



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117836373 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 05

(21) 申请号 202280053917.0

(22) 申请日 2022.07.22

(30) 优先权数据

2021-126648 2021.08.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/028469 2022.07.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/013443 JA 2023.02.09

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 荒木正

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.

C08L 83/07 (2006.01)

C08K 5/524 (2006.01)

权利要求书3页 说明书24页

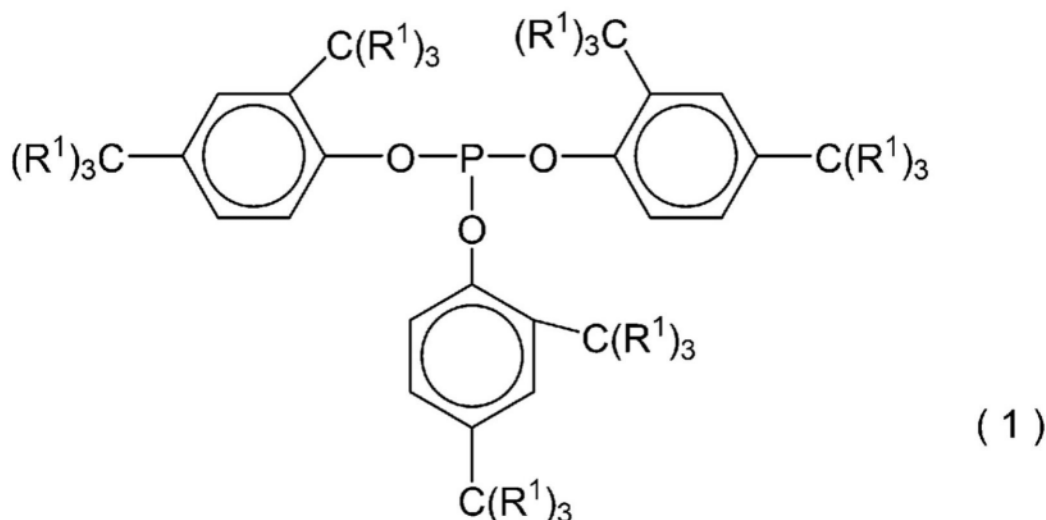
(54) 发明名称

含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂、其制造方法、抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法和固化性有机聚硅氧烷组合物以及物品

(57) 摘要

包含由铂和特定结构的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物、和包含具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的液体的含有烯基的硅氧烷化合物、不含烃系有机溶剂、23℃下为液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的保存稳定性良好,通过使用该催化剂,从而能够容易地得到不含烃系有机溶剂的单组分型(单液型)的固化性有机聚硅氧烷组合物,进而,得到的单组分型的固化性有机聚硅氧烷组合物成为即使在常温下长时间暴露的状态下性状、物理性质也稳定的组合物。

1. 含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其包含:由铂与由下述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物、和包含具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的液体的含有烯基的硅氧烷化合物,所述氢化硅烷化催化剂不含烃系有机溶剂,23℃下为液体,



式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烷基,



式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烷基, n 为2~200的整数。

2. 根据权利要求1所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物为环状有机聚硅氧烷化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合。

4. 根据权利要求3所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,铂-亚磷酸酯络合物的0.01~100摩尔%与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,含有烯基的硅氧烷化合物还包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和/或1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷。

6. 固化性有机聚硅氧烷组合物,其含有根据权利要求1~5中任一项所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。

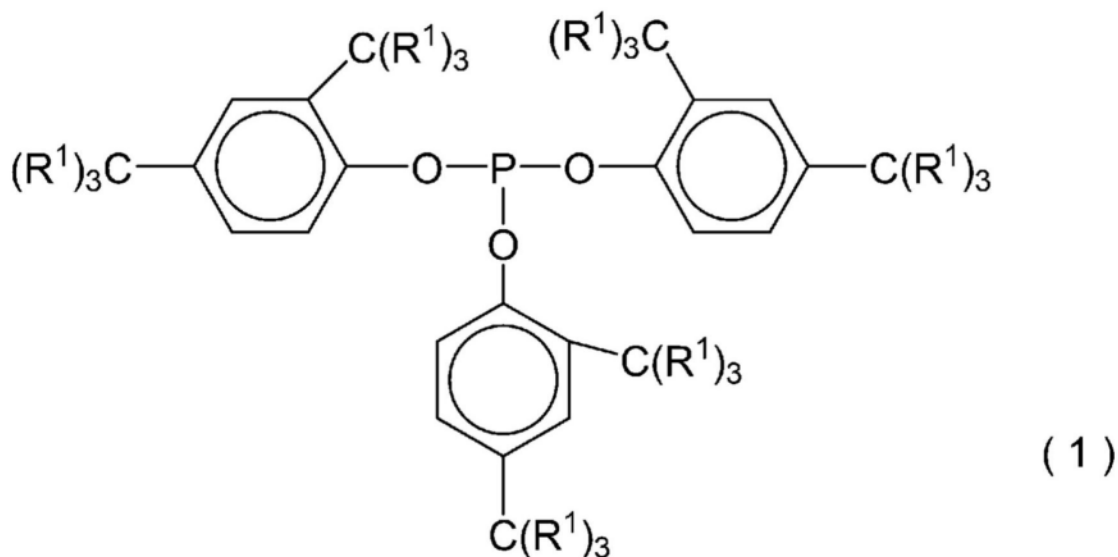
7. 根据权利要求6所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其不含烃系有机溶剂。

8. 物品,其具有根据权利要求6或7所述的固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

9. 含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制造方法,其包括以下的工序(a)~

(d),

(a) 制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中溶解有由下述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物的溶液的工序,



式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烷基,

(b) 在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,从而制备含有由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序,

(c) 在工序(b)中得到的溶液中添加具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,从而制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缔合物的溶液的工序,



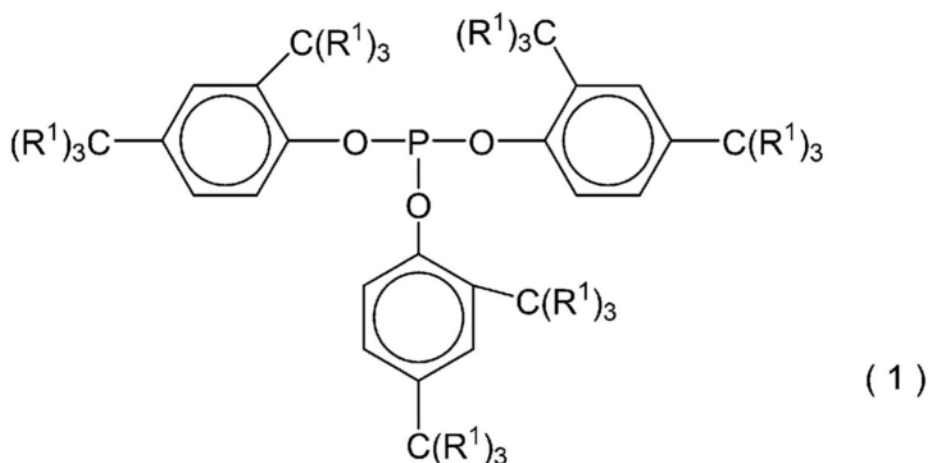
式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烷基, n 为2~200的整数,和

(d) 从工序(c)中得到的溶液将烃系有机溶剂除去的工序。

10. 根据权利要求9所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制造方法,其中,相对于该铂-亚磷酸酯络合物中的1摩尔铂原子,添加0.01~500摩尔的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物。

11. 抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法,其包括以下的工序(a)~(d),

(a) 制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中溶解有由下述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物的溶液的工序,



式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烃基,

(b) 在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,制备含有由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序,

(c) 在工序(b)中得到的溶液中添加具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缩合物的溶液的工序,



式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烃基, n 为2~200的整数,和

(d) 从工序(c)中得到的溶液将烃系有机溶剂除去的工序。

12. 根据权利要求11所述的抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法,其中,相对于该铂-亚磷酸酯络合物中的1摩尔铂原子,添加0.01~500摩尔的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物。

含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂、其制造方法、抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法和固化性有机聚硅氧烷组合物以及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂、该氢化硅烷化催化剂的制造方法、抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法、和含有该氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物以及具有其固化物的物品。

背景技术

[0002] 所谓加成固化型有机硅组合物(对于加成固化型有机聚硅氧烷组合物、所谓在此所示的加成固化型有机硅组合物而言,将该组合物固化得到的固化物可为硅橡胶等橡胶固化物(弹性体),也可作为有机硅凝胶等凝胶固化物(不显示有效的橡胶硬度值的低应力性的非弹性体),不限制固化后的硬度),作为混炼型(生橡胶状)或液体的加成反应固化型有机聚硅氧烷组合物制备,该混炼型(生橡胶状)或液体的加成反应固化型有机聚硅氧烷组合物含有作为主剂(基础聚合物)的具有与硅原子结合的乙烯基等烯基的有机聚硅氧烷、作为固化剂(交联剂)的具有与硅原子结合的氢原子(即, SiH基)的有机氢聚硅氧烷、和作为固化催化剂的铂系催化剂,通过上述与硅原子结合的氢原子的与烯基的加成反应,得到固化物。通过将该加成固化型有机硅组合物加热而固化的硅橡胶、有机硅凝胶等有机硅固化物由于耐热性、耐候性、耐油性、耐寒性、电绝缘性等优异,因此在电气电子构件、光学构件、建材、汽车用密封材料等广阔的用途中使用。

[0003] 如上所述加成固化型有机硅组合物通过进行加热而得到有机硅固化物,因此在单液型的情况下在保存中暴露于高温条件下的情况下,产生粘度增加、凝胶化等性状变化、固化后得到的有机硅固化物的物理性质值变化等不利情形。因此,为了避免这样的问题,采取了将成分分为双液型或其以上,制成在使用前即刻混合的混合型的有机硅组合物的方法;将单液型有机硅组合物冷藏或冷冻进行输送的手段。在前者中,担心由于配混波动、混合波动,得到的有机硅固化物的物理性质值变化,需要非常高度的配混技术、混合技术,不是大众能够使用的材料。另外,在后者中,从保存时直至使用的期间,需要冷藏或冷冻条件,输送、保存费用变得非常大,是商业上变得不利的材料。在这样的背景中,近年来,即使在常温(在此,是指 $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$)下长期保存、性状、性能也不变化的单液型的加成固化型有机硅组合物的需求高涨。

[0004] 在这样的背景中,在日本专利第2849027号公报(专利文献1)中提出了添加乙二胺骨架的胺化合物的方法。但是,在上述的公报中,通过添加胺化合物,有时发生引起电子基板的腐蚀、电特性的降低的问题。另外,在日本专利第4530147号公报(专利文献2)中提出了使用特定的亚磷酸酯化合物与铂催化剂加热熟化而成的催化剂的方法。但是,在本公报中,加热熟化而得到的催化剂的活性不稳定,以及将有机过氧化物并用,因此处置的限制、如果在常温下长时间暴露则发生粘度增加、凝胶化,因此为了性能稳定性,在保存、输送中需要低温条件。

[0005] 另外,在海外,在欧洲专利申请公开第2050768A1号公报、美国专利第6706840号公报(专利文献3、4)中提出了使用铂-亚磷酸络合物的方法。但是,在上述2个公报中,如果在常温下长时间暴露,则发生粘度增加、凝胶化,因此为了性能稳定性,在保存、输送中需要低温条件。

[0006] 另外,在美国专利第4256616号公报(专利文献5)中,提出了使用铂-亚磷酸络合物和锡盐的方法。但是,在本公报中使用锡化合物,因此担心对人体的危害性,另外,如果在常温下长时间暴露,则发生粘度增加、凝胶化,因此为了性能稳定性,在保存、输送中需要低温条件。

[0007] 进而,在美国专利第4329275号公报(专利文献6)中提出了使用铂催化剂和磷化合物、和不含氢过氧化物基的有机过氧化物的方法。在上述的公报中提出的组合物中,如果在常温下长时间暴露,则发生粘度增加、凝胶化,因此为了性能稳定性,在保存、输送中需要低温条件。

[0008] 另外,近年来,在德国专利申请公报第60316102T2号公报(专利文献7)中记载了由铂催化剂、亚磷酸三酯、和有机过氧化物制作的单液型有机聚硅氧烷凝胶组合物。作为该亚磷酸三酯,对于亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯进行了说明,提出了存在的有机过氧化物的量以亚磷酸三酯为基准、至少为2当量的方法。另外,在日本特表2018-503709号公报(专利文献8)中提出了使用亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯的方法。但是,这些方法为了使亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯溶解,使用了二甲苯这样的对环境的负担大的烃系有机溶剂,因此产生了在得到的有机硅组合物中含有烃系有机溶剂的问题。

[0009] 另外,近年来,在国际公开第2021/014970号、日本特开2021-042323号公报(专利文献9、10)中,提出了使用某特定的亚磷酸酯化合物、提高保存稳定性的方法。上述的提案虽然确实戏剧性地使保存稳定性提高,但如果不暴露于150℃左右的高温,则不能得到充分地固化的有机硅固化物;由于亚磷酸酯化合物的水解性能高,因此有时空气中的保存性差。

[0010] 因此,迫切希望有不含烃系有机溶剂、在23℃下为液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,如果能够得到该催化剂,就能够得到不含对环境的负担大的烃系有机溶剂的性状、物理性质稳定的单液型的加成固化型有机硅组合物,因此对不含烃系有机溶剂、在23℃下为液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的需求高涨。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本专利第2849027号公报

[0014] 专利文献2:日本专利第4530147号公报

[0015] 专利文献3:欧洲专利申请公开第2050768A1号公报

[0016] 专利文献4:美国专利第6706840号公报

[0017] 专利文献5:美国专利第4256616号公报

[0018] 专利文献6:美国专利第4329275号公报

[0019] 专利文献7:德国专利申请公报第60316102T2号公报

[0020] 专利文献8:日本特表2018-503709号公报

[0021] 专利文献9:国际公开第2021/014970号

[0022] 专利文献10:日本特开2021-042323号公报

发明内容

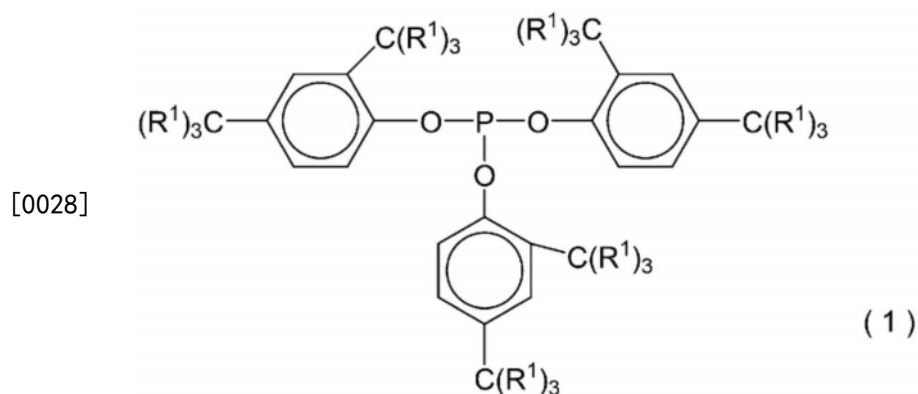
[0023] 发明要解决的课题

[0024] 本发明为了解决这样的问题而完成,目的在于提供即使不含对环境的负担大的烃系有机溶剂、在23℃下也为液体、保存稳定性良好的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂及其制造方法、抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法、含有该催化剂的、在常温(23℃±15℃)下长时间暴露的状态下性状、物理性质也稳定的不含烃系有机溶剂的固化性有机聚硅氧烷组合物以及具有其固化物的物品。

[0025] 用于解决课题的手段

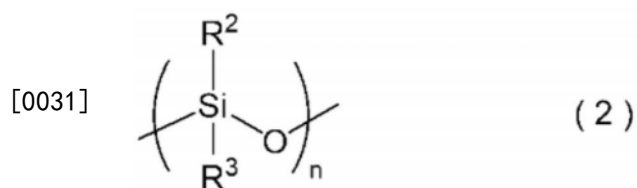
[0026] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现:通过制备将由下述通式(1)

[0027] [化1]



[0029] (式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烃基。)表示的亚磷酸酯化合物溶解于沸点为80℃以下的烃系有机溶剂的溶液,在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,从而制备含有由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液,在该溶液中添加具有由下述通式(2)

[0030] [化2]



[0032] (式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 为碳原子数为1~10的1价的脂肪族烃基。 n 为2~200的整数。)

[0033] 表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,从而制成含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与由上述通式(2)表示的硅氧烷化合物的缩合物的溶液后,从该溶液中将沸点为80℃以下的烃系有机溶剂除去,从而得到目标的即使不含烃系有机溶剂在23℃下长期保存中也稳定且为液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。

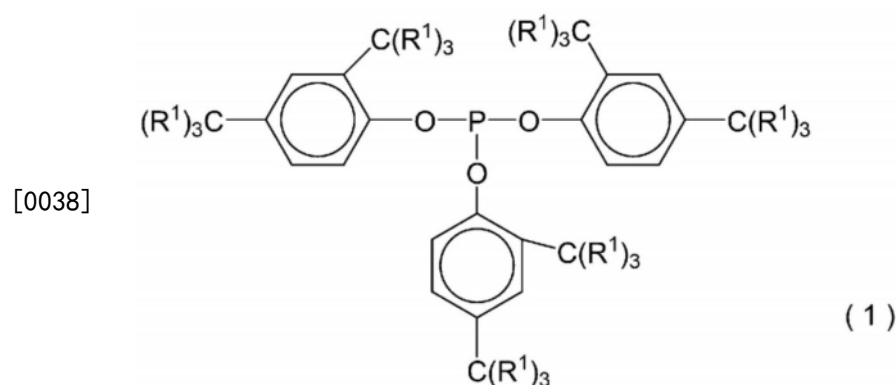
[0034] 另外,通过使用上述得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,能够得到不含烃系有机溶剂的单组分组分型(单液型)的固化性有机聚硅氧烷组合物,进而,得到

的单组分型的固化性有机聚硅氧烷组合物成为即使在常温下长时间暴露的状态下性状、物理性质也稳定的组合物,完成了本发明。

[0035] 因此,本发明提供下述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂、该氢化硅烷化催化剂的制造方法、抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法、和含有该氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物、以及具有其固化物的物品。

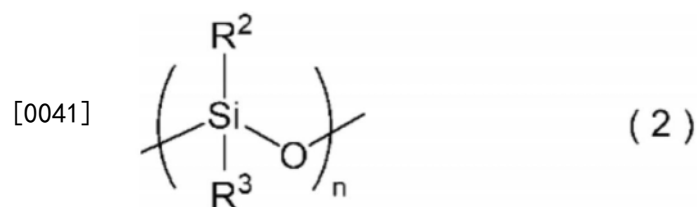
[0036] [1]含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其包含:由铂与下述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物、和包含具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的液体的含有烯基的硅氧烷化合物,所述氢化硅烷化催化剂不含烃系有机溶剂,23℃下为液体,

[0037] [化3]



[0039] (式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烷基。)

[0040] [化4]



[0042] (式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烷基。 n 为2~200的整数。)

[0043] [2]根据[1]所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物为环状有机聚硅氧烷化合物。

[0044] [3]根据[1]或[2]所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合。

[0045] [4]根据[3]所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,铂-亚磷酸酯络合物的0.01~100摩尔%与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合。

[0046] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,其中,含有烯基的硅氧烷化合物还包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和/或1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷。

[0047] [6]固化性有机聚硅氧烷组合物,其含有根据[1]~[5]中任一项所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。

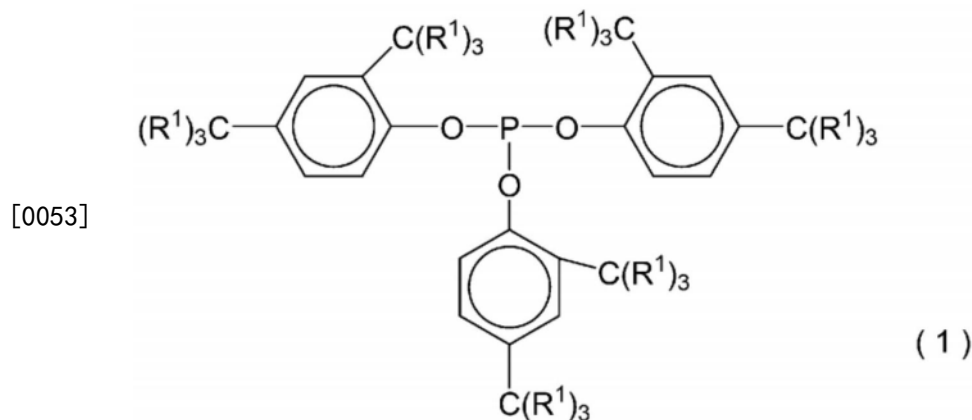
[0048] [7]根据[6]所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其不含烃系有机溶剂。

[0049] [8]物品,其具有根据[6]或[7]所述的固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

[0050] [9]含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制造方法,其包括以下的工序(a)~(d),

[0051] (a)制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中溶解了由下述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物的溶液的工序,

[0052] [化5]

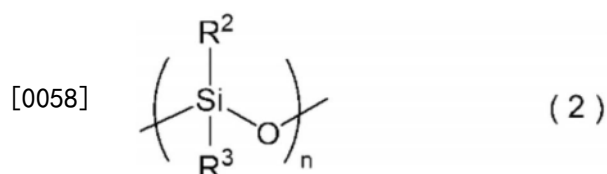


[0054] (式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烷基。)

[0055] (b)在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐和含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,从而制备含有由铂和所述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序,

[0056] (c)在工序(b)中得到的溶液中添加具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,从而制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缩合物的溶液的工序,

[0057] [化6]



[0059] (式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烷基。 n 为2~200的整数。)和

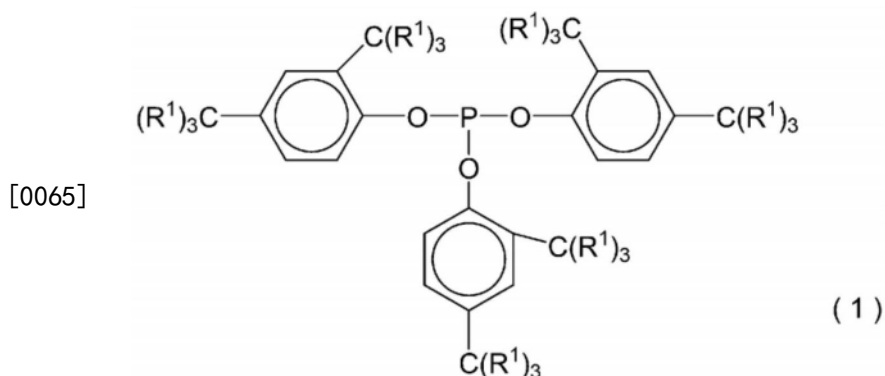
[0060] (d)从工序(c)中得到的溶液将烃系有机溶剂除去的工序。

[0061] [10]根据[9]所述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制造方法,其中,相对于该铂-亚磷酸酯络合物中的1摩尔铂原子,添加0.01~500摩尔的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物。

[0062] [11]抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法,其包括以下的工序(a)~(d),

[0063] (a)制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中溶解了由下述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物的溶液的工序,

[0064] [化7]

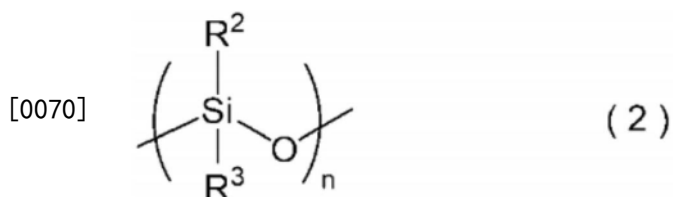


[0066] (式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烃基。)

[0067] (b) 在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,从而制备含有由铂和由所述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序,

[0068] (c) 在工序(b)中得到的溶液中添加具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,从而制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缔合物的溶液的工序,

[0069] [化8]



[0071] (式中, R^2 表示碳原子数为2~10的烯基, R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烃基。 n 为2~200的整数。)和

[0072] (d) 从工序(c)中得到的溶液将烃系有机溶剂除去的工序。

[0073] [12]根据[11]所述的抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法,其中,相对于该铂-亚磷酸酯络合物中的1摩尔铂原子,添加0.01~500摩尔的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物。

[0074] 发明的效果

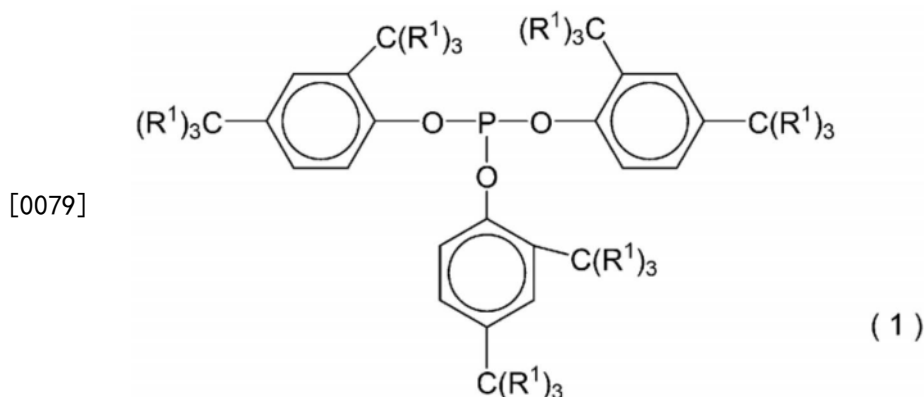
[0075] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂即使不含烃系有机溶剂,在23℃下长期保存中也稳定地为液体,因此催化剂自身的性状稳定性非常优异。另外,将该催化剂在单组分型(单液型)的固化性有机聚硅氧烷组合物中配混时,能够容易地均匀分散,能够得到不含烃系有机溶剂的固化性有机聚硅氧烷组合物。得到的不含烃系有机溶剂的单组分型的固化性有机聚硅氧烷组合物即使在常温(23℃±15℃)下长时间暴露的状态下也可形成性状、物理性质稳定的组合物。进而由于不含烃系有机溶剂等,因此能够得到非常安全的固化物。

具体实施方式

[0076] [含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂]

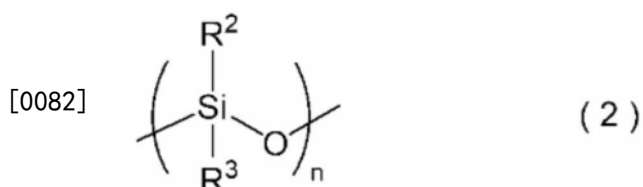
[0077] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂包含：由铂与下述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物、和包含具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的液体的含有烯基的硅氧烷化合物，该氢化硅烷化催化剂不含烃系有机溶剂，23℃下为液体。

[0078] [化9]



[0080] (式中， R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烷基。)

[0081] [化10]



[0083] (式中， R^2 表示碳原子数为2~10的烯基， R^3 是碳原子数为1~10的1价的脂肪族烷基， n 为2~200的整数。)

[0084] 应予说明，在本发明中，所谓23℃下为液体，是指含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的该铂-亚磷酸酯络合物尚未结晶化的状态。

[0085] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂优选为铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合了的催化剂，优选为铂-亚磷酸酯络合物的0.01~100摩尔%、特别是0.02~100摩尔%与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合了的催化剂。如果不到0.01摩尔%，有时在长期保存中含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的该铂-亚磷酸酯络合物结晶化而白浊。再有，认为铂-亚磷酸酯络合物与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物通过使该铂-亚磷酸酯络合物在游离状态(液体)的该有机聚硅氧烷化合物中分散、溶解而与该有机聚硅氧烷化合物接触，从而根据配混比率，定量地且容易地形成缔合物，认为通过该缔合物存在，从而抑制铂-亚磷酸酯络合物的结晶化(参照后述的实施例1、2、3和比较例2)。

[0086] 对此，认为具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物以外的含有烯基的硅氧烷化合物即使与铂-亚磷酸酯络合物接触，也不会有效地形成缔合物(参照后述的比较例1、2)。

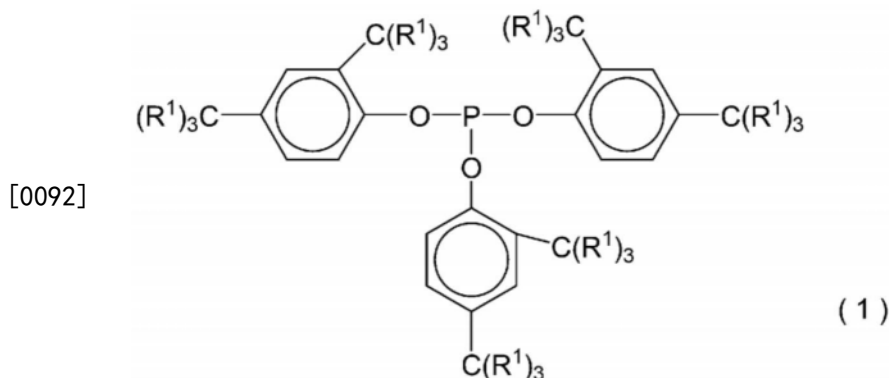
[0087] <铂-亚磷酸酯络合物>

[0088] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中含有的铂-亚磷酸酯络合物由铂和后述的通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成。

[0089] [亚磷酸酯化合物]

[0090] 在本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中,作为铂-亚磷酸酯络合物含有的由下述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物通过与铂形成络合物(铂-亚磷酸酯络合物),从而能够显著地提高含有本发明的催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物的性状、物理性质的保存稳定性,是必要的成分。

[0091] [化11]



[0093] (式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烷基。)

[0094] 上述式(1)中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数1~3的1价的脂肪族烷基,优选为碳原子数1或2的1价的脂肪族烷基,更优选为碳原子数1的1价的脂肪族烷基,即甲基。

[0095] 作为由上述式(1)表示的亚磷酸酯化合物的具体例,可列举出三(2,4-二甲基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-双(3-乙基戊烷-3-基)苯基)亚磷酸酯、三(2,4-双(4-丙基庚烷-4-基)苯基)亚磷酸酯等 R^1 为相同碳原子数的亚磷酸酯化合物、以及三(4-(叔丁基)-2-甲基苯基)亚磷酸酯、三(4-(叔丁基)-2-乙基苯基)亚磷酸酯、三(2-(叔丁基)-4-(3-乙基戊烷-3-基)苯基)亚磷酸酯、三(2-(叔丁基)-4-(3-甲基己烷-3-基)苯基)亚磷酸酯等 R^1 的碳原子数不同的亚磷酸酯化合物。其中特别优选容易获得、保存稳定性的效果高的三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0096] 就铂-亚磷酸酯络合物而言,优选由上述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物相对于铂原子1摩尔,为超过0.6摩尔且1.9摩尔以下,优选为0.8~1.5摩尔。如果为0.6摩尔以下,则配混了得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物的保存稳定性有时变差,或者凝胶化,如果超过1.9摩尔,则得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的铂-亚磷酸酯络合物有可能在常温($23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ 、下同)下结晶化,不能保持液态。

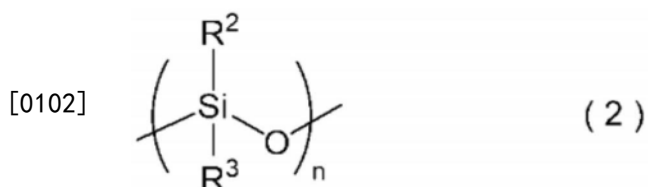
[0097] <含有烯基的硅氧烷化合物>

[0098] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中含有的含有烯基的硅氧烷化合物在 23°C 下为液体,包含后述的具有由通式(2)所示的单元的有机聚硅氧烷化合物。

[0099] [有机聚硅氧烷化合物]

[0100] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中含有的具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物是用于通过与上述的铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分缔合从而防止该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的铂-亚磷酸酯络合物在常温下结晶化的必要成分。

[0101] [化12]



[0103] (式中, R^2 表示碳原子数为 2 ~ 10 的烯基, R^3 为碳原子数是 1 ~ 10 的 1 价的脂肪族烷基。 n 为 2 ~ 200 的整数。)

[0104] 具有由上述通式 (2) 表示的 2 官能性的硅氧烷单元的有机聚硅氧烷化合物由于 n 为 2 以上 (即, 具有 2 个以上由 $[(R^2)(R^3)SiO_{2/2}]$ 表示的 2 官能性硅氧烷单元), 因此是在分子中具有至少 2 个在经由形成硅氧烷键 (Si-O-Si) 的醚氧原子相互邻接的 2 官能性硅氧烷单元中存在的分子链非末端 (分子链中途) 的硅原子 (本发明中, 以下有时称为邻接硅原子。) 的各个所结合的乙烯基等烯基 (本发明中, 以下有时称为邻接乙烯基或邻接烯基。) 的有机聚硅氧烷。

[0105] 再有, 具有由上述通式 (2) 表示的单元的有机聚硅氧烷化合物优选除了分子链末端 (即, 三有机甲硅烷氧基单元或二有机羟基甲硅烷氧基单元) 以外, 仅由上述式 (2) 所示的单元构成。

[0106] 上述式 (2) 中, R^2 为碳原子数是 2 ~ 10 的烯基, 优选为碳原子数 2 ~ 4 的烯基 (乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基等), 更优选为碳原子数 2 的烯基、即乙烯基。

[0107] 另外, 上述式 (2) 中, R^3 为碳原子数是 1 ~ 10 的 1 价的脂肪族烷基, 优选为碳原子数 1 ~ 4 的 1 价的饱和脂肪族烷基 (烷基), 更优选为碳原子数 1 的 1 价的饱和脂肪族烷基, 即甲基。

[0108] 另外, 上述式 (2) 中, n 为 2 ~ 200 的整数, 优选为 3 ~ 100 的整数, 更优选为 4 ~ 40 的整数, 进一步优选为 4 ~ 10 的整数。

[0109] 对具有由上述通式 (2) 表示的 2 官能性的硅氧烷单元的有机聚硅氧烷化合物的末端并无特别限定, 在该有机聚硅氧烷化合物为直链状或分支链状的情况下, 分子链末端可为含有硅烷醇基的甲硅烷氧基 (二有机羟基甲硅烷氧基) 或三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基等三有机甲硅烷氧基。再有, 在该有机聚硅氧烷化合物为环状的有机聚硅氧烷化合物 (有机环聚硅氧烷化合物) 的情况下, 不存在分子链末端。

[0110] 再有, 具有由上述通式 (2) 表示的单元的具有 2 个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物是用于通过与铂-亚磷酸酯络合物缔合从而防止该铂-亚磷酸酯络合物的结晶化的成分, 与铂-亚磷酸酯络合物分散、混合, 与该铂-亚磷酸酯络合物接触时, 需要为分子各自游离的液体状态。

[0111] 作为该有机聚硅氧烷化合物的具体例, 可列举出 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷等有机烯基环聚硅氧烷 (在此的有机基意指烷基)、有机烯基硅氧烷-二有机硅氧烷环状共聚物 (同上) 等含有邻接烯基的环状聚硅氧烷、使 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷通过平衡化反应以直链状开环聚合的含有邻接烯基的硅氧烷聚合物 (含有邻接烯基的直链状甲基乙烯基聚硅氧烷) 等。其中, 对于通过平衡化反应以直链状开环聚合的含有邻接烯基的硅氧烷聚合物 (含有邻接烯基的直链状甲基乙烯基聚硅氧烷) 的末端, 如上所述, 并无限制, 优选使用使其成为三甲基甲硅烷氧基、含有硅烷醇基的甲硅烷氧基 (二甲基羟基甲硅烷氧基)、二甲基乙烯基甲硅烷氧基的聚合物。

[0112] 作为具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,在这些中,特别优选能够降低含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂自身的粘度的环状有机聚硅氧烷化合物(有机环聚硅氧烷化合物)。

[0113] 具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物量优选相对于铂-亚磷酸酯络合物中的铂原子1摩尔,为0.01~500摩尔,更优选为0.02~200摩尔,进一步优选为0.03~100摩尔,最优选为0.05~50摩尔。如果不到0.01摩尔,有时含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的铂-亚磷酸酯络合物在常温下结晶化,不能保持液态,或者将该催化剂在固化性有机聚硅氧烷组合物中配混时产生分散性的恶化、配混作业性降低等不利情形。另外,如果超过500摩尔,由于含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂自身的有效铂量降低,因此在得到配混了该催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物的情况下,需要非常多的配混量,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的添加量增加,因此机械特性降低、或者产生固化性的降低等不利情形的可能性升高。

[0114] [其他含有烯基的硅氧烷化合物]

[0115] 在含有烯基的硅氧烷化合物中,除了上述的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)以外,能够包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷等含有烯基的二硅氧烷化合物、1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷等含有末端烯基的三硅氧烷化合物等。该含有烯基的二硅氧烷化合物、含有末端烯基的三硅氧烷化合物例如是在本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中在制备铂-亚磷酸酯络合物时作为中间原料使用的铂催化剂中作为对于铂原子的配体而含有的含有烯基的硅氧烷化合物等。

[0116] 应予说明,在本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中,将后述的作为中间原料的铂催化剂(例如Karstedt络合物等铂-含有烯基的硅氧烷络合物等)作为以有机硅溶液等催化剂溶液的形态使用时的单纯的有机硅系稀释剂(溶剂)使用的、分子链两端以乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的直链状二甲基聚硅氧烷等在分子链中途不具有烯基的含有末端烯基的甲硅烷氧基封端直链状二有机聚硅氧烷、特别是聚合度为14以上的在分子链中途不具有烯基的含有末端烯基的甲硅烷氧基封端直链状二有机聚硅氧烷(含有末端烯基的硅油)不计为上述的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物以外的含有烯基的硅氧烷化合物(即,从本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的构成成分中排除),由于在本发明中不会造成不良影响,因此作为本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液,可包含在固化性有机聚硅氧烷组合物中。

[0117] 具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物以外的含有烯基的硅氧烷化合物的含量在含有烯基的硅氧烷化合物中,优选为0~99.5质量%,更优选为0.5~98质量%。如果该化合物的含量过多,本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的浓度降低,因此不会有效地促进铂-亚磷酸酯络合物与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缔合物的形成,在长期保存中有时含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的该铂-亚磷酸酯络合物结晶化而白浊。

[0118] [含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制造方法]

[0119] 上述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂能够通过进行下述所示的4个工序而稳定地制造。

[0120] (a) 制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中使由上述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物溶解的溶液的工序；

[0121] (b) 在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,制备含有由铂和由上述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序；

[0122] (c) 在工序(b)中得到的溶液中添加具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分和具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缩合物的溶液的工序；和

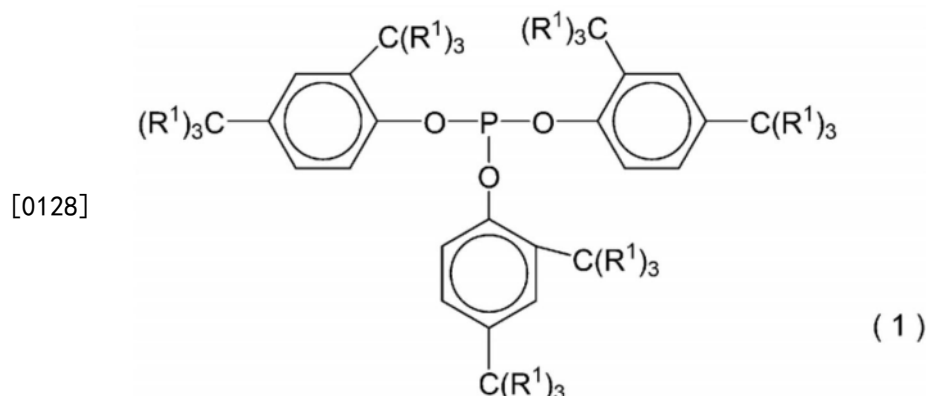
[0123] (d) 从工序(c)中得到的溶液中将烃系有机溶剂除去的工序。

[0124] 以下对各工序详细地说明。

[0125] 第一工序:(a)

[0126] 第一工序为制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中将由下述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物溶解的溶液的工序。

[0127] [化13]



[0129] (式中, R^1 独立地为氢原子或碳原子数为1~3的1价的脂肪族烃基。)

[0130] 由于由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物在常温下多为固体的性状的物质,因此该工序为用于迅速地进行与其后的工序中添加的铂的络合物形成的必要工序。

[0131] [亚磷酸酯化合物]

[0132] 由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物如上所述,其中,特别优选使用容易获得、保存稳定性的效果高的三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0133] [沸点为80℃以下的烃系有机溶剂]

[0134] 由上述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物在常温下为固体的情形多,必须在制成将该亚磷酸酯化合物溶解于沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中的溶液后,在第二工序中与后述的铂催化剂混合,形成铂-亚磷酸酯络合物。再有,在本发明中,所谓烃系有机溶剂,意指在分子中可包含杂原子(氧原子、氮原子、硫原子)的、以常温(23℃±15℃)下为液体的烃作为基本骨架的有机化合物,排除有机硅烷化合物、有机聚硅氧烷化合物等有机硅化合物。另外,这里所说的沸点为大气压下的沸点。

[0135] 沸点为80℃以下的烃系有机溶剂可为直链状,也可为支链状。作为沸点为80℃以下的烃系有机溶剂的具体例,可列举出正戊烷(沸点:36℃)、正己烷(沸点:68℃)、2-甲基丁烷(沸点:30℃)、2,2-二甲基丁烷(沸点:50℃)、2,3-二甲基丁烷(沸点:58℃)、2-甲基戊烷(沸点:62℃)、3-甲基戊烷(沸点:63℃)等。其中,特别是正己烷(沸点:68℃)作为工业用有机溶剂,比较容易处理,在其后的除去工序中容易除去,因此优选。

[0136] 需要80℃以下的沸点的原因在于,在从制备的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂将烃系有机溶剂除去的工序中,适合将烃系有机溶剂减压馏除;此时,即使使减压馏除温度为40℃以下,也能够将烃系有机溶剂除去,能够得到稳定的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。在沸点超过80℃的烃系有机溶剂的情况下,如果不使减压馏除温度超过40℃,则不能将使用的烃系有机溶剂完全地除去,因此在含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中烃系有机溶剂残存,或者含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂由于溶剂除去工序的温度而被分解,从而有时结晶析出。

[0137] 对沸点为80℃以下的烃系有机溶剂的使用量并无特别限制,相对于由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物100质量份,优选为100~10000质量份,特别优选为1000~5000质量份。

[0138] 另外,关于在烃系有机溶剂中将由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物溶解的温度,优选在40℃以下、更优选在0~35℃的范围内进行溶解。在超过40℃的温度下溶解的情况下,由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物由于烃系有机溶剂中所含的水分而变得容易水解,因此由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物容易变为磷酸酯化合物,得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的稳定性降低。另外,对于溶解的时间并无特别限制,只要由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物在烃系有机溶剂中溶解即可,为10分钟~24小时左右。对于溶解的容器,优选选择能够阻断氧的容器。

[0139] 第二工序:(b)

[0140] 第二工序为在工序(a)中得到的溶液中添加选自由氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有乙烯基的硅氧烷等含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,制备含有由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序。

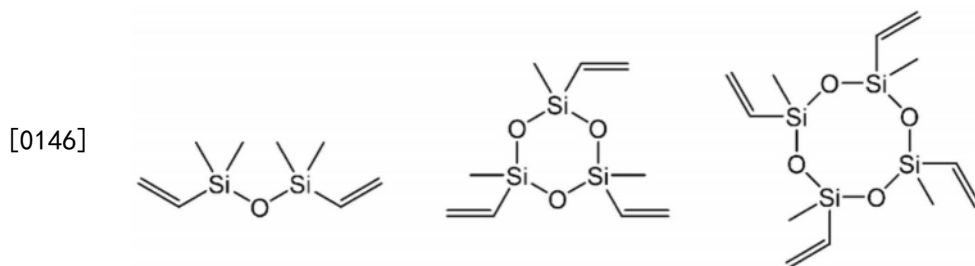
[0141] [铂催化剂]

[0142] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制备中使用的中间原料的铂催化剂是选自由氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有乙烯基的硅氧烷等含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的不含烃系有机溶剂的铂催化剂,该铂催化剂通常为其自身有助于加成固化型的有机硅组合物中所含的基础聚合物(含有烯基的有机聚硅氧烷)中的烯基与交联剂(有机氢聚硅氧烷)中的SiH基的氢化硅烷化加成反应的固化催化剂(氢化硅烷化加成反应催化剂)。

[0143] 在本发明中,通过进而使该铂催化剂在上述的包含由通式(1)表示的亚磷酸酯化合物的溶液中分散、溶解而得到的、包含由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂用作加成固化型有机硅组合物(加成固化型有机聚硅氧烷组合物)的固化催化剂,从而能够显著提高对象物固化性有机聚硅氧烷组合物的性状、物理性质的保存稳定性。

[0144] 其中,在作为中间原料的铂催化剂中,作为铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的含有烯基的硅氧烷,可列举出1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,5-二乙烯基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷等。以下例示1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氧烷、和1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷的结构。

[0145] [化14]



[0147] 在选自氯化铂(PtCl_4)、氯铂酸(H_2PtCl_6)、和氯铂酸或氯铂酸盐($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)与含有乙烯基的硅氧烷等含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的、不含烃系有机溶剂的铂催化剂中,作为铂-含有烯基的硅氧烷络合物的具体例,可列举出铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)、铂-1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物、铂-1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷络合物、铂-1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氧烷络合物、铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷络合物、和铂-1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷络合物等。作为铂-含有烯基的硅氧烷络合物,优选为选自这些中的至少1种,在这些中不含烃系有机溶剂也是必要条件。在上述铂催化剂中,特别地,极其优选使用铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)。

[0148] 在此所示的铂催化剂中,甲苯、二甲苯等芳族有机溶剂类、乙醇、正丁醇、2-乙基己醇等醇系有机溶剂类等基本的烃系有机溶剂(不过,四甲基二乙烯基二硅氧烷、三甲基三乙烯基环三硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷等低分子且具有乙烯基的低聚硅氧烷类、和分子链两末端二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端直链状二甲基聚硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端直链状二甲基聚硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端直链状甲基苯基聚硅氧烷等直链状有机聚硅氧烷(所谓的硅油)除外。)由于担心对人体造成不良影响,因此必须不含有。

[0149] 该选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的、不含烃系有机溶剂的铂催化剂优选为使与形成铂-含有烯基的硅氧烷络合物的配体的该含有烯基的硅氧烷相同或不同的含有烯基的有机聚硅氧烷(通常分子链两末端二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端直链状二甲基聚硅氧烷等在分子中不具有邻接烯基的分子链两末端乙烯基二有机甲硅烷氧基封端直链状有机聚硅氧烷)作为稀释剂(溶剂)的有机硅溶液的形态。该有机硅溶液通常以铂原子的含有率成为0.001~0.010摩尔%左右的溶液的方式制备。这是因为,提高铂-含有烯基的硅氧烷络合物的稳定性和处理性(作业性)。作为该有机硅溶液含有的铂的量(质量浓度),成为0.2~2.0

质量%左右。

[0150] 就上述铂催化剂与亚磷酸酯化合物的添加比例而言,相对于上述铂催化剂中的铂1原子,亚磷酸酯化合物优选超过0.6分子、1.9分子以下的范围内的量,更优选地,相对于该铂催化剂中的铂1原子,优选在0.8分子以上、1.5分子以下的范围内添加。相对于该铂催化剂中的铂1原子,亚磷酸酯化合物为0.6分子以下的情况下,配混了得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物的保存稳定性变差,或者固化性有机聚硅氧烷组合物凝胶化的风险升高。另一方面,相对于该铂催化剂中的铂1原子,在亚磷酸酯化合物超过1.9分子的情况下,在第三工序中,即使使第二工序中得到的铂-亚磷酸酯络合物与上述的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合,得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的铂-亚磷酸酯络合物在常温下也结晶化而析出的风险升高,因此该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在23℃下将不能保持为液体,或者将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在固化性有机聚硅氧烷组合物中配混时有时发生分散性的恶化、配混作业性降低等不利情形。

[0151] 在本工序中,对于上述铂催化剂的添加方法并无特别限制,可在亚磷酸酯化合物溶液中一齐投入,也可分批地添加或者用花费规定的时间滴入。

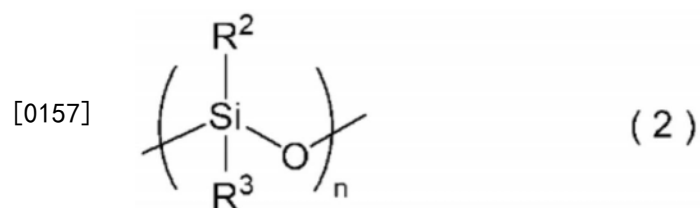
[0152] 在本工序中,上述铂催化剂的分散、溶解优选在40℃以下、特别是0~35℃的温度下进行30分钟以上、特别是30分钟~4小时。再有,本工序与第一工序同样地,优选选择能够阻隔氧的容器,能够直接使用第一工序的容器。

[0153] 通过在上述条件下分散、溶解,从而形成由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物。

[0154] 第三工序:(c)

[0155] 第三工序为在工序(b)中得到的溶液中添加具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)、使其分散、溶解,从而制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由下述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)的缔合物的溶液的工序。

[0156] [化15]



[0158] (式中,R²表示碳原子数为2~10的烯基,R³为碳原子数为1~10的1价的脂肪族烷基。n为2~200的整数。)

[0159] 本发明通过使铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物缔合,从而即使不含烃系有机溶剂,在23℃下也成为液体,得到分散性、性状稳定性优异的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。进而,在将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂作为固化催化剂用于加成固化型有机硅组合物(固化性有机聚硅氧烷组合物)的情况下,在长时间暴露于常温的状态下,也能够形成性状、物理性质稳定的组合物,另外,能够成为不含烃系有机溶剂的组成。

[0160] 其中,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)如上所述。再有,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物是用于通过与铂-亚磷酸酯络合物缔合从而防止该铂-亚磷酸酯络合物的结晶化的成分,与铂-亚磷酸酯络合物分散、混合并与该铂-亚磷酸酯络合物接触时,为分子各自游离的液体状态,在这点上,与上述铂-含有烯基的硅氧烷络合物中作为与铂原子形成了络合物的配体的含有乙烯基的硅氧烷等含有烯基的硅氧烷不同。

[0161] 再有,在铂-亚磷酸酯络合物的制备工序(b)中,作为中间原料的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中作为与铂原子形成了络合物的配体的含有烯基的硅氧烷从铂-亚磷酸酯络合物解离(游离),该游离的该含有烯基的硅氧烷为具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)以外的含有烯基的硅氧烷(例如作为Karstedt络合物的配体的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷等)的情况下,认为该含有烯基的硅氧烷如上所述不与铂-亚磷酸酯络合物缔合。另一方面,在游离的该含有烯基的硅氧烷相当于具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)的情况下,认为游离的该含有烯基的硅氧烷也可与铂-亚磷酸酯络合物形成缔合物,但从更可靠地形成铂-亚磷酸酯络合物与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)的缔合物的观点出发(从抑制铂-亚磷酸酯络合物的结晶化、更可靠地提高保存稳定性的观点出发),在制备铂-亚磷酸酯络合物后,进而在工序(c)中,与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)混合、接触。

[0162] 作为具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的使用量,相对于铂-亚磷酸酯络合物(第二工序中使用的铂催化剂)中的铂原子1摩尔,优选以0.01~500摩尔的范围添加具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,更优选为0.02~200摩尔,进一步优选为0.03~100摩尔,最优选为0.05~50摩尔。相对于铂-亚磷酸酯络合物中的铂原子1摩尔,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物不到0.01摩尔的情况下,铂原子每1摩尔缔合的具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物变得非常少,因此在23℃保持液体的性状变得困难,结晶析出,因此要将该催化剂在固化性有机聚硅氧烷组合物中配混时有时发生分散性的恶化、配混作业性降低等不利情形。另外,相对于铂-亚磷酸酯络合物中的铂原子1摩尔,具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物超过500摩尔的情况下,对得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的粘度的影响变大,有时产生配混该催化剂时的作业性降低等不利情形。

[0163] 本工序中,对于具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的添加方法,并无特别限制,在包含铂-亚磷酸酯络合物的溶液中可一齐投入,也可分批地添加或者花费规定的时间滴入,在采用滴入的方法中花费时间,因此优选一齐投入或添加的方法。

[0164] 本工序中,分散、溶解优选在40℃以下、特别是0~35℃的温度下进行60分钟以上、特别是60分钟~24小时。通过在上述的条件下分散、溶解,从而能够得到铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缔合物。再有,本工序与第一工序、第二工序同样地,优选选择能够阻断氧的容器,能够直接使用第一工序或第二工序的容器。

[0165] 通过在上述条件下分散、溶解,从而能够制备含有上述铂-亚磷酸酯络合物的至少

一部分与具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缔合物的溶液。

[0166] 第四工序:(d)

[0167] 第四工序为从工序(c)中得到的溶液将烃系有机溶剂除去的工序。本工序是用于从工序(a)~(c)中得到的溶液中将烃系有机溶剂除去、得到不含烃系有机溶剂的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的必要工序。

[0168] 在此使用的溶剂除去方法优选使用真空泵等使溶剂减压馏除的减压馏除方法。其原因在于,通过使减压馏除温度为40℃以下、优选0~35℃,从而得到稳定的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。作为减压馏除时间,并无特别限制,优选为30分钟~4小时。另外,对于减压度,因使用的烃系有机溶剂的沸点而异,通过使其为50hPa以下、优选1~35hPa的条件,从而能够将使用的烃系有机溶剂完全地除去。

[0169] 再有,就确认是否能够将使用的烃系有机溶剂完全地除去的方法而言,可采用使用的亚磷酸酯化合物、铂催化剂、硅氧烷化合物的合计质量与第四工序结束后得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的质量比确认。得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的质量比使用的亚磷酸酯化合物、铂催化剂、硅氧烷化合物的合计质量多的情况下,烃系有机溶剂残存,因此通过进一步追加本工序时间,进行烃系有机溶剂的除去,从而能够完全地除去。

[0170] [抑制含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化的方法]

[0171] 就上述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂而言,通过进行下述所示的4个工序,能够抑制结晶化。

[0172] (a)制备在沸点为80℃以下的烃系有机溶剂中溶解了由上述通式(1)表示的亚磷酸酯化合物的溶液的工序,

[0173] (b)在该溶液中添加选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐和含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的、不含烃系有机溶剂的铂催化剂,使其分散、溶解,制备含有由铂和上述通式(1)所示的亚磷酸酯化合物构成的铂-亚磷酸酯络合物的溶液的工序,

[0174] (c)在工序(b)中得到的溶液中添加具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物,使其分散、溶解,制备含有铂-亚磷酸酯络合物的至少一部分与具有由上述通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物的缔合物的溶液的工序,

[0175] (d)从工序(c)中得到的溶液将烃系有机溶剂除去的工序。

[0176] 抑制结晶化的上述4个工序与上述含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的制造方法中所示的4个工序相同。

[0177] 通过上述工序,能够抑制本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的结晶化。

[0178] [包含含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物]

[0179] 上述的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂能够在各种各样的树脂的固化催化剂、净化用催化剂等用途中使用,特别是作为采用氢化硅烷化反应可固化为有机硅树脂(例如硅橡胶、有机硅凝胶等)的单组分型(单液型)的加成反应固化型的固化性有机聚硅氧烷组合物(例如混炼型(生橡胶状)或液体的加成固化型硅橡胶组合物、加成固化型有

机硅凝胶组合物等)的固化催化剂使用的情况下,能够发挥其特征。另外,固化性有机聚硅氧烷组合物优选不含烃系有机溶剂。

[0180] 就其原因而言,(1)加热时,具有与以往使用的选自氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的铂催化剂大体同等的固化性(对于氢化硅烷化加成反应的催化活性)。另外,(2)在常温保存时,由于亚磷酸酯化合物与铂形成了络合物(铂-亚磷酸酯络合物),因此缺乏催化活性(保存稳定性优异),氢化硅烷化反应的进行非常慢。因此,得到的固化性有机聚硅氧烷组合物即使在常温下长时间暴露的状态下性状、物理性质也稳定。另外,(3)通过使铂-亚磷酸酯络合物与具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(具有2个以上邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物)缔合,从而能够使得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的性状在23℃下保持为液体。因此,将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂用于固化性有机聚硅氧烷组合物时,具有作业性变得良好、容易均匀分散的优点。

[0181] 在此,作为固化性有机聚硅氧烷组合物(例如加成固化型硅橡胶组合物、加成固化型有机硅凝胶组合物等),特别优选如下的混炼型(生橡胶状)或液体的(单液型)加成反应型有机聚硅氧烷组合物:作为基本的构成成分,以分子链两末端乙烯基二甲基甲硅烷基封端直链状二甲基聚硅氧烷等含有烯基的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物),作为固化剂(交联剂),含有在分子中具有2个以上与硅原子结合的氢原子(即,SiH基)的有机氢聚硅氧烷和氢化硅烷化加成反应催化剂,通过含有烯基的有机聚硅氧烷(基础聚合物)中的烯基与有机氢聚硅氧烷(交联剂)中存在的硅原子结合氢原子(SiH基)的氢化硅烷化反应固化,可形成硅橡胶弹性体(橡胶固化物)、有机硅凝胶固化物。

[0182] 将本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在固化性有机聚硅氧烷组合物中配混时的配混量以相对于该组合物整体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中的铂原子的质量换算计,优选为0.1~1000ppm、更优选为1~500ppm、进一步优选为5~300ppm左右即可,另外,将含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂以作为将含有末端烯基的有机聚硅氧烷(含有末端烯基的硅油)等烃系有机溶剂以外的溶剂作为溶剂的有机硅溶液等催化剂溶液的形态使用时,例如,在含有该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的溶液中的铂原子的浓度为1质量%的催化剂溶液的情况下,该催化剂溶液的配混量相对于含有烯基的有机聚硅氧烷(基础聚合物)100质量份,优选为0.001~10质量份,更优选为0.01~5质量份,进一步优选为0.05~3质量份。在含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂溶液(铂原子1质量%)的配混量不到0.001质量份(或者相对于组合物整体的铂原子的质量不到0.1ppm)的情况下,有可能得到的固化性有机聚硅氧烷组合物固化物的强度降低或者变得固化不良,相反如果含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂溶液(铂原子1质量%)的配混量超过10质量份(或者铂原子的质量超过1000ppm),除了得到的固化性有机聚硅氧烷组合物着色或者直至固化的时间成为短时间以外,在价格上也变得不利。再有,关于催化剂的活性、即固化性的调整,能够通过增减含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的添加浓度来控制。

[0183] 再有,在配混了本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的加成反应型有机聚硅氧烷组合物中,进而根据需要,能够配混气相法二氧化硅(干法二氧化硅)、沉淀性二氧化硅(湿法二氧化硅)、溶胶凝胶法二氧化硅、熔融二氧化硅、粉碎二氧化硅、结晶

性二氧化硅(微粉末石英)等二氧化硅系填充剂、碳酸钙、气相法二氧化钛等补强性无机填充剂、硅酸钙、二氧化钛、氧化铁、炭黑等非补强性无机填充剂等表面疏水处理或未处理的无机填充剂、有机树脂中空微球等各种填充剂、硅烷偶联剂(例如含有具有含有选自氧原子、氮原子、硫原子中的杂原子的官能性基团(环氧基、(甲基)丙烯酰氧基、巯基等)的1价烷基的烷氧基硅烷等水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物)等粘接性赋予剂、在分子中不含烯基、氢甲硅烷基(SiH基)等参与氢化硅烷化加成反应的官能性基团的、分子链两末端三甲基甲硅烷基封端二甲基聚硅氧烷(二甲基硅油)、分子链两末端三甲基甲硅烷基封端二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基甲硅烷基封端二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物(甲基苯基硅油)等所谓的无官能硅油等增塑剂、分散剂(润湿剂)、加成反应控制剂、颜料糊、补强性有机硅树脂等添加剂作为任选成分。

[0184] 作为配混了本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物的固化条件,优选加热以促进固化,优选例如80~200℃、特别是90~150℃左右的加热温度。对于固化时间并无特别限制,优选例如5~240分钟,特别是10~120分钟左右。

[0185] [具有包含含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物的物品]

[0186] 配混了本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物能够用于作为电气电子设备、IGBT等的封装材料使用的物品、在各种电子基板、树脂壳体等中使用的使用了粘接剂的物品、作为遥控器、打字机、文字处理器、计算机终端、乐器等的橡胶接点使用的橡胶接点;建筑用垫圈;复印机用辊、显影辊、转印辊、静电辊、进纸辊等各种辊;音频装置等的防振橡胶;计算机中所使用的CD用填料、电线等中所使用的聚合物绝缘件、橡胶软管、管接头等医疗设备等中所使用的物品等。

[0187] 实施例

[0188] 以下为了使本发明的效果更明确,采用实施例和比较例进一步详述,本发明并不限于此。应予说明,实施例中,“份”表示“质量份”,“%”只要无特别记载,表示“质量%”。

[0189] [实施例1]

[0190] 在透明玻璃容器中,称量三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3311份,加入正己烷(沸点:68℃)9.6689份,密闭后,在室温(23℃)下溶解约1小时。通过目视确认了三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯的结晶溶解后,加入1质量%的具有Pt原子的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)的有机硅溶液(溶剂:聚合度180的两末端乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷)10.0份,密闭后,搅拌30分钟以致变得均匀。然后,加入1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷0.0088份,密闭,搅拌60分钟以致变得均匀。然后,将溶液转移至100ml茄型烧瓶,使用旋转式蒸发器将正己烷减压馏除(条件:30℃×2小时/约35hPa)。在100ml茄型烧瓶中得到了无色透明的液体10.33g(作为催化剂溶液的收率(下同):99.9%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂I”。

[0191] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为0.05摩尔。)

[0192] [实施例2]

[0193] 在透明玻璃容器中,称量三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3311份,加入正己烷9.6689份,密闭后,在室温下溶解约1小时。通过目视确认了三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯的结晶溶解后,加入1质量%的具有Pt原子的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)的有机硅溶液(溶剂:聚合度180的两末端乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷)10.0份,密闭后,搅拌30分钟以致变得均匀。然后,加入1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷0.1765份,密闭,搅拌60分钟以致变得均匀。然后,将溶液转移至100ml茄型烧瓶,使用旋转式蒸发器将正己烷减压馏除(条件:30℃×2小时/约32hPa)。在100ml茄型烧瓶中得到了无色透明的液体10.46g(收率:99.5%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂II”。

[0194] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔。)

[0195] [实施例3]

[0196] 在透明玻璃容器中,称量三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3311份,加入正己烷9.6689份,密闭后,在室温下溶解约1小时。通过目视确认了三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯的结晶溶解后,加入1质量%的具有Pt原子的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)的有机硅溶液(溶剂:聚合度180的两末端乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷)10.0份,密闭后,搅拌30分钟以致变得均匀。然后,加入1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷2.50份,密闭,搅拌60分钟以致变得均匀。然后,将溶液转移至100ml茄型烧瓶,使用旋转式蒸发器将正己烷减压馏除(条件:30℃×2小时/约34hPa)。在100ml茄型烧瓶中得到了无色透明的液体12.80g(收率:99.8%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂III”。

[0197] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为14.2摩尔。)

[0198] [比较例1]

[0199] 在实施例1中,除了代替1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷而使用了1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基环四硅氧烷0.0088份以外,进行了与实施例1同样的操作。结果在100ml茄型烧瓶中得到了无色透明的液体10.33g(收率:99.9%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂IV”。

[0200] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为0摩尔。)

[0201] [比较例2]

[0202] 在实施例1中,除了没有添加1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷以外,进行了与实施例1同样的操作。结果在100ml茄型烧瓶中得到了无色透明的液体10.33g(收率:99.9%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂V”。

[0203] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有

邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为0摩尔。)

[0204] [比较例3]

[0205] 在透明玻璃容器中,称量三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯0.3311份,加入正庚烷(沸点:98℃)9.6689份,密闭后,在室温下溶解约1小时。通过目视确认了三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯的结晶溶解后,加入1质量%的具有Pt原子的铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)的有机硅溶液(溶剂:聚合度180的两末端乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷)10.0份,密闭后,搅拌30分钟以致变得均匀。然后,加入1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷0.0088份,密闭,搅拌60分钟以致变得均匀。然后,将溶液转移至100ml茄型烧瓶,使用旋转式蒸发器将正己烷减压馏除(条件:50℃×2小时/约35hPa)。在100ml茄型烧瓶中得到了白色结晶分散的无色透明液体(产量:10.96g),未能得到结晶没有析出的无色透明的液体(收率:106.0%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂VI”。

[0206] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为0.05摩尔。)

[0207] [比较例4]

[0208] 在实施例1中,除了没有添加正己烷以外,进行了与实施例1同样的操作。结果在100ml茄型烧瓶中得到了白色结晶分散的无色透明液体(产量:10.33g),未能得到结晶没有析出的无色透明的液体(收率:99.9%)。将该含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液记为“催化剂VII”

[0209] (亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂的铂原子1摩尔,成为1.0摩尔,含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物的配混量相对于铂催化剂的铂原子1摩尔,成为0.05摩尔。)

[0210] [试验]

[0211] 使用上述实施例1~3和比较例1~4中得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的有机硅溶液(催化剂I~VII),实施了以下的试验。与产量、收率一起将它们的结果示于表1。

[0212] [外观]

[0213] 将得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂全部保存在进行了氮填充的密闭容器中。然后,确认刚制造后(23℃)、23℃下3天后和3个月后的外观,将在容器内没有生成结晶的判定为合格,将在容器内生成了结晶的判定为不合格。

[0214] [表1]

[0215]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
产量(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
外观 (刚制造后、23℃)	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	晶体析出	晶体析出
外观 (23℃×3天后)	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	晶体析出	晶体析出
外观 (23℃×3个月后)	无色透明 液体	无色透明 液体	无色透明 液体	晶体析出	晶体析出	晶体析出	晶体析出
判定	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格

[0216] [评价]

[0217] 在实施例1~3中得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂满足本发明的必要条件。实施例1~3均是亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔,成为了1.0摩尔。可知实施例1~3中得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在密闭条件下、23℃×3个月放置后也抑制结晶析出,得到了性状稳定性高的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。

[0218] 再有,将亚磷酸酯化合物的配混量相对于铂催化剂中的铂原子1摩尔、以每0.1摩尔从1.0摩尔改变至1.9摩尔,除此以外与实施例1同样地进行操作,制作含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,结果全部得到了23℃下无色透明的液体,确认了在23℃下3个月也为无色透明液体。

[0219] 而比较例1、2的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂由于没有添加具有由通式(2)表示的单元的有机聚硅氧烷化合物(含有邻接烯基的有机聚硅氧烷化合物),因此虽然制造当初得到无色透明液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂,但由于缺乏长期的性状稳定性,因此历时后结晶析出。另外,比较例3的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂由于使用了沸点超过80℃的正庚烷作为使亚磷酸酯化合物溶解的烃系有机溶剂,因此即使使减压馏除的温度为更高的温度,也不能将使用的正庚烷完全地馏除,提高加热温度的结果,含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的亚磷酸酯化合物的配位脱离,结晶析出,未能得到液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。比较例4的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂没有使亚磷酸酯化合物溶解于烃系有机溶剂,进行了与铂催化剂的配位,但亚磷酸酯化合物没有溶解,得到了结晶分散的液体。

[0220] 由上述的结果可知,根据本发明,得到稳定的液体的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂。

[0221] [与利用了含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的固化性有机聚硅氧烷组合物有关的实施例]

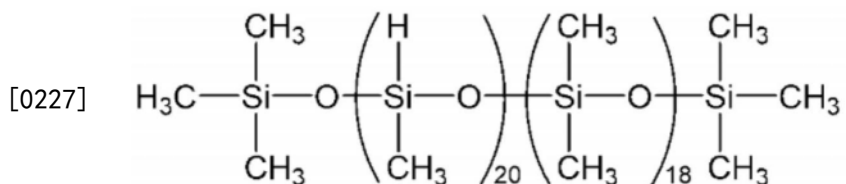
[0222] 以下为了使本发明中得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的效果更明确,对与利用了该催化剂(密闭下、23℃下保存了3个月的催化剂)的固化性有机聚硅氧烷组合物有关的实施例和比较例进一步详述。再有,以下形成了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的实施例和比较例,但本发明并不限于此。

[0223] [组合物实施例1]

[0224] 添加由二甲基硅氧烷单元99.85摩尔%、甲基乙基硅氧烷单元0.125摩尔%、二甲基乙基甲硅烷氧基单元0.025摩尔%组成、平均聚合度为6000的二甲基聚硅氧烷生橡胶100质量份、BET法比表面积为200m²/g的气相法二氧化硅(AEROSIL 200、日本AEROSIL株式会社)55质量份、二甲基二甲氧基硅烷(表面处理剂)12质量份、乙基三甲氧基硅烷(表面处理剂)0.2质量份、具有两末端硅烷醇基、平均聚合度4、23℃下的粘度为15mPa·s的二甲基聚硅氧烷(分散剂)12质量份、和3质量%有机硅酸钾0.15质量份,采用捏合机混合下在170℃下加热了2小时后,制备了基础混炼胶(1)。

[0225] 在该基础混炼胶(1)中,相对于二甲基聚硅氧烷生橡胶100质量份,添加由下述式表示的有机氢硅氧烷(SiH量;0.00726摩尔/g)1.7质量份、实施例1中制作的“催化剂I”0.05质量份、和乙炔基甲基癸基甲醇(ethynyl methyl decyl carbinol)(加成反应控制剂)0.00080质量份,用双辊均匀地混合,制造了生橡胶状的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物I。

[0226] [化16]



[0228] [组合物实施例2]

[0229] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了实施例2中制作的“催化剂II”0.05质量份以外,同样地制造了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物II。

[0230] [组合物实施例3]

[0231] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了实施例3中制作的“催化剂III”0.05质量份以外,同样地制造了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物III。

[0232] [组合物比较例1]

[0233] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了比较例1中制作的“催化剂IV”0.05质量份以外,同样地制造了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物IV。

[0234] [组合物比较例2]

[0235] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了比较例2中制作的“催化剂V”0.05质量份以外,同样地制造了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物V。

[0236] [组合物比较例3]

[0237] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了比较例3中制作的“催化剂VI”0.05质量份以外,同样地制造了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物VI。

[0238] [组合物比较例4]

[0239] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了比较例4中制作的“催化剂VII”0.05质量份以外,同样地制造了单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物VII。

[0240] [组合物比较例5]

[0241] 在组合物实施例1中,除了代替“催化剂I”而使用了1质量%的具有Pt原子的铂-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(Karstedt络合物)的溶液(溶剂:聚合度180的两末端乙基二甲基甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷)0.05质量份以外,同样地制造了

单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物VIII。

[0242] [试验]

[0243] 使用上述组合物实施例1~3和组合物比较例1~5中得到的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物,实施了以下的试验。与上述催化剂的外观是否合格的判定一起,将它们的结果示于表2。

[0244] [单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物制作时的作业性(催化剂添加时作业性)]

[0245] 制作上述组合物实施例1~3和组合物比较例1~5中制备的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物时,含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的性状在23℃下为液体,将添加时未产生不利情形的判定为合格,将含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂结晶化、添加时在作业性上产生了不利情形的判定为不合格。

[0246] [单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的保存稳定性]

[0247] 就上述组合物实施例1~3和组合物比较例1~5中制备的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的保存稳定性(保存后的固化性)而言,对于得到的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的初期的固化性和23℃下保存了6个月后的固化性,使用流变仪(ALPHA TECHNOLOGIES公司制RUBBER PROCESS ANALYZER RPA2000),在测定温度150℃下经历时间测定单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的固化扭矩,确认从测定开始至达到最大扭矩值的50%的扭矩值时的时间(T50)并比较。另外,此时,将在23℃下直至6个月后能够评价的组合物判定为合格。

[0248] [表2]

[0249]

	组合物 实施例 1	组合物 实施例 2	组合物 实施例 3	组合物 比较例 1	组合物 比较例 2	组合物 比较例 3	组合物 比较例 4	组合物 比较例 5
判定催化剂外观是否合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	—
添加催化剂时的作业性	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格
初期 T50*(分钟)	0.56	0.58	0.60	0.56	0.57	0.54	0.40	0.37
23℃×6个月保存后 T50***(分钟)	0.49	0.52	0.55	0.49	0.50	0.44	不能 测定	不能 测定
T50***-T50*	-0.07	-0.06	-0.05	-0.07	-0.07	-0.10	不能 测定	不能 测定
判定组合物是否合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格

[0250] [组合物评价]

[0251] 实施例1~3中得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂满足本发明的必要条件,使用了它们的组合物实施例1~3的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的催化剂添加时的作业性良好,在150℃下用10分钟固化,确认了固化性也良好。另外可知,23℃下的保存稳定性(保存后的固化性)也良好。

[0252] 而比较例1~3的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在23℃、3个月后或刚制造后(23℃)结晶就析出,因此在催化剂自身的外观是否合格的判定中为不合格,进而,在向组合物中添加催化剂时,需要将析出的结晶成分(固体)除去,同时需要只配混必要量的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的液体状成分,因此在作业性上也成为了

不合格。再有,使用了这些催化剂(只是液体状成分)的组合物比较例1~3的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物显示出良好的保存稳定性(保存后的固化性)。

[0253] 另外,比较例4的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在制作时没有使用烃系有机溶剂,亚磷酸酯化合物与铂的络合物形成变得不良,因此使用其制作的组合物比较例4的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物在添加催化剂时的作业性变得不合格,进而成为了保存稳定性(保存后的固化性)降低的结果。

[0254] 在组合物比较例5中,是没有进行与亚磷酸酯的络合物形成和与硅氧烷化合物的缔合、直接使用了选自由氯化铂、氯铂酸、和氯铂酸或氯铂酸盐与含有烯基的硅氧烷形成的铂-含有烯基的硅氧烷络合物中的1种或2种以上的、不含烃系有机溶剂的铂催化剂(Karstedt络合物)自身的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物的例示。使用本催化剂制造的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物虽然催化剂添加时的作业性良好,但成为了保存稳定性(保存后的固化性)降低的结果。

[0255] 由上述的结果可知,使用了本发明中得到的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂的单组分型混炼型固化性有机聚硅氧烷组合物在作业性提高和保存稳定性的方面发挥非常优异的性能。

[0256] 产业上的可利用性

[0257] 本发明的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂在以往生成了结晶的含有铂-亚磷酸酯络合物的氢化硅烷化催化剂中,没有使用烃系有机溶剂,能够在23℃下保持液体的性状。因此,能够得到氢化硅烷化催化剂自身的性状稳定性的提高、使用该催化剂制造固化性有机聚硅氧烷组合物时的作业性提高和不含烃系有机溶剂的安全性高的固化性有机聚硅氧烷组合物。因此,对于人体的不良影响非常少。另外,得到的不含烃系有机溶剂的固化性有机聚硅氧烷组合物在常温下长时间暴露的状态下可成为性状、物理性质稳定的组合物,因此能够期待在电气设备、汽车、建筑、医疗、食品领域等广阔的应用。