

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-237807
(P2014-237807A)

(43) 公開日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/08 (2006.01)	CO8L 83/08	4J002
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	
CO8K 5/5425 (2006.01)	CO8K 5/5425	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2014-47932 (P2014-47932)	(71) 出願人	000221111 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社 東京都港区赤坂五丁目2番20号
(22) 出願日	平成26年3月11日 (2014.3.11)	(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(11) 特許番号	特許第5587519号 (P5587519)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(45) 特許公報発行日	平成26年9月10日 (2014.9.10)	(74) 代理人	100131808 弁理士 柳橋 泰雄
(31) 優先権主張番号	特願2013-98592 (P2013-98592)	(74) 代理人	100119079 弁理士 伊藤 佐保子
(32) 優先日	平成25年5月8日 (2013.5.8)	(74) 代理人	100116528 弁理士 三宅 俊男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像表示装置用のダム材組成物、及びそれを用いた画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】その硬化物がダム材として適切な硬度及び被着体への接着性を有することに加えて、好適には継目の判別を困難にすることを可能とする、ダム材組成物、及びそれを用いた画像表示装置を提供する。

【解決手段】(A) 23 における粘度が20~250000cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；(B) (B1) 式(I)で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により(B2) SiO₄/2 単位、R'₃ SiO₁/2 単位及びR'₂ SiO₂/2 単位、並びに場合によってはさらにR' SiO₃/2 単位からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；(C) 光反応開始剤；(D) 脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物；並びに(E) BET比表面積180~500m²/gの煙霧質シリカ

を含み、ここで、(B) 及び(D) 中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A) に存在するメルカプトアルキル基の個数の比が、0.45~1.50であり、かつ(E) が、(B) 100重量部に対して、0.5~24重量部であり、23 における粘度が、20,000~10,000,000cPである画像表示装置用のダム材組成物、及びこれを画像表示部と保護部との封止に用いてなる画像表示装置。

【選択図】なし

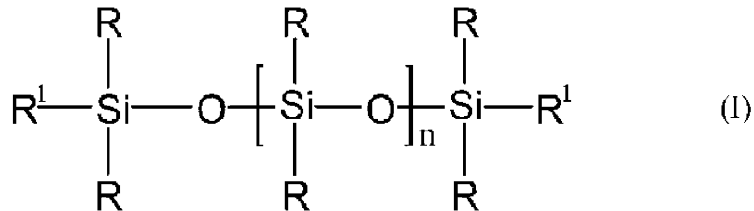
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 23 における粘度が 20 ~ 25000 cP である、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；

(B) (B1) 式 (I)：

【化 5】



10

(式中、

R¹ は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

R は、独立して、C1 ~ C6 アルキル基又は C6 ~ C12 アリール基であって、R のうち、1 ~ 60 モル% は C6 ~ C12 アリール基であり、

n は、23 における粘度を 100 ~ 1,000,000 cP とする数である) で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により (B2) SiO_{4/2} 単位、R'₃SiO_{1/2} 単位及び R'₂SiO_{2/2} 単位、並びに場合によってはさらに R'SiO_{3/2} 単位 (式中、R' は、それぞれ独立して、C1 ~ C6 アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す) からなり、1 分子当たり、少なくとも 3 個の R' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；

20

(C) 光反応開始剤；

(D) 脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物；並びに

(E) BET 比表面積 180 ~ 500 m²/g の煙霧質シリカ

を含み、ここで、

(B) 及び (D) 中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A) に存在するメルカプトアルキル基の個数の比が、0.45 ~ 1.50 であり、

30

(E) が、(B) 100 重量部に対して、0.5 ~ 24 重量部であり、かつ

23 における粘度が、20,000 ~ 10,000,000 cP である

画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項 2】

(B) 中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A) 中のメルカプトアルキル基の個数の比が、0.5 ~ 4.0 である、請求項 1 記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項 3】

(D) 中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A) 中のメルカプトアルキル基の個数の比が、1.2 ~ 3.5 である、請求項 1 又は 2 記載の画像表示装置用のダム材組成物。

40

【請求項 4】

(E) が、BET 比表面積 300 ~ 500 m²/g の煙霧質シリカである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項 5】

ダム材組成物について、B 型回転粘度計を使用して、23 で、回転数 6 rpm で測定した粘度 (cP) を V_{6rpm}、23 で、回転数 12 rpm で測定した粘度 (cP) を V_{12rpm} とし、式：V_{6rpm}/V_{12rpm} により求めたチキソトロピー比の値が、1.05 ~ 2.0 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項 6】

(C) の含有量が、(B) 100 重量部に対して、0.05 ~ 50 重量部である、請求

50

項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項 7】

(D) が、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランからなる群より選ばれる 1 種以上の脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項 8】

画像表示部と保護部との封止に、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の画像表示装置用のダム材組成物を用いてなる、画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像表示装置用のダム材組成物、及びそれを用いた画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶、プラズマ、有機 EL 等のフラットパネル型の画像表示装置が着目されている。フラットパネル型の画像表示装置は、通常、少なくとも一方がガラス等の光透過性をもつ一对の基板の間に、アクティブ素子を構成する半導体層や蛍光体層、あるいは発光層からなる多数の画素をマトリクス状に配置した表示領域（画像表示部）を有する。一般に、この表示領域（画像表示部）と、ガラスやアクリル樹脂のような光学用プラスチックで形成される保護部との周囲は、接着剤で機密に封止されている。

20

【0003】

このような画像表示装置においては、屋外光や室内照明の反射等による可視性（視認性）の低下を防ぐため、保護部と画像表示部との間に、封止剤を介在させる。封止剤には、例えば、紫外線硬化型シリコン樹脂組成物が使用される（特許文献 1）。シリコン樹脂組成物以外にも、エポキシ樹脂組成物も封止剤に使用されることがある（特許文献 2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【特許文献 1】W O 2 0 1 2 / 0 8 6 4 0 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 2 1 2 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記の紫外線硬化型樹脂組成物を封止剤として画像表示部（例えば、液晶表示パネル）に使用する場合、組成物が、その流動性により、表示部からはみ出たり、表示部の裏側にまわりこむといった問題が生じることがあり、表示部が大型化してきている近年においてさらに顕在化してきた。この問題を解決するために、表示部又は保護部にあらかじめ、ダム材組成物を用いて枠を形成しておき、その中に組成物を適用することで、はみ出し等を防止する方法が知られている。

40

【0006】

特許文献 2 には、封止剤としてのエポキシ樹脂組成物に微細シリカを添加してダム材とすることも開示されている。しかしながら、特許文献 2 には、このダム材の硬化物の硬度や接着性に関する記載はない。また、他の樹脂系の封止剤を、ダム材として応用することは、特許文献 2 には何も記載されていない。

【0007】

本発明は、その硬化物がダム材として適切な硬度及び被着体への接着性を有する、シリコン系のダム材組成物、及びそれを用いた画像表示装置を提供することを課題とする。さらに好適には、これに加えて、ダム材の枠と、その中の封止剤との間に、明確な継目が

50

生じ、画像表示装置としての視認性が低下するという問題を解決し、継目の判別を困難にすることを可能とする、ダム材組成物、及びそれを用いた画像表示装置を提供することを課題とする。

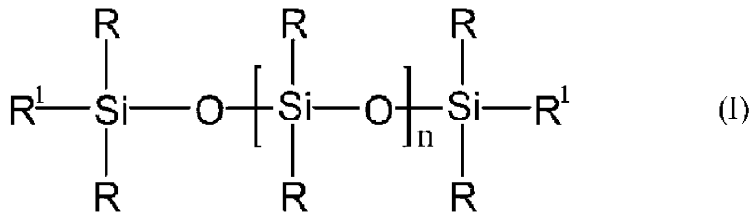
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明1は、(A)23における粘度が20~25000cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；

(B)(B1)式(I)；

【化1】



10

(式中、

R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

Rは、独立して、C1~C6アルキル基又はC6~C12アリール基であって、Rのうち、1~60モル%はC6~C12アリール基であり、

nは、23における粘度を100~1,000,000cPとする数である)で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により(B2)SiO_{4/2}単位、R'₃SiO_{1/2}単位及びR'₂SiO_{2/2}単位、並びに場合によってはさらにR'SiO_{3/2}単位(式中、R'は、それぞれ独立して、C1~C6アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す)からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；

20

(C)光反応開始剤；

(D)脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物；並びに

(E)BET比表面積180~500m²/gの煙霧質シリカを含み、ここで、

30

(B)及び(D)中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A)に存在するメルカプトアルキル基の個数の比が、0.45~1.50であり、

(E)が、(B)100重量部に対して、0.5~24重量部であり、かつ

23における粘度が、20,000~10,000,000cPである

画像表示装置用のダム材組成物に関する。

本発明2は、(B)中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A)中のメルカプトアルキル基の個数の比が、0.5~4.0である、本発明1の画像表示装置用のダム材組成物に関する。

40

本発明3は、(D)中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A)中のメルカプトアルキル基の個数の比が、1.2~3.5である、本発明1又は2の画像表示装置用のダム材組成物に関する。

本発明4は、(E)が、BET比表面積300~500m²/gの煙霧質シリカである、本発明1~3のいずれかの画像表示装置用のダム材組成物に関する。

本発明5は、ダム材組成物について、B型回転粘度計を使用して、23で、回転数6rpmで測定した粘度(cP)をV_{6rpm}、23で、回転数12rpmで測定した粘度(cP)をV_{12rpm}とし、式：V_{6rpm}/V_{12rpm}により求めたチキソトロピー比の値が、1.05~2.0である、本発明1~4のいずれかの画像表示装置用のダム材組成物に関する。

50

本発明 6 は、(C) の含有量が、(B) 100 重量部に対して、0.05 ~ 50 重量部である、本発明 1 ~ 5 のいずれかの画像表示装置用のダム材組成物に関する。

本発明 7 は、(D) が、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランからなる群より選ばれる 1 種以上の脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物である、本発明 1 ~ 6 のいずれかの画像表示装置用のダム材組成物に関する。

本発明 8 は、画像表示部と保護部との封止に、本発明 1 ~ 7 のいずれかの画像表示装置用のダム材組成物を用いてなる、画像表示装置に関する。

【発明の効果】

【0009】

10

本発明はダム材組成物であって、これを用いて画像表示装置を作製した場合に、ダム材組成物から形成された枠が適切な硬度及び被着体への接着性を有する組成物である。さらに好適には、ダム材の枠と、その中の封止剤との間の継目の判別が困難で、良好な視認性を有する画像表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の画像表示装置用のダム材組成物は、

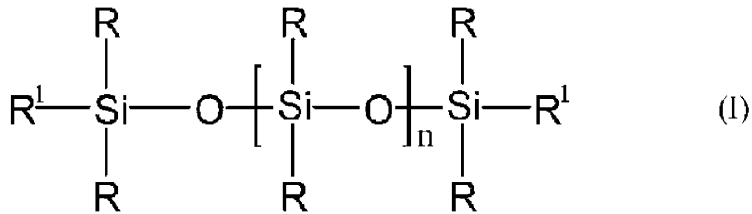
(A) 23 における粘度が 20 ~ 25000 cP である、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；

20

(B) (B1) 式 (I) ；

【0011】

【化 2】



【0012】

30

(式中、

R¹ は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

R は、独立して、C1 ~ C6 アルキル基又は C6 ~ C12 アリール基であって、R のうち、1 ~ 60 モル% は C6 ~ C12 アリール基であり、

n は、23 における粘度を 100 ~ 1,000,000 cP とする数である) で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により (B2) SiO_{4/2} 単位、R'₃SiO_{1/2} 単位及び R'₂SiO_{2/2} 単位、並びに場合によってはさらに R'SiO_{3/2} 単位 (式中、R' は、それぞれ独立して、C1 ~ C6 アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す) からなり、1 分子当たり、少なくとも 3 個の R' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；

40

(C) 光反応開始剤；

(D) 脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物；並びに

(E) BET 比表面積 180 ~ 500 m² / g の煙霧質シリカを含む。

【0013】

本発明の組成物は、(A) 23 における粘度が 20 ~ 25000 cP である、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサンを含む。

【0014】

(A) において、1 分子中のケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基の個数は、架

50

橋反応による安定した構造を確保しつつ、過度な硬化収縮を抑制する点から、平均で2個以上、20個以下とすることができる。中でも、2個超、10個以下が好ましく、より好ましくは3～7個である。

【0015】

(A)において、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基のアルキル部分は、C1～C6アルキル基であることができる。メルカプトアルキル基としては、メルカプトメチル、2-メルカプトエチル、3-メルカプトプロピル、4-メルカプトブチル、6-メルカプトヘキシル等が挙げられるが、合成の容易さ等の点から、メルカプトメチル、3-メルカプトプロピルが好ましく、より好ましくは3-メルカプトプロピルである。

【0016】

(A)において、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基以外の有機基は、置換又は非置換基の1価の炭化水素基(ただし、脂肪族不飽和基ではないこととする)であることができる。具体的には、アルキル基、例えばC1～C6アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル等);シクロアルキル基、例えばC3～C10シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル等);アリール基、例えばC6～C12アリール基(例えば、フェニル、トリル、キシリル等);アラルキル基、例えばC7～C13アラルキル基(例えば、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル等);置換炭化水素基、例えばハロゲン置換炭化水素基(例えば、クロロメチル、クロロフェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル等)が挙げられる。合成の容易さ等の点からアルキル基が好ましく、中でもメチル、エチル、プロピルが好ましく、より好ましくはメチルである。屈折率を調整するために、アリール基を併用することができ、中でも、合成の容易さ等の点からフェニルが好ましい。

【0017】

(A)の主鎖の構造は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、分岐状が好ましい。例えば、 $R''SiO_{3/2}$ 単位、 $R''_3SiO_{1/2}$ 単位及び $R''_2SiO_{2/2}$ 単位、並びに場合によってはさらに $SiO_{4/2}$ 単位(式中、 R'' は、それぞれ独立して、非置換又は置換の1価の炭化水素基(ただし、脂肪族不飽和基ではないこととする)を表す)からなり、1分子当たり、2個以上、20個以下の R'' がメルカプトアルキル基である、メルカプトアルキル基を含有する分岐状のポリオルガノシロキサンが挙げられる。メルカプトアルキル基及び非置換又は置換の1価の炭化水素基としては、上記の基が挙げられる。メルカプトアルキル基である R'' は、いずれの単位の R'' としても存在してもよいが、好ましくは $R''SiO_{3/2}$ 単位の R'' として存在する。メルカプトアルキル基及び非置換又は置換の1価の炭化水素基としては、上記の基を適用することができる。作業性と架橋反応性の点から、メルカプトアルキル基を含有するシロキサン単位とメルカプトアルキル基を含まないシロキサン単位の個数の比が、1:60～1:5のものが好ましいが、これに限定されない。

【0018】

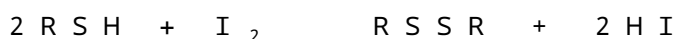
(A)において、23における粘度は、20～25000cPである。作業性及び屈折率の点から、例えば、粘度は30～23000cPとすることができる。相溶性、作業性の点から、23における粘度は、例えば、20～2000cPとすることができ、50～500cPがさらに好ましい。

【0019】

本明細書において、粘度は、B型回転粘度計(ビスメトロン VDA-L)(芝浦システム株式会社製)にて、ローターNo.2～4を使用し、30～60rpm、23で測定した値とする(ただし、回転数に関して、別途記載がある場合はそれに従うこととする)。

【0020】

(A)中のメルカプト基の個数は、ヨウ素による比色滴定により測定することができる。これは、下記式:



の反応を利用した方法であり、滴定中、微量の過剰ヨウ素で滴定液が微黄色になることを

10

20

30

40

50

利用する。

【0021】

(A)は、透明性が高いものであることが好ましい。透明性の指標としては、23において、(A)を容器に充填して、厚さ10mmについて、分光測式計によって、可視光領域波長(360~780nm)の透過率を測定したときに、透過率80%以上であることが挙げられる。透過率は、本発明の組成物の硬化物の透明性が、安定的に保持できる点から、90%以上であることが好ましい。

【0022】

(A)の調製方法は、特に限定されず、例えば、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、メルカプトプロピルジメチルエトキシシラン等のアルキルクロロシラン、メルカプトアルキルアルコキシシランと、所望のアルキルクロロシラン、アルキルアルコキシシラン、シラノール含有シロキサンとを加水分解、重縮合、再平衡化することにより製造できる。

10

【0023】

(A)は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

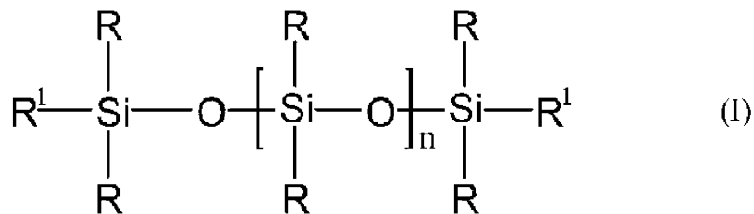
【0024】

本発明の組成物は、(B)(B1)式(I)：

【0025】

20

【化3】



【0026】

(式中、

30

R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

Rは、独立して、C1~C6アルキル基又はC6~C12アリール基であって、Rのうち、1~60モル%はC6~C12アリール基であり、

nは、23における粘度を100~1,000,000cPとする数である)で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により(B2)SiO_{4/2}単位、R'₃SiO_{1/2}単位及びR'₂SiO_{2/2}単位、並びに場合によってはさらにR'SiO_{3/2}単位(式中、R'は、それぞれ独立して、C1~C6アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す)からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサンを含有する。

40

【0027】

(B)において、(B2)は、任意成分であり、硬化物の硬度の調整等を目的として配合することができる。(B2)を併用することにより、特に被着体が偏光板の場合において、接着性を向上させることができ、例えば、(B2)は、(B)中の脂肪族不飽和基の全個数に占める(B2)中の脂肪族不飽和基の個数の割合が20~85%となる量で使用することができる。(B2)中の脂肪族不飽和基の個数の割合は、速硬化性の点から、50%超であることが好ましく、例えば60~85%とすることができ、65~85%がより好ましい。

【0028】

(B1)に関する式(I)において、R¹は、脂肪族不飽和基である。両末端のR¹は

50

同一であっても、異なっている点から、好ましくは同一である。

【0029】

脂肪族不飽和基としては、アルケニル基、例えばC₂～C₆アルケニル基（例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル、ヘキセニル等）が挙げられる。末端が不飽和であるアルケニル基がより好ましく、合成の容易さ等の点から、ビニル基が好ましい。

【0030】

式(I)において、Rは、C₁～C₆アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル等）又はC₆～C₁₂アリール基（例えば、フェニル、トリル、キシリル等）である。Rは同一であっても、異なっている点から、好ましくは1～35モル%である。

【0031】

屈折率の調整の点から、Rのうち、1～60モル%はC₆～C₁₂アリール基であり、粘性およびチキソトロピー性の点から、Rのうち、1～50モル%がC₆～C₁₂アリール基であることが好ましく、より好ましくは1～35モル%である。

【0032】

合成の容易さ等の点から、C₁～C₆アルキル基としては、メチルが好ましく、C₆～C₁₂アリール基としては、フェニルが好ましい。

【0033】

(B1)としては、式(I)において、Rのうち、1～60モル%はフェニル基であり、残余がメチル基であるものが好ましく、より好ましくは、Rのうち、1～50モル%がフェニル基であり、残余がメチル基であるものであり、さらに好ましくは、Rのうち、1～35モル%がフェニル基であり、残余がメチル基であるものである。

【0034】

(B1)は、組成物の作業性の観点から、23における粘度が100～1,000,000cPであり、1000～1,000,000cPがさらに好ましく、3000～500,000cPがさらに好ましい。高粘度のものは、組成物の塗布後、吐出口先端から残存材料が糸状に残り、先端を移動させる際に部材を汚すなどの問題を生じやすいため、不必要に高い値は好ましくない。本組成物を用いた製品の生産性に大きく影響する吐出性および吐出後の形状保持の観点から、特に好ましい粘度範囲は、15,000～300,000cPである。

【0035】

(B1)中の脂肪族不飽和基の個数は、NMRにて平均構造式を求め、分子量を計算し、得られた分子量から求めることができる。

【0036】

(B1)の調製方法は、特に限定されず、例えば、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジメチルビニルジクロロシラン等の所望の構造に必要なクロロシラン類を重縮合、再平衡化を行うか、あるいはジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルビニルジメトキシ等の所望の構造に必要なアルコキシシラン類を共加水分解し、重縮合、再平衡化反応を行なうことにより得ることができる。また、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン等の所望の構造に必要なシロキサン類を、アルカリ触媒（水酸化アルカリ金属塩、アルカリ金属シラノレート、水酸化アンモニウム塩等）又は酸触媒（硫酸、硫酸シラノレート、トリフルオロメタンスルホン酸）の存在下で、開環重合、再平衡化を行うことにより得ることもできる。

【0037】

(B1)は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

【0038】

(B2)は、SiO₄/2単位、R'₃SiO₁/2単位及びR'₂SiO₂/2単位、並びに場合によってはさらにR'SiO₃/2単位（式中、R'は、それぞれ独立して、C

10

20

30

40

50

1 ~ C 6 アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す) からなり、1 分子当たり、少なくとも 3 個の R' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンである。

【0039】

(B 2) としては、 $R'_2 Si O_{2/2}$ 単位 1 モルに対して、 $Si O_{4/2}$ 単位を 6 ~ 10 モル、 $R'_3 Si O_{1/2}$ 単位を 4 ~ 8 モルの比率で有する分岐状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。(B 2) は、常温で固体ないし粘稠な半固体の樹脂状又は液状のものが好ましい。例えば、重量平均分子量 1, 000 ~ 400, 000 のものが挙げられ、好ましくは、2, 000 ~ 200, 000 のものである。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析 (GPC) により、ポリスチレンを検量線とした値である。

【0040】

R' に関する脂肪族不飽和基としては、(B 1) において脂肪族不飽和基として挙げられた基が挙げられ、具体的にはアルケニル基、例えば C 2 ~ C 6 アルケニル基 (例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル、ヘキセニル等) が挙げられる。末端が不飽和であるアルケニル基がより好ましく、合成の容易さ等の点から、ビニル基が好ましい。脂肪族不飽和基である R' は、いずれの単位の R' としても存在してもよいが、好ましくは $R'_2 Si O$ 単位の R' として存在する。

【0041】

脂肪族不飽和基以外の R' は、C 1 ~ C 6 アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル等) であり、耐熱性を考慮すると、メチル基が好ましい。

【0042】

(B 2) を使用する場合、単独でも、二種以上を併用してもよい。

【0043】

本発明の組成物は、(C) 光反応開始剤を含む。(C) は、(A) と (B) とを光架橋させる際のラジカル開始剤として、又は増感剤として機能する成分である。(C) は、反応性の観点から、芳香族炭化水素、アセトフェノン及びその誘導体、ベンゾフェノン及びその誘導体、o-ベンゾイル安息香酸エステル、ベンゾイン及びベンゾインエーテル並びにその誘導体、キサントン及びその誘導体、ジスルフィド化合物、キノン化合物、ハロゲン化炭化水素及びアミン類、有機過酸化物が挙げられる。シリコンとの相溶性、安定性の観点から、置換又は非置換のベンゾイル基を含有する化合物又は有機過酸化物がより好ましい。

【0044】

(C) としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (IRGACURE 651: BASF 社製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (DAROCUR 1173: BASF 社製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (IRGACURE 184: BASF 社製)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (IRGACURE 2959: BASF 社製)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン (IRGACURE 127: BASF 社製)、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (IRGACURE 907: BASF 社製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (IRGACURE 369: BASF 社製)、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン (IRGACURE 379: BASF 社製); 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド (LUCIRIN TPO: BASF 社製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (IRGACURE 819: BASF 社製); 1, 2-オクタンジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)] (IRGACURE OXE 01: BASF 社製)、エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム) (IRGACURE OXE 02: BASF 社製); オキシフェニ

10

20

30

40

50

ル酢酸、2 - [2 - オキシ - 2 - フェニルアセトキシエトキシ] エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチルエステルの混合物 (IRGACURE 754 : B A S F 社製)、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル (DAROCUR MBF : B A S F 社製)、エチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート (DAROCUR EDB : B A S F 社製)、2 - エチルヘキシル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート (DAROCUR EHA : B A S F 社製)、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキサイド (CGI 403 : B A S F 社製)、ベンゾイルペルオキシド、クメンペルオキシド等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

(C) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 4 6 】

本発明の組成物は、(D) 脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物を含む。(D) は、硬化物の基材への密着性・接着性を向上させる役割を担う。脂肪族不飽和基としては、(B 1) において脂肪族不飽和基として挙げられた基が挙げられ、具体的にはアルケニル基、例えば C 2 ~ C 6 アルケニル基 (例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル、ヘキセニル等) が挙げられる。末端が不飽和であるアルケニル基がより好ましく、合成の容易さ等の点から、ビニル基が好ましい。

【 0 0 4 7 】

(D) としては、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられ、好ましくは3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

20

【 0 0 4 8 】

(D) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 9 】

本発明の組成物は、(E) B E T 比表面積 $180 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の煙霧質シリカを含有する。(E) の配合により、ダム形成に適切な粘度が得られ、かつチキソ性を付与することができる。さらに、本発明の組成物は、粘度が $20,000 \text{ cP}$ 以上と高く、一般に濡れ性が低下し、硬化物の接着性に劣ることが懸念される。それにも関わらず、(E) 成分を適宜配合することにより、本発明の組成物の硬化物は良好な接着性を示すものであるが、これには(E) の配合が寄与していることがわかった。

30

【 0 0 5 0 】

煙霧質シリカの B E T 比表面積は、 $180 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。この範囲のものを使用することにより、少量で組成物に必要なチキソ性の付与が可能であり、それに伴いより透明性の高い組成物が容易に得られる。透明性の点から、好ましくは $200 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、さらに好ましくは $300 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。また、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えるものを配合する場合には、その調製方法に混練作業等に負荷がかかり、ブツ等のだまになりやすく外観に難が生じやすいため、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下のものが好ましい。

【 0 0 5 1 】

煙霧質シリカは、表面処理されていない煙霧質シリカのみならず、表面処理された煙霧質シリカを包含する。表面処理により、相溶性向上と高チキソ化することができる。表面処理としては、クロロシラン (メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等)、アルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシロキサンの、ジメチルシロキサオリゴマー等による処理が挙げられる。特にヘキサメチルジシラザンによる処理が、透明性の点から好ましい。これらの表面処理剤は、本発明の組成物の調製時に煙霧質シリカとともに配合し、混練することで、シリカの表面処理を行うようにしてもよい。

40

【 0 0 5 2 】

(E) は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 3 】

50

(A)中のケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基の個数をHSとし、(B)中の脂肪族不飽和基の個数をViBとし、(D)中の脂肪族不飽和基の個数をViDとしたとき、適切な硬度及び弾性を硬化物にもたせる点から、ViB + ViDに対するHSの比($HS / (ViB + ViD)$)は、0.45 ~ 1.50であり、好ましくは0.50 ~ 1.30であり、さらに好ましくは0.60 ~ 1.20である。(B)として、(B1)のみを使用する場合、(B)中の脂肪族不飽和基の個数は、(B1)中の脂肪族不飽和基の個数ViB1に等しく、一方、(B1)と(B2)を併用する場合は、(B)中の脂肪族不飽和基の個数は、(B1)中の脂肪族不飽和基の個数ViB1と(B2)中の脂肪族不飽和基の個数ViB2の合計となる。

【0054】

10

また、良好な接着性を付与し、かつ硬化物の温度変化を抑制する点から、ViBに対するHSの比(HS / ViB)は、0.5 ~ 3.5であることが好ましく、0.95 ~ 3であることがより好ましく、さらに好ましくは1 ~ 2である。

【0055】

良好な接着性、硬化物の温度変化の抑制の一層の改善の点から、ViDに対するHSの比(HS / ViD)は、1.2 ~ 3.5であることが好ましく1.5 ~ 3であることがより好ましく、さらに好ましくは1.8 ~ 2.5である。

【0056】

光反応開始作用、硬化時の耐熱性及び視認性(高透過率及び低曇り性)の点から、(C)は、(B)100重量部に対して、0.05 ~ 50重量部が好ましく、より好ましくは、0.1 ~ 40重量部である。

20

【0057】

(E)は、(B)100重量部に対して、0.5 ~ 24重量部で使用することができ、基材への密着性を向上させる点から、(E)は、1 ~ 23重量部が好ましく、5 ~ 20重量部がさらに好ましい。

【0058】

耐変形性と視認性の観点から、(A) ~ (E)の合計量は、組成物中、55重量%以上であることが好ましく、より好ましくは75重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%以上である。

【0059】

30

本発明の組成物は、さらに(F)シリコーン樹脂系接着向上剤(ただし、(A)、(B)及び(D)は除くこととする)を含有することが好ましい。シリコーン樹脂系接着向上剤とは、粘着性を有するシリコーン樹脂をいい、本発明の紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物の接着性をさらに強化し安定にするために必要に応じて配合する。特に被着体が偏光板の場合、高い改善効果が見込める。

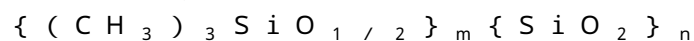
【0060】

粘着性と経済性の観点から、(F)としては、MQ樹脂、MDQ樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、DTQ樹脂及びTQ樹脂からなる群から選ばれる1種以上のシリコーン樹脂系接着向上剤(ただし、脂肪族不飽和基及びメルカプト基を含有しないこととする)が好ましく、流動性、合成の容易さからMQ樹脂、MDQ樹脂、MDT樹脂及びMDTQ樹脂からなる群から選ばれる1種以上のシリコーン樹脂系接着向上剤がより好ましくMQ樹脂、MDQ樹脂及びMDT樹脂からなる群から選ばれる1以上のシリコーン樹脂系接着向上剤がさらに好ましく、粘着性の高さで構造制御が容易な点からMQ樹脂がさらに好ましい。

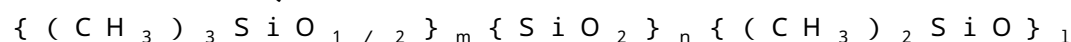
40

【0061】

なお、MQ樹脂としては、平均構造式が、下記式



(式中、 $m + n = 1$ であり、 m 及び n は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、MDQ樹脂としては、平均構造式が、下記式

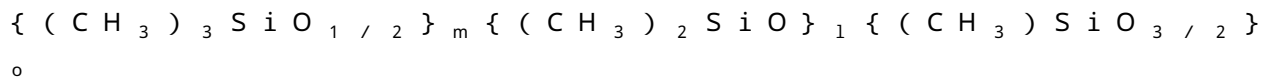


50

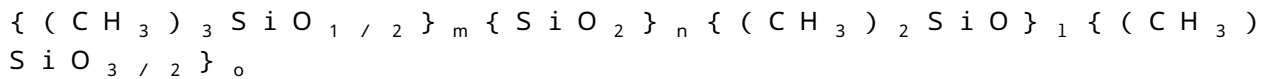
(式中、 $m + n + l = 1$ であり、 m 、 n 及び l は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、MT樹脂としては、平均構造式が、下記式



(式中、 $m + o = 1$ であり、 m 及び o は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、MDT樹脂としては、平均構造式が、下記式

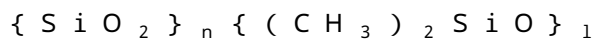


(式中、 $m + l + o = 1$ であり、 m 、 l 及び o は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、MDTQ樹脂としては、平均構造式が、下記式

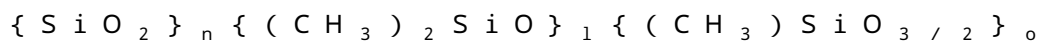


10

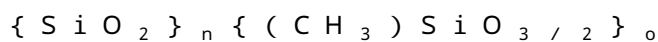
(式中、 $m + n + l + o = 1$ であり、 m 、 n 、 l 及び o は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、DQ樹脂としては、平均構造式が、下記式



(式中、 $n + l = 1$ であり、 n 及び l は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、DTQ樹脂としては、平均構造式が、下記式



(式中、 $n + l + o = 1$ であり、 n 、 l 及び o は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられ、TQ樹脂としては、平均構造式が、下記式



20

(式中、 $n + o = 1$ であり、 n 及び o は0でない数である)で表わされるシリコーン樹脂が挙げられる。

【0062】

(F)の重量平均分子量は、2,000~100,000が好ましく、より好ましくは5,000~80,000であり、さらに好ましくは10,000~60,000である。ここで、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析(GPC)により、ポリスチレンを検量線とした値とする。

【0063】

(F)は、(B)100重量部に対して、150重量部以下で使用することができ、基材への密着性を向上させる点から、(F)は、5~150重量部が好ましく、10~120重量部がより好ましく、15~100重量部がさらに好ましい。

30

【0064】

本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、シランカップリング剤(但し、(D)は除く)、煙霧質シリカ以外の無機充填剤、重合禁止剤、酸化防止剤、耐光性安定剤である紫外線吸収剤、光安定化剤等の添加剤を配合することができる。本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、(B)以外の脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン(例えば、脂肪族不飽和基を含有する分岐状ポリオルガノシロキサン)を含むことができるが、好ましくは含まない。

【0065】

シランカップリング剤としては、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジアリルイソシアヌレート、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アリルイソシアヌレート、トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、トリエトキシシリルプロピルジアリルイソシアヌレート、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アリルイソシアヌレート、トリス(トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレートが挙げられる。

40

【0066】

重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、フェノチアジン等が挙げられる。

50

【0067】

酸化防止剤は、組成物の硬化物の酸化を防止して、耐候性を改善するために使用することができ、例えば、ヒンダードアミン系やヒンダードフェノール系の酸化防止剤等が挙げられる。ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、N, N, N, N - テトラキス - (4, 6 - ビス (ブチル - (N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アミノ) - トリアジン - 2 - イル) - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 - ジアミン、ジブチルアミン・1, 3, 5 - トリアジン・N, N - ビス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン・N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物、ポリ [{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、コハク酸ジメチルと4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールの重合体、[デカン二酸ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 (オクチルオキシ) - 4 - ピペリジル) エステル、1, 1 - ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物 (70 %)] - ポリプロピレン (30 %)、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、メチル 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、1 - [2 - { 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ } エチル] - 4 - { 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ } - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、8 - アセチル - 3 - ドデシル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ [4 . 5] デカン - 2, 4 - ジオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリストール - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、チオジエチレン - ビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、N, N - ヘキサン - 1, 6 - ジイルビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオアミド)、ベンゼンプロパン酸 3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ C 7 - C 9 側鎖アルキルエステル、2, 4 - ジメチル - 6 - (1 - メチルペンタデシル) フェノール、ジエチル [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ホスホネート、3, 3, 3, 5, 5, 5 - ヘキサン - tert - ブチル - 4 - a, a, a - (メシチレン - 2, 4, 6 - トリル) トリ - p - クレゾール、カルシウムジエチルビス [[[3, 5 - ビス - (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ホスホネート]、4, 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3 - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) - トリオン、N - フェニルベンゼンアミンと 2, 4, 4 - トリメチルペンテンとの反応生成物、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (4, 6 - ビス (オクチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ) フェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記酸化防止剤は、単独でも、二種以上を併用してもよい。

【0068】

光安定剤は、硬化物の光酸化劣化を防止するために使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が挙げられる。耐光性

安定剤である紫外線吸収剤は、光劣化を防止して、耐候性を改善するために使用することができ、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系等の紫外線吸収剤等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、メチル3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート/ポリエチレングリコール300の反応生成物、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記紫外線吸収剤は単独でも、二種以上を併用してもよい。光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が好ましい。中でも、第3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いることが、組成物の保存安定性改良のために好ましい。第3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としては、チヌビン622LD, チヌビン144, CHIMASSORB 119FL (以上いずれも BASF 社製); MARK LA-57, LA-62, LA-67, LA-63 (以上いずれも旭電化工業株式会社製); サノール LS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744 (以上いずれも三共株式会社製)等の光安定剤が挙げられる。

10

20

【0069】

本発明の組成物は、ダム形成において吐出後の形状維持、封止剤の流出防止の観点から、23における粘度が、20,000~10,000,000cPである。ここで、粘度は、回転数6rpmで測定した値とする。形状維持の点から、下限は、好ましくは23,000cPであり、より好ましくは25,000cPであり、また、吐出性の観点から、上限は、好ましくは3,000,000cPであり、より好ましくは2,000,000cPである。

【0070】

本発明の組成物は、23で、回転数6rpmで測定した粘度(cP)を V_{6rpm} 、23で、回転数12rpmで測定した粘度(cP)を V_{12rpm} とし、 V_{6rpm}/V_{12rpm} で求めたチキソトロピー比が、1.05~2.0であることが好ましい。チキソトロピー比が、この範囲にあると、吐出が容易かつ吐出後の形状が維持可能である。チキソトロピー比は、より好ましくは、1.1~1.65であり、さらに好ましくは、1.1~1.6である。

30

【0071】

本発明の組成物は、(A)~(E)、並びに任意成分の(F)及び添加剤を配合することにより得られる。調製にあたっては、(B)及び任意の(F)を配合した後、(A)を配合、均一に混合後、紫外線の不存在下で、(C)及び(D)並びに任意の重合禁止剤を配合することが好ましい。例えば、万能混合攪拌機に(A)、(B)、必要により(F)を入れ、室温(10~30)、低速にて均一に混合し、その後、紫外線の不存在下で、(C)、(D)及び重合禁止剤等を加え、氷水冷却下(10以下)、低速にて、冷却減圧にて均一に混合し、脱泡した後、所望により濾過することにより、組成物を得ることができる。

40

【0072】

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。(C)の反応可能な範囲の波長領域のランプとしては、例えば、ウシオ電機株式会社製の高圧水銀ランプ(UV-7000)、メタルハライドランプ(MHL-250、MHL-450、MHL-150、MHL-70)、韓国:JMtech社製のメタルハライドランプ

50

(J M - M T L 2 K W)、三菱電機株式会社製の紫外線照射灯 (O S B L 3 6 0)、日本電池株式会社製 紫外線照射機 (U D - 2 0 - 2)、株式会社東芝製蛍光灯 (F L - 2 0 B L B)、F u s i o n社製のHバルブ、Hプラスバルブ、Dバルブ、Qバルブ、Mバルブ等が挙げられる。照射量は、 $100 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $300 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、さらに好ましくは $500 \sim 3500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。

【 0 0 7 3 】

本発明の組成物の硬化物は、以下のような好適な物性を有する。

〔硬化後の可視光透過率〕

本発明の組成物は、硬化厚み $150 \mu\text{m}$ における硬化後の可視光透過率を、 95% 以上とすることができるため、視認性の点から好ましい。可視光透過率は、より好ましくは 96% 以上、さらに好ましくは 98% 以上である。可視透過率の点からは、(C) の使用量を抑制することが好ましい。また、(A)、(B) の各成分を、それぞれ、又は均一に混合した後、 $80 \sim 180$ にて加熱処理することにより、硬化後の可視光透過率を向上させることができる。加熱処理は、経時的安定性の点からも好ましい。

10

【 0 0 7 4 】

〔硬化収縮率〕

本発明の組成物は、硬化収縮率を、 1.0% 以下とすることができるため、画像表示装置に適用した場合に、容易に、歪みが防止され、視認性を確保することができる点で好ましい。硬化収縮率は、好ましくは 0.5% 以下、より好ましくは 0.3% 以下、さらに好ましくは 0.2% 以下である。

20

【 0 0 7 5 】

〔硬化後の E 硬度〕

本発明の組成物は、硬化後の E 硬度を $5 \sim 33$ とすることができるため、画像表示装置に適用した場合に、容易に、外部からの応力を適度に緩和することができる、かつ高温高湿下でも水分の浸透を抑止して、視認性を確保することができる点で好ましい。E 硬度は、好ましくは $5 \sim 30$ であり、より好ましくは $10 \sim 30$ である。

【 0 0 7 6 】

〔硬化後の伸び〕

本発明の組成物は、硬化後の伸びを 50% 以上とすることができるため、外部からの応力緩和に優れ、耐変形性を確保することができる点で好ましい。硬化後の伸びは、好ましくは 80% 以上であり、 100% 以上がより好ましく、 200% 以上がさらに好ましい。

30

【 0 0 7 7 】

本発明の組成物は、画像表示装置におけるダム材組成物である。ダム材組成物は、画像表示装置の表示部又は保護部に枠を形成するために用いられ、この枠内に封止剤を適用することにより、封止剤が、表示部等からはみ出したりすることを防止する。例えば、液晶パネル上に、本組成物をディスペンシング機の吐出ノズル(例えば 23G など吐出量に合わせて適宜選択可能)で、縁取りを行い、その後充填剤である材料を塗布しカバーパネルと貼り合わせるにより、充填剤の液晶パネル裏へ回り込みを防ぎ、周辺部への汚染を防ぐことができる。本発明の組成物は、良好な接着性を有し、表示部又は保護部のどちらにも好適に適用することができる。

40

【 0 0 7 8 】

本発明の組成物は、画像表示パネルが $5 \sim 100$ インチ、より好ましくは $7 \sim 80$ インチ、さらに好ましくは $10 \sim 60$ インチの大画面画像表示装置の製造に好適であり、あるいは、画像表示装置が、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 450 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 400 \mu\text{m}$ であるような、超薄型の画像表示装置の製造に好適である。

【 0 0 7 9 】

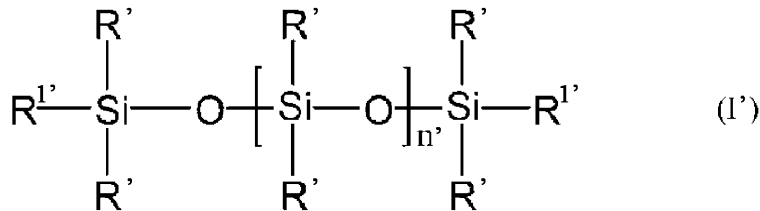
本発明の組成物は、画像表示装置において保護部と画像表示部との間に介在させる封止剤が、紫外線硬化型樹脂組成物である場合に好ましく、より好ましくは、紫外線硬化型シ

50

リコーン樹脂組成物の場合である。封止剤として用いる紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物としては、W O 2 0 1 2 / 0 8 6 4 0 2 号公報に記載の組成物を用いることができ、具体的には、(A ') 2 3 における粘度が 2 0 ~ 2 5 0 0 0 c P である、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；

(B ') (B 1 ') 式 (I ') ；

【化 4】



10

(式中、

R^{1'} は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

R' は、独立して、C 1 ~ C 6 アルキル基又は C 6 ~ C 1 2 アリール基であって、R' のうち、1 ~ 6 0 モル% は C 6 ~ C 1 2 アリール基であり、

n' は、2 3 における粘度を 1 0 0 ~ 2 5 0 0 0 c P、好ましくは 1 0 0 ~ 8 0 0 0 c P とする数である) で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、(B 2 ') Si O_{4/2} 単位、R''₃ Si O_{1/2} 単位及び R''₂ Si O_{2/2} 単位、並びに場合によってはさらに R'' Si O_{3/2} 単位 (式中、R'' は、それぞれ独立して、C 1 ~ C 6 アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す) からなり、1 分子当たり、少なくとも 3 個の R'' が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン (ただし、(B 2 ') の量は、(B ') 中の脂肪族不飽和基の全個数に占める (B 2 ') 中の脂肪族不飽和基の個数の割合が 5 0 % 以下となる量とする) ；

20

(C ') 光反応開始剤；及び

(D ') 脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物

を含み、ここで、

30

(B ') 及び (D ') 中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A ') に存在するメルカプトアルキル基の個数の比が、0 . 5 ~ 1 . 0 5 であり、

(B ') 中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A ') 中のメルカプトアルキル基の個数の比が、0 . 9 5 ~ 3 であり、かつ

(D ') 中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A ') 中のメルカプトアルキル基の個数の比が、1 . 5 ~ 3 である、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物が挙げられる。

【実施例】

【0 0 8 0】

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。部、% は、他に断りのない限り、重量部、重量% を表す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。実施例及び比較例で調製した各組成物の硬化は、ウシオ電機株式会社製：UV L-4001M を使い、1 2 0 w / c m² にて、特段の断りのない限り、硬化性試験における最大のエネルギー照射量 (光量計：UIT-250、ウシオ電機株式会社製にて測定) の紫外線エネルギー照射量にて行った。最大のエネルギー照射量は、硬化物の E 硬度の変化が 1 以下となった量とする。硬化物の E 硬度が変化しなくなった量は、1 0 0 0 m J / c m² きざみで照射量を上げていき、E 硬度が 2 度続けて同じ値となった量のうち、大きい方の照射量であるか、E 硬度が 1 以内の変化であった量である。

40

【0 0 8 1】

〔物性の評価条件〕

(1) メルカプト基の個数の測定

50

ヨウ素源として、1/10規定ヨウ素溶液(特級試薬)を使用し、比色滴定により、単位重量当りのメルカプト基数を定量した。

計算方法： SH 含有量(mmol/g) = $(A \times P \times 0.1) / (W \times C)$

A：変色するまでに要したヨウ素溶液滴下量

P：ヨウ素溶液の補正係数(試薬に記載されている補正係数)：補正が必要な場合に記載

W：サンプル重量(g)

C：サンプルの不揮発分

予備測定を行ないヨウ素溶液量を求め、その後精度よく3回測定し、3回の平均値を求めた。

【0082】

10

(2) 脂肪族不飽和基の個数の測定

NMR測定における、 $Si-CH_3$ (0.1 ppm付近)、 $Si-Ph$ (7.3 - 7.7 ppm付近)及び $CH_3Si-CH=CH_2$ (5.7 - 6.3 ppm付近)のピークが、それぞれ、 $(CH_3)_2SiO$ 単位、 Ph_2-SiO 単位及び $(CH_3)_2Si-CH=CH_2O_{1/2}$ 単位に対応するものとして、それぞれのピーク強度の比より単位数を求め、平均構造式を得て、そこから分子量を求め、不飽和基の個数を算出した。

【0083】

(3) 粘度

回転粘度計(ビスメトロン VDA-L)(芝浦システム株式会社製)を使用して、400 cP以下の範囲は、No.2ローターを使用し、400超~1500 cPの範囲は、No.3ローターを使用し、1500 cP超の範囲は、No.4ローターを使用し、所定の回転数で、23における粘度を測定した。チキソ性は、回転数12 rpmにおける粘度： V_{12rpm} 、回転数6 rpmにおける粘度： V_{6rpm} を測定し、式： V_{6rpm} / V_{12rpm} によりにより求めた値である。

20

【0084】

(4) 吐出性

2条ネジプラスチックニードル(武蔵エンジニアリング株式会社製：針長12.7 mm、ゲージ：20 G(内径0.58 mm、外径0.91 mm)を用いて、組成物を10秒間吐出した際の重量(g)である。

【0085】

30

(5) 可視光透過率

液状物については、石英セルに充填して厚さ10 mmについて、硬化物については厚さ150 μ mにして、分光測式計((株)ミノルタ製CM-3500d)によって23における可視光領域波長(360~780 nm)における透過率を測定した。

【0086】

(6) 硬化収縮率

組成物の硬化前と硬化後の比重を電子比重計(MIRAGE社製SD-120L)により測定し、下記式より双方の比重差から算出した。

$$\text{硬化収縮率(\%)} = (\text{硬化後の比重} - \text{硬化前の比重}) / \text{硬化後の比重} \times 100$$

【0087】

40

(7) 硬化後のE硬度

JIS K 6253 Eに準拠し、DUROMETER HARDNESS TYPE E (ASKER製)にて、エネルギー照射量を変化させて、23における硬化物のE硬度を測定した。硬化後のE硬度は、最大のエネルギー照射量で硬化させた硬化物のE硬度である。

【0088】

(8) 硬化後の伸び

JIS K 6301に準拠し、ショッパー引張り試験機(株式会社東洋精機製作所製)にて23における最大のエネルギー照射量で硬化させた硬化物の伸びを測定した。

【0089】

50

(9) 比重

組成物の硬化物の比重は、電子比重計 (MIRAGE 社製 SD-120L) により 23 にて測定した。

【0090】

(10) 耐クラック性及び変色性

(10-1) ヒートショック

組成物の厚みが 200 μm となるように、1 mm 厚のガラス板全面に塗布し、1 mm 厚の PMMA 板で挟み、3000 mJ/cm^2 の紫外線エネルギー照射量にて硬化させた後、-50 から 125 までの温度サイクル (各温度 30 分間保持) にて環境試験を行なった (機器名: エスベック株式会社製 TSA-71S-A)。

10

その後、23 の状態に戻した後、硬化物及び PMMA、ガラスの状態を光学顕微鏡 (10 倍) で観察した。

- 硬化物に、一方向で 0.02 mm 以上のクラック及び / 若しくは一方向で 0.02 mm 以上の空気層が生じる、並びに / 又は PMMA とガラスのいずれかに一方向で 0.02 mm 以上の損傷がある場合を NG、

- これらのクラック、空気層、損傷が全く認められない場合を OK とした。

(10-2) 高温多湿下

硬化物を温度 85、湿度 85% RH の高温多湿条件に設定した恒温恒湿層に 500 時間放置後、分光測式計 ((株) ミノルタ製 CM-3500d) により、温度 23、湿度 50% の状態に戻した後に変色の度合いの指標であるイエローインデックスにて評価を行なった。

20

- イエローインデックスが 1.0% 以上の場合を NG、

- イエローインデックスが 1.0% 未満の場合を OK

とした。

【0091】

(11) 凝集破壊率

(11-1) 対アクリル、対ガラス

幅 25 mm の各被着体 (PMMA、ガラス) 上に、組成物を厚み 0.1 mm となるように、幅 25 mm で長さ 10 mm 以上塗布し、組成物を重ね幅が 10 mm となるように厚さ 2 mm、幅 25 mm の強化ガラス板を重ねた後、3000 mJ/cm^2 の紫外線エネルギー照射量にて、硬化させて、試料を作製した。

30

試料作成直後、1 日後及び 3 日後の試料について、島津製作所 (株) 社製オートグラフを用い、測定速度 10 mm/分の引張り速度で引っ張り、被着体とガラス板を剥離させる剪断接着試験を行なった。

被着体上の組成物の剥離部分の面積 $S \text{ mm}^2$ を求め、

$$(100 \times S) / (10 \times 25)$$

を計算して凝集破壊率 (%) とした。

(11-2) 対偏光板

偏光板フィルムとして、幅 25 mm の液晶用偏光フィルム (品名: SEG1425DU 日東電工社製)、アンチグレア処理したフィルム (品名: AG150 日東電工社製)、及びアンチリフレクション処理されたフィルム (品名: ARS タイプ 日東電工社製) を用意した。各偏光フィルムに、組成物の厚みが 0.1 mm となるように幅 25 mm で長さ 60 mm 以上塗布し、組成物の重ね幅が 10 mm となるように厚さ 2 mm、幅 25 mm の強化ガラス板を重ねた後、3000 mJ/cm^2 となる紫外線エネルギー照射量にて硬化させて、試料を作製した。試料作成直後及び 2 時間後の試料について、島津製作所 (株) 社製オートグラフを用い、試料を測定速度 10 mm/分の引張り速度で引っ張り、被着体である偏光フィルムとガラス板から 180° 剥離させる、ピール接着試験を行なった。

40

被着体上の組成物の剥離部分の面積 $S \text{ mm}^2$ を求め、

$$(100 \times S) / (50 \times 25)$$

50

を計算して凝集破壊率(%)とした。

(11-3) 対アルミニウム、対ステンレス

幅25mmの各被着体(アルミニウム、ステンレス(SUS304))上に、組成物を厚み0.1mmとなるように、幅25mmで長さ10mm以上塗布し、組成物を重ね幅が10mmとなるように厚さ2mm、幅25mmの強化ガラス板を重ねた後、ガラス側から3000mJ/cm²の紫外線エネルギー照射量にて、硬化させて、試料を作製した。

試料作成直後、1日後及び3日後の試料について、島津製作所(株)社製オートグラフを用い、測定速度10mm/分の引張り速度で引っ張り、被着体とガラス板を剥離させる剪断接着試験を行なった。

被着体上の組成物の剥離部分の面積Smm²を求め、塗布面積との比率で凝集破壊率(%)を算出した。

$$(100 \times S) / (10 \times 25)$$

【0092】

(12) 高温時の変色

硬化物を、温度85℃、湿度85%の条件で500時間保管した後、温度23℃、湿度50%の状態に戻し、変色の度合いの指標であるイエローインデックスを分光測式計((株)ミノルタ製CM-3500d)によって評価を行なった。

【0093】

(13) 打継性能

松浪ガラス社製スライドガラス(S1112)上に、組成物(ダム材)を200μm厚みとなるように、幅0.3mmで、75mm×25mmの枠状に塗布し、2000mJ/cm²となる紫外線エネルギー照射量にて硬化させた後、充填用材料(フィル材)をその中に塗布し、松浪ガラス社製スライドガラス(S1112)を貼り合わせ、同様に3000mJ/cm²となる紫外線エネルギー照射量にて硬化させた。打ち継ぎ部分を目視で観察して、その視認性を評価した。

：目視では容易には見分けられない

-：目視で簡単には見分けられない

：目視で見分けられる

-X：簡単に見分けられる

X：容易に見分けられる

ここで、充填用材料は、以下のようにして調製した。(a-1)、(c-1)、(c-2)、(d-1)の内容は、後述のとおりである。

(a-1) 8.5重量部、末端がジメチルビニルシロキシ基で閉塞され、ジフェニルシロキシ単位が5モル%、残余がジメチルシロキシ単位であるビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン(粘度3000cP) 79.76重量部及びMQ樹脂10重量物を、均一に混合した後、(c-1) 0.22重量部、(c-2) 0.22重量部、(d-1) 1.3重量部を加え、さらに均一になるまで混合して、充填用材料とした。この材料の23℃における粘度は、2750cPであった(回転数60rpm)。

MQ樹脂は、以下のとおりである。

平均構造式：{(CH₃)₃SiO_{1/2}}{SiO₂}_{3.5}のMQ樹脂

重量平均分子量：26200

重量分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析(GPC)により、ポリスチレンを検量線とした値である。

【0094】

(14) 温度サイクル接着試験

ガラス板(1mm厚、137mm×102mm)の表面に、組成物(ダム材)を2条ネジプラスチックニードル(武蔵エンジニアリング株式会社製：針長12.7mm、ゲージ：23G(内径0.33mm、外径0.64mm))を用いて、厚みが200μmとなるように、幅0.3mmで、135mm×100mmの枠状に塗布し、充填用材料(フィル材)をサンエイテック社製ディスペンサー(2300N改)を用いて、その中に塗布し、P

10

20

30

40

50

MMA板(1mm厚、157mm×110mm)と貼り合わせ、5000mJ/cm²の紫外線エネルギー照射量にて硬化させた後、23で1時間放置、次いで85に加熱し、その温度で6時間放置した後、23の状態に戻すことを1サイクルとして、3サイクル繰り返した(機器名:エスペック株式会社製小型環境試験機SU-661)。

各サイクル後、23の状態に戻した状態における硬化物及びPMA、ガラスの状態を光学顕微鏡(10倍)で観察した。

- 硬化物とPMA及びガラスのいずれもが接着した状態ではあるが、硬化物にクラックが発生している場合を「クラック」、

- 硬化物とPMA及びガラスの少なくともいずれかとの間で剥離が生じている場合を「剥離」

とした。

【0095】

実施例及び比較例における(A)は、以下のとおりである。

(a-1)メルカプトプロピル基を含有するポリメチルシロキサン

平均構造式： $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}\{\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}\}_5\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}\}_{60}$

粘度：330cP

10mm厚みにおける透過率：93.1%

単位重量当りのメルカプト基数：0.97mmol/g

【0096】

実施例及び比較例における(B1)は、以下のとおりである。

(b1-1)ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン

末端がジメチルビニルシロキシ基で閉塞され、ジフェニルシロキシ単位が5モル%、残余がジメチルシロキシ単位であるビニル末端ポリジメチルジフェニルシロキサン

1分子中の脂肪族不飽和基の平均個数：2

NMR測定による平均構造式：

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{1165}-\{\text{SiPh}_2\text{O}\}_{61}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

粘度：98600cP

分子量：98540

【0097】

(b1-2)の合成

末端がジメチルビニルシロキシ基で閉塞され、ジフェニルシロキシ単位が5モル%、残余がジメチルシロキシ単位であるビニル末端ポリジメチルジフェニルシロキサン

1分子中の脂肪族不飽和基の平均個数：2

粘度：20020cP

NMR測定による平均構造式：

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_{595}-\{\text{SiPh}_2\text{O}\}_{31}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

分子量：50130

(b1-2)の合成は、以下のように行った。

冷却用還流管、攪拌装置としてスリーワンモーターを装備した3Lのセバルブルフラスコに、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン1800g、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン260g、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン7.6gを150~160にて窒素ガス0.5Nm³/hにて3時間加熱攪拌することにより脱水を行い、その後水酸化カリウム0.1gを加えて加熱攪拌を行った。加熱攪拌は、フラスコ内で水酸化カリウムが溶解し均一になり、かつ粘度が15000cP~18000cPに増粘するまで継続した。その後、エチレンクロロヒドリン10gにて100にて中和後、スーパーセライトフロスを濾過助剤に用いて濾過した後、170~180、2mmHgの減

10

20

30

40

50

圧下にて低沸分を除去することにより、末端がジメチルビニルシロキシ基で閉塞され、ジフェニルシロキシ単位が5モル%、残余がジメチルシロキシ単位であるビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン1832gを得た。

【0098】

実施例及び比較例における(B2)は、以下のとおりである。

(b2-1)は、平均構造式が $\{(\text{CH}_3)_3\text{-SiO}_{1/2}\}_6\{\text{SiO}_2\}_8\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}\}$ のM₆D^vQ₈樹脂

重量平均分子量：22450

重量分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析(GPC)により、ポリスチレンを検量線とした値である。

10

【0099】

実施例及び比較例における(C)は、以下のとおりである。

(c-1) 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン

(c-2) 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン

(c-3) 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン

【0100】

実施例及び比較例における(D)は、以下のとおりである。

(d-1) 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

【0101】

実施例及び比較例における(E)は、以下のとおりである。

20

(e-1) 煙霧質シリカ：BET比表面積 200 m²/g

(e-2) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 200 m²/g

(e-3) 煙霧質シリカ：BET比表面積 350 m²/g

(e-4) シラザン(ヘキサメチルジシラザン)処理煙霧質シリカ：BET比表面積 350 m²/g

(e-5) オクタメチルシクロテトラシロキサン処理煙霧質シリカ：BET比表面積 200 m²/g

【0102】

実施例及び比較例における(f-1)は、以下のとおりである。

30

(f-1) p-t-ブチルカテコール(重合禁止剤)

【0103】

[実施例1]

ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン(b1-2)30重量部(300g)、煙霧質シリカ5重量部(50g)を5Lの万能混合攪拌機(ダルトン社製)に入れ、室温(22)、低速レバーによる回転条件で30分間、均一に混合した。均一に混合した後、ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン(b1-2)70重量部(700g)、メルカプトプロピル基含有ポリメチルシロキサン(a-1)9.5重量部(95g)を加え、均一に混合した後、さらに、p-t-ブチルカテコール(g-1)0.04重量部(0.4g)、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(c-1)0.3重量部(3.0g)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(c-2)0.3重量部(3.0g)の溶解混合物、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(d-1)1.5重量部(15g)を加え、氷水冷却下(8)、低速レバーによる回転条件で30分間、冷却減圧にて均一に混合した。その後、洗浄した400メッシュの金網にて異物等を除去し、組成物を得た。

40

【0104】

実施例1と同様にして、表1、4及び7に示す配合で、実施例・比較例の組成物を調製し、物性を評価した。結果を表2~3、5~6、8~9に示す。

なお、実施例2~4、9~12については、実施例1と同様に、(b1-2)を30:70の重量割合で2回に分けて配合した。

50

実施例 5 ~ 8、13 ~ 15、19 ~ 25、比較例 1 ~ 2 については、実施例 1 と同様に、(b 1 - 2) を 30 : 70 の重量割合で 2 回に分けて配合し、(b 2 - 1) を、煙霧質シリカと同じタイミングで配合した。

比較例 3 は、(b 1 - 2)、(b 2 - 1) (a - 1) の全量を混合した後、その他の成分を加えた。

【 0 1 0 5 】

【表 1】

	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
(a-1)	メルカプトプロピル基含有ポリメチルシロキサン (330cP)	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
(b1-1)	ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン (98600cP)							
(b1-2)	ビニル末端ポリメチルフェニルシロキサン (20020cP)	100	100	100	90	90	90	90
(b2-1)	M ₀ D ^v Q ₈ 樹脂				10	10	10	10
(c-1)	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(c-2)	2,2-ジメチル-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(c-3)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン							
(d-1)	3-メタクリロキシプロピルトリメチルシロキサン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(f-1)	p-tert-ブチルカルテコール	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(e-1)	煙霧質シロカ(BET比表面積 200mm ² /g)							
(e-2)	シラザン処理煙霧質シロカ(BET比表面積 200mm ² /g)							
(e-3)	煙霧質シロカ(BET比表面積 350mm ² /g)	5	10	15	20	10	15	20
(e-4)	シラザン処理煙霧質シロカ(BET比表面積 350mm ² /g)							
(e-5)	オクタメチルシクロトランシロキサン処理煙霧質シロカ(BET比表面積 200mm ² /g)							
HS:	(A)中のSH基の個数 mmol	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
VIB1:	(B1)中のビニル基の個数 mmol	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
VIB2:	(B2)中のビニル基の個数 mmol	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
VIB:	(B)中のビニル基の個数 mmol	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
(B)中のビニル基に占める、(B2)中のビニル基の割合(%)		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
VID:	(D)中のビニル基の個数 mmol	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
VIB + VID:	(B)及び(D)中のビニル基の個数 mmol	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HS/(VIB+VID)		0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
HS/VID		1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52
HS/VIB		2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31
HS/VIB1		2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31

【表 2】

	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
組成物の粘度 cP/23°C	16900	24500	36700	83200	18900	26700	39800	88900
	20700	30200	45900	104700	23700	34000	51000	116000
チクソ比	1.225	1.233	1.251	1.258	1.254	1.273	1.281	1.305
硬化後の可視光透過率%	96.7	96.1	95.8	95	96.6	96.0	95.6	95
硬化収縮率%	0.13	0.13	0.12	0.12	0.14	0.14	0.13	0.13
硬化後の E 硬度	12	14	20	24	16	14	16	21
硬化後の伸び	230	240	250	240	220	230	250	250
比重	1.02	1.04	1.06	1.09	1.03	1.05	1.06	1.09
耐クラック性と変色性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
凝集破壊率% 被着体 アクリル	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率% 被着体 ガラス	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率% 対偏光板	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率% 対アルミ	100	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100	100
高温時の変色 Yellow Index	0.38	0.4	0.41	0.42	0.39	0.41	0.41	0.43
	○-△	○-△	△	△	○-△	○-△	△	△
打継性能(部材との境目)	0.92	0.88	0.82	0.67	0.89	0.87	0.77	0.64
吐出量,g	20G needle ;10sec							

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

【表 3】

	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
硬化性 (E硬度)	—	—	—	—	3	4	5	7
1000mJ/cm ²	—	—	2	2	11	10	13	17
2000mJ/cm ²	—	—	4	5	14	14	16	20
3000mJ/cm ²	1	2	7	8	16	14	16	21
4000mJ/cm ²	4	7	13	13	16	14		
5000mJ/cm ²	7	10	18	19				
6000mJ/cm ²	10	13	20	24				
7000mJ/cm ²	12	14	20	24				
8000mJ/cm ²	12		20	24				

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

【表 4】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(a-1)	メルカプトプロピル基含有ホリメチルシロキサン (330cP)	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4
(b1-1)	ビニル末端ホリメチルアエシルシロキサン (98600cP)										
(b1-2)	ビニル末端ホリメチルアエシルシロキサン (20020cP)	100	100	100	100	90	90	90	90	90	100
(b2-1)	M ₆ D ₄ Q ₈ 樹脂					10	10	10	10	10	10
(c-1)	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
(c-2)	2,2-ジメチル-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
(c-3)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン										
(d-1)	3-メタクリロキシプロピルトリメチルシロキサン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(f-1)	p-tert-ブチルカテコール	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(e-1)	煙霧質シカ (BET 比表面積 200m ² /g)										
(e-2)	シラサン処理煙霧質シカ (BET 比表面積 200m ² /g)										
(e-3)	煙霧質シカ (BET 比表面積 350m ² /g)	5	10	15	20						
(e-4)	シラサン処理煙霧質シカ (BET 比表面積 350m ² /g)					5	10	15	20	25	30
(e-5)	オクタメチルクロトランシロキサン処理煙霧質シカ (BET 比表面積 200m ² /g)										
HS:	(A)中のSH基の個数 mmol	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
ViB1:	(B1)中のビニル基の個数 mmol	4.0	4.0	4.0	4.0	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	4.0
ViB2:	(B2)中のビニル基の個数 mmol	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
ViB:	(B)中のビニル基の個数 mmol	4.0	4.0	4.0	4.0	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	14.1
(B)中のビニル基に占める、(B2)中のビニル基の割合 (%)		0.0	0.0	0.0	0.0	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7	71.6
ViD:	(D)中のビニル基の個数 mmol	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ViB+ViD:	(B)及び(D)中のビニル基の個数 mmol	10.0	10.0	10.0	10.0	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	20.1
HS/(ViB+ViD)		1.30	1.30	1.30	1.30	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.65
HS/ViD		2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
HS/ViB		3.26	3.26	3.26	3.26	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.92
HS/ViB1		3.26	3.26	3.26	3.26	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.26

【表 5】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成物の粘度 cP/23°C	23400	30900	43200	100300	24500	32400	46500	112000	145000	216000	20010
	29100	38700	54600	129000	30800	41100	60100	147000	198000	310200	20120
チクソ比	1.244	1.252	1.264	1.286	1.257	1.269	1.292	1.313	1.366	1.436	1.005
硬化後の可視光透過率%	96.9	96.4	96.2	95.4	97.1	96.9	96.4	95.3	93.8	91.3	98.9
硬化収縮率%	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.19
硬化後の E 硬度	13	15	21	25	19	21	24	30	34	37	9
硬化後の伸び%	240	270	280	280	240	260	260	250	210	190	120
比重	1.03	1.05	1.07	1.10	1.03	1.05	1.07	1.10	1.13	1.17	1.01
耐クラック性と変色性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
ヒートショック	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
高温多湿下	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
紫外線照射直後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	35
1日後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	60
3日後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	60
紫外線照射直後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70
1日後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95
3日後	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
未処理	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
反射防止コート	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	60
ハードコート	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70
対アルミ	100	100	100	100	100	100	100	100	25	10	80
対ステンレス	100	100	100	100	100	100	100	100	5	0	20
高温時の変色	0.39	0.41	0.42	0.43	0.4	0.42	0.43	0.44	0.46	0.48	0.31
Yellow Index	○-△	○-△	○-△	△	○-△	○-△	○-△	△	△-X	X	○
打継性能(部材との境目)	0.88	0.84	0.79	0.61	0.87	0.83	0.73	0.54	0.5	0.33	0.95
吐出量.g	20G needle ;10sec										

【表 6】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬化性 (E硬度)	1000mJ/cm ²	—	—	—	2	4	1	3	3	5	—
	2000mJ/cm ²	—	—	—	10	11	12	18	19	22	—
	3000mJ/cm ²	—	—	—	17	19	20	24	26	29	—
	4000mJ/cm ²	—	—	2	2	21	24	30	30	35	1
	5000mJ/cm ²	—	3	5	6	21	24	30	34	37	3
	6000mJ/cm ²	1	8	12	13				34	37	5
	7000mJ/cm ²	5	10	18	18						7
	8000mJ/cm ²	10	14	21	25						9
	9000mJ/cm ²	13	15	21	25						9
	10000mJ/cm ²	13									
温度サイクル 接着試験	1サイクル後	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	クラック	クラック	クラック
	2サイクル後	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	クラック	クラック	剥離
	3サイクル後	僅かに エッジが 剥離	僅かに エッジが 剥離	剥離	剥離	OK	OK	OK	剥離	剥離	剥離

10

20

30

40

【表 7】

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
(a-1)	メルカプトプロピル基含有ポリメチルシロキサン (330cP)	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4
(b1-1)	ビニル末端ホリメチルフェニルシロキサン (98600cP)						
(b1-2)	ビニル末端ホリメチルフェニルシロキサン (20020cP)	90	90	90	90	90	90
(b2-1)	M ₆ D ⁺ Q ₈ 樹脂	10	10	10	10	10	10
(c-1)	2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(c-2)	2,2-ジメチル-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(c-3)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン						
(d-1)	3-メタクリロキシプロピルトリメチルシロキサン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(f-1)	p-tert-ブチルカテコール	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(e-1)	煙霧質シロカ(BET 比表面積 200m ² /g)						
(e-2)	シラン処理煙霧質シロカ(BET 比表面積 200m ² /g)	7.5	10	7.5	10		
(e-3)	煙霧質シロカ(BET 比表面積 350m ² /g)						
(e-4)	シラン処理煙霧質シロカ(BET 比表面積 350m ² /g)						
(e-5)	オクタメチルシクロテトラシロキサン処理煙霧質シロカ (BET 比表面積 200m ² /g)					7.5	10
HS:	(A)中のSH基の個数 mmol	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
VIB1:	(B1)中のビニル基の個数 mmol	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
VIB2:	(B2)中のビニル基の個数 mmol	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
VIB:	(B)中のビニル基の個数 mmol	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7
(B)中のビニル基に占める、(B2)中のビニル基の割合(%)		73.7	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7
VID:	(D)中のビニル基の個数 mmol	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
VIB+VID:	(B)及び(D)中のビニル基の個数 mmol	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
HS/(VIB+VID)		0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
HS/VID		2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
HS/VIB		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
HS/VIB1		3.62	3.62	3.62	3.62	3.62	3.62

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

【表 8】

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
組成物の粘度 cP/23°C	19800	23800	22000	25000	21200	27800	32300
	23400	28700	26700	30550	30670	42040	49800
12rpm	1.182	1.206	1.214	1.222	1.447	1.512	1.542
6rpm	95.2	94.3	95.3	94.4	96.5	95.7	94.6
チクソ比	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14
硬化後の可視光透過率%	14	18	15	16	20	15	18
硬化後のE硬度	180	220	200	240	220	250	280
硬化後の伸び%	1.04	1.05	1.04	1.05	1.05	1.06	1.08
比重	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐クラック性と変色性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
凝集破壊率% 被着体 アクリル	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率% 被着体 ガラス	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率% 対偏光板	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
凝集破壊率% 対アルミ	100	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100	100
高温時の変色 Yellow Index	0.38	0.39	0.4	0.41	0.39	0.39	0.39
	0.91	0.86	0.88	0.87	0.78	0.66	0.61
打継性能(部材との境目)	○-△	△	○-△	△	○-△	○-△	△
吐出量.g	20G needle ;10sec						

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

【表 9】

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
硬化性 (E硬度)	1000mJ/cm ²	2	2	2	3	2	3
	2000mJ/cm ²	9	10	11	12	7	10
	3000mJ/cm ²	12	16	14	18	13	18
	4000mJ/cm ²	14	18	16	20	16	21
	5000mJ/cm ²	14	18	16	20	18	23
	6000mJ/cm ²					15	18
温度サイクル 接着試験	1サイクル後	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	2サイクル後	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	3サイクル後	OK	OK	OK	OK	OK	OK

10

20

30

40

【0114】

本発明の各組成物によれば、画像表示装置に用いるのに好適な硬度、接着性等の物性を有する硬化物が得られ、この硬化物と封止剤との間の継目の判別が困難で、視認性の点からも好ましい。

比較例 3 に示されるように、特定の BET 比表面積を有する煙霧質シリカが配合されていない場合、接着性及び硬化性に劣ることがわかる。また、比較例 1 及び 2 に示されるように、特定の BET 比表面積を有する煙霧質シリカが配合されていても、配合量が本発明の範囲を超える場合、接着性に劣り、打継性能に示されるように、視認性の点からも劣ることがわかる。

50

【産業上の利用可能性】

【0115】

本発明はダム材組成物であって、これを用いて画像表示装置を作製した場合に、ダム材組成物から形成された枠が適切な硬度及び被着体への接着性を有する組成物が提供される。さらに好適には、ダム材の枠と、その中に適用した封止剤との間の継目の判別が困難で、良好な視認性を有する画像表示装置を提供することもできる。

【手続補正書】

【提出日】平成26年6月6日(2014.6.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

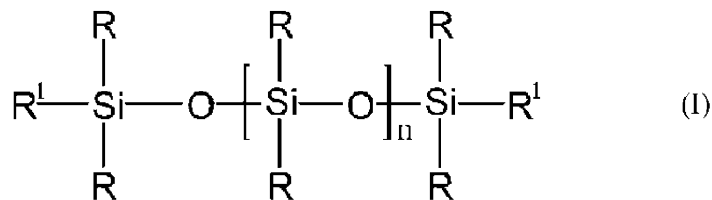
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 23 における粘度が20～25000cPである、ケイ素原子に結合するメルカプトアルキル基を含有するポリオルガノシロキサン；

(B) (B1)式(I)：

【化5】



(式中、

R¹は、独立して、脂肪族不飽和基であり、

Rは、独立して、C1～C6アルキル基又はC6～C12アリール基であって、Rのうち、1～60モル%はC6～C12アリール基であり、

nは、23 における粘度を100～1,000,000cPとする数である)で示される、脂肪族不飽和基を含有する直鎖状ポリオルガノシロキサンと、場合により(B2)SiO_{4/2}単位、R'₃SiO_{1/2}単位及びR'₂SiO_{2/2}単位、並びに場合によってはさらにR'SiO_{3/2}単位(式中、R'は、それぞれ独立して、C1～C6アルキル基又は脂肪族不飽和基を表す)からなり、1分子当たり、少なくとも3個のR'が脂肪族不飽和基である、分岐状ポリオルガノシロキサンとからなる、脂肪族不飽和基を含有するポリオルガノシロキサン；

(C)光反応開始剤；

(D)脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物；並びに

(E)BET比表面積180～500m²/gの煙霧質シリカを含み、ここで、

(B)及び(D)中の脂肪族不飽和基の合計個数に対する、(A)に存在するメルカプトアルキル基の個数の比が、0.45～1.50であり、

(E)が、(B)100重量部に対して、0.5～24重量部であり、かつ

23 における粘度が、20,000～2,000,000cPである

画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項2】

(B)中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A)中のメルカプトアルキル基の個数の比が、0.5～4.0である、請求項1記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項3】

(D)中の脂肪族不飽和基の個数に対する、(A)中のメルカプトアルキル基の個数の比が、1.2～3.5である、請求項1又は2記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項4】

(E)が、BET比表面積 $300 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の煙霧質シリカである、請求項1～3のいずれか1項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項5】

ダム材組成物について、B型回転粘度計を使用して、23 で、回転数6rpmで測定した粘度(cP)を $V_{6\text{rpm}}$ 、23 で、回転数12rpmで測定した粘度(cP)を $V_{12\text{rpm}}$ とし、式： $V_{6\text{rpm}} / V_{12\text{rpm}}$ により求めたチキソトロピー比の値が、1.05～2.0である、請求項1～4のいずれか1項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項6】

(C)の含有量が、(B)100重量部に対して、0.05～50重量部である、請求項1～5のいずれか1項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項7】

(D)が、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランからなる群より選ばれる1種以上の脂肪族不飽和基を含有するシラン化合物である、請求項1～6のいずれか1項記載の画像表示装置用のダム材組成物。

【請求項8】

画像表示部と保護部との封止に、請求項1～7のいずれか1項記載の画像表示装置用のダム材組成物を用いてなる、画像表示装置。

フロントページの続き

(74)代理人 100146031

弁理士 柴田 明夫

(72)発明者 小野 和久

東京都港区赤坂五丁目2番20号 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同
会社内

(72)発明者 大鼓 弘二

東京都港区赤坂五丁目2番20号 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同
会社内

Fターム(参考) 4J002 CP10W CP12X DJ018 EE036 EK036 EK046 EN066 ES016 EU236 EV046

EW146 EX017 EX037 FD018 FD040 FD050 FD070 FD156 FD200 GJ00

GQ05