

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7681610号
(P7681610)

(45)発行日 令和7年5月22日(2025.5.22)

(24)登録日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 75/045(2016.01)

C 0 8 G 75/045

C 0 8 F 299/08 (2006.01)

C 0 8 F 299/08

請求項の数 9 (全31頁)

(21)出願番号	特願2022-549577(P2022-549577)	(73)特許権者	590001418
(86)(22)出願日	令和3年2月18日(2021.2.18)		ダウ シリコーンズ コーポレーション
(65)公表番号	特表2023-515029(P2023-515029 A)		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(43)公表日	令和5年4月12日(2023.4.12)		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
(86)国際出願番号	PCT/US2021/018521	(74)代理人	100108453
(87)国際公開番号	WO2021/168075		弁理士 村山 靖彦
(87)国際公開日	令和3年8月26日(2021.8.26)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和6年2月5日(2024.2.5)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	62/980,357	(74)代理人	100133400
(32)優先日	令和2年2月23日(2020.2.23)		弁理士 阿部 達彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	チュー、ヒョクソン
			大韓民国 チュンチョンプクト 2 7 8 0
			7 クァンヒェウォンミョン, クァンヒ
			ェウォンサンダンギル 2 4, ダウ ケ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化性シリコーン組成物及びその硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光硬化性シリコーン組成物であって、

(A) 以下の平均組成式：

$$R^1{}_aR^2{}_bSiO_{(4-a-b)/2}$$

で表されるオルガノポリシロキサンであって、

式中、R¹は、C₂～₁₂アルケニル基であり、R²は、C₁～₁₂アルキル基、C₆～₁₂アリール基、又はC₇～₁₂アラルキル基であり、但し、分子中の少なくとも1つのR²はアリール基又はアラルキル基であり、「a」及び「b」は1≦a+b≦2.5及び0.001≦a/(a+b)≦0.2を満たす正の数である、オルガノポリシロキサンと、

(B) ポリシロキサンプロックコポリマーであって、

(i) 一般式：(R³₂SiO)_nによって表されるポリシロキサンプロックであって、各R³は独立してC₁～₁₂アルキル基、C₆～₁₂アリール基、又はC₇～₁₂アラルキル基であり、「n」は少なくとも5の正の数である、ポリシロキサンプロックと、

(ii) 少なくとも3つの硫黄原子を含有し、その化学構造中にケイ素原子を含まない有機ブロックと、を含み、

前記ポリシロキサンプロック(i)は、一般式：(Si)-R⁴-(S)によって表される結合を介して前記有機ブロック(ii)に結合し、Siは前記ポリシロキサンプロック(i)の化学構造中の原子であり、Sは前記有機ブロック(ii)の化学構造中の原子であり、R⁴はC₂～₆アルキレン基であり、

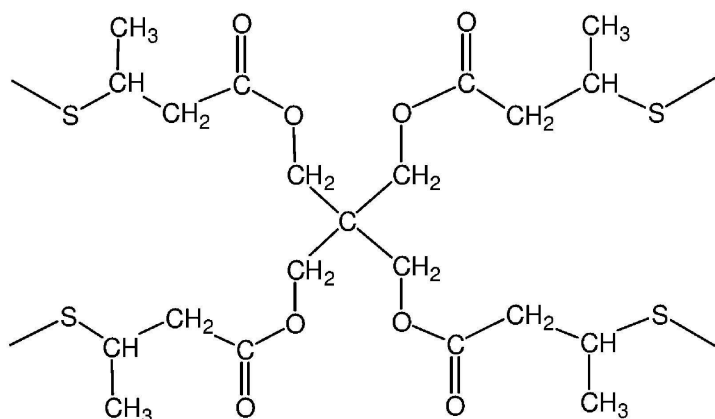
前記ポリシロキサンプロックコポリマーは、成分（Ｂ）中のチオール（HS-）基が成分（Ａ）中の総アルケニル基の１モル当たり０．２～２．０モルの範囲内であるような量で、分子中に少なくとも２つの前記チオール基を有する、ポリシロキサンプロックコポリマーと、

（Ｃ）成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の総質量の１００質量部当たり０．０１～５質量部の量の光重合開始剤と、

（Ｄ）成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の総質量の１００質量部当たり０．０１～４０質量部の量の無機充填剤と、を含み、

成分（Ｂ）中の前記有機ブロック（*ii*）は、以下の式：

【化１】



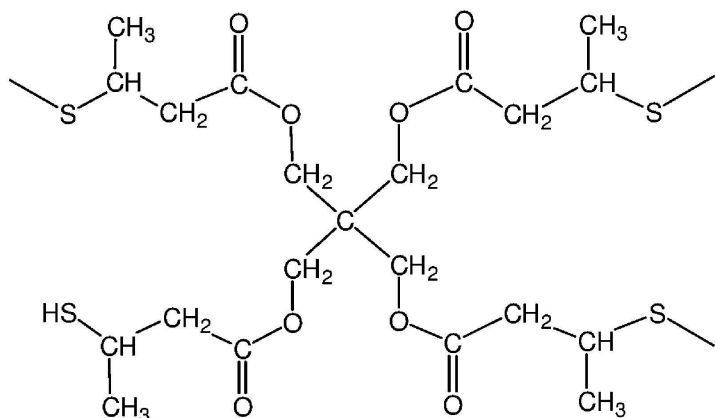
10

20

で表される有機ブロック、

以下の式：

【化２】



30

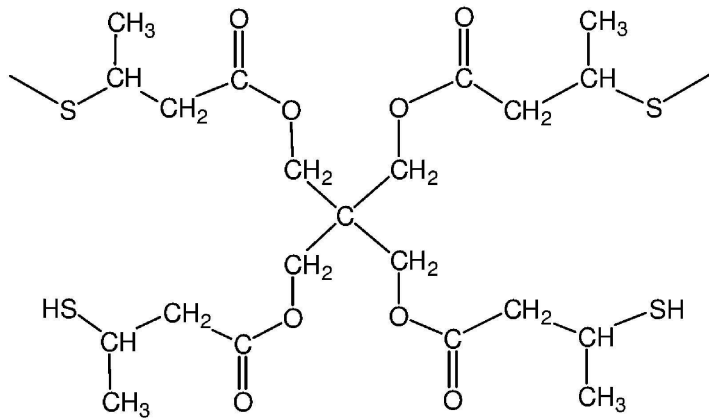
で表される有機ブロック、

以下の式：

40

50

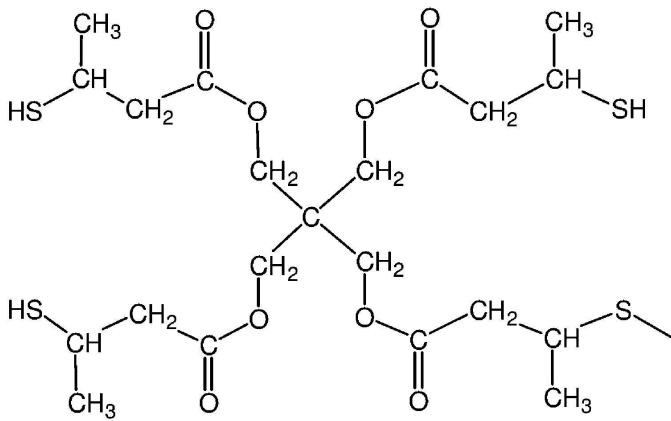
【化 3】



10

で表される有機ブロック、
以下の式：

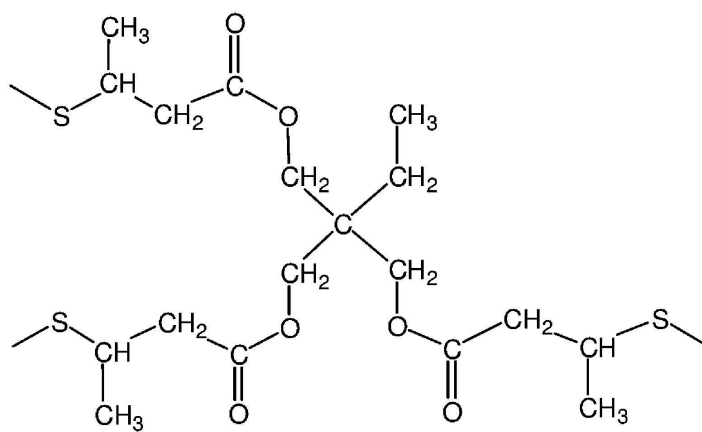
【化 4】



20

で表される有機ブロック、
以下の式：

【化 5】

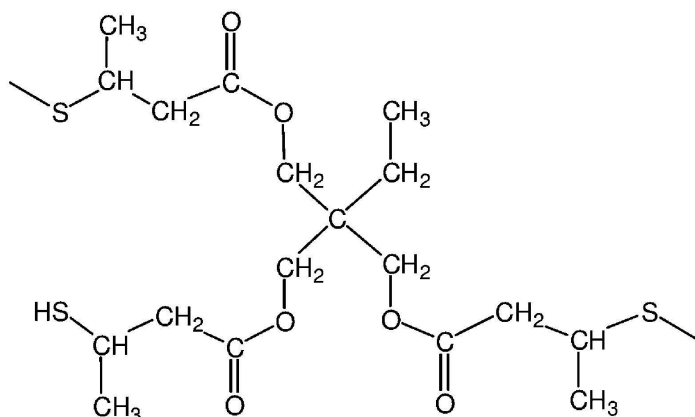


40

で表される有機ブロック、
以下の式：

50

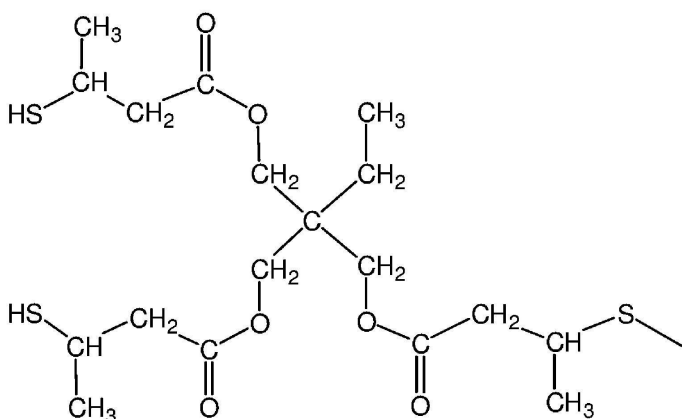
【化 6】



10

で表される有機ブロック、
及び以下の式：

【化 7】



20

で表される有機ブロックからなる群から選択される少なくとも1つである、
光硬化性シリコーン組成物。

30

【請求項 2】

成分 (B) 中の前記ポリシロキサンプロック (i) は、以下の式： $[(CH_3)_2SiO]_n$ で表されるポリシロキサンプロック、

以下の式： $[(C_6H_5)_2SiO]_n$ で表されるポリシロキサンプロック、

以下の式： $[(CH_3)_2SiO]_{n1} [(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$ で表されるポリシロキサンプロック、

及び以下の式： $[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$ で表されるポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも1つであり、

式中、各「n」は少なくとも5の正の数であり、各「n1」及び「n2」は正の数であり、但し、「n1 + n2」は少なくとも5の正の数である、請求項 1 に記載の光硬化性シリコーン組成物。

40

【請求項 3】

成分 (B) 中の前記ポリシロキサンプロック (i) の含有量は、前記ポリシロキサンプロック (i) 及び前記有機ブロック (ii) の合計の 60 ~ 90 質量% の範囲である、請求項 1 に記載の光硬化性シリコーン組成物。

【請求項 4】

成分 (B) は、

(B1) 一般式： $R^5(R^3)_2SiO)_nSiR^3_2R^5$ で表されるポリシロキサンであって、

式中、各 R^3 は、独立して、 $C_{1\sim 12}$ アルキル基、 $C_{6\sim 12}$ アリール基、又は $C_{7\sim 1$

50

2 アラルキル基であり、各 R^5 は、独立して、 $C_2 \sim 6$ アルケニル基であり、「 n 」は少なくとも5の正の数である、ポリシロキサンと、

(B2) 分子中に少なくとも3つのチオール基を有するオルガノ化合物との、

(B3) 光重合開始剤の存在下で紫外線を照射することによる反応によって生成される反応生成物である、請求項1に記載の光硬化性シリコン組成物。

【請求項5】

原料(B1)は、以下の式：

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

以下の式：

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(C_6H_5)_2SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

以下の式：

$(C_6H_5)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}Si(C_6H_5)_2(CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

以下の式：

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)_2SiO]_{n1}[(C_6H_5)_2SiO]_{n2}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

及び、以下の式：

$(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_nSi(CH_3)_2(CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサンからなる群から選択される少なくとも1つであり、

式中、各「 n 」は少なくとも5の正の数であり、各「 $n1$ 」及び「 $n2$ 」は正の数であり、但し、「 $n1 + n2$ 」は少なくとも5の正の数である、請求項4に記載の光硬化性シリコン組成物。

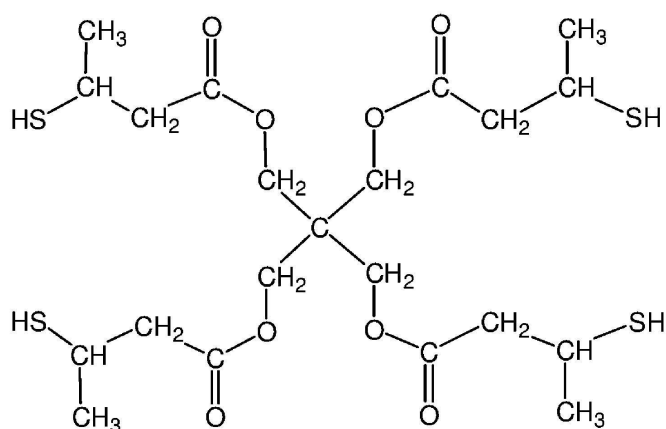
【請求項6】

原料(B1)は、ゲル浸透クロマトグラフィによる標準ポリスチレン基準により500～50,000の数平均分子量を有する、請求項4に記載の光硬化性シリコン組成物。

【請求項7】

原料(B2)は、以下の式：

【化8】



で表されるオルガノ化合物、

及び以下の式：

10

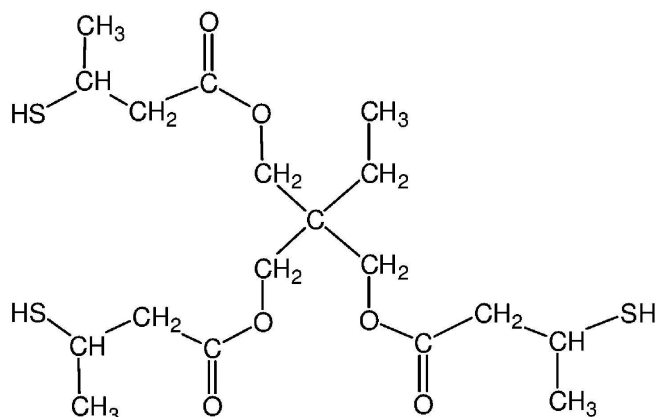
20

30

40

50

【化 9】



10

で表されるオルガノ化合物からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項4に記載の光硬化性シリコーン組成物。

【請求項 8】

原料（B2）の反応量は、原料（B2）中の前記チオール基が原料（B1）中の総アルケニル基の1モル当たり2.0～10.0モルの範囲内であるような量である、請求項4に記載の光硬化性シリコーン組成物。

【請求項 9】

20

請求項1～8のいずれか一項に記載の光硬化性シリコーン組成物に光を照射することによって得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2020年2月23日に出願された米国特許仮出願第62／980,357号の優先権及び全ての利点を主張するものであり、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

30

本発明は光硬化性シリコーン組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0003】

良好な光透過性及び機械的特性を有する硬化性シリコーン組成物は、接着剤又は封止剤として利用される。画像表示装置を使用するために液晶、OLED、タッチパネル及びカバーレンズなどの熱的に不安定な構成要素が必要であるため、比較的低い硬化温度を可能にする光硬化性シリコーン組成物が主に光学ディスプレイに使用されている。近年、光硬化性シリコーン組成物のチキソトロピー性が、光ディスプレイの寸法精度及び生産性を改善するために求められている。例えば、高チキソトロピー硬化性シリコーン組成物は、ステンシル／スクリーン印刷可能材料又は光学ディスプレイのダム材料として使用することができる。

40

【0004】

特許文献1は、ケイ素原子結合メルカプトアルキル基を有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサン、光重合開始剤、及び脂肪族不飽和基を有するシラン化合物を含む光硬化性シリコーン樹脂組成物を開示している。しかしながら、このような光硬化性シリコーン樹脂組成物は、組成物が不十分なチキソトロピー性を示すという問題がある。

【0005】

一方、特許文献2は、ケイ素原子結合メルカプトアルキル基を有するオルガノポリシロキサン、直鎖状オルガノポリシロキサンを含み、任意に分岐状オルガノポリシロキサン

50

を含むケイ素原子結合脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサン、光重合開始剤、並びに $180 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有するヒュームドシリカを含むチキソトロピー光硬化性シリコーン組成物を開示している。特許文献 3 は、単位式： $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]_x [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_y [\text{R}(\text{CH}_3)\text{SiO}]_z$ を有するメルカプト官能性オルガノポリシロキサンを含む光硬化性シリコーン組成物を開示している。式中、「 x 」は約 $0.01 \sim 0.1$ であり、「 y 」は約 $0 \sim 0.94$ であり、「 z 」は約 $0.05 \sim 0.99$ であり、それぞれの発生において、 R は、独立して、メルカプトヒドロカルビル基、少なくとも 2 つの脂肪族不飽和炭素-炭素結合を有するオルガノポリシロキサン、充填剤及び光重合開始剤である。しかしながら、このような光硬化性シリコーン組成物は、組成物が不十分な透明性を示すという問題がある。

10

【0006】

したがって、チキソトロピー性を改善するために無機充填剤を添加しても、優れた透明性を示す光硬化性シリコーン組成物を開発することが所望されている。

先行技術文献

特許文献 1 米国特許出願公開第 2013/0065983 (A1) 号

特許文献 2 米国特許出願公開第 2015/0232666 (A1) 号

特許文献 3 米国特許出願公開第 2016/0244625 (A1) 号

【発明の概要】

【0007】

発明が解決しようとする課題

20

本発明の目的は、チキソトロピー性を改善するために無機充填剤を添加しても、優れた透明性を示す光硬化性シリコーン組成物を提供することである。本発明の別の目的は、優れた透明性を示す硬化物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の光硬化性シリコーン組成物は、

(A) 以下の平均組成式：

$$\text{R}^1_a \text{R}^2_b \text{SiO}_{(4-a-b)/2}$$

で表されるオルガノポリシロキサンであって、式中、 R^1 は、 $\text{C}_{2 \sim 12}$ アルケニル基であり、 R^2 は、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基、 $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリール基、又は $\text{C}_{7 \sim 12}$ アラルキル基であり、但し、分子中の少なくとも 1 つの R^2 はアリール基又はアラルキル基であり、「 a 」及び「 b 」は $1 \leq a + b \leq 2.5$ 及び $0.001 \leq a / (a + b) \leq 0.2$ を満たす正の数である、オルガノポリシロキサンと、

30

(B) ポリシロキサンプロックコポリマーであって、

(i) 一般式： $(\text{R}^3_2\text{SiO})_n$ によって表されるポリシロキサンプロックであって、各 R^3 は独立して $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基、 $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリール基、又は $\text{C}_{7 \sim 12}$ アラルキル基であり、「 n 」は少なくとも約 5 の正の数である、ポリシロキサンプロックと、

(ii) 少なくとも 3 つの硫黄原子を含有し、その化学構造中にケイ素原子を含まない有機ブロックと、を含み、

ポリシロキサンプロック (i) は、一般式： $(\text{Si}) - \text{R}^4 - (\text{S})$ によって表される結合を介して有機ブロック (ii) に結合し、 Si はポリシロキサンプロック (i) の化学構造中の原子であり、 S は有機ブロック (ii) の化学構造中の原子であり、 R^4 は $\text{C}_{2 \sim 6}$ アルキレン基であり、

40

ポリシロキサンプロックコポリマーは、成分 (B) 中のチオール ($\text{HS}-$) 基が成分 (A) 中の総アルケニル基の 1 モル当たり $0.2 \sim 2.0$ モルの範囲内であるような量で、分子中に少なくとも 2 つのチオール基を有する、ポリシロキサンプロックコポリマーと、

(C) 成分 (A) 及び成分 (B) の総質量の 100 質量部当たり約 $0.01 \sim 5$ 質量部の量の光重合開始剤と、

(D) 成分 (A) 及び成分 (B) の総質量の 100 質量部当たり約 $0.01 \sim 40$ 質量部の量の無機充填剤と、を含む。

50

【0009】

様々な実施形態において、成分（B）中のポリシロキサンプロック（i）は、以下の式：

$[(CH_3)_2SiO]_n$ で表されるポリシロキサンプロック、

以下の式：

$[(C_6H_5)_2SiO]_n$ で表されるポリシロキサンプロック、

以下の式：

$[(CH_3)_2SiO]_{n1} [(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$ で表されるポリシロキサンプロック、

及び、以下の式：

$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$ で表されるポリシロキサン

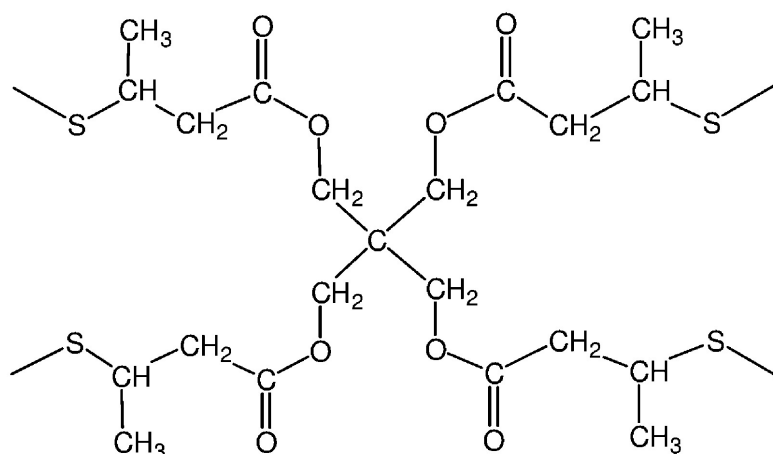
からなる群から選択される少なくとも1つであり、

式中、各「n」は少なくとも約5の正の数であり、各「n1」及び「n2」は正の数であり、但し、「n1 + n2」は少なくとも約5の正の数である。

【0010】

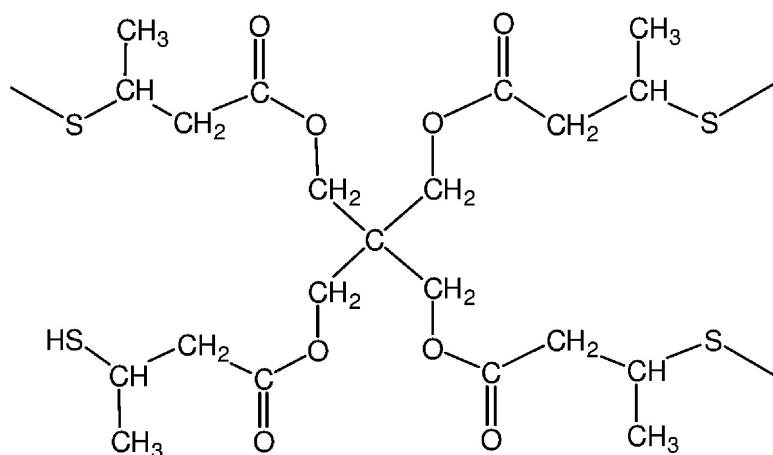
様々な実施形態において、成分（B）中の有機ブロック（ii）は、以下の式：

【化1】



で表される有機ブロック、以下の式：

【化2】



で表される有機ブロック、以下の式：

10

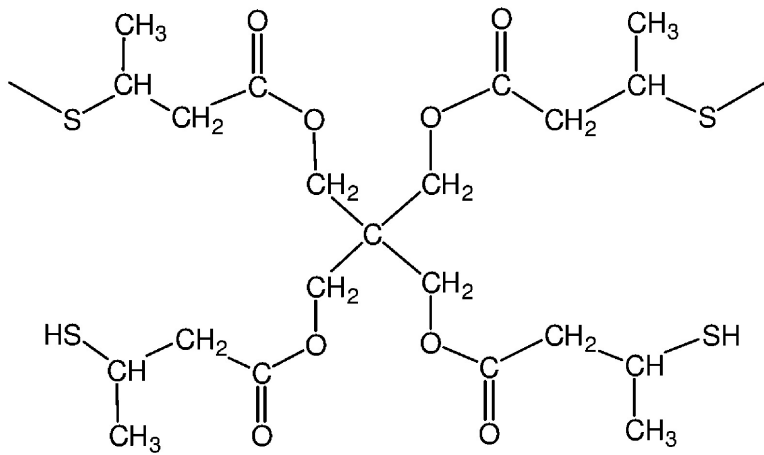
20

30

40

50

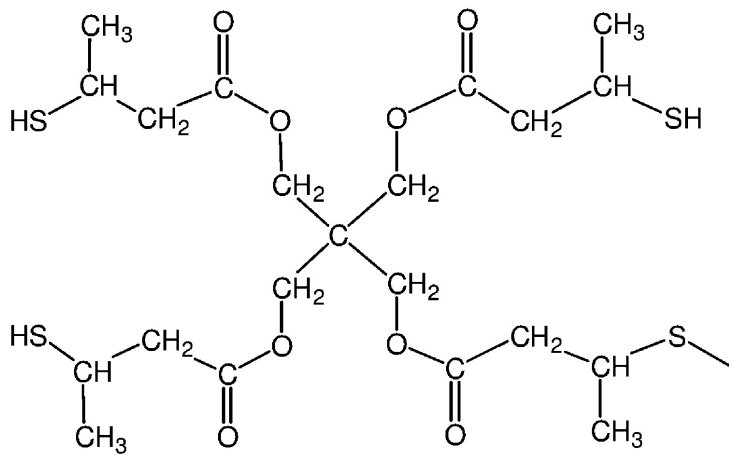
【化 3】



10

で表される有機ブロック、以下の式：

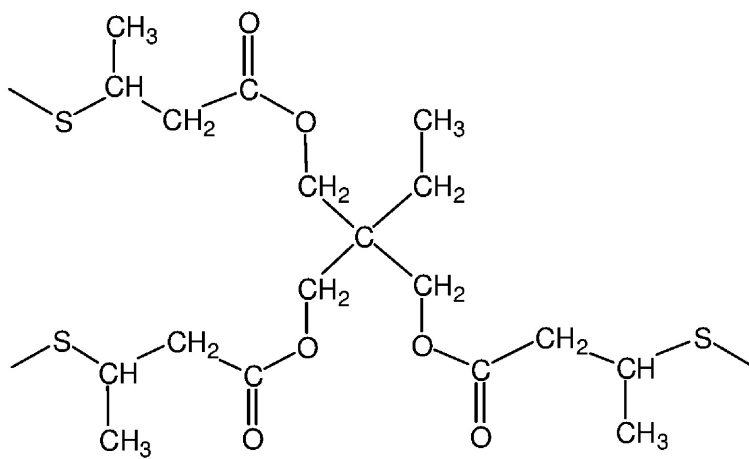
【化 4】



20

で表される有機ブロック、以下の式：

【化 5】

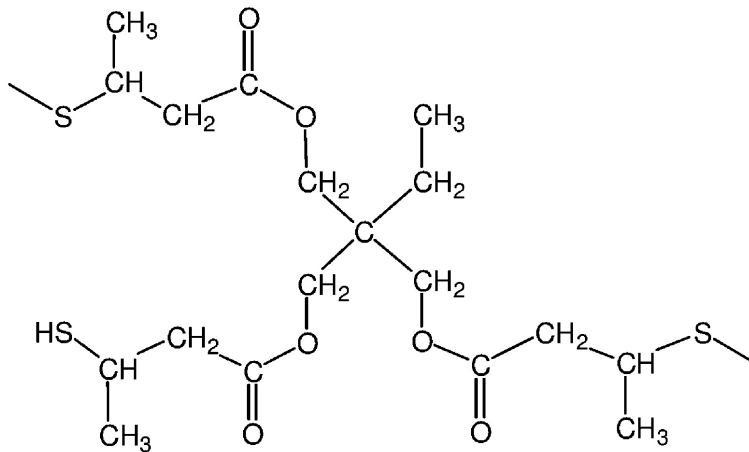


40

で表される有機ブロック、以下の式：

50

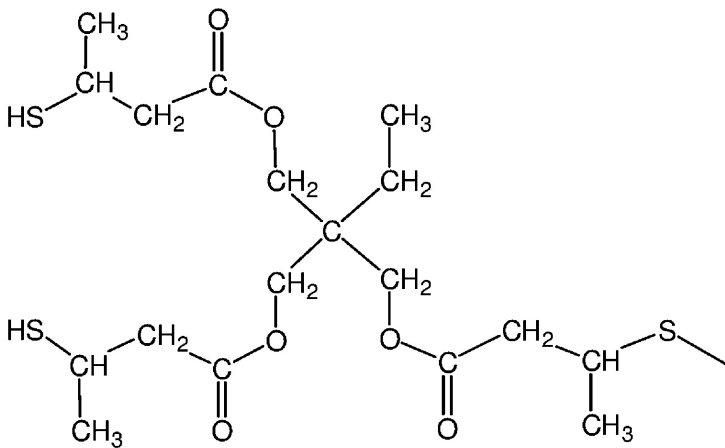
【化 6】



10

で表される有機ブロック、及び以下の式：

【化 7】



20

で表される有機ブロックからなる群から選択される少なくとも1つである。

30

【0011】

様々な実施形態において、成分（B）中のポリシロキサンプロック（i）の含有量は、ポリシロキサンプロック（i）及び有機ブロック（ii）の合計の約60～約90質量%の範囲内である。

【0012】

様々な実施形態において、成分（B）は、

（B1）一般式：

$R^5 (R^3)_2 Si O)_n Si R^3_2 R^5$ で表されるポリシロキサンであって、

式中、各 R^3 は、独立して、 $C_{1\sim 12}$ アルキル基、 $C_{6\sim 12}$ アリール基、又は $C_{7\sim 12}$ アラルキル基であり、各 R^5 は、独立して、 $C_{2\sim 6}$ アルケニル基であり、「n」は少なくとも約5の正の数である、ポリシロキサンと、

40

（B2）分子中に少なくとも3つのチオール基を有するオルガノ化合物との

（B3）光重合開始剤の存在下で紫外線を照射することによる、反応によって生成される反応生成物である。

【0013】

様々な実施形態において、原料（B1）は、以下の式：

$(CH_3)_2 (CH_2=CH) Si O [(CH_3)_2 Si O]_n Si (CH_3)_2 (CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

以下の式：

$(CH_3)_2 (CH_2=CH) Si O [(C_6H_5)_2 Si O]_n Si (CH_3)_2 ($

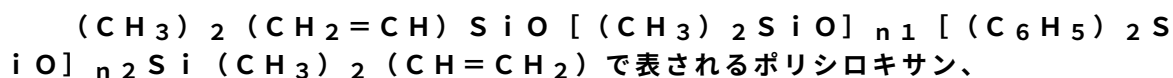
50

$\text{CH}=\text{CH}_2$) で表されるポリシロキサン、

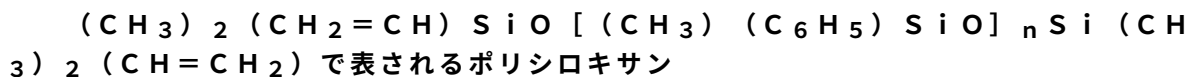
以下の式：



以下の式：



及び、以下の式：



からなる群から選択される少なくとも1つであり、

式中、各「 n 」は少なくとも約5の正の数であり、各「 $n1$ 」及び「 $n2$ 」は正の数であり、但し、「 $n1+n2$ 」は少なくとも約5の正の数である。

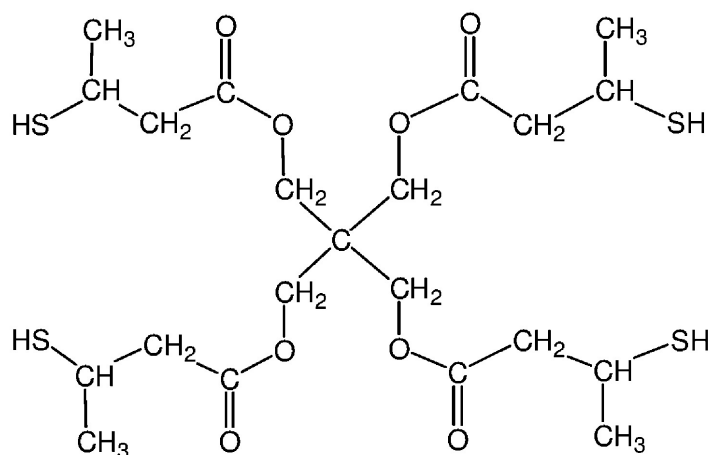
【0014】

様々な実施形態において、原料(B1)は、ゲル浸透クロマトグラフィによる標準ポリスチレン基準により約500～約50,000の数平均分子量を有する。

【0015】

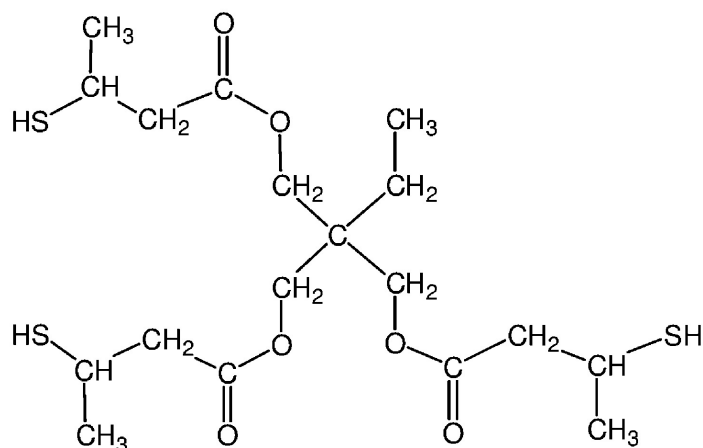
様々な実施形態では、原料(B2)は、以下の式：

【化8】



で表されるオルガノ化合物、及び以下の式：

【化9】



で表されるオルガノ化合物からなる群から選択される少なくとも1つである。

【0016】

様々な実施形態において、原料(B2)の反応量は、原料(B2)中のチオール基が

原料（Ｂ１）中の総アルケニル基の１モル当たり約２．０～約１０．０モルの範囲内であるような量である。

【００１７】

本発明の硬化物は、上記の光硬化性シリコン組成物に光を照射することにより得られることで特性決定される。

【発明の効果】

【００１８】

本発明の光硬化性シリコン組成物は、透明性を失うことなく、優れたチキソトロピー性を示す。更に、本発明の硬化物は優れた透明性を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

「含むこと (comprising)」又は「含む (comprise)」という用語は、本明細書において、それらの最も広い意味で、「含むこと (including)」、「含む (include)」、「から本質的になる (consist (ing) essentially of)」、及び「からなる (consist (ing) of)」という観念を意味し、包含するように使用されている。実例を列記する「例えば (for example)」、「例えば (e. g.,)」、「例えば／など (such as)」及び「が挙げられる (including)」の使用は、列記されている例のみに限定しない。したがって、「例えば (for example)」又は「例えば／など (such as)」は、「例えば、それらに限定されないが (for example, but not limited to)」又は「例えば、それらに限定されないが (such as, but not limited to)」を意味し、他の類似した、又は同等の例を包含する。本明細書で使用されている「約 (about)」という用語は、機器分析により測定した、又は試料を取り扱った結果としての数値のわずかな変動を、合理的に包含若しくは説明する働きをする。このようなわずかな変動は、数値の±０～２５％、±０～１０％、±０～５％、又は±０～２．５％程度であり得る。更に、「約」という用語は、ある範囲の値に関連する場合、数値の両方に当てはまる。更に、「約」という用語は、明確に記載されていない場合であっても、数値に当てはまることがある。

【００２０】

全般的に、本明細書で使用されている、ある範囲の値におけるハイフン「－」又は波線「～」は、「まで (to)」又は「から (through)」であり、「>」は「～を上回る (above)」又は「超 (greater-than)」であり、「≥」は「少なくとも (at least)」又は「以上 (greater-than or equal to)」であり、「<」は「～を下回る (below)」又は「未満 (less-than)」であり、「≤」は「多くとも (at most)」又は「以下 (less-than or equal to)」である。前述の特許出願、特許、及び／又は特許公開のそれぞれは、個別の基準で、１つ以上の非限定的な実施形態における参照により明示的にその全体が本明細書に組み込まれる。

【００２１】

添付の特許請求の範囲は、「発明を実施するための形態」を表現するために、かつそこに記載される特定の化合物、組成物、又は方法に限定されず、添付の特許請求の範囲の範囲の特定の実施形態間で異なり得ることを理解されたい。様々な実施形態の詳細な特徴又は態様を説明するために、本明細書で依拠されたあらゆるマーカッシュ群に関しては、異なる、特別な、及び／又は想定外の結果が、他の全マーカッシュ要素から独立してそれぞれのマーカッシュ群の各要素から得ることができることは理解されるべきである。マーカッシュ群の各々の要素は、個々にかつ又は組み合わせられて依拠とされ得、添付の特許請求の範囲内で、特定の実施形態に適切な根拠を提供し得る。

【００２２】

本発明の様々な実施形態の記載で依拠された任意の範囲及び部分的範囲は、独立して、及び包括的に、添付の特許請求の範囲内にあることも理解されるべきであり、その中に整数値及び／又は分数値を含む全ての範囲を、そのような値が本明細書で明確に書かれていない場合であっても、記述し、想定すると理解される。当業者であれば、列挙された範囲及び部分的範囲が、本発明の様々な実施形態を十分に説明し、可能にし、そのような範

図及び部分的範囲は、更に関連性がある2等分、3等分、4等分、5等分などに描かれ得ることを容易に認識する。単なる一例として、「0.1～0.9」の範囲は、更に、下方の3分の1、すなわち、0.1～0.3、中央の3分の1、すなわち、0.4～0.6、及び上方の3分の1、すなわち、0.7～0.9に描かれ得、これらは、個々に及び包括的に、添付の特許請求の範囲内であり、そして添付の特許請求の範囲内の具体的な実施形態に、個々に及び／又は包括的に依拠され得、そして十分なサポートを提供している。更に、範囲を定義する、又は修飾する言葉、例えば「少なくとも」、「超」「未満」「以下」などに関して、そのような言葉は、部分範囲及び／又は上限若しくは下限を含むと理解されるべきである。別の例として、「少なくとも10」の範囲は、少なくとも10～35の部分範囲、少なくとも10～25の部分範囲、25～35の部分範囲などを本質的に含み、そして各々の部分範囲は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に、個々に及び／又は包括的に依拠され得、そして十分なサポートを提供している。最終的に、開示した範囲内の個々の数は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に、依拠され得、そして十分なサポートを提供している。例えば、「1～9」の範囲は、様々な個々の整数、例えば3、並びに、小数点（又は分数）を含む個々の数、例えば4.1を含み、これは、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に、依拠され得、そして十分なサポートを提供している。

【0023】

本明細書で使用される「ポリシロキサンプロックコポリマー」という用語は、シロキサン単位を有さないポリシロキサンとオルガノ化合物との反応生成物、又は反応生成物から本質的になる組成物を意味するように設計されている。ポリシロキサンプロックコポリマーは、概して直鎖及び／又は三次元単位を有して形成され、典型的にはエンーチオール反応を介して形成される。

【0024】

＜光硬化性シリコン組成物＞

成分（A）は、本組成物の塩基化合物であり、平均組成式：

$R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ によって表されるオルガノポリシロキサンである。

【0025】

式中、 R^1 は、 $C_2 \sim 12$ アルケニル基であり、その例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、及びドデセニル基が挙げられる。それらの中でも、ビニル基及びヘキセニル基が好ましい。

【0026】

式中、 R^2 は、 $C_1 \sim 12$ アルキル基、 $C_6 \sim 12$ アリール基、又は $C_7 \sim 12$ アラルキル基である。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、及びドデシル基が挙げられる。それらの中でも、メチル基が好ましい。アリール基の例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、及びビフェニル基が挙げられる。それらの中でも、フェニル基が好ましい。アラルキル基の例としては、フェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、及び2-フェニルプロピル基が挙げられる。それらの中でも、2-フェニルエチル基及び2-フェニルプロピル基が好ましい。成分（A）において、分子中の少なくとも1つの R^2 は、アリール基又はアラルキル基である。特定の実施形態において、分子中の R^2 の少なくとも10モル%、あるいは少なくとも15モル%は、アリール基である。

【0027】

更に、式中、「a」及び「b」は、 $1 \leq a + b \leq 2.5$ 、好ましくは $1.5 \leq a + b \leq 2.2$ を満たす、かつ $0.001 \leq a / (a + b) \leq 0.2$ 、好ましくは $0.001 \leq a / (a + b) \leq 0.1$ を満たす正の数である。

【0028】

成分（Ａ）は、上記の平均組成式を満たす１種のオルガノポリシロキサンであってもよく、又は上記の平均組成式を満たす少なくとも２種のオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。

【００２９】

２５℃における成分（Ａ）の状態は、限定されず、好ましくは液体である。成分（Ａ）の２５℃における粘度は限定されないが、その粘度は、好ましくは１００～１，０００，０００ｍＰａ・ｓの範囲内である。なお、本明細書において、粘度は、ＡＳＴＭ Ｄ１０８４に従ってＢ型粘度計を用いて２３±２℃において測定した値である。

【００３０】

成分（Ｂ）は本組成物の硬化剤であり、（ｉ）ポリシロキサンプロック及び（ｉｉ）有機ブロックを含むポリシロキサンプロックコポリマーである。ポリシロキサンプロック（ｉ）は、一般式： $(R^3_2SiO)_n$ で表される。

【００３１】

式中、各 R^3 は、独立して、 $C_1\sim 12$ アルキル基、 $C_6\sim 12$ アリール基、又は $C_7\sim 12$ アラルキル基である。 R^3 のこのような基の例は、 R^2 について上記した基を含む。特定の実施形態において、 R^3 は、メチル基又はフェニル基である。

【００３２】

式中、「 n 」は、少なくとも約５、好ましくは少なくとも約１０の正の数である。これは、「 n 」が上記の下限以上である場合、成分（Ａ）への成分（Ｂ）の相溶性が増加し得るためである。

【００３３】

ポリシロキサンプロック（ｉ）は、限定されるものではないが、好ましくは、以下の式：

$[(CH_3)_2SiO]_n$ で表されるポリシロキサンプロック、

以下の式：

$[(C_6H_5)_2SiO]_n$ で表されるポリシロキサンプロック、

以下の式：

$[(CH_3)_2SiO]_{n1} [(C_6H_5)_2SiO]_{n2}$ で表されるポリシロキサンプロック、

及び、以下の式：

$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_n$ で表されるポリシロキサン

からなる群から選択される少なくとも１つであり、

各「 n 」は少なくとも５の正の数であり、各「 $n1$ 」及び「 $n2$ 」は正の数であり、但し、「 $n1+n2$ 」は少なくとも約５の正の数である。

【００３４】

ポリシロキサンプロック（ｉ）は本質的に、一般式： $(R^3_2SiO)_n$ で表されるポリシロキサンプロックを含むが、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 、 $R^3SiO_{3/2}$ 及び $SiO_{4/2}$ などの他のシロキサン単位を含み得る。

【００３５】

有機ブロック（ｉｉ）は少なくとも３つの硫黄原子を含有し、その化学構造中にケイ素（ Si ）原子を含まない。有機ブロック（ｉｉ）は、限定されるものでないが、好ましくは、以下の式：

10

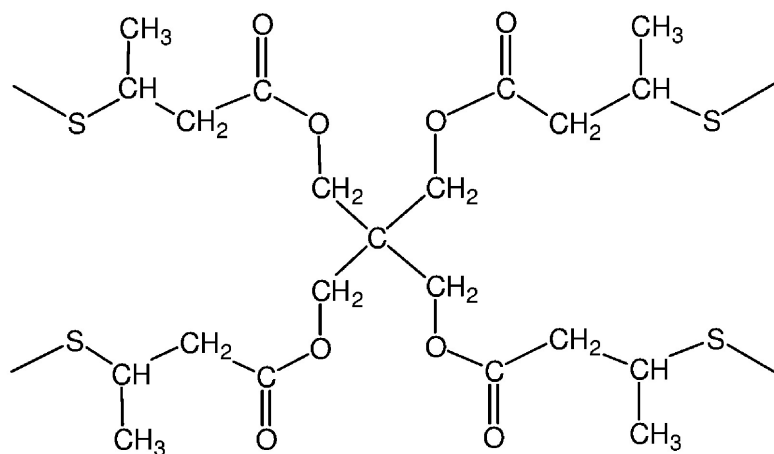
20

30

40

50

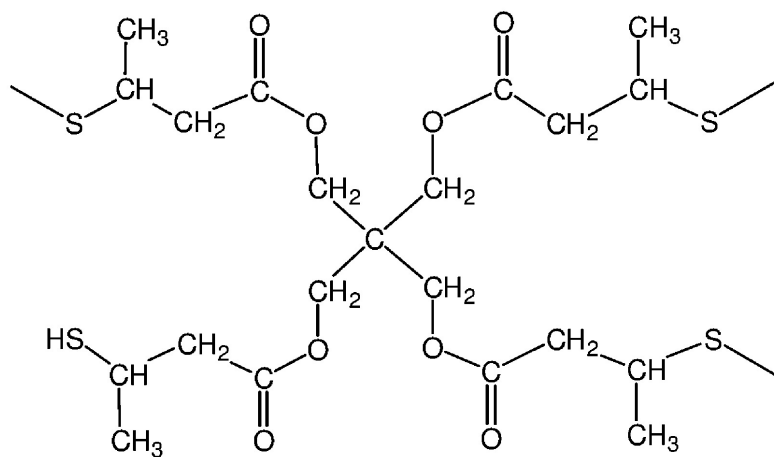
【化 1 0】



10

で表される有機ブロック、以下の式：

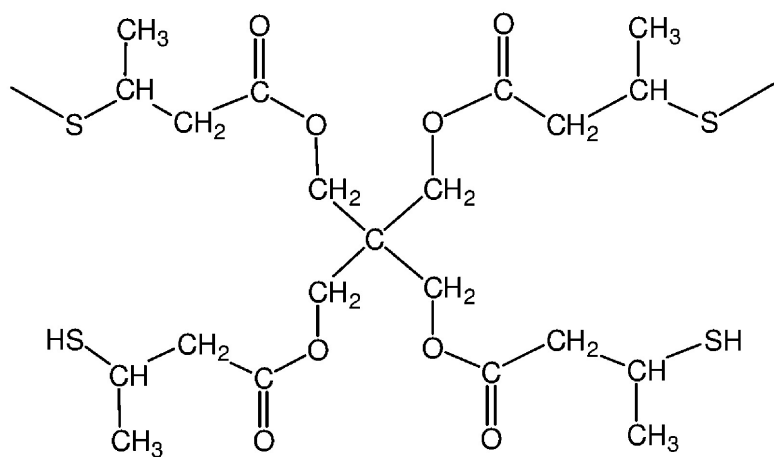
【化 1 1】



20

で表される有機ブロック、以下の式：

【化 1 2】

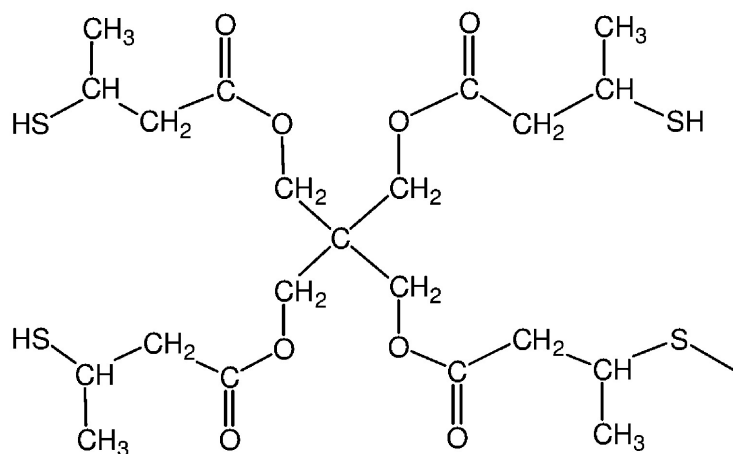


40

で表される有機ブロック、以下の式：

50

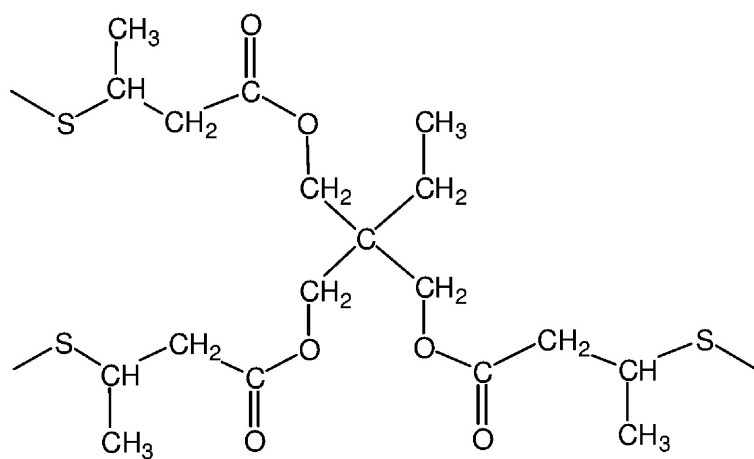
【化 1 3】



10

で表される有機ブロック、以下の式：

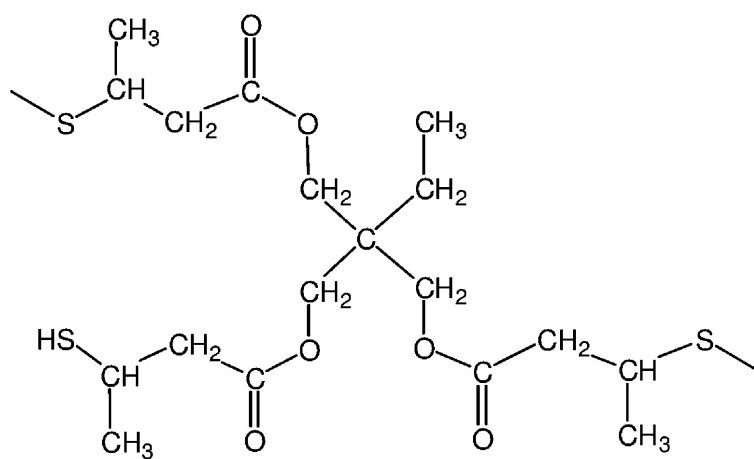
【化 1 4】



20

で表される有機ブロック、以下の式：

【化 1 5】

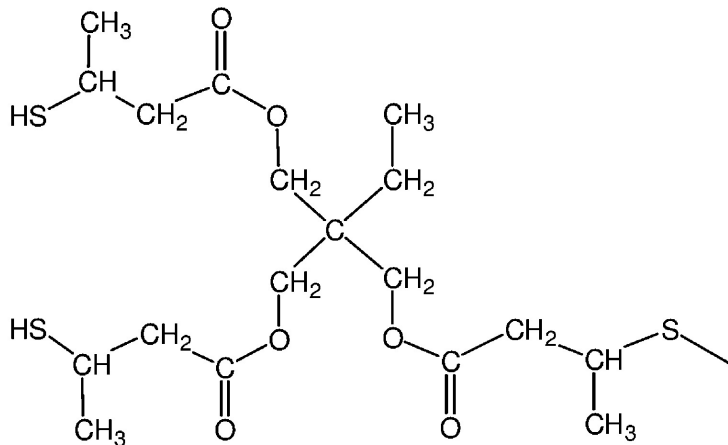


40

で表される有機ブロック、及び以下の式：

50

【化 16】



10

で表される有機ブロックからなる群から選択される少なくとも1つである。

【0036】

ポリシロキサンプロック (i) は、一般式：(Si) - R⁴ - (S) で表される結合を介して有機ブロック (ii) に結合している。

【0037】

式中、Si はポリシロキサンプロック (i) の化学構造中の原子であり、S は有機ブロック (ii) の化学構造中の原子である。

20

【0038】

式中、R⁴ は C₂ ~ 6 アルキレン基である。アルケニル基の例としては、ビニル基、アリール基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基及びヘキセニル基が挙げられる。

【0039】

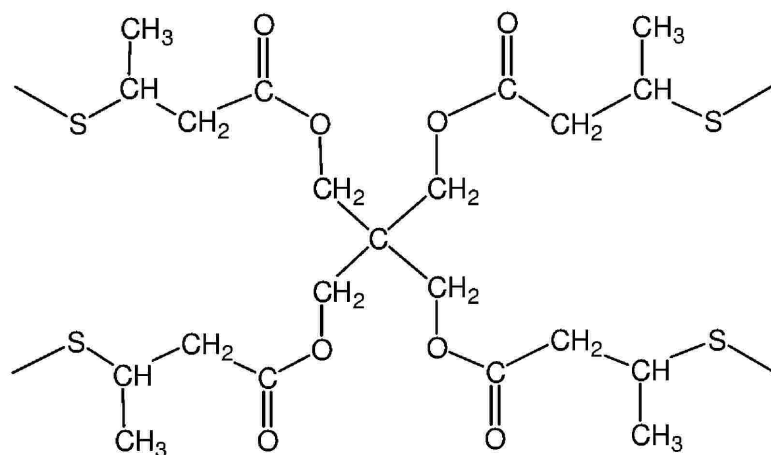
成分 (B) 中のポリシロキサンプロック (i) の含有量は、限定されるものではないが、好ましくはポリシロキサンプロック (i) 及び有機ブロック (ii) の合計の約 60 ~ 約 90 質量% の範囲内である。

【0040】

成分 (B) は、分子中に少なくとも2つのチオール (HS-) 基を有する。成分 (B) のポリシロキサンプロックコポリマー中のチオール基の結合位置は特に限定されず、その例は、以下の式：

30

【化 17】

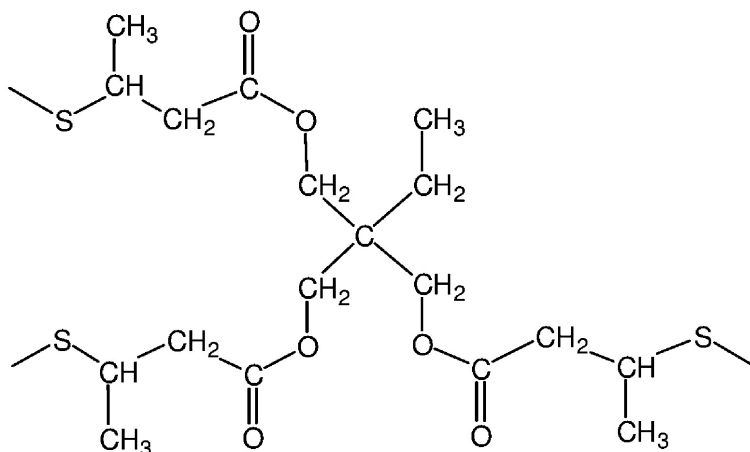


40

で表される有機ブロック、及び以下の式：

50

【化 18】



10

で表される有機ブロック以外の有機ブロック（i i）における位置を含む。

【0041】

ゲル浸透クロマトグラフィによる標準ポリスチレン基準の成分（B）のポリシロキサンプロックコポリマーの数平均分子量（ M_n ）は、限定されるものではないが、好ましくは約3,000～約50,000の範囲内、あるいは約4,000～約10,000の範囲内である。これは、ポリシロキサンプロックコポリマーの分子量が上記の範囲内である場合、得られるシリコンプロックコポリマーが、優れた引張強度及び低い弾性率を有する硬化物を形成するよう促進することができるためである。

20

【0042】

成分（B）のポリシロキサンプロックコポリマーを生成する方法は、限定されるものでないが、好ましくは、

（B1）一般式：

$R^5 (R^3)_2 SiO)_n SiR^3_2 R^5$ で表されるポリシロキサンであって、

式中、各 R^3 は、独立して、 $C_1 \sim 12$ アルキル基、 $C_6 \sim 12$ アリール基、又は $C_7 \sim 12$ アラルキル基であり、各 R^5 は、独立して、 $C_2 \sim 6$ アルケニル基であり、「n」は少なくとも約5の正の数である、ポリシロキサンと、

30

（B2）分子中に少なくとも3つのチオール基を有するオルガノ化合物との

光重合開始剤（B3）の存在下で紫外線を照射することによる反応により特性決定される方法である。

【0043】

原料（B1）は、限定されるものではないが、好ましくは、以下の式：

$(CH_3)_2 (CH_2=CH) SiO [(CH_3)_2 SiO]_n Si (CH_3)_2 (CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

以下の式：

$(CH_3)_2 (CH_2=CH) SiO [(C_6H_5)_2 SiO]_n Si (CH_3)_2 (CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサンからなる群、

40

以下の式：

$(C_6H_5)_2 (CH_2=CH) SiO [(CH_3)_2 SiO]_n Si (C_6H_5)_2 (CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

以下の式：

$(CH_3)_2 (CH_2=CH) SiO [(CH_3)_2 SiO]_{n1} [(C_6H_5)_2 SiO]_{n2} Si (CH_3)_2 (CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン、

及び以下の式：

$(CH_3)_2 (CH_2=CH) SiO [(CH_3) (C_6H_5) SiO]_n Si (CH_3)_2 (CH=CH_2)$ で表されるポリシロキサン

からなる群から選択される少なくとも1つであり、

50

式中、各「 n 」は少なくとも約5の正の数であり、各「 n_1 」及び「 n_2 」は正の数であり、但し、「 $n_1 + n_2$ 」は少なくとも約5の正の数である。

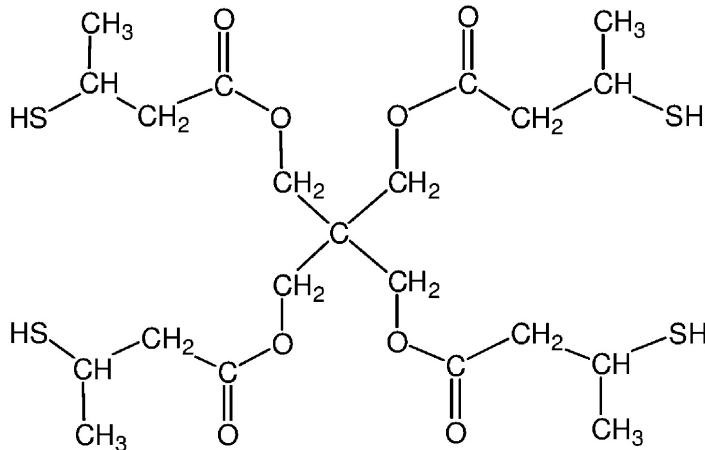
【0044】

原料（B1）は好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィによる標準ポリスチレン基準により約500～約50,000の数平均分子量を有する。

【0045】

原料（B2）は、有機成分が分子中に少なくとも3つのチオール基を有する限り限定されるものではないが、好ましくは、以下の式：

【化19】

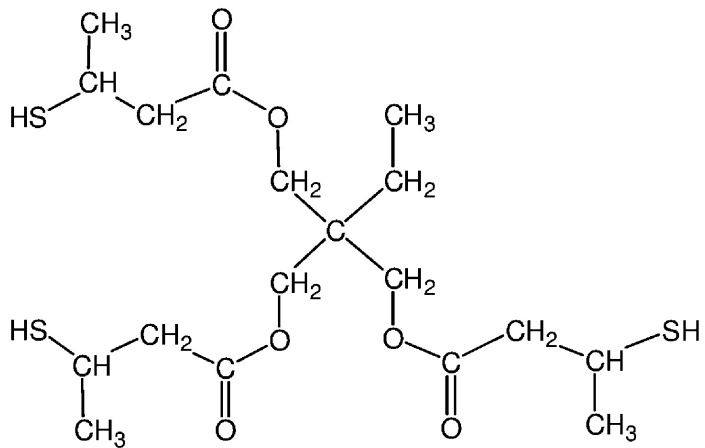


10

20

で表されるオルガノ化合物、及び以下の式：

【化20】



30

で表されるオルガノ化合物からなる群から選択される少なくとも1つである。

【0046】

原料（B2）の反応量は、限定されるものではないが、好ましくは、原料（B2）中のチオール基が、原料（B1）中の総アルケニル基の1モル当たり約2.0～約10.0モルの範囲内、あるいは約2.5～約10.0モルの範囲内、あるいは約2.5～約8.0モルの範囲内であるような量である。これは、原料（B2）の反応量が上記の範囲内である場合、得られるポリシロキサンプロックコポリマーの透明性が増加するためである。

40

【0047】

反応は、原料（B3）の存在下で紫外線を照射することによって開始される。原料（B3）は限定されない。原料（B3）の例としては、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（IRGACURE 651：BASF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製）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IRGACURE 184：BA

50

S F 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 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 製)、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-オン(IRGACURE 907: BASF 製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1(IRGACURE 369: BASF 製)、及び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 製)などのフェノン系光重合開始剤、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(TPO、BASF 製)、エチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスホネート(TPO-L、BASF 製)及びフェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(IRGACURE 819、BASF 製)などのホスフィン系光重合開始剤、1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)](IRGACURE OXE01: BASF 製)及びエタノン, 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 OXE02: BASF AG 製)などのオキシムエステル系光重合開始剤、オキシフェニル酢酸, 2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル及び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: BASF 製)などのオキシフェニル酢酸系光重合開始剤、フェニルグリオキシル酸メチルエステル(DAROCUR MBF: BASF 製)などのフェニルグリオキシレート系光重合開始剤、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート(DAROCUR EDB: BASF 製)及び4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル(DAROCUR EHA: BASF 製)などの安息香酸系光重合開始剤、並びに過酸化ベンゾイル及びヒドロ過酸化クメンなどの有機過氧化物系光重合開始剤が挙げられる。そのうち、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(IRGACURE 184: BASF 製)、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(IRGACURE 651: BASF 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 製)、フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(IRGACURE 819、BASF 製)及びエチル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスホネート(TPO-L、BASF 製)が好ましい。光重合開始剤(C)は、単独で、又は2つ以上の組み合わせで使用され得る。

【0048】

原料(B3)の反応量は、限定されるものではないが、好ましくは、原料(B1)、(B2)及び(B3)の合計の約0.001~約1質量%の範囲内、あるいは約0.005~約0.1質量%の範囲内、あるいは約0.005~約0.1質量%の範囲内である。

【0049】

反応は、紫外線照射によって行われる。例えば、低圧、高圧、若しくは超高圧水銀ランプ、ハロゲン化金属ランプ、(パルス)キセノンランプ、又は無電極ランプは、UVランプとして有用である。照射線量は、好ましくは2,000~10,000 mJ/cm²の範囲内、あるいは3,000~6,000 mJ/cm²の範囲内である。

【0050】

成分(B)の含有量は、成分(B)中のチオール基の量が、成分(A)中の総アルケニル基の1モル当たり0.2~2.0モルの範囲内、又は任意に0.3~1.6モルの範囲内であるような量である。これは、成分(B)の含有量が上記範囲内であるとき、得られる硬化物の機械的強度が増大するためである。

【0051】

成分(C)は、本組成物の光硬化反応を開始するための光重合開始剤である。このような成分(C)の例としては、原料(B3)で上記した光重合開始剤が挙げられる。

【0052】

成分（C）の含有量は、成分（A）及び成分（B）の総質量の100質量部当たり0.01～5質量部の範囲内、任意に0.05～2質量部の範囲内、又は任意に0.1～1.5質量部の範囲内である。これは、成分（C）の含有量が上記範囲内であるとき、硬化が効率的に進行して、耐熱性及び耐光性に優れた硬化物が形成されるためである。

【0053】

成分（D）は、本組成物にチキソトロピー性を付与するための無機充填剤である。充填剤の例としては、微粉化処理若しくは未処理の沈殿シリカ又はヒュームドシリカのうちの1つ以上、並びにヒュームド二酸化チタン又は沈殿二酸化チタン、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛及び酸化鉄のような金属酸化物のうちの1つ以上が挙げられる。

10

【0054】

成分（D）の含有量は、成分（A）及び（B）の総質量の100質量部当たり約0.01～約40質量部、あるいは約0.05～約30質量部、あるいは約0.05～約20質量部の量である。これは、成分（D）の含有量が上記の範囲の上限以上である場合、組成物のチキソトロピー性を改善させることができ、成分（D）の含有量が上記の範囲の上限以下である場合、組成物の透明性が改善され得るという理由による。

【0055】

本組成物は上記の成分（A）～（D）を含むが、本組成物の硬化物に耐熱性を付与するために、メルカプト含有オルガノ化合物及びヒンダードフェノール化合物を含有させることが好ましい。

20

【0056】

このようなメルカプト含有オルガノ化合物の例としては、*o*-、*m*-又は*p*-キシレンジチオール、エチレングリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビス（3-チオプロピオネート）、ブタンジオールビス（3-チオプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3-チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-チオプロピオネート）、トリヒドロキシエチルトリイソシアヌル酸トリス（3-チオプロピオネート）、及びメルカプト基で置換されたオルガノポリシロキサンが挙げられる。メルカプト含有オルガノ化合物の含有量は限定されないが、その含有量は、成分（A）100質量部当たり、好ましくは0.001～1質量部の範囲内、好ましくは0.003～0.5質量部の範囲内である。

30

【0057】

このようなヒンダードフェノ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-（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、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-*tert*-ブチル-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-*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、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〕、及び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〕が挙げられる。ヒンダードフェノール化合物の含有量は限定されないが、その含有量は、成分（A）100質量部当たり、好ましくは0.001～1質量部の範囲内、好ましくは0.003～0.5質量部の範囲内である。

40

【0058】

本組成物は、任意成分として、本組成物の遮光状態での保存安定性を高めるために、ラジカル捕捉剤を更に含有することができ、好ましくは含有させる。このようなラジカル捕捉剤の例としては、ヒンダードアミン、例えばN，N'，N''，N'''-テトラキス（4，50

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、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、及び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;キノン又はフェノール類、例えばメチルヒドロキノン、1,4-ナフトキノン、4-メトキシナフトール、tert-ブチルヒドロキノン、ベンゾキノン、ピロガロール、及びフェノチアジンが挙げられる。ラジカル捕捉剤の含有量は限定されないが、その含有量は、成分(A)100質量部当たり、好ましくは0.0001~1質量部の範囲内、任意に0.0001~0.1質量部、又は任意に0.0001~0.05質量部の範囲内である。

【0059】

本組成物は、任意成分として、本組成物の接着性を高めるために、接着促進剤を更に含有することができ、好ましくは含有させる。接着促進剤の例としては、以下に限定されないが、3-グリシドキシ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、3-グリシドキシプロピルメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、及び4-オキシシラニルブチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン;3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、及び3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル基含有アルコキシシラン;3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン;並びに上記エポキシ基含有アルコキシシランと上記アミノ基含有アルコキシシランとの反応混合物が挙げられる。特定の実施形態において、接着促進剤は、上記エポキシ基含有アルコキシシランと上記アミノ基含有アルコキシシランとの反応混合物を含む、又はこれらの反応混合物から選択される。接着促進剤の含有量は、硬化中に組成物が接触する有機樹脂に十分な接着性を付与できる量であれば、限定されない。様々な実施形態において、接着促進剤の含有量は、成分(A)100質量部に対して、約0.01~約10質量部の範囲、あるいは約0.01~約5質量部の範囲内である。

【0060】

本組成物の25℃における粘度は限定されないが、その粘度は、好ましくは100~100,000mPa・sの範囲内、任意に200~100,000mPa・sの範囲内、又は任意に1,000~50,000mPa・sの範囲内である。これは、本組成物の粘度が上記範囲の下限以上であるとき、機械的強度の高い硬化物が得られるためである。一方、粘度が上記の範囲の上限以下である場合、得られる組成物の被覆性/作業性が優れたものとなる。

【0061】

<硬化物>

本発明の硬化物は、上記の光硬化性シリコン組成物に光を照射することにより得られる。本組成物を硬化させるために使用される光の例としては、紫外線及び可視光が挙げられるが、250~500nmの範囲の波長を有する光が好ましい。これは、優れた硬化性が得られ、硬化物が光により分解されないためである。紫外線硬化は、紫外線照射によって行われる。例えば、低圧、高圧、若しくは超高圧水銀ランプ、ハロゲン化金属ランプ、(パルス)キセノンランプ、又は無電極ランプは、UVランプとして有用である。照射線量は、好ましくは5~6,000mJ/cm²の範囲内、又は任意に10~4,000mJ/cm²の範囲内である。

【0062】

硬化物は、典型的には、光学的に透明である。これは、好ましくは、光デバイス又は画像表示に硬化物を使用する場合、光学的な透明性が高性能にとって望ましいためである。硬化物の形態は限定されず、シート、フィルム、又はブロックの形態であることができる。硬化物は様々な基板と組み合わせることができる。硬化物は、典型的には、同じ基板又は異なる基板間、特に光デバイス内の同じ基板又は異なる基板間で積層される。

【0063】

硬化物の状態は限定されないが、好ましくはエラストマー又はゲルである。硬度は、ショア〇〇硬度において、好ましくは10～80の範囲内、又は任意に10～70の範囲内である。これは、硬化物が上記の範囲内である場合、変形に対する良好な凝集力及び材料破砕に対する良好な可撓性が得られるためである。なお、本明細書において、ショア〇〇硬度は、ASTM D2240に従って〇〇硬度を用いて23±2℃において測定した値である。

【実施例】

【0064】

本発明の光硬化性シリコーン組成物及び硬化物を、実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。なお、式中、「Me」、「Ph」、「Vi」はそれぞれ、メチル基、フェニル基、及びビニル基を示す。光硬化性シリコーン組成物及びその硬化物の特性を以下のように測定した。

【0065】

<屈折率>

アップ屈折計（光源の波長：589nm）を使用して、25℃での屈折率を測定した。

【0066】

<粘度>

23±2℃での粘度を、ASTM D1084「Standard Test Methods for Viscosity of Adhesive」に従って、B型粘度計（Brookfield HA型回転粘度計を0.5又は5rpmでスピンドル#52を使用して）を使用することによって測定した。

【0067】

<数平均分子量（Mn）>

ポリシロキサンプロップコポリマーの数平均分子量（Mn）をゲル浸透クロマトグラフィを使用して測定し、それを標準ポリスチレンの数平均分子量に変換した。

【0068】

<チキソトロピー性>

25±2℃での粘度を、B型粘度計（Brookfield HA型回転粘度計を0.5rpmでスピンドル#52を使用して）を使用して測定した／25±2℃での粘度を、B型粘度計（Brookfield HA型回転粘度計を5rpmでスピンドル#52を使用して）を使用して測定した。

【0069】

<外観>

光硬化性シリコーン組成物を調製した後、その外観を目視で観察した。

【0070】

<硬化性>

ガラス上に厚さ2mmのTeflon（登録商標）ジグを用意した。その後、紫外線に曝露した。紫外線硬化後、指試験を実施した。硬化性シリコーン組成物の硬化性は、以下のように評価した。

○：硬化した

×：硬化せず

【0071】

<硬度>

光硬化性シリコーン組成物を所定の形状のくぼみを有する成型型に注ぎ、累積照射量

10

20

30

40

50

が $4,000 \text{ mJ/cm}^2$ になるように、紫外線をメタルハライドランプ又はLEDランプで上部の液体表面から照射した。得られた硬化物の硬度を、ASTM D 2240-00によって規定された方法に従ってOO型硬度によって測定した。

【0072】

<透過率>

上記のように硬化した2mmの厚さを有する板状硬化物の透過率を、ASTM D 1003によって規定された方法（UV-可視分光計）によって測定した。

【0073】

<参考例1～11>

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）攪拌機を取り付けた丸底フラスコに、ポリシロキサン（B1）、オルガノ化合物（B2）及び光重合開始剤（B3）を表1に記載の質量%で入れた。混合物を、 $5,000 \text{ mJ/cm}^2$ の紫外線照度で紫外線照射した。照射後、反応混合物を赤外線分光光度計で分析し、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル分析を行った。反応混合物中に $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ が存在しないことは、赤外線分光光度計を使用して確認された。そして、反応混合物中に $(\text{Si})-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{S})$ が形成されたことは、 ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル分析を使用して確認された。NMR分析の結果として、反応混合物は、ポリシロキサンプロック及びオルガノ化合物ブロックを含み、分子当たり少なくとも2つのチオール基を有するポリシロキサンプロックコポリマーであることがわかった。結果を表1に示す。表1のSH/Vi比は、ポリシロキサン（B1）中のビニル基1モル当たりのオルガノ化合物（B2）中のチオール（HS-）基のモル数の比を示す。

【0074】

以下のポリシロキサンを原料（B1）として使用した。

（i）3600の数平均分子量及び1.41の屈折率を有し、以下の式：

$\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{46}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ で表されるジメチルポリシロキサン

（ii）1330の数平均分子量及び1.46の屈折率を有し、以下の式：

$\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}\text{SiPh}_2\text{Vi}$ で表されるジメチルポリシロキサン

（iii）3590の数平均分子量及び1.53の屈折率を有し、以下の式：

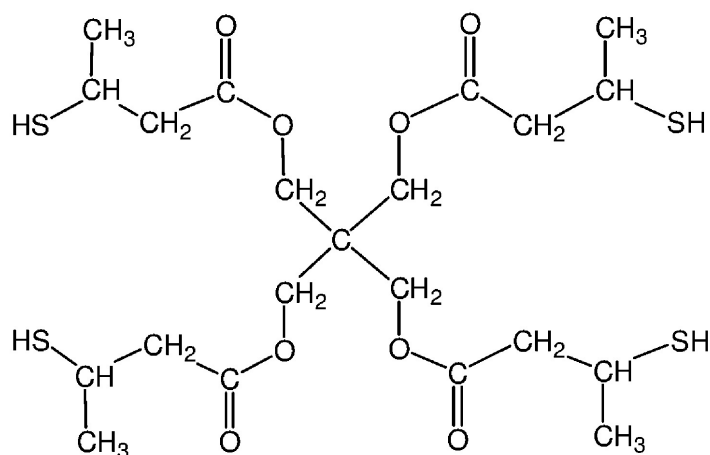
$\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_{25}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ で表されるメチルフェニルポリシロキサン

【0075】

以下のオルガノ化合物を原料（B2）として使用した。

（iv）545の分子量、1.52の屈折率を有し、以下の式：

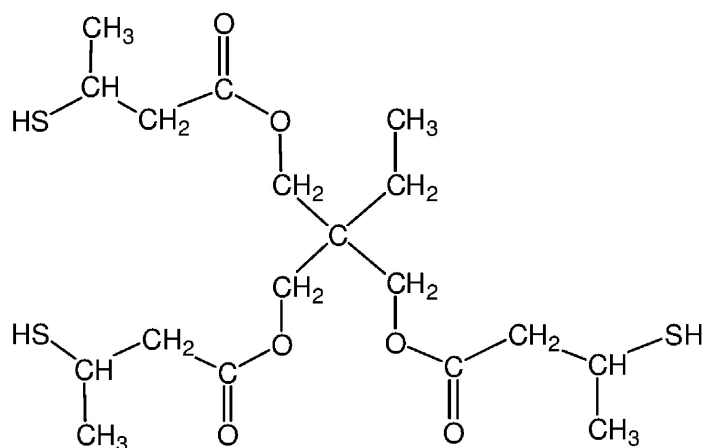
【化21】



で表されるペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピレート）、

（v）399の分子量、1.52の屈折率を有し、以下の式：

【化 2 2】



10

で表されるトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）

【0076】

以下の光重合開始剤を原料（B3）として使用した。

（v i） 1－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン

（v i i） 2， 2－ジメトキシ－1， 2－ジフェニルエタン－1－オン

（v i i i） 2－ヒドロキシ－2－メチル－1－フェニル－プロパン－1－オン

（i x） フェニルビス（2， 4， 6－トリメチルベンゾイル） ホスフィンオキシド

（x） エチル（2， 4， 6－トリメチルベンゾイル） フェニルホスホネート

20

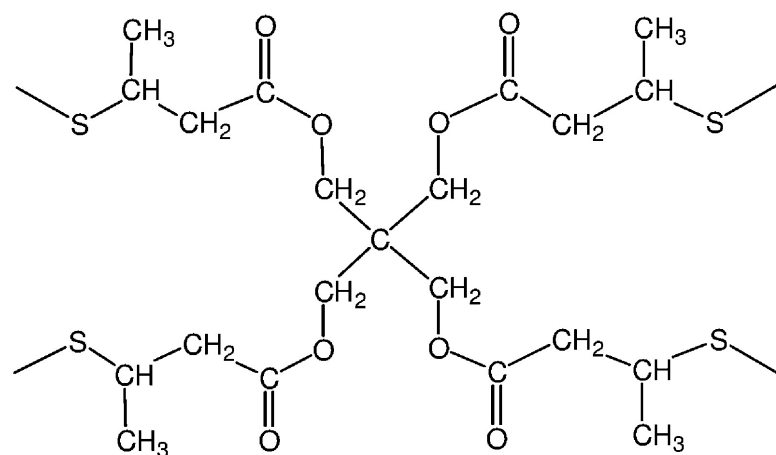
【0077】

表 1 において、D、D^{Ph}及びD^{Ph2}は、それぞれ、（CH₃）₂SiO単位、（CH₃）（C₆H₅）SiO単位及び（C₆H₅）₂SiO単位を表す。

【0078】

表 1 において、P E は、以下の式：

【化 2 3】

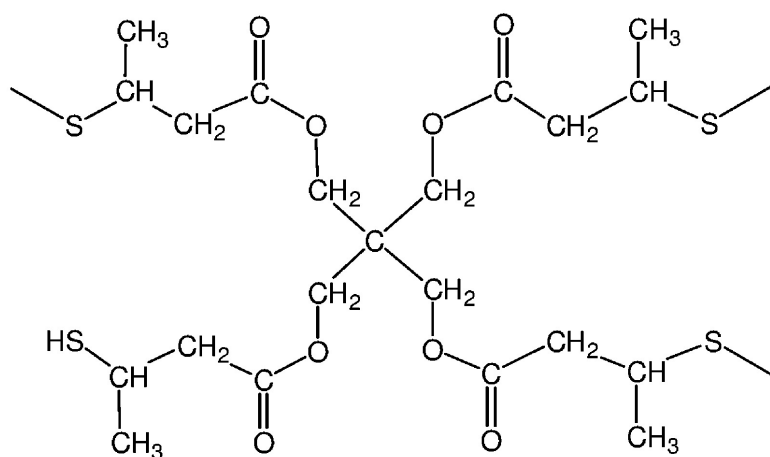


30

40

で表される有機ブロック、以下の式：

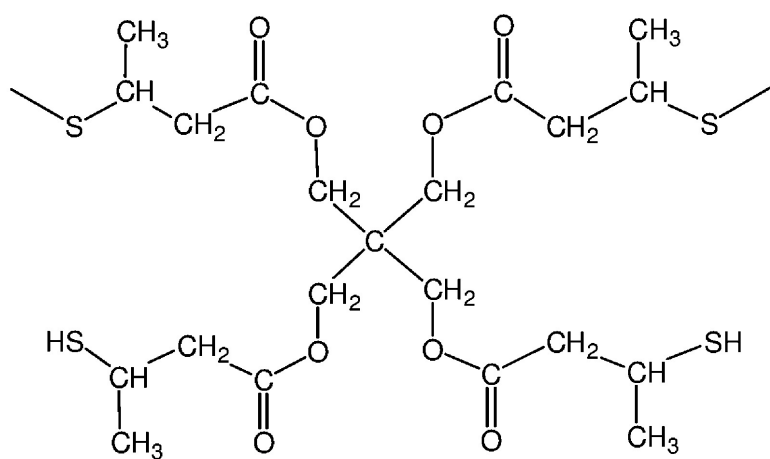
【化 2 4】



10

で表される有機ブロック、以下の式：

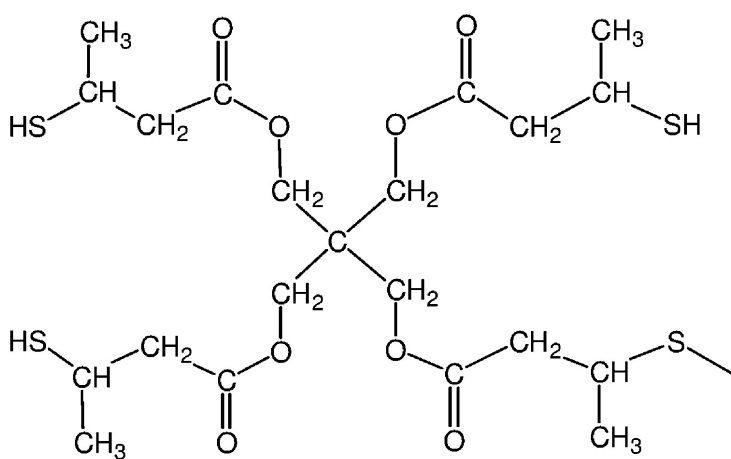
【化 2 5】



20

で表される有機ブロック、及び以下の式：

【化 2 6】



40

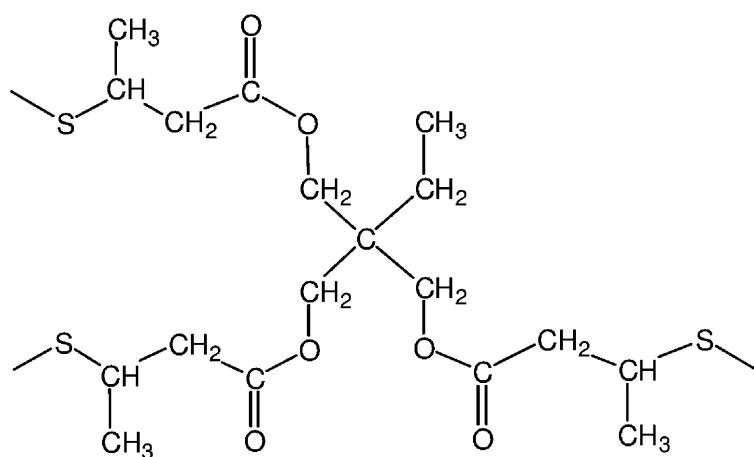
で表される有機ブロックの混合物を表す。

【0 0 7 9】

表 1 において、TMMPは、以下の式：

50

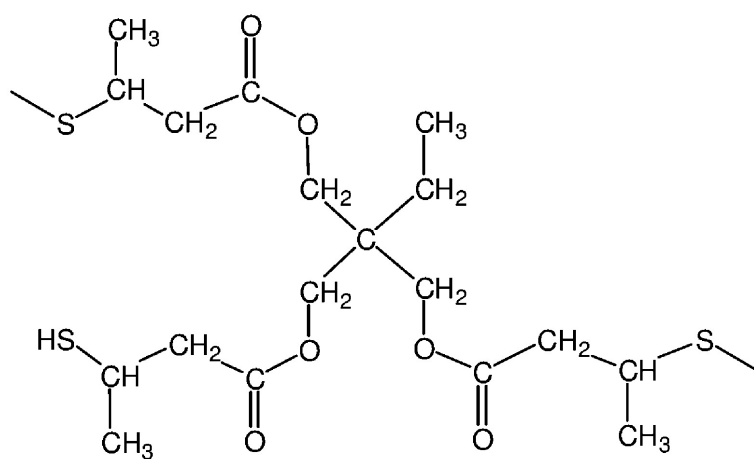
【化 2 7】



10

で表される有機ブロック、以下の式：

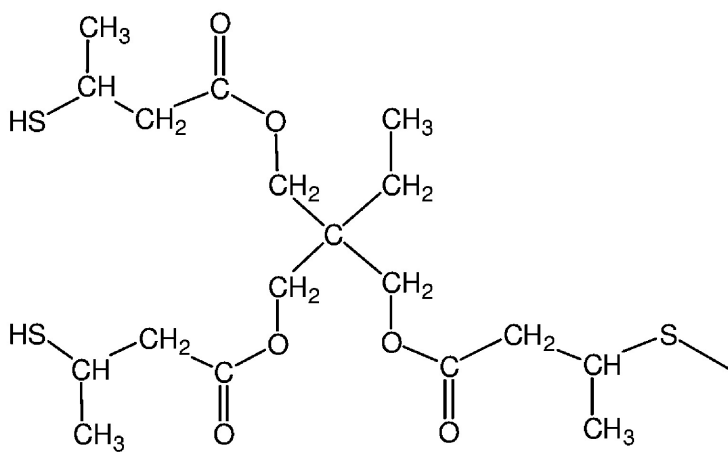
【化 2 8】



20

で表される有機ブロック、及び以下の式：

【化 2 9】



30

40

で表される有機ブロックの混合物を表す。

【 0 0 8 0 】

50

【表 1】

[表 1]

		参考例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(B1)	(i)	—	5.00	11.00	15.00	60.00	11.00	11.00	11.00
	(ii)	63.34	59.47	54.84	51.76	17.06	54.84	54.84	54.84
	(iii)	—	—	—	—	—	—	—	—
(B2)	(iv)	36.61	35.48	34.11	33.19	22.89	34.11	34.11	34.11
	(v)	—	—	—	—	—	—	—	—
(B3)	(vi)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—
	(vii)	—	—	—	—	—	0.05	—	—
	(viii)	—	—	—	—	—	—	0.05	—
	(ix)	—	—	—	—	—	—	—	0.05
	(x)	—	—	—	—	—	—	—	—
SH/Vi比		2.81	2.81	2.81	2.81	2.84	2.81	2.81	2.81
ポリシロキサン ブロック		D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂
有機ブロック		PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
屈折率		1.50	1.49	1.48	1.47	1.45	1.48	1.48	1.48
Mn		ND	ND	9,800	ND	ND	ND	ND	ND
外観		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明

10

【0081】

【表 2】

[表 1] (続き)

		参考例		
		9	10	11
(B1)	(i)	11.00	11.00	—
	(ii)	54.84	54.84	—
	(iii)	—	—	63.34
(B2)	(iv)	34.11	—	36.61
	(v)	—	34.11	—
(B3)	(vi)	—	0.05	0.05
	(vii)	—	—	—
	(viii)	—	—	—
	(ix)	—	—	—
	(x)	0.05	—	—
SH/Vi比		2.81	2.89	7.59
ポリシロキサン ブロック		D ₄₆ + D ₁₂	D ₄₆ + D ₁₂	D ^{Ph} ₂₅
有機ブロック		PE	TMMP	PE
屈折率		1.48	1.48	1.53
Mn		9,800	ND	ND
外観		透明	透明	透明

30

【0082】

<実施例 1～10 及び比較例 1>

光硬化性シリコーン組成物を、表 2 に示す組成（質量部）を用いて、以下の成分から自転公転真空ミキサー（Thinky ミキサー）によって調製した。なお、実施例 1～10 及び比較例 1 の光硬化性シリコーン組成物を調製して、成分（A）中の総ビニル基の 1 モルに対して成分（B）中に 0.8 モルのチオール基を提供したことに留意されたい。この光硬化性シリコーン組成物及びその硬化物の特性を表 2 に示す。

40

【0083】

以下のオルガノポリシロキサンを成分（A）として使用した。

（a1）15040 の数平均分子量及び 1.48 の屈折率を有し、以下の式：

$\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{120}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{30}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ で表されるジメチルシロキサンとジフェニルシロキサンとのコポリマー

50

(平均組成式： $\text{Vi}_{0.01}\text{Me}_{1.61}\text{Ph}_{0.39}\text{SiO}_{0.99}$)
(a2) 3590の数平均分子量及び1.53の屈折率を有し、以下の式：
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{MePhSiO})_{25}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ で表されるメチルフェニルポリシロキサン

(平均組成式： $\text{Vi}_{0.07}\text{Me}_{1.07}\text{Ph}_{0.93}\text{SiO}_{0.96}$)
【0084】

以下の有機化合物を成分(B)として使用した。
(b1) 参考例3によって調製されたポリシロキサンプロックコポリマー
(b2) 参考例10によって調製されたポリシロキサンプロックコポリマー

【0085】
以下の有機化合物を成分(B)の比較として使用した。
(b3) 11:55:34の質量比の成分(i)、成分(ii)及び成分(iv)の混合物

【0086】
以下の光重合開始剤を成分(C)として使用した。
(c1) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン

【0087】
以下の充填剤を成分(D)として使用した。
(d1) $230\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する疎水性ヒュームドシリカ
(d2) $100\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する疎水性ヒュームドシリカ

【0088】
【表3】
[表2]

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
光硬化性シリコン組成物の組成 (質量部)	(A)	(a1)	90	90	10	10	90	90
		(a2)	—	—	—	—	—	—
	(B)	(b1)	10	10	90	90	—	—
		(b2)	—	—	—	—	10	10
		(b3)	—	—	—	—	—	—
	(C)	(c1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(D)	(d1)	0.1	15	0.1	15	0.1	15
		(d2)	—	—	—	—	—	—
チキソ比			1.03	5.23	1.11	5.52	1.1	4.69
屈折率			1.480	1.480	1.480	1.481	1.492	1.492
外観			透明	透明	透明	透明	透明	透明
硬化性			○	○	○	○	○	○
硬度			15	60	35	65	15	60
透過率			99.8	97.3	99.8	97.2	81.0	78.6

【0089】

【表 4】
[表 2] (続き)

			実施例				比較例	
			7	8	9	10	1	2
シリコーン組成物の組成 (質量部)	(A)	(a1)	10	10	90	10	90	—
		(a2)	—	—	—	—	—	90
	(B)	(b1)	—	—	10	90	—	—
		(b2)	90	90	—	—	—	—
		(b3)	—	—	—	—	10	10
	(C)	(c1)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(D)	(d1)	0.1	15	—	—	—	—
		(d2)	—	—	15	15	0.1	0.1
チキソ比			1.04	2.83	4.08	4.83	1.04	1.03
屈折率			1.502	1.502	1.480	1.481	1.491	1.534
外観			透明	透明	透明	透明	濁っている	濁っている
硬化性			○	○	○	○	○	○
硬度			35	65	60	70	NA	NA
透過率			78.2	76.0	86.0	85.9	73.9	71.9

10

【産業上の利用可能性】
【0090】

本組成物は、透明性を損なうことなく、優れたチキソトロピー性を示す。したがって、本組成物は、光デバイス及び画像表示装置用の様々なポッティング剤、封止剤及び接着剤として有用である。

20

30

40

50

フロントページの続き

- ミカル シリコーンズ コリア リミテッド宛
(72)発明者 クォン、ミンヒ
大韓民国 チュンチョンプクト 27807 クァンヒェウォンミョン, クァンヒェウォンサンダン
ーギル 24, ダウ ケミカル シリコーンズ コリア リミテッド宛
- 審査官 ▲高▼村 憲司
(56)参考文献 特開昭60-110752 (JP, A)
特開平08-120177 (JP, A)
特開2014-237807 (JP, A)
特開昭62-161856 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F283/01
C08F290/00 - 290/14
C08F299/00 - 299/08
C08G75/00 - 75/32
C08G79/00 - 79/14
C08G77/00 - 77/62
C08K3/00 - 13/08
C08L1/00 - 101/14