용액에, 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매를 첨가하고, 분산·용해시켜서, 백금과 상기 일반식 (1)로 나타내지는 아인산에스테르 화합물로 구성된 백금-아인산에스테르 착체를 함유하는 용액을 제조하는 공정,
- [0164] (c) 공정 (b)에서 얻어진 용액에, 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물을 첨가하고, 분산·용해시켜서 백금-아인산에스테르 착체의 적어도 일부와 상기 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물의 회합체를 함유하는 용액을 제조하는 공정 및
- [0165] (d) 공정 (c)에서 얻어진 용액으로부터 탄화수소계 유기 용제를 제거하는 공정.
- [0166] 결정화를 억제하는 상기 4개의 공정은, 상기 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 제조 방법에서 나타낸 4개의 공정과 마찬가지로이다.
- [0167] 상기 공정에 의해, 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 결정화를 억제할 수 있다.
- [0168] [백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 함유하는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물]
- [0169] 전술한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 다양한 수지의 경화 촉매나 경화용 촉매 등의 용도로 사용할 수 있는 것이지만, 특히 히드로실릴화 반응을 사용하여 실리콘 수지(예를 들어, 실리콘 고무나 실리콘 겔 등)로 경화할 수 있는 1성분형(1액형)의 부가 반응 경화형인 경화성 오르가노폴리실록산 조성물(예를

들어, 밀러블형(생고무상) 혹은 액상의 부가 경화형 실리콘 고무 조성물이나 부가 경화형 실리콘 겔 조성물(등)의 경화 촉매용으로서 사용한 경우, 그 특징을 발휘할 수 있다. 또한, 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0170] 그 이유는, (1) 가열 시에 있어서는, 종래 사용되고 있던 염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는 백금 촉매와 거의 동등한 경화성(히드로실릴화 부가 반응에 대한 촉매 활성)을 갖는다. 또한, (2) 상온 보관 시에 있어서는, 아인산에스테르 화합물이, 백금과 착체(백금-아인산에스테르 착체)를 형성하고 있기 때문에, 촉매 활성이 부족하고(보존 안정성이 우수하고), 히드로실릴화 반응의 진행이 매우 늦다. 따라서, 얻어지는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 상온에 장시간 노출된 상태에 있어서도, 성상이나 물성이 안정되어 있는 것이다. 또한, (3) 백금-아인산에스테르 착체와, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기를 2개 이상 갖는 오르가노폴리실록산 화합물)을 회합시킴으로써, 얻어지는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 성상을 23℃에서 액체로 유지하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 사용할 때에는, 작업성이 양호해지거나, 균일 분산하기 쉽다고 하는 장점이 있다.

[0171] 여기서, 경화성 오르가노폴리실록산 조성물(예를 들어, 부가 경화형 실리콘 고무 조성물이나 부가 경화형 실리콘 겔 조성물 등)로서는, 기본적 구성 성분으로서, 분자쇄 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 직쇄상 디메틸폴리실록산 등의 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산을 주체(베이스 폴리머)로 하고, 경화제(가교제)로서 규소 원자에 결합한 수소 원자(즉, SiH기)를 분자 중에 2개 이상 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산 및 히드로실릴화 부가 반응 촉매를 함유하고, 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(베이스 폴리머) 중의 알케닐기와 오르가노하이드로젠폴리실록산(가교제) 중에 존재하는 규소 원자 결합 수소 원자(SiH기)와의 히드로실릴화 반응에 의해 경화해서 실리콘 고무 탄성체(고무 경화물)나 실리콘 겔 경화물을 부여하는, 밀러블형(생고무상) 혹은 액상의 (1액형)부가 반응형 오르가노폴리실록산 조성물이 특히 바람직하다.

[0172] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 배합할 때의 배합량은, 해당 조성물 전체에 대한 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 중의 백금 원자의 질량 환산으로, 바람직하게는 0.1 내지 1,000ppm, 보다 바람직하게는 1 내지 500ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 300ppm 정도이면 되고, 또한, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 말단 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산(말단 알케닐기 함유 실리콘 오일) 등의 탄화수소계 유기 용제 이외의 용제를 용매로 하는 실리콘 용액 등의 촉매 용액으로서의 형태로 사용할 때에는, 예를 들어 해당 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 함유하는 용액 중의 백금 원자의 농도가 1질량%의 촉매 용액일 경우, 해당 촉매 용액의 배합량은, 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산(베이스 폴리머) 100질량부에 대해 바람직하게는 0.001 내지 10질량부이며, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 3질량부이다. 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 용액(백금 원자 1질량%)의 배합량이 0.001질량부 미만(혹은 조성물 전체에 대한 백금 원자의 질량이 0.1ppm 미만)의 경우는, 얻어지는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 경화물 강도가 저하되거나, 경화 불량으로 될 우려가 있고, 반대로 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매 용액(백금 원자 1질량%)의 배합량이 10질량부(혹은 백금 원자의 질량이 1,000ppm)를 초과해버리면, 얻어지는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물이 착색되거나, 경화할 때까지의 시간이 단시간이 되는 것 이외에, 가격적으로도 불리해진다. 또한, 촉매의 활성, 즉 경화성의 조정에 대해서는, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 첨가 농도를 증감함으로써 제어할 수 있다.

[0173] 또한, 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 배합한 부가 반응형 오르가노폴리실록산 조성물에는, 또한, 필요에 따라, 폼드 실리카(건식 실리카), 침강성 실리카(습식 실리카), 졸겔법 실리카, 용융 실리카, 파쇄 실리카, 결정성 실리카(미분말 석영) 등의 실리카계 충전제, 탄산칼슘, 폼드 이산화티타늄 등의 보강성 무기질 충전제, 규산칼슘, 이산화티타늄, 산화제2철, 카본 블랙 등의 비보강성 무기질 충전제 등의, 표면 소수화 처리 또는 미처리의 무기질 충전제나 유기 수지 벌룬 등의 각종 충전제, 실란 커플링제(예를 들어, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자로부터 선택되는 헤테로 원자를 함유하는 관능성 기(에폭시기, (메트)아크릴옥시기, 머캅토기 등)를 갖는 1가 탄화수소기를 함유하는 알콕시실란 등의 가수 분해성 오르가노실란 화합물 및/또는 그 부분 가수 분해 축합물) 등의 접착성 부여제, 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실릴기 봉쇄 디메틸폴리실록산(디메틸실리콘 오일), 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실릴기 봉쇄 디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체나 분자쇄 양쪽 말단 트리메틸실릴기 봉쇄 디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체(메틸페닐실리콘 오일) 등의 소위 무관

능 실리콘 오일 등의 가소제, 분산제(웨터), 부가 반응 제어제, 안료 페이스트나 보강성 실리콘 레진 등의 첨가제를 임의 성분으로서 배합할 수 있다.

[0174] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 배합한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 경화 조건으로서는, 가열해서 경화를 촉진하는 것이 적합하고, 예를 들어 80 내지 200℃, 특히 90 내지 150℃ 정도의 가열 온도가 바람직하다. 경화 시간에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 5 내지 240분, 특히 10 내지 120분 정도가 바람직하다.

[0175] [백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 함유하는 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 경화물을 갖는 물품]

[0176] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 배합한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 전기 전자 기기나 IGBT 등의 포팅재로서 사용한 물품, 각종 전자 기관이나 수지 케이스 등에 사용되는 접착제를 사용한 물품, 리모트 컨트롤러, 타이프 라이터, 워드 프로세서, 컴퓨터 단말기, 악기 등의 고무 접점으로서 사용되는 러버 콘택트; 건축용 가스킷; 복사기용 롤, 현상 롤, 전사 롤, 대전 롤, 급지 롤 등의 각종 롤; 오디오 장치 등의 방진 고무; 컴퓨터에 사용되는 콤팩트 디스크용 패키징, 전선 등에 사용되는 폴리머 애자, 고무 호스·니플 등 의료 기기 등에 사용되는 물품 등에 사용할 수 있다.

[0177] 실시예

[0178] 이하, 본 발명의 효과를 보다 명확히 할 목적으로, 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중, 「부」는 「질량부」를 나타내고, 「%」는 특별히 기재가 없는 한 「질량%」를 나타낸다.

[0179] [실시예 1]

[0180] 투명 유리 용기에, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트를 0.3311부 칭량하고, n-헥산(비점: 68℃)을 9.6689부 첨가하고, 밀폐한 후, 실온(23℃)에서 약 1시간 용해시켰다. 눈으로 보아 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트의 결정이 용해한 것을 확인한 뒤, 1질량%의 Pt 원자를 갖는 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체)의 실리콘 용액(용매: 중합도 180의 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산)을 10.0부 첨가하고, 밀폐한 후, 균일해지도록 30분 교반하였다. 그 후, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 0.0088부 첨가하고, 밀폐하고, 균일해지도록 60분 교반하였다. 그 후, 용액을 100ml 가지형 플라스크로 옮기고, 로터리 증발기를 사용하여 n-헥산을 감압 증류 제거하였다(조건: 30℃×2시간/약 35hPa). 100ml 가지형 플라스크에는, 무색 투명의 액체가 10.33g 얻어졌다(촉매 용액으로서의 수율(이하, 마찬가지로): 99.9%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매 I』로 한다.

[0181] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 0.05몰이 된다.)

[0182] [실시예 2]

[0183] 투명 유리 용기에, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트를 0.3311부 칭량하고, n-헥산을 9.6689부 첨가하고, 밀폐한 후, 실온에서 약 1시간 용해시켰다. 눈으로 보아 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트의 결정이 용해한 것을 확인한 뒤, 1질량%의 Pt 원자를 갖는 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체)의 실리콘 용액(용매: 중합도 180의 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산)을 10.0부 첨가하고, 밀폐한 후, 균일해지도록 30분 교반하였다. 그 후, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 0.1765부 첨가하고, 밀폐하고, 균일해지도록 60분 교반하였다. 그 후, 용액을 100ml 가지형 플라스크로 옮기고, 로터리 증발기를 사용하여 n-헥산을 감압 증류 제거하였다(조건: 30℃×2시간/약 32hPa). 100ml 가지형 플라스크에는, 무색 투명의 액체가 10.46g 얻어졌다(수율: 99.5%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매II』로 한다.

[0184] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰이 된다.)

[0185] [실시예 3]

[0186] 투명 유리 용기에, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트를 0.3311부 칭량하고, n-헥산을 9.6689부

첨가하고, 밀폐한 후, 실온에서 약 1시간 용해시켰다. 눈으로 보아 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트의 결정이 용해한 것을 확인한 뒤, 1질량%의 Pt 원자를 갖는 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체)의 실리콘 용액(용매: 중합도 180의 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산)을 10.0부 첨가하고, 밀폐한 후, 균일해지도록 30분 교반하였다. 그 후, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 2.50부 첨가하고, 밀폐하고, 균일해지도록 60분 교반하였다. 그 후, 용액을 100ml 가지형 플라스크로 옮기고, 로터리 증발기를 사용하여 n-헥산을 감압 증류 제거하였다(조건: 30℃×2시간/약 34hPa). 100ml 가지형 플라스크에는, 무색 투명의 액체가 12.80g 얻어졌다(수율: 99.8%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매III』로 한다.

[0187] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 14.2몰이 된다.)

[0188] [비교예 1]

[0189] 실시예 1에 있어서, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 대신에 1,1,3,3,5,5,7,7-옥타메틸시클로테트라실록산을 0.0088부 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 그 결과, 100ml 가지형 플라스크에는, 무색 투명의 액체가 10.33g 얻어졌다(수율: 99.9%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매IV』로 한다.

[0190] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 0몰이 된다.)

[0191] [비교예 2]

[0192] 실시예 1에 있어서, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 그 결과, 100ml 가지형 플라스크에는, 무색 투명의 액체가 10.33g 얻어졌다(수율: 99.9%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매V』로 한다.

[0193] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 0몰이 된다.)

[0194] [비교예 3]

[0195] 투명 유리 용기에, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트를 0.3311부 칭량하고, n-헵탄(비점: 98℃)을 9.6689부 첨가하고, 밀폐한 후, 실온에서 약 1시간 용해시켰다. 눈으로 보아 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트의 결정이 용해한 것을 확인한 뒤, 1질량%의 Pt 원자를 갖는 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체)의 실리콘 용액(용매: 중합도 180의 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산)을 10.0부 첨가하고, 밀폐한 후, 균일해지도록 30분 교반하였다. 그 후, 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산을 0.0088부 첨가하고, 밀폐하고, 균일해지도록 60분 교반하였다. 그 후, 용액을 100ml 가지형 플라스크로 옮기고, 로터리 증발기를 사용하여 n-헵탄을 감압 증류 제거하였다(조건: 50℃×2시간/약 35hPa). 100ml 가지형 플라스크에는, 백색 결정이 분산된 무색 투명 액체(수량: 10.96g)가 얻어지고, 결정이 석출되지 않고 있는 무색 투명의 액체는 얻을 수 없었다(수율: 106.0%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매VI』으로 한다.

[0196] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 0.05몰이 된다.)

[0197] [비교예 4]

[0198] 실시예 1에 있어서, n-헥산을 첨가하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하였다. 그 결과, 100ml 가지형 플라스크에는, 백색 결정이 분산된 무색 투명 액체(수량: 10.33g)가 얻어지고, 결정이 석출되지 않고 있는 무색 투명의 액체는 얻을 수 없었다(수율: 99.9%). 이 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액을 『촉매VII』로 한다.

[0199] (아인산에스테르 화합물의 배합량은, 백금 촉매의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰, 인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물의 배합량은, 백금 촉매의 백금 원자 1몰에 대해 0.05몰이 된다.)

[0200] [시험]

[0201] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 실리콘 용액(촉매I 내지 VII)을 사용하여, 이하의 시험을 실시하였다. 수량, 수율과 함께, 이들의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0202] [외관]

[0203] 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를, 모두 질소 충전한 밀폐 용기에 보존하였다. 그 후, 제조 직후(23℃), 23℃에 있어서 3일 후 및 3개월 후의 외관을 확인하고, 용기 내에 결정이 생성되지 않은 것을 합격, 용기 내에 결정이 생성된 것을 불합격으로 판정하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
수량 (g)	10.33	10.46	12.80	10.33	10.33	10.96	10.33
수율 (%)	99.9	99.5	99.8	99.9	99.9	106.0	99.9
외관 (제조 직후, 23℃)	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	결정 석출	결정 석출
외관 (23℃×3일 후)	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	결정 석출	결정 석출
외관 (23℃×3개월 후)	무색 투명 액체	무색 투명 액체	무색 투명 액체	결정 석출	결정 석출	결정 석출	결정 석출
판정	합격	합격	합격	불합격	불합격	불합격	불합격

[0204]

[0205] [평가]

[0206] 실시예 1 내지 3에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 본 발명의 요건을 충족시키는 것이다. 실시예 1 내지 3은, 모두 아인산에스테르 화합물의 배합량이 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해 1.0몰이 되고 있다. 실시예 1 내지 3에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 밀폐 조건 하, 23℃×3개월 방치 후에도 결정 석출이 억제되고 있고, 정상 안정성이 높은 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 얻어지고 있는 것을 알았다.

[0207] 또한, 아인산에스테르 화합물의 배합량을 백금 촉매 중의 백금 원자 1몰에 대해, 0.1몰 단위로 1.0몰에서 1.9몰까지 변경하고, 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 조작을 행해서 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 제조한 바, 모두 23℃에서 무색 투명의 액체가 얻어지고, 23℃에 있어서 3개월 후에도 무색 투명 액체인 것을 확인하였다.

[0208] 이에 대해, 비교예 1, 2의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 일반식 (2)로 나타내지는 단위를 갖는 오르가노폴리실록산 화합물(인접 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산 화합물)을 첨가하고 있지 않기 때문에, 제조 당초는 무색 투명 액체의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 얻어지지만, 장기적인 정상 안정성이 부족하기 때문에, 경시 시 결정이 석출해버렸다. 또한, 비교예 3의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 아인산에스테르 화합물을 용해시키는 탄화수소계 유기 용제로서 비점이 80℃ 초과인 n-헵탄을 사용하고 있기 때문에, 감압 증류 제거의 온도를 보다 고온으로 해도 사용한 n-헵탄을 완전히 증류 제거할 수 없고, 가열 온도를 높게 한 결과, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 아인산에스테르 화합물의 배위가 끊어져 결정이 석출해버리고, 액체의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 얻을 수 없었다. 비교예 4의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 아인산에스테르 화합물을 탄화수소계 유기 용제에 용해하지 않고 백금 촉매에 대한 배위를 행하였지만, 아인산에스테르 화합물은 용해하는 일 없이 결정이 분산한 액체가 얻어졌다.

[0209] 상기한 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 안정된 액체의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 얻어진다.

[0210] [백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 이용한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 관한 실시예]

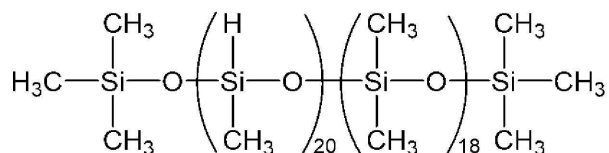
[0211] 이하, 본 발명에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 효과를 보다 명확히 할 목적으

로, 이 촉매(밀폐 하에, 23℃에서 3개월간 보존한 것)를 이용한 경화성 오르가노폴리실록산 조성물에 관한 실시예 및 비교예를 또한 상세하게 설명한다. 또한, 이하는 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 실시예 및 비교예가 되고 있지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0212] [조성물 실시예 1]

[0213] 디메틸실록산 단위 99.85몰%, 메틸비닐실록산 단위 0.125몰%, 디메틸비닐실록시 단위 0.025몰%을 포함하고, 평균 중합도가 6,000인 디메틸폴리실록산 생고무 100질량부, BET법 비표면적이 $200\text{m}^2/\text{g}$ 의 폼드 실리카(에어로실 200, 닛본 에어로실 가부시키가이샤제) 55질량부, 디메틸디메톡시실란(표면 처리제) 12질량부, 비닐트리메톡시실란(표면 처리제) 0.2질량부, 양쪽 말단 실라놀기를 갖고, 평균 중합도 4, 23℃에 있어서의 점도가 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 인 디메틸폴리실록산(분산제) 12질량부 및 3질량% 칼륨실리코네이트 0.15질량부를 첨가하고, 170℃에서 2시간, 니더에 의해 혼합 하에서 가열한 후, 베이스 컴파운드(1)를 제조하였다.

[0214] 해당 베이스 컴파운드(1)에, 디메틸폴리실록산 생고무 100질량부에 대해, 하기 식으로 나타내지는 오르가노하이드로젠 실록산(SiH량; $0.00726\text{몰}/\text{g}$) 1.7질량부, 실시예 1에서 제조한 『촉매I』을 0.05질량부 및 에틸닐메틸테실카르비놀(부가 반응 제어제) 0.00080질량부를 첨가하고, 2개 롤로 균일하게 혼합해서 생고무 상에 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물I을 제조하였다.



[0215]

[0216] [조성물 실시예 2]

[0217] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 실시예 2에서 제조한 『촉매II』를 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물II를 제조하였다.

[0218] [조성물 실시예 3]

[0219] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 실시예 3에서 제조한 『촉매III』을 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물III을 제조하였다.

[0220] [조성물 비교예 1]

[0221] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 비교예 1에서 제조한 『촉매IV』를 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물IV를 제조하였다.

[0222] [조성물 비교예 2]

[0223] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 비교예 2에서 제조한 『촉매V』를 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물V를 제조하였다.

[0224] [조성물 비교예 3]

[0225] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 비교예 3에서 제조한 『촉매VI』을 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물VI를 제조하였다.

[0226] [조성물 비교예 4]

[0227] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 비교예 4에서 제조한 『촉매VII』을 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물VII을 제조하였다.

[0228] [조성물 비교예 5]

[0229] 조성물 실시예 1에 있어서, 『촉매I』 대신에 1질량%의 Pt 원자를 갖는 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체(Karstedt 착체)의 용액(용매: 중합도 180의 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산)을 0.05질량부 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물VIII을 제조하였다.

[0230] [시험]

[0231] 상기 조성물 실시예 1 내지 3 및 조성물 비교예 1 내지 5에서 얻어진 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 사용하여, 이하의 시험을 실시하였다. 상기 촉매의 외관 합격 여부 판정과 함께, 이들의 결과를 표 2에 나타낸다.

[0232] [1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물 제조 시의 작업성(촉매 첨가 시 작업성)]

[0233] 상기 조성물 실시예 1 내지 3 및 조성물 비교예 1 내지 5에서 제조한 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 제조할 때, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 성상이 23℃에 있어서 액체이며, 첨가 시, 문제가 발생하지 않았던 것을 합격으로 판정하고, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매가 결정화하고 있어서, 첨가 시, 작업성에 문제가 발생한 것은 불합격으로 판정하였다.

[0234] [1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 보존 안정성]

[0235] 상기 조성물 실시예 1 내지 3 및 조성물 비교예 1 내지 5에서 제조한 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 보존 안정성(보존 후의 경화성)은, 얻어진 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 초기 경화성과 23℃에서 6개월 보존한 후의 경화성을, 레오미터(ALPHA TECHNOLOGIES사제 RUBBER PROCESS ANALYZER RPA2000)를 사용하여, 측정 온도 150℃에서, 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 경화 토크를 경시적으로 측정하고, 측정 개시부터 최대 토크값의 50%의 토크값에 달했을 때의 시간(T50)을 확인하여, 비교하였다. 또한, 이때, 23℃에서 6개월 후까지 평가할 수 있었던 것을 합격으로 판정하였다.

표 2

	조성물 실시예1	조성물 실시예2	조성물 실시예3	조성물 비교예1	조성물 비교예2	조성물 비교예3	조성물 비교예4	조성물 비교예5
촉매 외관 합격 여부 판정	합격	합격	합격	불합격	불합격	불합격	불합격	—
촉매 첨가 시 작업성	합격	합격	합격	불합격	불합격	불합격	불합격	합격
초기 T50* (분)	0.56	0.58	0.60	0.56	0.57	0.54	0.40	0.37
23℃×6개월 보존 후 T50* * (분)	0.49	0.52	0.55	0.49	0.50	0.44	측정 불능	측정 불능
T50* * - T50*	-0.07	-0.06	-0.05	-0.07	-0.07	-0.10	계산 불능	계산 불능
조성물 합격 여부 판정	합격	합격	합격	합격	합격	합격	불합격	불합격

[0236]

[0237] [조성물 평가]

[0238] 실시예 1 내지 3에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 본 발명의 요건을 충족시키는 것이며, 그들을 사용한 조성물 실시예 1 내지 3의 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 촉매 첨가 시의 작업성이 양호하고, 150℃, 10분간 경화하여, 경화성도 양호한 것을 확인하였다. 또한, 23℃에 있어서의 보존 안정성(보존 후의 경화성)도 양호하다는 것을 알았다.

[0239] 이에 대해, 비교예 1 내지 3의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 23℃, 3개월 후 또는 제조 직후(23℃)에 있어서 결정이 석출해버리고 있기 때문에, 촉매 자체의 외관 합격 여부 판정에서는 불합격이며, 또한, 조성물에 대한 촉매 첨가 시에, 석출한 결정 성분(고체)을 제거함과 함께, 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매의 액체상 성분만을 필요량 배합하는 것이 필요했기 때문에, 작업성에 있어서도 불합격이 되었다. 또한, 그들 촉매(액체상 성분만)를 사용한 조성물 비교예 1 내지 3의 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은 양호한 보존 안정성(보존 후의 경화성)을 나타냈다.

[0240] 또한 비교예 4의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 제조 시에 탄화수소계 유기 용제를 사용하지 않고, 아인산에스테르 화합물과 백금과의 착체 형성이 불량이었기 때문에, 그것을 사용하여 제조한 조성물 비교예 4의 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 촉매 첨가 시의 작업성이 불합격이 되고, 또한 보존 안정성(보존 후의 경화성)이 저하되는 결과가 되었다.

[0241] 조성물 비교예 5에 있어서는, 아인산에스테르와의 착체 형성 및 실록산 화합물과의 회합을 하지 않고,

염화백금, 염화백금산 또는 염화백금산염과 알케닐기 함유 실록산으로부터 형성된 백금-알케닐기 함유 실록산 착체의 1종 또는 2종 이상에서 선택되는, 탄화수소계 유기 용제를 포함하지 않는 백금 촉매(Karstedt 착체) 자체를 직접 사용한 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물의 예시이다. 본 촉매를 사용하여 제조한 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 촉매 첨가 시의 작업성은 양호하지만, 보존 안정성(보존 후의 경화성)이 저하되는 결과가 되었다.

[0242] 상기한 결과로부터, 본 발명에서 얻어진 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매를 사용한 1성분형 밀러블형 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 작업성 향상과 보존 안정성의 점에서 매우 우수한 성능을 발휘하는 것을 알았다.

산업상 이용가능성

[0243] 본 발명의 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매는, 종래, 결정이 생성해버리는 백금-아인산에스테르 착체 함유 히드로실릴화 촉매에 있어서도, 탄화수소계 유기 용제를 사용하지 않고, 23℃에 있어서 액체의 성상을 유지할 수 있다. 그 때문에, 히드로실릴화 촉매 자체의 성상 안정성의 향상과, 이 촉매를 사용하여 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 제조할 때의 작업성 향상 및 탄화수소계 유기 용제 비함유인 안전성이 높은 경화성 오르가노폴리실록산 조성물을 얻을 수 있다. 그 때문에, 인체에 대한 악영향도 매우 적다. 또한, 얻어진 탄화수소계 유기 용제 비함유의 경화성 오르가노폴리실록산 조성물은, 상온에 장시간 노출된 상태에 있어서도, 성상이나 물성이 안정된 조성물이 될 수 있기 때문에, 전기 기기, 자동차, 건축, 의료, 식품 분야 등 폭넓은 응용을 기대할 수 있다.