

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年11月10日(10.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/234802 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) *C09J 4/02* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019074

(22) 国際出願日: 2022年4月27日(27.04.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-078885 2021年5月7日(07.05.2021) JP

(71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (**DOW TORAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菊永 さゆり (**KIKUNAGA Sayuri**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 横内 優来 (**YOKOUCHI Yuki**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 小川 琢哉 (**OGAWA Takuya**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ

株式会社内 Chiba (JP). 飯村 智浩 (**IIMURA Tomohiro**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** ULTRAVIOLET RADIATION-CURABLE SILICONE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, LAYERED BODY, OPTICAL DEVICE, AND OPTICAL DISPLAY

(54) 発明の名称: 紫外線硬化性シリコン組成物及びその硬化物、積層体、並びに光学装置又は光学ディスプレイ

(57) **Abstract:** [Problem] To provide, as a curable silicone composition used in an optical display or the like, an ultraviolet radiation-curable silicone composition which exhibits storage stability and sufficient rapid curing properties and yields a cured product which has high extensibility and maintains high adhesive strength even under high-temperature and high-humidity conditions and in which discoloration (yellowing) is suppressed; and an application (OCR or the like) of a cured product of the composition. [Solution] Provided is an ultraviolet radiation-curable silicone composition which contains (A) a chain-like organopolysiloxane having a specific methacryloyl group-containing organic group, (B) a mono-functional or polyfunctional acrylate compound and (C) a photopolymerization initiator, and in which the ratio of the number of moles (a) of methacryloyl groups and the number of moles (b) of acryloyl groups in the composition [(a)/(b)] falls within the range 0.1-3.0; and use of the composition.

(57) 要約: [課題] 光学ディスプレイ等に使用される硬化性シリコン組成物として、保存安定性および十分な速硬化性を有し、得られる硬化物が高伸張性を有し、かつ、高温高湿条件下においても強い接着強度を維持し、変色(黄変)が抑制された紫外線硬化性シリコン組成物およびその硬化物の用途(OCR等)を提供する。[解決手段] (A) 特定のメタクリロイル基含有有機基を有する鎖状オルガノポリシロキサン、(B) 単官能または多官能アクリレート化合物、および(C) 光重合開始剤を含み、組成物中のメタクロイル基のモル数(a)とアクリロイル基のモル数(b)の割合[(a)/(b)]が0.1~3.0の範囲内である、紫外線硬化性シリコン組成物およびその使用。

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

紫外線硬化性シリコン組成物及びその硬化物、積層体、並びに光学装置
又は光学ディスプレイ

技術分野

[0001] 本発明は、低温下であっても十分な硬化速度を有し、保存安定性に優れ、かつ、透明性、伸び、接着強度、耐久性に優れ、変色（黄変）が抑制された硬化物を与える紫外線硬化性シリコン組成物及びその硬化物、積層体、並びに光学装置又は光学ディスプレイに関する。

背景技術

[0002] 光学ディスプレイの視認性向上のための接着剤又は粘着剤として、透明性が高く、硬化物の伸びの大きい硬化性シリコン組成物が使用されている。光学ディスプレイには、液晶及び有機EL等の表示部や、タッチパネル及びカバーレンズ等のディスプレイ形成部材などの熱に不安定な材料を使用する必要があるため、使用される硬化性シリコン組成物は、比較的低温で硬化するものが求められている。また、近年、省エネルギーの観点から、加熱工程を必要とせず、紫外線照射により硬化する組成物が注目されている。

[0003] 本件出願人らは、特許文献1において、ヒドロシリル化触媒、特に、高エネルギー線活性型のヒドロシリル化触媒を有する光学ディスプレイ用組成物を提案している。同組成物は、高エネルギー線照射をトリガーとして硬化反応が進行し、一定時間経過後に強固な硬化接着が進行することから、光学ディスプレイ等のアセンブリ工程に使用した場合、硬化挙動の制御が容易であり、かつ、リワーク性に優れるという利点を有する。さらに、特許文献1により得られる硬化物は、実用上十分な伸びおよび接着強度を実現でき、かつ、高い高温高湿安定性および着色（黄変）しにくい特性を有するので、光学材料として好適に用いることができる。

[0004] しかしながら、特許文献1における組成物において、速やかな硬化を実現し

ようとする場合、高温で加熱するか、高エネルギー線の照射により活性化した触媒を含む組成物について硬化反応を促進すべく加熱する必要がある、加熱工程を含めないと、部材間の張り合わせから硬化接着までに一定の時間が必要になる。インヒビターの量を減ずるなどにより硬化速度を高める技術的アプローチも存在するが、高エネルギー線活性型のヒドロシリル化触媒を使用するため、遮光条件下であっても意図しない低温硬化反応が進行しやすくなり、特に1液型の組成物において、長期的な保存安定性が損なわれる場合がある。

[0005] 一方、特許文献2～4には、ヒドロシリル化触媒を含まない紫外線硬化性シリコーン組成物が開示されている。しかしながら、これらの組成物を用いて得られる硬化物は、ヒドロシリル化反応により得られるシリコーン硬化物に比して、高温高湿下での安定性に劣り、着色（黄変）しやすいという性能面の課題を有している。さらに、これらの文献には、アクリロイル基を含む成分の含有量が大きかったり、アリール基を一定（ $\text{mol}\%$ ）以上含む組成しか開示されていない。

[0006] 他方、特許文献5ではメタクロイル基をもつ化合物とアクリロイル基をもつ化合物を併用し、分岐状オルガノシロキサン成分を必須とする組成が開示されている。また、特許文献6には、メタクロイル基をもつ化合物とアクリロイル基をもつ化合物を併用した組成が開示されている。しかしながら、これらの組成物を用いて得られる硬化物の伸びが小さく、光学ディスプレイ等に使用される接着剤又は粘着剤として十分な性能を実現できないものである。

[0007] なお、これらの文献には、（a）メタクロイル基のモル数と（b）アクリロイル基のモル数の割合 $[(a)/(b)]$ と硬化物の耐久性や光学特性との関連性について、何ら記載も示唆もされていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際特許公開WO2020/080348号パンフレット

特許文献2：国際特許公開WO2019/130960号パンフレット

特許文献3：特開2021-001296号公報

特許文献4：国際特許公開WO2018/003381号パンフレット（特許第6687111等公報）

特許文献5：特開2014-001341号公報（特許第5989417号公報）

特許文献6：特開2017-171734号公報（特許第6481647号公報）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、光学ディスプレイやタッチパネルなどの接着剤又は粘着剤に使用される硬化性シリコーン組成物として、保存安定性および低温における十分な速硬化性を有し、得られる硬化物が、高い透明性と高伸張性を有し、かつ、高温高湿条件下においても強い接着強度を維持し、変色（黄変）が抑制された紫外線硬化性シリコーン組成物およびその硬化物の用途、特に当該硬化物を含む積層体、光学装置、光学ディスプレイ等を提供することを目的とする。

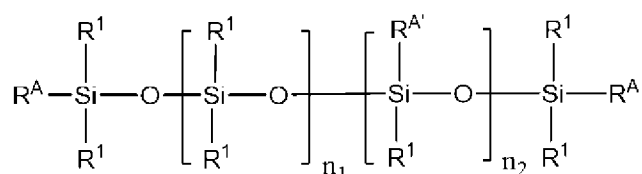
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の課題は、（A）以下の（A1）成分および（A2）成分から選ばれる1種類以上の鎖状オルガノポリシロキサン

（A1）下記構造式（I-1）で示される、分子内に下記式（II-1）または（II-2）で表されるメタクリロイル基含有有機基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン

構造式（I-1）：

[化1]

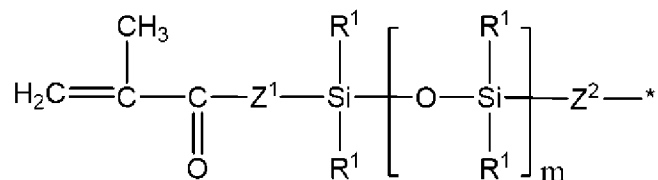


(I-1)

{式中、 R^1 は互いに独立して、 $C1 \sim C6$ アルキル基、 $C2 \sim C20$ アルケニル基、 $C6 \sim C12$ アリール基であり、

R^A は互いに独立して、 $C1 \sim C6$ アルキル基、 $C2 \sim C20$ アルケニル基、 $C6 \sim C12$ アリール基、式(II-1)または式(II-2)：

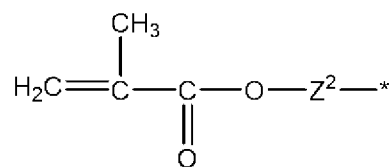
[化2]



(II-1)

(式中、 m は1以上の正の数、 Z^1 は $-O(CH_2)_a-$ (a は0～3の範囲の数)、 Z^2 は*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する $-(CH_2)_b-$ (b は2～10の範囲の数)で表される2価の有機基である)

[化3]



(II-2)

(式中、 Z^2 は上記同様の2価の有機基である)

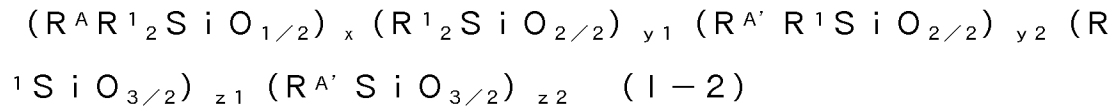
で表されるメタクリロイル基含有有機基であり、

$R^{A'}$ は式(II-1)または式(II-2)で表され、かつ、式(II-1)において $m+a+b$ の値が6以上または式(II-2)において b が6～10の範囲の数である、一定以上の鎖長の連結基を介してポリシロキサンの主鎖に結合するメタクリロイル基含有有機基であり、

$n1$ は正の数であり、 $n2$ は0または正の数である。ただし、 $n2$ が0の場合、 R^A の少なくとも一方は、式(II-1)または式(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基である。}

(A2) 下記平均単位式 (I-2) で示される、分子内に下記式 (II-1) または (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基を有し、かつ、分岐シロキサン単位を含む分岐鎖状オルガノポリシロキサン

平均単位式 (I-2) :



(式中、 R^1 , R^A , $R^{A'}$ は前記同様の基である。 x 、 $y1$ 、 $y2$ 、 $z1$ および $z2$ は次の条件を全て満たす： $x + y1 + y2 + z1 + z2 = 1$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq y1 + y2 < 1$ 、 $0 < z1 + z2 \leq 0.2$ 、 $y2 + z2 = 0$ の場合、 R^A の少なくとも一方は、式 (II-1) または式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基である。)

(B) 単官能または多官能アクリレート化合物、および

(C) 光重合開始剤

を含み、組成物中の (A) 成分に由来するメタクロイル基のモル数 (a) と (B) 成分に由来するアクリロイル基のモル数 (b) の割合 $[(a) / (b)]$ が $0.1 \sim 3.0$ の範囲内である、紫外線硬化性シリコーン組成物により達成されうる。

[0011] 本発明に係る紫外線硬化性シリコーン組成物は、さらに、(D) 接着付与剤、(E) 特定の分岐シロキサン単位を必須とするオルガノポリシロキサン、(F) 任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサン、(G) 分子内に少なくとも2個以上のチオール基を有する多官能チオール化合物およびその他の任意成分から選ばれる成分を含んでよい。

[0012] また、本発明の課題は、前記の紫外線硬化性シリコーン組成物の硬化物、少なくとも二つの光学部材間に当該硬化物からなる接着層を備える積層体、当該硬化物により光学素子の少なくとも一部が封止された光学装置および前記積層体を備える光学ディスプレイにより解決される。

発明の効果

[0013] 本発明により、保存安定性および低温における十分な速硬化性を有し、得ら

れる硬化物が、高い透明性と伸張性（＝伸び）を有し、かつ、高温高湿条件下においても強い接着強度を維持し、変色（黄変）が抑制された紫外線硬化性シリコン組成物およびその硬化物の用途、特に当該硬化物を含む積層体、光学装置、光学ディスプレイ等を提供することができる。

[0014] 特に、本発明に係る紫外線硬化性シリコン組成物は、光学用接着剤又は光学用粘着剤として有用であり、1液型のパッケージであっても長期間安定して保存することができ、光学ディスプレイ等の封止や貼り合わせに用いた場合、加熱工程が不要であり、省エネルギーかつ低温下で迅速に硬化して伸びおよび接着強度に優れた封止層、接着層または粘着層を形成するため貼り合わせ等のプロセスを短時間に行うことができ、光学ディスプレイ等の工業的な生産プロセスおよび生産効率を改善できるほか、得られる硬化物の変色が抑制され、耐久性及び接着強度に優れることから、光学ディスプレイ等の光学装置または光学部材の信頼性および耐久性をさらに改善できる利点がある。

発明を実施するための形態

[0015] [紫外線硬化性シリコン組成物]

以下、本発明の紫外線硬化性シリコン組成物（以下、「本組成物」と称することがある。）について詳細に説明する

[0016] [(A)成分]

(A)成分は本組成物の主剤の一つであり、後述する(B)成分と一定の官能基の比率で使用され、分子内に特定のメタクリロイル基含有有機基を有する鎖状のオルガノポリシロキサンである。ここで、メタクリロイル基含有有機基の結合部位は、鎖状シロキサン分子の側鎖または末端であるが、側鎖または分岐シロキサン単位上にメタクリロイル基含有有機基を有する場合、硬化物の伸びおよび柔軟性／接着強度を実現すべく、シロキサン主鎖を構成するケイ素原子から比較的長い分子長を有するスペーサーを介してメタクリロイル基が結合した構造を有するものである。

[0017] より具体的には、(A)成分は、以下の(A1)成分および(A2)成分か

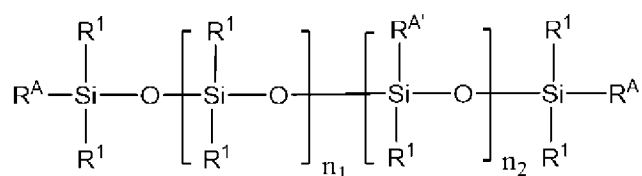
ら選ばれる 1 種類以上の鎖状オルガノポリシロキサンである。(A 1) 成分は、直鎖状のオルガノポリシロキサンであり、(A 2) 成分は、T 単位による分岐構造を備えた分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである。(A) 成分は、これらの成分から選ばれる 1 種類であってよく、2 種類以上の混合物であってよい。なお、(A) 成分の少なくとも一部は (A 1) 成分であってよく、(A) 成分の全部が (A 1) 成分または (A 2) 成分であってよい。

[0018] [(A 1) 成分]

(A 1) 成分は、下記構造式 (I-1) で示される、分子内に下記式 (II-1) または (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンである。

[0019] 構造式 (I-1)

[化4]

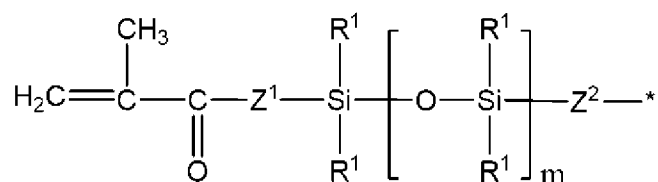


(I-1)

{式中、 R^1 は互いに独立して、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}20$ アルケニル基、 $\text{C}6 \sim \text{C}12$ アリール基であり、

R^A は互いに独立して、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ アルキル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}20$ アルケニル基、 $\text{C}6 \sim \text{C}12$ アリール基、式 (II-1) または式 (II-2) :

[化5]

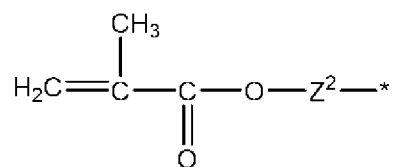


(II-1)

(式中、 m は1以上の正の数であり、 R^1 は前記同様の基であり、 Z^1 は $-\text{O}(\text{CH}_2)_a-$ (a は0~3の範囲の数)、 Z^2 は*であるポリシロキサンの主鎖

を構成するケイ素原子に結合する $-(CH_2)_b-$ (b は 2 ～ 10 の範囲の数) で表される 2 価の有機基である)

[化6]



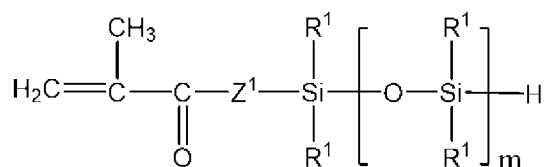
(II-2)

(式中、 Z^2 は上記同様の 2 価の有機基である)

で表されるメタクリロイル基含有有機基である。

[0020] 式 (II-1) で表されるメタクリロイル基含有有機基は、ポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子と、 Z^2 であるシルアルキレン基、 $m+1$ のケイ素原子を含むジオルガノシロキサン鎖および Z^1 である酸素原子 ($-O-$; $a=0$ の場合) またはオキシアルキレン基を介して結合するメタクリロイル基である。このようなメタクリロイル基含有有機基は、ヒドロシリル化反応により Z^2 であるシルアルキレン基を与えるアルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンと、下記構造式 (II-1') で表される末端に $Si-H$ 基を有するメタクリロイル基含有化合物とを付加反応させることで得ることができる。

[化7]



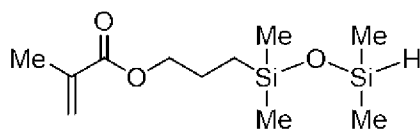
(II-1')

(式中、 m は前記同様の数であり、 R^1 および Z^1 は前記同様の基である)

[0021] 本発明において、好適な式 (II-1) で表されるメタクリロイル基含有有機基において、 m が 1 ～ 20 の範囲の数である。一例として、 $m=1$ である場合、(A1) 成分は、ビニル基等のアルケニル基を側鎖および／または末端に有する直鎖状のオルガノポリシロキサンに、下記 (II-3) で表されるジ

シロキサン化合物（片末端にSiH基を有する）を付加させることによって得ることができる。

[化8]



(II-3)

[0022] 式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基は、ポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子と、 Z^2 であるアルキレン基を介して結合するメタクリロイル基である。

[0023] (A1) 成分中のメタクリロイル基含有有機基は、式 (II-1) で表されるシロキサン構造を有する二価有機基を介して直鎖状ポリシロキサンの主鎖に結合したメタクリロイル基でも、式 (II-2) で表されるアルキレン基を介して直鎖状ポリシロキサンの主鎖に結合したメタクリロイル基であってもよいが、特に、式 (II-1) で表されるメタクリロイル基含有有機基が好ましい。また、後述する (B) 成分中のアクリロイル基と所定の関係を満たす限り、(A1) 成分中のメタクリロイル基含有有機基の数は1個以上の任意の数であってよく、その結合位置は、直鎖状ポリシロキサンの両末端または片末端であってもよく、側鎖のみであってもよく、側鎖および末端であってもよい。

[0024] $R^{A'}$ は式 (II-1) または式 (II-2) で表され、かつ、式 (II-1) において $m+a+b$ の値が6以上または式 (II-2) において b が6~10の範囲の数である、一定以上の鎖長の連結基を介してポリシロキサンの主鎖に結合するメタクリロイル基含有有機基である。(A) 成分中のメタクリロイル基含有有機基が直鎖状シロキサン分子の側鎖に存在する場合、 $m+a+b$ の値または b の値が下限未満では、反応部位であるメタクリロイル基と、シロキサン主鎖が近接して、分子内の架橋点間距離が短くなる結果となり、硬化反応により得られる硬化物の柔軟性、特に伸びが損なわれて、光学用接着剤又は光学用粘着剤として十分な接着強度および信頼性が実現できなくなる場合が

ある。なお、(A1)成分中のメタクリロイル基含有有機基が直鎖状シロキサン分子の末端に R^A の一方または両方として存在する場合、分子内における反応部位であるメタクリロイル基について架橋点間に十分な分子間距離が確保できることから、 $m+a+b$ の値または b の値が下限未満であっても、硬化物の伸びおよび柔軟性を含む接着強度が大きく損なわれることはない。

[0025] (A)成分中には、式(II-1)または式(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基のほか、式(I-1)における R^1 または R^A の一部として、メチル基等のC1～C6のアルキル基；ビニル基、ヘキセニル基等のC2～C20のアルケニル基；フェニル基等のC6～C12のアリール基を有してよい。なお、合成の容易さ、経済的観点からは、メチル基が好ましく、光学的観点、高屈折率の点からは、フェニル基が好ましい。

[0026] 式(I-1)における n_1 および n_2 は、(A)成分を構成するジオルガノシロキサン単位の重合度であり、 n_1 は正の数であり、 n_2 は0または正の数である。ただし、 n_2 が0の場合、 R^A の少なくとも一方は、式(II-1)または式(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基である。 n_1+n_2 は0以上の正の数であり限定はされないが、好ましくは10～5000の範囲内、より好ましくは10～2000、さらに好ましくは10～1000である。なお、 n_1+n_2 の値は、後述する(A)成分の粘度範囲を満たす数であってよく、かつ、好ましい。

[0027] (A1)成分の25℃における粘度は1～100,000mPa・sの範囲内、より好ましくは10～50,000mPa・s、さらに好ましくは500～50,000mPa・sである。

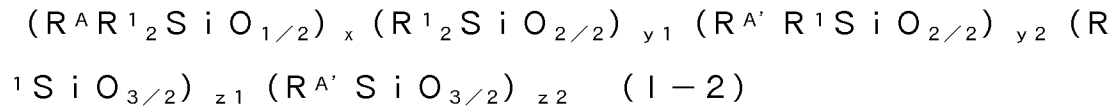
[0028] ここで、(A1)成分は、単独であってもよく、そのシロキサン重合度、粘度、前記の R^1 、 R^A 、および R^A' による変性率、側鎖／末端構造等が異なる、2種類以上の直鎖状のオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。

[0029] [(A2)成分]

(A2)成分は、下記平均単位式(I-2)で示される、分子内に下記式(I-1)または(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基を有し、か

つ、分岐シロキサン単位を含む分岐鎖状オルガノポリシロキサンである。(A 2) 成分中のメタクリロイル基含有有機基は、特に、式 (II-1) で表されるメタクリロイル基含有有機基が好ましい。

[0030] 平均単位式 (I-2) :



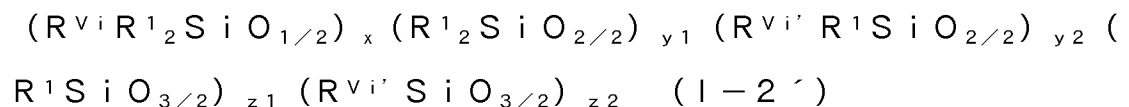
[0031] 上式中、 R^1 , R^A , $R^{A'}$ は前記同様の基であり、(A 2) 成分中の式 (II-1) または式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基のほか、式 (I-2) における R^1 または R^A の一部として、メチル基等の C 1 ~ C 6 のアルキル基；ビニル基、ヘキセニル基等の C 2 ~ C 20 のアルケニル基；フェニル基等の C 6 ~ C 12 のアリール基を有してよい。なお、合成の容易さ、経済的観点からは、メチル基が好ましく、光学的観点、高屈折率の点からは、フェニル基が好ましい。

[0032] (A 2) 成分中には、式 (II-1) または式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基が含まれる。後述する (B) 成分中のアクリロイル基と所定の関係を満たす限り、(A 2) 成分中のメタクリロイル基含有有機基の数は 1 個以上の任意の数であってよく、その結合位置は、分岐鎖状ポリシロキサンの末端、側鎖および分岐単位上のいずれであってもよい。ただし、官能基 $R^{A'}$ において述べた通り、分子内の架橋点間距離を確保し、(A 2) 成分を含む組成物の硬化反応により得られる硬化物の柔軟性、特に伸びを実現する見地から、側鎖および分岐単位上におけるメタクリロイル基含有有機基は、一定以上の鎖長の連結基を介してポリシロキサンの主鎖に結合する必要がある。本発明において、(A 2) 成分は、好適には、分岐鎖状ポリシロキサンの末端または側鎖上に上記のメタクリロイル基含有有機基を有する。さらに、(A 2) 成分中のメタクリロイル基含有有機基が分岐鎖状シロキサン分子の末端に R^A の一部または全部として存在する場合、分子内における反応部位であるメタクリロイル基について架橋点間に十分な分子間距離が確保できることから、 $m+a+b$ の値または b の値が下限未満であっても、硬化物の

伸びおよび柔軟性を含む接着強度が大きく損なわれることはない。

- [0033] 上式中、 x 、 y_1 、 y_2 、 z_1 および z_2 は各シロキサン単位の和を 1 とした場合の物質質量比を表す。具体的には、次の条件を全て満たす： $x + y_1 + y_2 + z_1 + z_2 = 1$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq y_1 + y_2 < 1$ 、 $0 < z_1 + z_2 \leq 0.2$ 、 $y_2 + z_2 = 0$ の場合、 R^A の少なくとも一つは、式 (II-1) または式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基である。
- なお、 y_2 および z_2 はいずれか一方または両方が 0 であってもよい。

- [0034] (A1) 成分同様に、このような (A2) 成分は、好ましくは、下記単位式 (I-2') :

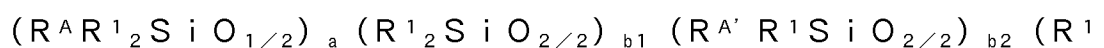


(式中、 R^1 は前記同様の基であり、 $R^{Vi'}$ はビニル基、ヘキセニル基等の C2～C20 のアルケニル基であり、 R^{Vi} は R^1 および $R^{Vi'}$ から選ばれる 1 種類以上の基である。 x 、 y_1 、 y_2 、 z_1 および z_2 は次の条件を全て満たす： $x + y_1 + y_2 + z_1 + z_2 = 1$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq y_1 + y_2 < 1$ 、 $0 < z_1 + z_2 \leq 0.2$ 、 $y_2 + z_2 = 0$ の場合、 R^{Vi} の少なくとも一方は、 $R^{Vi'}$ はビニル基、ヘキセニル基等の C2～C20 のアルケニル基である)

で表されるアルケニル基を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンと、上記構造式 (II-1') で表される末端に SiH 基を有するメタクリロイル基含有化合物とを付加反応させることで得ることができる。

- [0035] (A1) 成分同様に、一例として、(A2) 成分は、ビニル基等のアルケニル基を分子内に有する上記の分岐鎖状のオルガノポリシロキサンに上記 (II-3) のような化合物を付加させることによって得ることができ、かつ、好ましい。

- [0036] (A2) 成分は、より具体的には、下記シロキサン単位式で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである。

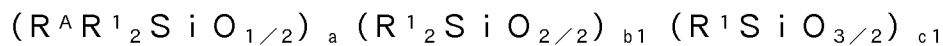




(式中、 R^1 , R^{A} , $\text{R}^{\text{A}'}$ は前記同様の基)

で表した場合、 $0 < a \leq 10$ 、 $15 \leq b1 + b2 < 2000$ 、 $0 < c1 + c2 \leq 10$ であり、 $b2 + c2 = 0$ の場合、 R^{A} の少なくとも一つは、式 (II-1) または式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基である。

[0037] 一例として、(A2) 成分は、下記シロキサン単位式で表される末端のM単位上のみにメタクリロイル基含有有機基を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであってよい。



式中、 R^1 , R^{A} は前記同様の基であり、 $0 < a \leq 10$ 、 $15 \leq b1 < 2000$ 、 $0 < c1 \leq 10$ であり、 R^{A} の少なくとも一つは、式 (II-1) または式 (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基である。さらに、 R^{A} の少なくとも一つは、式 (II-1) で表されるメタクリロイル基含有有機基であってよく、かつ、好ましい。

[0038] (A2) 成分の25℃における粘度は、好ましくは10～50,000 mPa・s、さらに好ましくは100～2,000 mPa・sである。

[0039] [(B) 成分]

(B) 成分は、単官能または多官能アクリレート化合物であり、(A) 成分と一定の官能基の比率で使用される、本発明の主剤の一つである。

[0040] (B) 成分は、分子内に1以上のアクリロイル基を有する限り、その構造または種類において特に制限されるものではなく、単独でも、2種以上のアクリレート化合物（例えば、2種類以上の単官能アクリレートや、単官能／多官能アクリレートの組み合わせ等）を併用してもよい。

[0041] (B) 成分は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、アクリル酸2-エチルヘキシル、イソボルニルアクリレート等のアルキルアクリレート；2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、2-オキシシクロペンチルメチルア

クリレート等の置換基を有するアルキルアクリレート；フェノールE O変性アクリレート、ノニルフェノールP O変性アクリレート、2-エチルヘキシルE O変性アクリレート、o-フェニルフェノールE O変性アクリレート、パラクミルフェノールE O変性アクリレート等のポリオキシアルキレン変性アクリレート；ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールF E O変性ジアクリレート、ビスフェノールA E O変性ジアクリレート、イソシアヌル酸E O変性ジアクリレート、イソシアヌル酸E O変性ジアクリレート等の二官能性アクリレート；トリメチロールプロハントリアクリレート、トリメチロールプロパンP O変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンE O変性トリアクリレート、イソシアヌル酸E O変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート等の3官能性以上のアクリレート、さらに片末端または両末端にアクリロイル基を有するポリジメチルシロキサン、等が挙げられる。

[0042] 他の成分との相溶性および流動性の見地から、(B)成分として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリル酸2-エチルヘキシル、イソボルニルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、2-オキシシクロペンチルメチルアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、フェノールE O変性アクリレート、ノニルフェノールP O変性アクリレート、2-エチルヘキシルE O変性アクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、片末端または両末端にアクリロイル基を有するポリジメチルシロキサン等が好ましい。相溶性等の原料の取り扱い、組成設計の容易さおよび経済的観点から、本発明における(B)成分として特に好ましいのは、アクリル酸2-エチルヘキシルである。

[0043] [組成物中のメタクロイル基／アクリロイル基の割合]

本発明にかかる組成物は、本発明の技術的效果を実現するため、(A)成分

に由来するメタクロイル基のモル数 (a) と (B) 成分に由来するアクリロイル基のモル数 (b) の割合 $[(a) / (b)]$ が 0.1 ~ 3.0 の範囲内であることを特徴の一つとし、上下限値は以下のような臨界的意義を有する。すなわち、 $[(a) / (b)]$ が前記下限未満では、低温下で十分な硬化速度が得られず、さらに、硬化物の高温高湿耐久性（特に接着強度の維持）が不十分となる場合がある。他方、 $[(a) / (b)]$ が前記上限を超えると、硬化が速くなる場合があるが、硬化物からなる接着層の伸張性（＝伸び）と柔軟性が損なわれ、かつ、高温下で変色（黄変）しやすくなる場合がある。このため、本組成物において、 $[(a) / (b)]$ の値が前記の範囲外であると、特に光学ディスプレイや視認性が要求されるタッチパネル等に適用される光学部材用の封止剤、接着剤又は粘着剤として、本組成物を好適に利用できない場合がある。

[0044] 本組成物において、主剤である (A) 成分と (B) 成分の使用量および配合比（＝質量比）は、 $[(a) / (b)]$ の値が 0.1 ~ 3.0 の範囲内となるように設計される必要がある。他方、 $[(a) / (b)]$ の値が前記の範囲内であれば、その使用量は特に制限されないが、(A) 成分と (B) 成分の合計を 100 質量部とした場合、その質量比が、(A) : (B) = 50 ~ 99.9 : 0.1 ~ 50, 70 ~ 99.9 : 0.1 ~ 30, 80 ~ 99.9 : 0.1 ~ 20, 90 ~ 99.9 : 0.1 ~ 10 となる範囲であってよい。特に、(B) 成分の使用量は、(A) 成分と (B) 成分の合計（100 質量部）中、20 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下、特に好ましくは 5 質量部以下であり、得られる硬化物の伸びがさらに改善できる場合がある。

[0045] [(C) 成分]

(C) 成分は光ラジカル重合開始剤であり、高エネルギー線照射により、組成物中の (メタ) アクリロイル基の光硬化反応を促進させる成分である。

[0046] 光ラジカル重合開始剤は、大きく分けて光開裂型と水素引き抜き型のものが知られているが、本発明の組成物に用いる光ラジカル重合開始剤は、当技術分野で公知のものから任意に選択して用いることができ、特に特定のものに

限定されない。光ラジカル重合開始剤の例としては、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の α -ケトール系化合物；メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）-フェニル〕-2-モルホリノプロパン-1等のアセトフェノン系化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール系化合物；2-ナフタレンスルホニルクロリド等の芳香族スルホニルクロリド系化合物；1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-（ α -エトキシカルボニル）オキシム等の光活性オキシム系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2, 4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2, 4-ジクロロチオキサソソ、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2, 4-ジイソプロピルチオキサソソ等のチオキサソソ系化合物；カンファークイノン；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィノキシド；アシルホスフォナート等が挙げられる。

[0047] (C) 成分の使用量は、組成物中に含まれる（メタ）アクリロイル基のモル数や高エネルギー線の照射量に応じて適宜設計可能であるが、（A）成分と（B）成分の合計（100質量部）に対して0.1～10質量部となる量が好ましく、0.5～5質量部となる量が特に好ましい。0.1質量部以下の場合、硬化反応が遅くなりすぎ、5質量部以上であると重合度が低くなり、十分な強度が得られなくなる場合がある。

[0048] [(C') 成分：光増感剤]

本組成物は、任意選択により、（C）光ラジカル重合開始剤と組み合わせて

(C′) 光増感剤を用いることもできる。増感剤の使用は、重合反応の光量子効率を高めることができ、光開始剤のみを用いた場合と比べて、より長波長の光を重合反応に利用できるようになるために、組成物のコーティング厚さが比較的厚い場合、又は比較的長波長のLED光源を使用する場合に特に有効であることが知られている。増感剤としては、アントラセン系化合物、フェノチアジン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、クマリン系化合物、ベンジリデンケトン系化合物、(チオ)キサントンあるいは(チオ)キサントン系化合物、例えば、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、スクアリウム系化合物、(チア)ピリリウム系化合物、ポルフィリン系化合物などが知られており、これらに限らず任意の光増感剤を本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物および粘着剤組成物に用いることができる。その使用量は任意であるが、(C)成分に対する(C′)の成分の質量比が0～10となる範囲であり、使用する場合には0.01～5となる範囲で選択するのが一般的である。

[0049] [(D)成分]

本発明に係る組成物は、さらに、(D)接着性付与剤を添加することができる。(D)成分は、本組成物を硬化させてなる硬化物の基材に対する接着強度を向上させるものであり、特に分子内に2個以上のアルコキシシリル基を有する化合物を使用することで、接着力が一定時間経過後に大きく改善される場合がある。

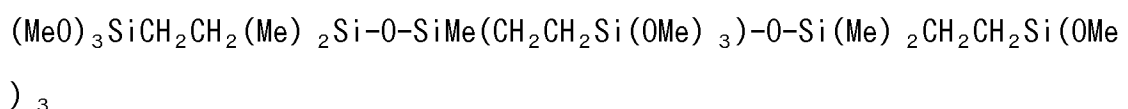
[0050] (D)成分の使用量は、本発明に係る紫外線硬化性シリコーン組成物全体を100質量部とした場合、0.01～5質量部となる量であり、0.02～2質量部となる量が特に好ましい。(D)成分の使用量が前記下限未満の場合、基材に対する接着力を十分に改善できない場合があり、前記上限を超えると、他の成分との相溶性が悪くなったり、経時で硬化物の外観に影響を及ぼす場合がある。

[0051] 本発明で使用できる(D)成分は、公知の接着付与剤から1種類または2種類以上を選択して使用することができる。

[0052] 好ましくは、(D)成分は、(d1)分子鎖末端に2個又は3個のアルコキシシリル基を有する有機化合物を含む。また、ここでいう有機化合物は、アルカン化合物等に加え、有機ケイ素化合物を含む。(d1)成分の具体例としては、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ブタン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ブタン、1-メチルジメトキシシリル-4-トリメトキシシリルブタン、1-メチルジエトキシシリル-4-トリエトキシシリルブタン、1,4-ビス(メチルジメトキシシリル)ブタン、1,4-ビス(メチルジエトキシシリル)ブタン、1,5-ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、1,5-ビス(トリエトキシシリル)ペンタン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ペンタン、1-メチルジメトキシシリル-5-トリメトキシシリルペンタン、1-メチルジエトキシシリル-5-トリエトキシシリルペンタン、1,5-ビス(メチルジメトキシシリル)ペンタン、1,5-ビス(メチルジエトキシシリル)ペンタン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,5-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、2,5-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1-メチルジメトキシシリル-6-トリメトキシシリルヘキサン、1-フェニルジエトキシシリル-6-トリエトキシシリルヘキサン、1,6-ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサン、1,7-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、2,5-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、2,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、1,8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1,8-ビス(メチルジメトキシシリル)オクタン、2,5-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、2,7-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1,9-ビス(トリメトキシシリル)ノナン、2,7-ビス(トリメトキシシリル)ノナン、1,1

0-ビス（トリメトキシシリル）デカン、及び3，8-ビス（トリメトキシシリル）デカン等の2個のアルコキシシリル基を有するアルカン化合物、1，3-ビス{2-（トリメトキシシリル）エチル}-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，3-ビス{2-（メチルジメトキシシリル）エチル}-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，3-ビス{2-（トリエトキシシリル）エチル}-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，3-ビス{2-（メチルジエトキシシリル）エチル}-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，3-ビス{6-（トリメトキシシリル）ヘキシル}-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，3-ビス{6-（トリエトキシシリル）ヘキシル}-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン等の2個のアルコキシシリル基を有するジシロキサン化合物が挙げられる。

[0053] 3個のアルコキシシリル基を有する有機化合物としては、1，3，5-トリリス{2-（トリメトキシシリル）エチル}-1，1，3，5，5-ペンタメチルトリシロキサン、1，3，5-トリリス{2-（メチルジメトキシシリル）エチル}-1，1，3，5，5-テトラメチルジシロキサン、1，3，5-トリリス{2-（トリエトキシシリル）エチル}-1，1，3，5，5-テトラメチルジシロキサン、1，3，5-トリリス{2-（メチルジエトキシシリル）エチル}-1，1，3，5，5-テトラメチルジシロキサン、1，3，5-トリリス{6-（トリメトキシシリル）ヘキシル}-1，1，3，5，5-テトラメチルジシロキサン等の3個のアルコキシシリル基を有するトリシロキサン化合物が挙げられる。その構造の一例は、



である（上式中、Meはメチル基である）。

[0054] さらに、本発明における（D）成分として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートのほか、特公昭52-8854号公報や特開平10-1950

85号公報に開示されたアミノ基含有オルガノアルコキシシランとエポキシ基含有オルガノアルコキシシランとの反応混合物、特に、1分子中にケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合アルケニル基を有するカルバシラトラン誘導体、アルコキシシリル基含有有機基を有するシラトラン誘導体などを使用することができ、かつ、好ましい。

[0055] [(E)成分]

本発明に係る組成物は、さらに、特定の分岐シロキサン単位を必須とするオルガノポリシロキサンを含んでもよい。より具体的には、本組成物は、(E)分子内に $\text{R Si O}_{3/2}$ (式中、Rは、互いに独立して、C1～C6アルキル基、C2～C20アルケニル基、C6～C12アリール基、式(II-1)または(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基から選ばれる基)で表されるシロキサン単位(T単位)または $\text{Si O}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を有するオルガノポリシロキサンを含んでもよい。なお、(E)成分の範囲から、上記の(A)成分が除かれることは言うまでもない。

[0056] このような(E)成分は、レジン状のオルガノポリシロキサン(例えば、当該分野において公知のT/Q単位とその他のシロキサン単位から構成されるオルガノポリシロキサンレジン; MQレジン、MTレジン、MDTレジン、MDQレジン等)であってもよい。

[0057] 具体的には、レジン状のオルガノポリシロキサンとして、

(E): 平均単位式: $(\text{R}_3 \text{Si O}_{1/2})_p (\text{R}_2 \text{Si O}_{2/2})_q (\text{R Si O}_{3/2})_r (\text{Si O}_{4/2})_s$ (式中、Rは、互いに独立して、C1～C6アルキル基、C2～C20アルケニル基、C6～C12アリール基、式(II-1)または(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基から選ばれる基であり、p、q、r及びsは次の条件を全て満たす: $p + q + r + s = 1$ 、 $0 \leq p \leq 0.8$ 、 $0 \leq q \leq 0.4$ 、 $0 \leq r \leq 0.8$ 、 $0 \leq s \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq r + s \leq 0.8$)で表される、オルガノポリシロキサンが挙げられる。さらに、さらに、(E)成分中のケイ素原子には、本発明の目的を損なわない範囲で、メトキシ基等の炭素原子数1～6のアルコキシ基や水酸基が少量結合して

いてもよい。

[0058] (E) 成分は (a) $R_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M単位)、及び、(b) $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位 (Q単位) のみから構成されてもよいが、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位 (D単位)、及び／又は、 $RSiO_{3/2}$ 単位 (T単位) を含んでもよい。(E) 成分中の (a) M単位と (b) Q単位の合計含有量は好ましくは50重量%以上であり、更に好ましくは80重量%以上であり、特に好ましくは100重量%である。

[0059] (E) 成分の使用は任意であるが、その使用量は、前記の (A) 成分100質量部に対して、0～50質量部となる量であり、0～25質量部となる量が好ましく、0～10質量部となる量が特に好ましい。(E) 成分の使用により、本組成物を硬化させてなる硬化物の粘着力、機械的強度、硬さ等を改善できる場合がある。

[0060] [(F) 成分]

本発明に係る組成物は、(F) 任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサンを含んでもよく、(F) 成分は単独でも、2種以上を併用してもよい。ただし、(F) 成分の範囲からは、上記の (A) 成分および (E) 成分は明示的に除かれる。かかる (F) 成分は、紫外線硬化反応には関与しないが、当該成分を使用することで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の塗工に必要な粘度、硬化物または半硬化物の硬さ、架橋密度等を調整することができる。

[0061] (F) 成分はメチル基の一部が炭素原子数2～20のアルケニル基で置換されていてもよい、環状、直鎖状、分岐鎖状、樹脂状および生ゴム状のポリジメチルシロキサンである。(F) 成分は本質的にジメチルシロキサン単位からなる鎖状ポリシロキサンであるが、一部にT単位またはQ単位からなる分岐構造を有してよく、メチル基の一部がアルケニル基、フェニル基、水酸基またはハロゲン化アルキル基で置換されていてもよい。

[0062] (F) 成分のシロキサン重合度や粘度範囲は特に限定されないが、25℃における粘度が1.5～1,000,000 mPa・sの範囲であってよく、

25℃において100,000mPa・s以上の粘度を有する液状のポリジメチルシロキサンか、JIS K6249に規定される方法に準じて測定された可塑性（25℃、4.2gの球状試料に1kgfの荷重を3分間かけたときの厚さを1/100mmまで読み、この数値を100倍したもの）が50～200の範囲にある生ゴム状のポリジメチルシロキサンであってよい。また、(F)成分中の成分中のアルケニル基中のビニル($\text{CH}_2=\text{CH}$)部分の含有量（以下、「ビニル含有量」という）は任意であるが、0.000～1.000質量%の範囲であってよい。なお、任意でアルケニル基を有してもよい、シロキサン重合度3～20の環状ポリジメチルシロキサンは(F)成分の範囲に含まれる。さらに、(F)成分が任意でアルケニル基を有する場合、アルケニル基の結合位置は側鎖でも末端でもよい。なお、(F)成分を組成物の粘度の調整に用いる場合、その粘度は1.0～100,000mPa・s、さらに好ましくは1.0～50,000mPa・sでの範囲であってよい。

[0063] (F)成分の使用は任意であるが、その使用量は、本発明に係る紫外線硬化性シリコーン組成物全体を100質量部とした場合、0～80質量部となる量で配合することができ、0～50質量部となる量が好ましく、0～20質量部となる範囲が特に好ましい。

[0064] [(G)成分]

本発明に係る組成物は、さらに、(G)分子内に少なくとも2個以上のチオール基を有する多官能チオール化合物を含んでもよい。多官能のチオール化合物は連鎖移動剤として、ラジカル重合反応を促進するため、紫外線照射量が少ない場合でも硬化速度および硬化物の深部硬化性を改善できるほか、本組成物における架橋点としても機能する。

[0065] このような多官能チオール化合物の例としては、ペンタエリスリトール テトラキス（3-メルカプトブチレート）、1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン、1,3,5-トリス（2-(3スルファニルブタノイルオキシ)エチル）-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオン、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、等が挙げられる。

[0066] (G) 成分の使用は任意であるが、その使用量は、前記の (A) 成分 100 質量部に対して、0～20 質量部となる量であり、0～10 質量部となる量が好ましく、0～5 質量部となる量が特に好ましい。

[0067] [その他の任意成分]

本発明にかかる紫外線硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、本発明の技術的効果を損なわない範囲で、任意で、上記成分以外の成分を含むことができる。例えば、接着促進剤；(F) 成分以外のポリジメチルジフェニルシロキサンなどの非反応性のオルガノポリシロキサン；フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、またはチオエーテル系などの酸化防止剤；トリアゾール系またはベンゾフェノン系などの光安定剤；リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、またはアンチモン系などの難燃剤；カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、または非イオン系界面活性剤などからなる 1 種類以上の帯電防止剤などを含むことができる。

[0068] さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、必要に応じて、ヒュームドシリカ、湿式シリカ等の金属酸化物微粉末；1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等の反応性希釈剤としてのアルケニル基含有低分子量シロキサン；2,6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール等の保存安定性向上剤として作用するヒンダードフェノール化合物、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等の耐熱性向上剤等の従来公知の添加剤を含有することができる。

[0069] 本発明に係る組成物は、その構成成分が比較的低粘度であるので、低溶剤型乃至無溶剤型の組成物が設計可能であるが、任意で有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤は、組成物の基材への塗工性や濡れ性を改善すべく、各成分を分散乃至溶解させる希釈剤として用いてもよく、その他の原料成分に付随する溶媒として不可避免的に含まれる成分であってもよい。

[0070] 本発明に用いることができる有機溶剤は、本発明の技術的効果を損なわない限り、使用する有機溶媒としては、組成物中の全構成成分又は一部の構成成分を溶解させ得る化合物であれば、その種類は特に限定されず、沸点が80℃以上200℃以下のものが好ましく使用される。その種類は、非ハロゲン系溶媒でも、ハロゲン系溶媒であってもよく、芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、塩素化脂肪族炭化水素系溶剤、溶剤揮発油などが挙げられ、塗工性や濡れ性などに応じて2種以上を組み合わせても良い。

[0071] [本組成物の粘度]

本組成物の25℃における粘度は限定されないが、好ましくは、100,000 mPa・s以下、10～100,000 mPa・sの範囲内、あるいは、500～50,000 mPa・sの範囲内である。これは本組成物の粘度が前記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的特性が良好であるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好であり、硬化物中に空気を巻き込み難くなるからである。なお、これらの粘度は、回転粘度計により測定可能である。

[0072] [本組成物の調製および剤形]

本組成物は、(A)成分～(C)成分、必要に応じて、その他任意の成分を、均一に混合することにより調製することができる。本組成物を調製する際に、各種攪拌機あるいは混練機を用いて、常温で混合することができ、必要に応じて、加熱下で混合してもよい。また、各成分の配合順序についても限定はなく、任意の順序で混合することができる。

[0073] また、本組成物は、全ての成分を同一の容器中に配合する一液型組成物とすることも出来るし、保存安定性等を考慮し、使用時に混合する多液型組成物とすることも可能である。本発明にかかる組成物は、特許文献1等に記載されたUV活性型ヒドロシリル化反応触媒を用いる組成物と異なり、一液型組成物とした場合でも、遮光条件下で長期保管することが可能である。

[0074] [本組成物の使用]

本組成物は、各種のポッティング剤、封止剤、接着剤・粘着剤として有用であり、好ましくは光学封止剤、光学粘着剤・接着剤として有用であり、特に、ディスプレイ用の封止剤、光学粘着剤・接着剤として有用である。本組成物は低温下であっても紫外線等の高エネルギー線照射によって速やかに硬化し、その硬化物は伸びが大きく、柔軟性と接着強度に優れ、高温又は高温・高湿下で着色（黄変）が少なく、濁りを生じにくいことから、ディスプレイの画像表示部と保護部との間の中間層を形成する材料として好適であり、このような用法は光学弾性樹脂（「OCR（Optically Clear Resin）」）と称されることがある。また、加熱工程を行わなくても硬化速度が速いため、硬化の上で追加の加熱工程等が必要なく、部材間の貼り合わせから紫外線照射による硬化・接着までのプロセスを短縮することができ、省エネルギープロセスに適し、かつ、工業的生産効率を改善することができる。

[0075] 本組成物は、液晶ディスプレイに限らず、例えば有機ELディスプレイ、電子ペーパーディスプレイ、プラズマディスプレイ等、表示ディスプレイ分野全般に利用可能である。

[0076] 本組成物は、加熱工程無しに迅速に硬化させることができるため、耐熱性の乏しい基材のコーティングにも適用することができる。かかる基材の種類としては、ガラス、合成樹脂フィルム・シート・透明電極塗膜等透明基材であることが一般的である。

[0077] 本組成物の塗工方法は、特に制限されず、ディスペンス、グラビアコート、マイクログラビアコート、スリットコート、スロットダイコート、スクリーンプリント、ステンシルプリント、コンマコートが例示される。なお、本組成物をOCRとして光学ディスプレイ等の部材間の貼り合わせに用いる場合、任意で、表示モジュールに枠状に樹脂部材、いわゆるダム材を形成するか、ダムレスで、その内側に本組成物を塗布し、その上から前面パネルを貼り合わせることができる。また、注入ないし配置する部位に応じて、シリンジ、カートリッジ等のディスペンサーを用いて、本発明にかかる硬化性シリコーン組成物を注入して充填し、OCRを配置してもよい。これらのプロセスは、例

例えば特許文献１（国際特許公開WO 2020/080348号パンフレット）に開示されたOCRの配置乃至注入工程と同様に行うことができ、かつ、好ましい。

[0078] 本発明の組成物は、紫外線を照射することによって、硬化させることができる。紫外線発生源としては高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、Xe-Hgランプ、ディープUVランプ、UV-LED光源等が好適であり、特に、波長280～400nm、好適には波長300～400nmの紫外線照射が好ましく、複数の発光帯を有する光源を使用してもよい。さらに、本発明の組成物を硬化させる場合、配置した本組成物に直接紫外線を照射してもよく、透光性の部材を透過して紫外線を照射してもよく、部材間の間隙から紫外線を照射して深部硬化させてもよく、その照射形態は貼り合わせや硬化プロセスに応じ、適宜選択可能である。

[0079] 本発明の組成物を硬化させるための紫外線の照射量は、塗布量、塗布厚、硬化プロセス、所望とするサイクルタイム等に応じて適宜設計可能であるが、積算光量として100mJ/cm²～20,000mJ/cm²、より好ましくは1,000mJ/cm²～15,000mJ/cm²、更に好ましくは2,000mJ/cm²～10,000mJ/cm²である。

[0080] [硬化物]

本発明の硬化物（以下、「本硬化物」と称することがある。）は、上記の紫外線硬化性シリコン組成物を硬化させてなることを特徴とする。本硬化物の形状は限定されず、例えば、シート状、フィルム状、テープ状、塊状が挙げられる。また、各種基材と一体となってもよい。

[0081] 本組成物は、上記の通り、保護、封止、接着・粘着等の機能を有する光学弾性樹脂（「OCR (Optically Clear Resin)」）として好適に使用され、硬化してエラストマー（弾性体）樹脂部材又はゲル状樹脂部材を形成することが好ましく、硬化後のシリコン樹脂部材にあつては、25℃において、そのJIS K2220で規定される針入度（以下、単に「針入度」という）が、5～70の範囲にあることが好ましく、針入度が10～60の範囲、1

0～50の範囲にあることがより好ましい。このような硬化物（＝シリコーン樹脂部材）は、適度な柔軟性と耐久性を有し、部材間の接着／密着保持性と追従性に優れるため、表示装置用のギャップシール剤組成物として使用することで、確実な目張り効果を実現することができる。

[0082] 本硬化物の形成方法としては、例えば、フィルム状基材、テープ状基材、又はシート状基材に本組成物を塗工した後、（好適には上記の光源および照射量で）紫外線を照射して硬化させることができる。また、先に本組成物を二つの基材の間に配置し、硬化して、両基材を強固に接着する場合と、前記基材の少なくとも一つの表面に本組成物を平滑に塗布し、両基材を貼り合わせ、紫外線の照射により硬化させ、強固に接着する場合とが挙げられる。この硬化物の膜厚は限定されないが、好ましくは、1～100，000 μm であり、より好ましくは50～30，000 μm である。なお、部材間に本硬化物を形成させる場合、先に述べた通り、任意で、表示モジュールに枠状に樹脂部材、いわゆるダム材を形成するか、ダムレスで、その内側に本組成物を配置し、その上から前面パネルを貼り合せて、紫外線を照射可能な光を透過する側から紫外線を照射して硬化させてよく、かつ好ましい。このような硬化物の形成プロセスは、例えば特許文献1（国際特許公開WO2020/080348号パンフレット）に開示されたOCRの配置乃至注入後の硬化プロセスと同様に行うことができ、かつ、好ましい。

[0083] [積層体]

本発明にかかる積層体は、第1の光学部材と、第2の光学部材と、これらの2つの光学部材の間に配置された本硬化物からなる接着層とを備えていることを特徴とする。ここで、これらの光学部材は透明又は不透明であってよく、目的とする構造および紫外線照射プロセスに応じて一方または両方が透明であってもよい。このような積層体、それに用いる光学部材および積層体の形成プロセスとして好適なものは、例えば特許文献1（国際特許公開WO2020/080348号パンフレット）に開示された積層体等と共通であり、特許文献1に開示された積層体に使用される組成物およびその硬化物の一

部または全部を、本発明の組成物または本硬化物により置き換えて用いることができ、かつ、本発明における好適な実施形態として参照することができる。その場合、特許文献1における組成物の硬化に代えて、または当該硬化と共に、本発明における組成物の紫外線照射による硬化を行うべきことは言うまでもない。

[0084] [光学装置]

本発明にかかる光学装置（以下、「本光学装置」と称することがある。）は、基材と、基材に配置された光学素子と、光学素子の少なくとも一部を封止する本硬化物と、を備えており、好適には、本光学装置は、光半導体装置である。本光学装置およびその構造として好適なものは、例えば特許文献1（国際特許公開WO2020/080348号パンフレット）に開示された光学装置と共通であり、特許文献1に開示された各種の光学装置に使用される組成物およびその硬化物の一部または全部を、本発明の組成物または本硬化物により置き換えて用いることができ、かつ、本発明における好適な実施形態として参照することができる。

[0085] [光学ディスプレイ]

本発明にかかる光学ディスプレイ（以下、「本光学ディスプレイ」と称することがある。）は、上記の積層体を備え、好適には、さらに、一つ以上の画像表示パネルとを備えるものであり、これに加えて一つ以上のタッチパネルを備えるものであってもよい。本光学ディスプレイとして好適な種類及びその構成は、例えば特許文献1（国際特許公開WO2020/080348号パンフレット）に開示された光学ディスプレイと共通であり、特許文献1に開示された各種の光学ディスプレイに使用される組成物およびその硬化物の一部または全部を、本発明の組成物または本硬化物により置き換えて用いることができ、かつ、本発明における好適な実施形態として参照することができる。

産業上の利用可能性

[0086] 本組成物は、1液型組成物としての保存安定性に優れ、かつ、紫外線照射に

より低温下でも速やかに硬化するので、積層体、光学装置又は光学ディスプレイを製造する際に、未硬化状態の組成物の配置、貼り合わせから紫外線照射による硬化／接着プロセスを短時間で行うことができ、工業的な生産性および生産効率に優れる。さらに、本組成物を硬化させてなる硬化物はその硬化収縮が小さいため、ディスプレイや光学部材の欠陥、写リムラ等の表示不良を抑制できるという、シリコン系OCRの一般的な長所を有することに加えて、伸びが大きいので接着部材への追従性が高く強い接着力と部材間（層間）の剥離を有効に抑制できることに加え、高温高湿に曝されても、透明性を維持し、濁りや着色を生じ難いので、光学ディスプレイ等の表示装置（タッチパネルを含む）や光半導体装置（Micro LEDを含む）に使用する接着剤や粘着剤として有用であり、その硬化物はこれらの装置に使用するOCR材料として有用である。さらに、本硬化物は、車載ディスプレイ、所謂プロジェクターレンズを利用したヘッドアップディスプレイ等の光学接着層として好適に使用することができる。

実施例

[0087] 以下、実施例および比較例によってより本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例等における測定及び評価は次のようにして行った。

[0088] 〔組成物の硬化挙動〕

紫外線硬化性シリコン組成物を、レオメーター（Anton Paar社製MCR 302）に乗せ、直径15 mmの平行プレートの治具を用いてギャップ0.1 mmになるようにセットした後、UV光源装置（REX-250、朝日分光社製）から365 nmのUV光を照射して硬化挙動を測定した。

[0089] 〔硬化物のせん断接着強度及び伸び率〕

2枚のガラス板（縦75 mm×横25 mm×厚さ2 mm）の間に、硬化後のシリコン硬化物の寸法が200 mm²、厚さ200 μmとなるよう紫外線硬化性シリコン組成物を充填し、UV-LED紫外線照射装置（JATEC

社製)を用いて約 $130\text{ mW}/\text{cm}^2$ にて $4,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ または $8,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように波長 365 nm の紫外線を照射し、2枚のガラス板に挟まれた硬化物からなる試験体を作製した。この試験体を、JIS K 6850に規定される方法に準じてせん断接着試験を行ない、硬化物のせん断接着強度を測定した。同時に、硬化物の厚みに対する破断時変形量の割合を伸び率(%)として記録した。初期値測定は試験体作製3日後に行った。

[0090] [硬化物の耐久性試験]

硬化物のせん断接着強度及び伸び率測定と同様の方法で作製した試験体を硬化3日後に恒温恒湿オープン内に放置し、 85°C 85%相対湿度の条件で250時間経過後オープンから取り出した。取りだし3時間後にJIS K 6850に規定される方法に準じてせん断接着試験を行ない、硬化物のせん断接着強度を測定した。

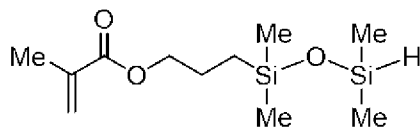
[0091] [硬化物の黄色度]

2枚のガラス板(縦 75 mm ×横 50 mm ×厚さ 2 mm 、コーニング社 イーグルXG)の間に、硬化後のシリコン硬化物の寸法が縦 35 mm ×横 35 mm ×厚さ 1.5 mm となるように硬化性シリコン組成物を充填した試験体にUV-LED紫外線照射装置(JATEC社製)を用いて約 $130\text{ mW}/\text{cm}^2$ にて $4,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ または $8,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるように波長 365 nm の紫外線を照射し、 100°C オープン内に500時間放置した。その後オープンから取り出して、CM-5(コニカミノルタ社製)にて黄色度・YI(E313-96)を測定した。

[0092] [(A)成分:(A-1)～(A-6)成分の調製]

以下の合成例1～6において、下記(II-3)で表されるジシロキサン(片末端にSiH基を有する)を原料に用いた。当該原料とケイ素原子結合アルケニル基の付加反応により、シルアルキレン基およびジシロキサン構造を介してメタクリロイル基がシロキサン主鎖に結合したメタクリロイル含有有機基を有する(A-1)～(A-6)成分が合成された。

[化9]



(II-3)

[0093] (合成例1)

両末端ジメチルビニル封鎖ポリジメチルシロキサン (Vi基量：17.5 mmol) 100.00 g と、式 (II-3) で表されるジシロキサン 4.32 g (16.6 mmol) を混合した。この混合物に対して白金／1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子質量換算で 1 ppm 添加したのち、反応混合物を 40℃ で 6 時間攪拌した。IR スペクトルにおける Si-H 基に由来するピークの消失から反応の完結を確認し、(A-1) 成分を 104.32 g 得た。

[0094] (合成例2)

両末端ジメチルビニル封鎖ポリジメチルシロキサン 100.00 g (Vi基量：5.4 mmol) と、式 (II-3) で表されるジシロキサン 1.33 g (5.1 mmol) を混合した他は、合成例 1 と同様にして、(A-2) 成分を 101.33 g 得た。

[0095] (合成例3)

両末端ジメチルビニル封鎖ポリジメチルシロキサン 100.00 g (Vi基量：3.6 mmol) と、式 (II-3) で表されるジシロキサン 0.89 g (3.4 mmol) を混合した他は、合成例 1 と同様にして、(A-3) 成分を 100.89 g 得た。

[0096] (合成例4)

両末端5-ヘキセニルジメチル封鎖ポリジメチルシロキサン・5-ヘキセニルメチルシロキサン共重合体 100.00 g (Vi基量：35.3 mmol) と、式 (II-3) で表されるジシロキサン 8.74 g (33.6 mmol) を混合した。この混合物に対して白金／1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子質量換算で 1 ppm 添加したのち、反応混合物を

40℃以上から60℃以下になるように温度調節しながら4時間攪拌した。

IRスペクトルにおけるSiH基に由来するピークの消失から反応の完結を確認し、(A-4)成分を100.56g得た。

[0097] (合成例5)

両末端ジメチルビニル封鎖ポリメチルフェニルシロキサン100.00g (Vi基量: 18.5mmol)と、式(II-3)で表されるジシロキサン3.86g (14.8mmol)を混合した他は、合成例1と同様にして、(A-5)成分を103.86g得た。

[0098] (合成例6)

両末端ジメチルビニル封鎖ポリジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体100.00g (Vi基量: 7.4mmol)と、前記式(II-3)で表されるジシロキサン1.54g (5.9mmol)を混合した他は、合成例1と同様にして、(A-6)成分を101.54g得た。

[0099] (合成例7)

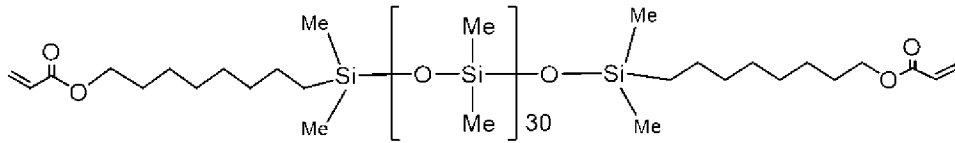
平均単位式 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_1 (\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{1.5} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{108} (\text{MeSiO}_{3/2})_3$ で示される分岐シロキサン単位を含むジメチルビニル封鎖ポリジメチルシロキサン (Vi基量: 22.7mmol) 100.00gと、式(II-3)で表されるジシロキサン5.78g (22.2mmol)を混合した。この混合物に対して白金/1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子質量換算で1ppm添加したのち、反応混合物を40℃で6時間攪拌した。IRスペクトルにおけるSiH基に由来するピークの消失から反応の完結を確認し、(A-7)成分を105.78g得た。

[0100] その他、各実施例および比較例において以下の成分を用いた。

(B-1) アクリル酸2-エチルヘキシル

(B-2) 下式で示されるアクリロイル基含有ジメチルポリシロキサンポリマー

[化10]



(C) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

(D) 1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン

(F) 粘度10,000 mPa・sの両末端ビニル官能性ポリジメチルシロキサン

(G) 1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン(昭和電工株式会社製、カレンズMT(R)BD1)

[0101] [実施例1～8、比較例1～5]

上記成分を表1、2に示す組成(質量部)で均一に混合し、各紫外線硬化性シリコン組成物を調製し、表中に、[(a)/(b)]および貯蔵弾性率比率を併せて示した。ここで、貯蔵弾性率比率は、365 nmのUV光を8,000 mJ/cm²照射した時点での貯蔵弾性率と16,000 mJ/cm²照射した時点での貯蔵弾性率の値の比を示したものであり、紫外線照射量の増加に伴う硬化反応の進行の程度を表す。

[0102] 表1 紫外線硬化性シリコン組成物の組成(実施例1～10)

[表1]

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
(A-1)	20	29	21	95			29	16	20	20
(A-2)	69	57	68				57.5	55.2	70	70
(A-3)										
(A-4)	10	10	10				10	8	8	
(A-5)					99					
(A-6)						99				
(A-7)										8
(B-1)	1	5	0.9	5	1	1		1	2.5	2.5
(B-2)							3.5			
(C)	1	1	1	1	1	1	1	0.8	0.5	0.5
(D)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05
(F)								20		
(G)			0.1							
計	101.05	102.05	101.05	101.05	101.05	101.05	101.05	101.04	101.05	101.05
[(a)/(b)] *	0.55	2.6	0.49	1.75	0.39	0.93	0.24	0.55	1.53	1.73
貯蔵弾性率比率 (8⇒16 J/cm ²)	52%	99%	70%	98%	95%	89%	52%	44%	68%	65%

*各 (A) 成分中のメタクロイル基のモル数の和 (a) と各 (B) 成分中の
アクリロイル基のモル数の和 (b) の割合

[0103] 表2 紫外線硬化性シリコーン組成物の組成 (比較例1～5)

[表2]

成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A-1)	30	25	32		
(A-2)	60	60	50		
(A-3)		10			
(A-4)	10		10		
(A-5)				90	
(A-6)					90
(B-1)		5	8	10	10
(C)	1	1	1	1	1
(D)	0.05		0.05	0.05	0.05
計	101.05	101	101.05	101.05	101.05
[(a)/(b)] *	0	3.65	4.02	4.27	10.22
貯蔵弾性率比率 (8⇒16 J/cm ²)	16%	99%	99%	96%	96%

*各 (A) 成分中のメタクロイル基のモル数の和 (a) と各 (B) 成分中の

アクリロイル基のモル数の和（b）の割合

[0104] 表3に、以下の実施例および比較例にかかる紫外線硬化性シリコン組成物について、前記の「硬化物の黄色度」に関する試験方法に従って、1.5mm厚の各硬化物を100℃で500時間放置した後の黄色度（YI）の測定結果を示す。

表3 硬化物の黄色度

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
100℃ 500時間後YI (E313-96)	1.2	2.2	2.3	1.1	8.1	4.7	5.0	3.6

[0105] 表4に、以下の実施例および比較例にかかる紫外線硬化性シリコン組成物について、前記の「硬化物のせん断接着強度及び伸び率」および「硬化物の耐久性試験」に示した試験方法および以下の基準に従って、200μm厚の各硬化物からなる試験体の高温耐久性と伸び率を評価乃至測定した。なお、接着強度および伸び率の評価にあたっては、各試験体の引っ張り速度100mm/minの測定結果を用いた。

[高温高湿耐久性の評価基準]

各試験片の（p）85℃－85%相対湿度で250時間放置後の接着強度と（q）25℃3日間放置後の接着強度の比〔（p）／（q）〕が50%以上の場合、高温高湿下で接着強度が大きく低下していないものとして表4において「○」と評価し、同値が50%未満の場合、接着強度が大きく低下したものとして表4において「×」と評価した。

[0106] 表4 硬化物の高温高湿耐久性および伸び率

[表4]

	実施例1	実施例7	実施例8	比較例1
高温高湿耐久性	○	○	○	×
硬化物伸び率*	980%	870%	1260%	1260%

*試験体を25℃において3日間放置した後の測定結果

[0107] [UV照射による貯蔵弾性率変化：硬化速度]

表1、2に示す通り、組成物中の(a)メタクリロイル基のモル数と(b)アクリロイル基のモル数の割合 $[(a)/(b)]$ が0(比較例1)の時、UV照射量に対して貯蔵弾性率の上昇率が小さく、硬化速度が不十分であった。一方、 $[(a)/(b)]$ が0.1以上の組成(各実施例含む)については、UV照射量に対して貯蔵弾性率が十分に大きく上昇しており、実用上十分な硬化速度を実現していた。

[0108] [硬化物の黄色度評価：黄変の程度]

表3に示す通り、上記(a)メタクロイル基のモル数と(b)アクリロイル基のモル数の割合 $[(a)/(b)]$ が本願特許請求の範囲にある場合(本願各実施例)においては、各硬化物からなる試験片を100℃で500時間放置しても黄変の程度は軽微であった。一方、 $[(a)/(b)]$ が3以上となる組成(本願比較例2～5)では、硬化物が顕著に黄変した。これらの比較例にかかる硬化物は、YI(E313-96)が1.5mm厚にて3を超えており、光学ディスプレイ等の用途には適用した場合、本願実施例にかかる硬化物と比べて変色しやすく、透明性や視認性の低下等の不具合を生じることが懸念される。

[0109] [硬化物の接着強度(高温高湿耐久性)および伸張性]

表4に示す通り、本願各実施例にかかる硬化物は、高温高湿環境下で250時間放置した場合にも室温3日放置時に比して大きく接着強度の低下がみられず、高温高湿耐久性に優れ、かつ、光学ディスプレイの接着剤として実用上十分な高伸長性も有していた。一方、比較例1にかかる硬化物は、硬化速度が不十分であり、かつ、高温高湿環境下で接着強度が大きく低下しており、実施例にかかる硬化物に比して高温高湿耐久性に劣るものであった。

[0110] [総括]

表1～4に示す通り、本願各実施例にかかる組成物は、紫外線照射によって迅速に硬化し、得られた硬化物は、光学ディスプレイの接着剤等として使用

する場合、十分な接着強度、高温高湿耐久性、および高伸張性を備え、かつ、高温下でも黄変が抑制されているので、光学ディスプレイ等の接着部材（特に、OCR層）として用いることで、信頼性および耐久性に優れた光学デバイスを提供できることが期待される。

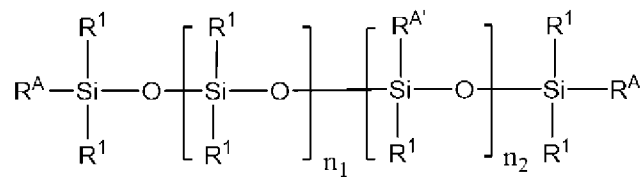
請求の範囲

[請求項1] (A) 以下の (A 1) 成分および (A 2) 成分から選ばれる 1 種類以上の鎖状オルガノポリシロキサン

(A 1) 下記構造式 (I-1) で示される、分子内に下記式 (II-1) または (II-2) で表されるメタクリロイル基含有有機基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン

構造式 (I-1) :

[化1]



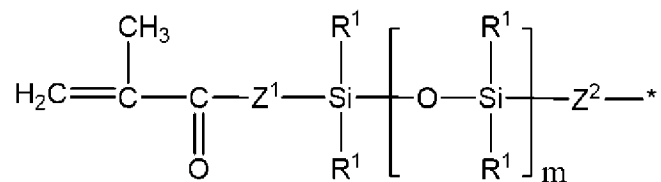
(I-1)

{式中、R¹は互いに独立して、C1～C6アルキル基、C2～C20アルケニル基、C6～C12アリール基であり、

R^Aは互いに独立して、C1～C6アルキル基、C2～C20アルケニル基、C6～C12アリール基、式 (II-1) または式 (II-2)

:

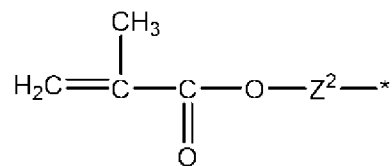
[化2]



(II-1)

(式中、mは1以上の正の数、Z¹は-O(CH₂)_a- (aは0～3の範囲の数)、Z²は*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する-(CH₂)_b- (bは2～10の範囲の数) で表される2価の有機基である)

[化3]



(II-2)

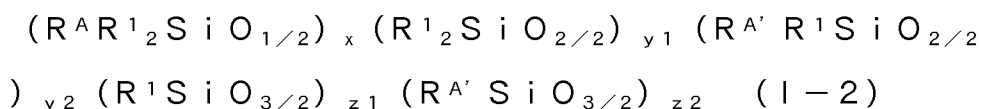
(式中、 Z^2 は上記同様の2価の有機基である)

で表されるメタクリロイル基含有有機基であり、

$\text{R}^{\text{A}'}$ は式(II-1)または式(II-2)で表され、かつ、式(II-1)において $m+a+b$ の値が6以上または式(II-2)において b が6~10の範囲の数である、一定以上の鎖長の連結基を介してポリシロキサンの主鎖に結合するメタクリロイル基含有有機基であり、 n_1 は正の数であり、 n_2 は0または正の数である。ただし、 n_2 が0の場合、 R^{A} の少なくとも一方は、式(II-1)または式(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基である。}

(A2) 下記平均単位式(1-2)で示される、分子内に下記式(II-1)または(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基を有し、かつ、分岐シロキサン単位を含む分岐鎖状オルガノポリシロキサン

平均単位式(1-2)：



(式中、 R^1 、 R^{A} 、 $\text{R}^{\text{A}'}$ は前記同様の基である。 x 、 y_1 、 y_2 、 z_1 および z_2 は次の条件を全て満たす： $x+y_1+y_2+z_1+z_2=1$ 、 $0< x \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq y_1+y_2 < 1$ 、 $0< z_1+z_2 \leq 0.2$ 、 $y_2+z_2=0$ の場合、 R^{A} の少なくとも一方は、式(II-1)または式(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基である。)

(B) 単官能または多官能アクリレート化合物、および

(C) 光重合開始剤

を含み、組成物中の (A) 成分に由来するメタクロイル基のモル数 (a) と (B) 成分に由来するアクリロイル基のモル数 (b) の割合 $[(a)/(b)]$ が 0.1 ~ 3.0 の範囲内である、紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項2] さらに、(D) 接着性付与剤を含む、請求項1記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項3] さらに、(E) 平均単位式： $(R_3SiO_{1/2})_p (R_2SiO_{2/2})_q (RSiO_{3/2})_r (SiO_{4/2})_s$ (式中、Rは、互いに独立して、C1~C6アルキル基、C2~C20アルケニル基、C6~C12アリール基、式(II-1)または(II-2)で表されるメタクリロイル基含有有機基から選ばれる基であり、p、q、r及びsは次の条件を全て満たす： $p+q+r+s=1$ 、 $0 \leq p \leq 0.8$ 、 $0 \leq q \leq 0.4$ 、 $0 \leq r \leq 0.8$ 、 $0 \leq s \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq r+s \leq 0.8$) で表されるオルガノポリシロキサンを含む請求項1、2のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項4] さらに、(F) 任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサンを含む、請求項1~3項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項5] R^A または $R^{A'}$ が上記式(II-1)で表されるメタクリロイル基含有有機基 (ただし $R^{A'}$ のとき $m+a+b$ が6以上) である、請求項1~4項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項6] さらに、(G) 分子内に少なくとも2個以上のチオール基を有する多官能チオール化合物を含む、請求項1~5項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項7] 上記式(I-1)中 n_1+n_2 が10~1000の範囲内である、請求項1~6項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコーン組成物。

[請求項8] (A) 成分と (B) 成分の合計質量部数100のうち、(B) 成分が2

0質量部数未満である、請求項1～7項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項9] (A)成分の少なくとも一部が、前記の(A1)成分である、請求項1～8項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項10] (B)成分がアクリル酸2-エチルヘキシルである、請求項1～9項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項11] 光学用接着剤又は光学用粘着剤である、請求項1～10項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物。

[請求項12] 請求項1～11項のいずれか1項に記載の紫外線硬化性シリコン組成物の硬化物。

[請求項13] 第1の透明又は不透明な光学部材と第2の透明又は不透明な光学部材との間に配置された請求項12に記載の硬化物からなる接着層と、を備える積層体。

[請求項14] 基材と、
前記基材に配置された光学素子と、
前記光学素子の少なくとも一部を封止する請求項12に記載の硬化物と、を備える光学装置。

[請求項15] 請求項13に記載の積層体を備える光学ディスプレイ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **C08G 77/50**(2006.01)i; **C09J 4/02**(2006.01)i; **C09J 11/06**(2006.01)i;
C09J 183/04(2006.01)i

FI: C08F290/06; C09J183/04; C09J4/02; C09J11/06; C08G77/50; B32B27/00 101

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/06; B32B27/00; C08G77/50; C09J4/02; C09J11/06; C09J183/04

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-190979 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 10 November 2016 (2016-11-10) paragraphs [0075], [0107], comparative examples 1, 2	1-5, 7-9, 11-15
Y		3, 4
A		6, 10
X	JP 2017-171734 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 28 September 2017 (2017-09-28) claims, comparative example 2	1, 9, 11-15
A		2-8, 10
X	JP 2008-205097 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 04 September 2008 (2008-09-04) claims, paragraphs [0047], [0054], examples	1, 2, 5-15
Y		3, 4
X	WO 2018/225430 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO) 13 December 2018 (2018-12-13) claims, paragraph [0042], examples 2, 3	1, 2, 4, 6, 7, 9, 10
A		3, 5, 8, 11-15

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2022

Date of mailing of the international search report

12 July 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019074**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-31307 A (THREE BOND CO LTD) 14 February 2008 (2008-02-14) entire text	1-15
A	JP 2013-543030 A (ABLESTIK (SHANGHAI) LTD.) 28 November 2013 (2013-11-28) entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/019074

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-190979	A	10 November 2016	(Family: none)	
JP	2017-171734	A	28 September 2017	US 2017/0275406	A1
				claims, comparative example 2	
				EP 3222689	A1
				CN 107216656	A
				KR 10-2017-0110024	A
				TW 201802187	A
JP	2008-205097	A	04 September 2008	(Family: none)	
WO	2018/225430	A1	13 December 2018	US 2020/0131408	A1
				claims, paragraph [0074], examples 2, 3	
				EP 3636723	A1
				CN 110709488	A
				KR 10-2020-0015594	A
				TW 201906955	A
JP	2008-31307	A	14 February 2008	(Family: none)	
JP	2013-543030	A	28 November 2013	US 9085651	B2
				entire text	
				WO 2012/051749	A1
				EP 2630193	B1
				TW 201217437	A
				CN 103314056	A
				KR 10-2014-0093601	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08G 77/50(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 183/04(2006.01)i FI: C08F290/06; C09J183/04; C09J4/02; C09J11/06; C08G77/50; B32B27/00 101		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F290/06; B32B27/00; C08G77/50; C09J4/02; C09J11/06; C09J183/04 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2016-190979 A（信越化学工業株式会社）10.11.2016（2016-11-10） 0075、0107、比較例1、2	1-5, 7-9, 11-15 3, 4 6, 10
X A	JP 2017-171734 A（信越化学工業株式会社）28.09.2017（2017-09-28） 特許請求の範囲、比較例2	1, 9, 11-15 2-8, 10
X Y	JP 2008-205097 A（横浜ゴム株式会社）04.09.2008（2008-09-04） 特許請求の範囲、0047、0054、実施例	1, 2, 5-15 3, 4
X A	WO 2018/225430 A1（信越化学工業株式会社）13.12.2018（2018-12-13） 請求の範囲、0042、実施例2、3	1, 2, 4, 6, 7, 9, 10 3, 5, 8, 11-15
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.06.2022		国際調査報告の発送日 12.07.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-31307 A (株式会社スリーボンド) 14.02.2008 (2008 - 02 - 14) 全文	1-15
A	JP 2013-543030 A (エイブルスティック・(シャンハイ)・リミテッド) 28.11.2013 (2013 - 11 - 28) 全文	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/019074

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-190979	A	10.11.2016	(ファミリーなし)	
JP	2017-171734	A	28.09.2017	US 2017/0275406 A1	
				特許請求の範囲、比較例 2	
				EP 3222689 A1	
				CN 107216656 A	
				KR 10-2017-0110024 A	
				TW 201802187 A	
JP	2008-205097	A	04.09.2008	(ファミリーなし)	
WO	2018/225430	A1	13.12.2018	US 2020/0131408 A1	
				請求の範囲、0074、実施例 2、3	
				EP 3636723 A1	
				CN 110709488 A	
				KR 10-2020-0015594 A	
				TW 201906955 A	
JP	2008-31307	A	14.02.2008	(ファミリーなし)	
JP	2013-543030	A	28.11.2013	US 9085651 B2	
				全文	
				WO 2012/051749 A1	
				EP 2630193 B1	
				TW 201217437 A	
				CN 103314056 A	
				KR 10-2014-0093601 A	