

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7067398号

(P7067398)

(45)発行日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(24)登録日 令和4年5月6日(2022.5.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 183/07 (2006.01)	C 0 9 J 183/07
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 8 L 83/07 (2006.01)	C 0 8 L 83/07
C 0 8 L 83/05 (2006.01)	C 0 8 L 83/05
C 0 9 J 183/05 (2006.01)	C 0 9 J 183/05

請求項の数 5 (全13頁)

(21)出願番号 特願2018-187259(P2018-187259)  
 (22)出願日 平成30年10月2日(2018.10.2)  
 (65)公開番号 特開2020-55945(P2020-55945A)  
 (43)公開日 令和2年4月9日(2020.4.9)  
 審査請求日 令和2年10月23日(2020.10.23)

(73)特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号  
 (74)代理人 110002240  
 特許業務法人英明国際特許事務所  
 (72)発明者 小材 利之  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10  
 信越化学工業株式会社 シリコン電子  
 材料技術研究所内  
 (72)発明者 豊島 武春  
 群馬県安中市松井田町人見1番地10  
 信越化学工業株式会社 シリコン電子  
 材料技術研究所内  
 審査官 山本 悦司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型シリコン接着剤組成物および積層体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記平均単位式(1)で表される直鎖状オルガノポリシロキサン

$$(R^1R^2_2SiO_{1/2})_2(Ar_2SiO_2/2)_a(R^2_2SiO_2/2)_b \quad (1)$$

[式中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立にアルケニル基であり、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に非置換または置換の一価飽和炭化水素基であり、Arはそれぞれ独立に非置換または置換のアリール基である。aは1~100の整数、bは1~1,000の整数であり、a/(a+b)は0.01~0.4の数である。]

(B) 下記平均組成式(2)で表される、1分子中に少なくとも2個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

$$R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad (2)$$

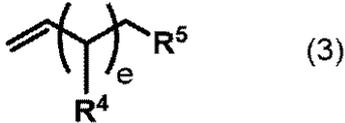
(式中、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に脂肪族不飽和炭化水素基を除く、非置換または置換の一価炭化水素基である。cおよびdは0.7 < c < 2.5、0.01 < d < 1、かつ0.8 < c+d < 2.7を満たす正数である。)

(C) 波長200~500nmの光によって活性化される白金族金属触媒

(D) 1分子中に末端アルケニル基を1個有する化合物

を含有し、(D)成分が、下記式(3)

【化 1】



(式中、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、トリオルガノシリル基またはケイ素原子数2～4のオルガノシロキサニル基である。eは5～12の整数である。)で表される化合物を含むものであり、その配合量が、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して0.05～10質量部である紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

10

【請求項 2】

(A)および(D)成分に含まれるアルケニル基に対する、(B)成分中に含まれるヒドロシリル基のモル比が、ヒドロシリル基/アルケニル基=0.5～2である請求項1記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

【請求項 3】

(C)成分が、(5-シクロペンタジエニル)三脂肪族白金化合物またはビス(ジケトナト)白金化合物を含む請求項1または2記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

【請求項 4】

更に、(E)1分子中に1個以上の(メタ)アクリル基、カルボニル基、エポキシ基、アルコキシシリル基およびアミド基から選ばれる少なくとも1個の基を有する化合物を含む請求項1～3のいずれか1項記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

20

【請求項 5】

第一基材と、この上に積層された第二基材と、これらの間に介在する請求項1～4のいずれか1項記載の接着剤組成物を用いてなる接着剤層とを備える積層体の製造方法であって、接着剤組成物を第一の基材表面に塗布する塗布工程と、接着剤組成物に紫外線を照射する紫外線照射工程と、接着剤組成物を硬化させて接着剤層を形成する硬化工程と、接着剤組成物層または接着剤層の上に第二の基材を積層して第一および第二の基材を前記接着剤組成物層または接着剤層を介して貼り合わせる貼合工程とを含む積層体の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線の照射を硬化の起点とする付加硬化型シリコーン接着剤組成物およびそれを用いた積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイやタッチパネルなどの画像表示能力を有する電子機器は、一般的に、アクリルやポリカーボネートなどの高透明樹脂、あるいはガラスなどの光透過性に優れた保護用のカバーパネルと、画像表示素子を基板上に備えた画像表示パネルとを有しており、タッチパネルの場合は、パネル上での操作を可能とするタッチセンサーパネルも有している。

40

【0003】

ディスプレイの視認性、および機械的強度を向上させるために、これらのパネル同士を積層させるための接着剤組成物として、紫外線硬化型アクリル樹脂組成物をはじめとする透明接着剤組成物が使用される。このうち紫外線付加硬化型の透明シリコーン接着剤組成物は、紫外線活性型の白金触媒によるヒドロシリル化反応を利用して樹脂組成物の硬化を行うため、アクリル樹脂組成物のように空気中の酸素による硬化阻害を受けず、また、紫外線を照射した後に徐々に硬化する性質を持つ。このような特徴から、紫外線付加硬化型の透明シリコーン接着剤組成物は、接着剤組成物の塗布工程、紫外線の照射および組成物の

50

硬化工程、部材同士の貼合工程の順序を任意に設定できるという、工程的なメリットがある。

【 0 0 0 4 】

一方、視認性向上のためには、接着剤層（硬化物層）の透明性が高いことと、反射角による理由から、接着剤層、カバーパネルおよび画像表示パネルの間で屈折率の差が小さい方が有利であり、ジメチルシロキサンポリマーよりもフェニル基などで有機変性したシロキサンポリマーを使用した接着剤層が好適である。しかし、付加硬化型の有機変性シリコーン接着剤組成物は、耐熱変色性に乏しいことで知られており、高温下で接着剤層が黄色く変色しやすい。また、高温下に曝した際、接着剤層の硬度変化が大きいと、デバイスに反りや歪みが生じる懸念がある。このような理由から、デバイスの画像表示能力が低下して信頼性を損なう懸念がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【文献】特開 2 0 1 4 - 1 6 9 4 1 2 号公報

特開 2 0 1 4 - 0 0 1 3 4 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、高温下でも硬度変化および黄変が小さい硬化物を与える紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

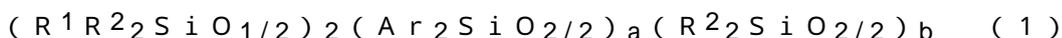
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記（A）～（D）成分を含む紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物が、優れた耐熱性を示す硬化物を与えることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、下記紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物および積層体の製造方法を提供する。

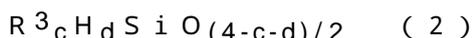
〔 1 〕

（A）下記平均単位式（1）で表される直鎖状オルガノポリシロキサン



[ 式中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立にアルケニル基であり、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に非置換または置換の一価飽和炭化水素基であり、Arはそれぞれ独立に非置換または置換のアリール基である。aは1～100の整数、bは1～1,000の整数であり、a/(a+b)は0.01～0.4の数である。]

（B）下記平均組成式（2）で表される、1分子中に少なくとも2個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン



（式中、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に脂肪族不飽和炭化水素基を除く、非置換または置換の一価炭化水素基である。cおよびdは0.7 ≤ c ≤ 2.5、0.01 ≤ d ≤ 1、かつ0.8 ≤ c+d ≤ 2.7を満たす正数である。）

40

（C）波長200～500nmの光によって活性化される白金族金属触媒

（D）1分子中に末端アルケニル基を1個有する化合物

を含有する紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

〔 2 〕

（A）および（D）成分に含まれるアルケニル基に対する、（B）成分中に含まれるヒドロシリル基のモル比が、ヒドロシリル基/アルケニル基 = 0.5～2である〔1〕記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

〔 3 〕

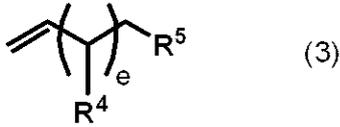
50

(C)成分が、(5-シクロペンタジエニル)三脂肪族白金化合物またはビス(ジケトナト)白金化合物を含む〔1〕または〔2〕記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

〔4〕

(D)成分が、下記式(3)で表される化合物を含む〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

【化1】



10

(式中、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、トリオルガノシリル基またはケイ素原子数2～4のオルガノシロキサニル基である。eは1～20の整数である。)

〔5〕

更に、(E)1分子中に1個以上の(メタ)アクリル基、カルボニル基、エポキシ基、アルコキシシリル基およびアミド基から選ばれる少なくとも1個の基を有する化合物を含む〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物。

〔6〕

第一基材と、この上に積層された第二基材と、これらの間に介在する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の接着剤組成物を用いてなる接着剤層とを備える積層体の製造方法であって、接着剤組成物を第一の基材表面に塗布する塗布工程と、接着剤組成物に紫外線を照射する紫外線照射工程と、接着剤組成物を硬化させて接着剤層を形成する硬化工程と、接着剤組成物層または接着剤層の上に第二の基材を積層して第一および第二の基材を前記接着剤組成物層または接着剤層を介して貼り合わせる貼合工程とを含む積層体の製造方法。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物は、23～60程度の温和な条件で硬化して透明な硬化物を与え、この硬化物は、高温環境下でも硬度変化が小さく、耐熱変色性に優れる。このような特性を有する本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物は、光デバイスやディスプレイ、タッチパネル等の貼り合せに好適に使用できる。

30

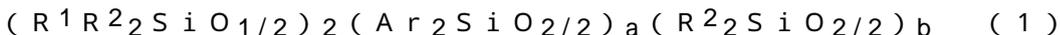
【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳しく説明する。

〔A成分〕

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物における(A)成分は、下記平均単位式(1)で表されるオルガノポリシロキサンである。



40

【0011】

式中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立にアルケニル基であり、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に非置換または置換の一価飽和炭化水素基であり、Arはそれぞれ独立に非置換または置換のアリール基である。

【0012】

R<sup>1</sup>のアルケニル基としては、炭素原子数2～10のものが好ましく、より好ましくは2～6である。具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が例示され、特に、ビニル基が好ましい。

【0013】

R<sup>2</sup>の一価飽和炭化水素基としては、炭素原子数1～12のものが好ましく、より好まし

50

くは1～6である。具体的には、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基等の直鎖または分岐のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基などの非置換または置換の一価飽和炭化水素基が例示され、中でも耐熱性の面からメチル基が好ましい。

【0014】

*A*rのアリール基としては、炭素原子数6～20のものが好ましく、より好ましくは6～10である。具体的には、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基等や、クロロフェニル基等のハロゲン置換アリール基などが挙げられ、好ましくはフェニル基である。

10

【0015】

(A)成分中の*S*iに結合した全炭化水素基(*R*<sup>1</sup>、*R*<sup>2</sup>および*A*r)のうち、メチル基の含有率は、20～99モル%が好ましく、より好ましくは40～97モル%であり、特に好ましくは60～95モル%である。このような範囲であれば耐熱性に優れた硬化物が得られる。

【0016】

*a*は1～100の整数であるが、好ましくは1～50、特に好ましくは20～40の整数であり、*b*は1～1,000の整数であるが、好ましくは1～500、特に好ましくは100～400の整数であり、*a*/(*a*+*b*)は0.01～0.4の数であるが、好ましくは0.05～0.3の数である。

20

【0017】

(A)成分の分子量は特に限定されないが、THF溶媒を用いたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(*M*<sub>w</sub>)が500～100,000が好ましく、より好ましくは700～50,000、特に好ましくは1,000～30,000である。

【0018】

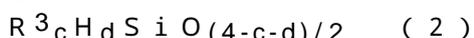
(A)成分は1種単独でも、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0019】

[(B)成分]

30

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物における(B)成分は、下記平均組成式(2)で表される、1分子中に少なくとも2個、好ましくは少なくとも3個の*S*i-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。



【0020】

*R*<sup>3</sup>はそれぞれ独立して脂肪族不飽和炭化水素基を除く、非置換または置換の一価炭化水素基であり、炭素原子数は好ましくは1～20、より好ましくは1～10である。一価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖または分岐のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等の脂肪族飽和一価炭化水素基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等の芳香族または芳香族基含有一価炭化水素基；3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基、シアノエチル基等のシアノ置換一価炭化水素基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。

40

【0021】

(B)成分は、上記(A)成分との相溶性、硬化物の物性等の点から、(B)成分中の*R*<sup>3</sup>と*S*i-H基の総数のうち20モル%以上がメチル基であることが好ましく、50モル%以上がメチル基であることがより好ましい。

【0022】

50

cは0.7 <math>c < 2.5</math>の正数であるが、好ましくは0.7 <math>c < 2.1</math>、より好ましくは1 <math>c < 1.8</math>である。cが0.7未満では硬化時に発泡する懸念があると共に、経時での硬度変化が大きくなりやすく、2.5を超えると十分な硬度が得られない。

dは0.01 <math>d < 1</math>の正数であるが、好ましくは0.02 <math>d < 1</math>、より好ましくは0.1 <math>d < 1</math>である。dが0.01未満では十分な硬度が得られず、1を超えると硬化時に発泡する懸念があると共に、経時での硬度変化が大きくなりやすい。

c + dは0.8 <math>c + d < 2.7</math>を満たし、好ましくは1 <math>c + d < 2.4</math>、より好ましくは1.6 <math>c + d < 2.2</math>である。c + dが0.8未満では硬化物が硬く、またもろくなりやすいため貼合物中にクラックが入りやすく、2.7を超えると硬化物が柔らかくなり、貼合物の補強性に乏しくなる。

#### 【0023】

(B)成分の23での動粘度は、好ましくは1 ~ 200 mm<sup>2</sup>/s、より好ましくは2 ~ 50 mm<sup>2</sup>/sである。なお、本発明において、動粘度はキャノン・フェンスケ型粘度計を用いた測定値である。

#### 【0024】

(B)成分は1種単独でも、2種以上を組み合わせて使用してもよい。(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサン配合量は、(A)成分および(D)成分に含まれるアルケニル基に対する、(B)成分中に含まれるヒドロシリル基のモル比が、ヒドロシリル基/アルケニル基 = 0.5 ~ 2となる量が好ましく、特に1 ~ 1.2となる量で配合することが好ましい。このような範囲であれば、組成物の硬化性および得られる硬化物の硬度に優れる。

#### 【0025】

##### [(C)成分]

(C)成分は、波長200 ~ 500 nmの光で活性化される白金金属触媒、すなわち遮光下で不活性であり、かつ波長200 ~ 500 nmの光を照射することにより、室温で活性な白金族金属触媒に変化して(A)成分中のアルケニル基と、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

#### 【0026】

このような(C)成分の具体例として、(5-シクロペンタジエニル)三脂肪族白金化合物およびその誘導体が挙げられる。これらのうち特に好適なものは、シクロペンタジエニルトリメチル白金、メチルシクロペンタジエニルトリメチル白金およびこれらのシクロペンタジエニル基が修飾された誘導体である。また、ビス(η<sup>5</sup>-ジケトナト)白金化合物も好適な(C)成分の例として挙げられ、これらのうち特に好適なものは、ビス(アセチルアセトナト)白金化合物、およびそのアセチルアセトナト基が修飾された誘導体である。

#### 【0027】

(C)成分の配合量は、本組成物の硬化(ヒドロシリル化反応)を促進する量であれば限定されず、本組成物の(A)成分と(B)成分の質量の合計に対して、本成分中の白金金属原子が質量換算で0.01 ~ 500 ppmの範囲となる量が好ましく、より好ましくは0.05 ~ 100 ppm、特に好ましくは0.01 ~ 50 ppmの範囲である。

#### 【0028】

##### [(D)成分]

(D)成分は1分子中に末端アルケニル基を1個有する化合物であり、付加反応による三次元架橋の構築に寄与せず、本発明の組成物に柔軟性および信頼性を付与するための成分である。

#### 【0029】

(D)成分としては、下記式(3)で表される有機化合物が好ましい。

10

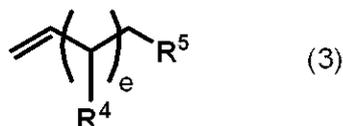
20

30

40

50

## 【化2】



## 【0030】

式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、トリオルガノシリル基またはケイ素原子数2～4のオルガノシロキサニル基である。

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>のアルキル基としては、炭素原子数1～5のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。

トリオルガノシリル基としては、トリアルコキシシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基、アルキルジアルコキシシリル基等が挙げられ、これらのアルコキシ基、アルキル基の炭素原子数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、更に好ましくはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基が挙げられる。

## 【0031】

ケイ素原子数が2～4のオルガノシロキサニル基としては、そのオルガノ基の炭素原子数が1～5のものが好ましく、具体例としては、トリス(トリメチルシロキシ)シリル基、ペンタメチルジシロキサニル基、ノナメチルテトラシロキサニル基等が挙げられる。

## 【0032】

式中、eは1～20の整数であるが、相溶性および反応性の点から3～12の整数が好ましく、特に5～12の整数が好ましい。

## 【0033】

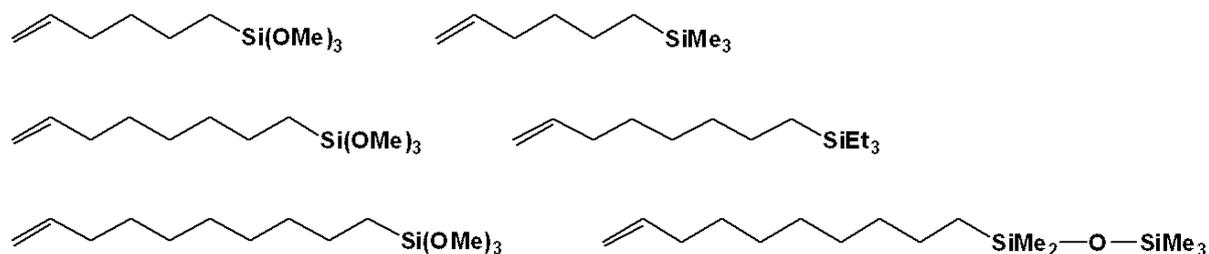
(D)成分の具体例として、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等の直鎖状オレフィンや、3-エチル-1-オクテン、5-エチル-1-オクテン、7-エチル-1-オクテン、3-プロピル-1-オクテン、3-ブチル-1-オクテン等の分岐状オレフィンなどが挙げられる。

## 【0034】

また、ポリシロキサンとの相溶性を高めるために、下記構造式で表されるシラン変性化合物、シロキサン変性化合物なども好適に使用できる。なお、Meはメチル基、Etはエチル基を示す(以下同じ。 )。

## 【0035】

## 【化3】



## 【0036】

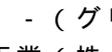
(D)成分は1成分のみ添加してもよいし、2種以上の複数の成分を同時に添加してもよい。添加量は(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して0.05～10質量部が好ましく、より好ましくは0.05～5質量部である。(D)成分の配合量が上記範囲未満であると樹脂が硬くなり、ディスプレイの部材に影響を与える場合がある。上記範囲を超えると樹脂が柔らかくなり、ディスプレイの補強性に乏しくなる場合がある。

## 【0037】

[(E)成分]

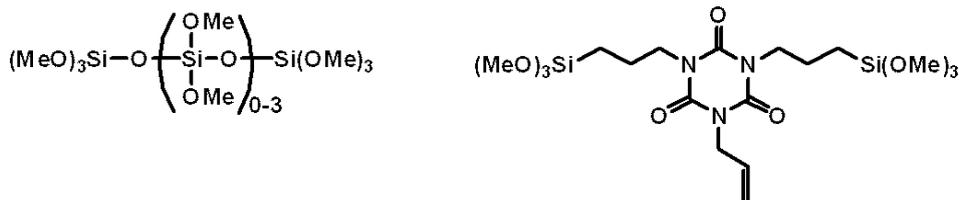
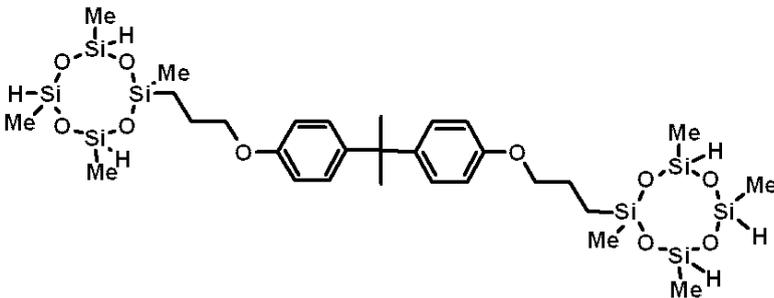
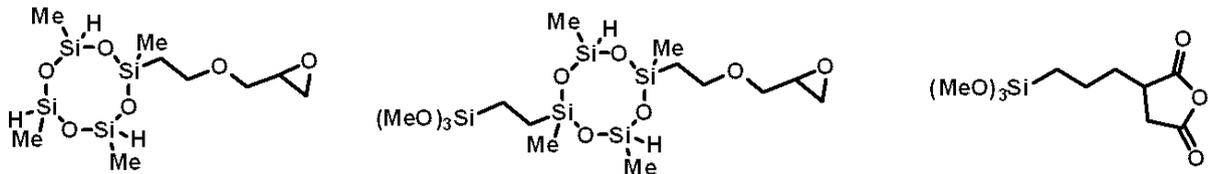
本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物には、必要に応じて（E）成分として接着助剤を添加してもよい。接着助剤としては、1分子中に（メタ）アクリル基、カルボニル基、エポキシ基、アルコキシシリル基およびアミド基からなる官能基群のうち少なくとも1個を含む有機化合物が挙げられる。

【0038】

アルコキシシリル基を含む接着助剤の具体例として、（グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン（商品名：KBM-403、信越化学工業（株）製）、（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越化学工業（株）製）、これらの加水分解縮合物等が挙げられる。また、下記構造式で示されるシロキサン化合物等も挙げられる。

【0039】

【化4】



【0040】

（E）成分は1成分のみ添加してもよいし、2種以上の複数の成分を同時に添加してもよい。添加量は（A）成分と（B）成分との合計100質量部に対して好ましくは0.05～10質量部、より好ましくは0.05～5質量部である。（E）成分の配合量が上記範囲であれば、適度な接着性が付与できる。

【0041】

〔（F）成分〕

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物を調製する際もしくは基材に塗工する際に、加熱硬化前に増粘やゲル化を起こさないようにするため、必要に応じて（F）成分として反応制御剤を添加してもよい。

【0042】

反応制御剤の具体例としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサノール、エチニルメチルデシルカルビノール、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ブチン、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ペンチン、3,5-ジメチル-3-トリメチルシロキシ-1-ヘキシン、1-エチニル-1-トリメチルシロキ

10

20

30

40

50

シシクロヘキサン、ビス(2,2-ジメチル-3-ブチノキシ)ジメチルシラン、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、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサンなどが挙げられ、好ましくは1-エチルシクロヘキサノール、エチルメチルデシルカルビノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等である。

【0043】

(F)成分の配合量は、(A)成分および(B)成分の合計100質量部に対して好ましくは0.01~2質量部であり、特に好ましくは0.01~0.1質量部である。このような範囲であれば反応制御の効果が十分発揮される。

【0044】

[その他の成分]

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物は、前記(A)~(F)成分以外にも、本発明の目的を損なわない限り、以下に例示するその他の成分を含有していてもよい。

例えば、フームドシリカ等のチクソ性制御剤；結晶性シリカ等の補強剤；酸化防止剤；光安定剤；金属酸化物、金属水酸化物等の耐熱向上剤；酸化チタン等の着色剤；アルミナ、結晶性シリカ等の熱伝導性付与充填剤；反応性官能基を有しない非反応性シリコーンオイル等の粘度調整剤；銀、金等の金属粉等の導電性付与剤；着色のための顔料、染料等が挙げられる。

【0045】

[積層体の製造方法]

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物は、光デバイスやディスプレイ、タッチパネル等の積層体を構成する二枚の基材を本発明の接着剤組成物を介して貼り合わせるのに好適に使用できる。積層体の製造方法は、塗布工程、紫外線照射工程、硬化工程、貼合工程を含み、それぞれの工程は例えば以下に示す方法を用いることができる。

【0046】

・塗布工程

塗布工程では、本発明の接着剤組成物を一方の基材に塗布する。塗布方法としては、スリットコートを利用した塗布や、DAM-Fill法、フィッシュボーン法等による手法が挙げられる。塗布量は、硬化後の接着剤層の厚さが100~5,000 $\mu\text{m}$ となる量が好ましい。

【0047】

本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物を適用する基材としては、複合材料、金属部材、プラスチック部材、セラミック部材等が挙げられ、特に、電気用途、電子用途、光学用途等のケーシング、部材の被覆、注型、接着、封止等の分野で使用されるものが使用可能である。本発明の組成物は、プライマー処理、プラズマ処理、エキシマ光処理などの周知の前処理工程によって活性化された基材に対しても用いることができる。

【0048】

・紫外線照射工程

紫外線照射工程では、接着剤組成物に紫外線を照射する。紫外線照射方法としては、紫外光源として365nm UV-LEDランプ、メタルハライドランプ等を使用して、適量の紫外線を照射する方法等が挙げられる。

【0049】

紫外線照射には、好ましくは波長200~500nm、より好ましくは200~350nmの光が使用される。硬化速度と変色防止の観点から、照射温度は20~80 $^{\circ}\text{C}$ が好ましく、照射強度は30~2,000 $\text{mW}/\text{cm}^2$ が好ましく、照射線量は150~10,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。

【0050】

・硬化工程

硬化工程では、紫外線照射した組成物を硬化させる。硬化方法としては、紫外線照射した接着剤組成物を所定の環境下で静置することで硬化させて接着剤層を形成する手法等が挙

10

20

30

40

50

げられる。本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物の硬化温度は特に限定されないが、大気雰囲気下 20 ~ 60 で 1 分間 ~ 1 日間硬化させることが好ましい。

【0051】

・貼合工程

貼合工程では、接着剤組成物層または接着剤層の上に他方の基材を積層して、二枚の基材を接着剤組成物層または接着剤層を介して貼り合わせた積層体を形成する。貼合方法としては、塗布工程、紫外線照射工程および硬化工程を経て、液状~半固体状となった接着剤層-基材積層物や、塗布工程後の接着剤組成物層-基材積層物、あるいは塗布工程および紫外線照射工程後の接着剤組成物層-基材積層物を、真空あるいは大気圧貼り合わせ装置に設置し、もう一方の基材を接着剤組成物層または接着剤層の上に積層して貼り合わせて、組成物の場合は残りの工程を行って硬化させて積層体を形成する手法等が挙げられる。

10

【0052】

本発明による接着剤組成物は、酸素による硬化阻害を受けない点、および紫外線を照射してからの硬化時間を接着剤組成物の設計や加熱温度により変えられる点から、フラットディスプレイや曲面ディスプレイ等、製造するデバイスの構造に合わせて塗布工程、紫外線照射工程、硬化工程、および貼合工程の手順を自由に選択・変更することができる。

【0053】

例えば、本発明の製造方法の具体的な例として、カバーパネルおよび画像表示パネルを有する積層体を例に挙げると、まず、本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物を画像表示パネル上に塗布する。その後、波長のピークが 365 nm にある UV-LED ランプを用い、接着剤組成物に 365 nm 光を指標とする照射強度 100 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 23 にて 30 秒間、線量にして 3,000 mJ/cm<sup>2</sup> となるように紫外線を照射する。続いて、23 の環境で 30 分間静置して接着剤組成物を硬化させ接着剤層を形成する。その後、真空貼り合わせ装置を用いて接着剤層の上にカバーパネルを積層することで、カバーパネルと画像表示パネルとを接着剤層を介して貼り合わせた積層体を得ることができる。また、紫外線照射工程後、先に真空貼り合わせ装置を用いて接着剤組成物の上にカバーパネルを積層することで、画像表示パネルとカバーパネルとを接着剤組成物層を介して貼り合わせ、次いで 60 の環境で 30 分間静置して接着剤組成物層を硬化させてもよい。あるいは、カバーパネルが透明であるため、塗布工程後、真空貼り合わせを行い、次いでカバーパネル越しに紫外線照射を行い、硬化させてもよい。また、予め紫外線照射を行った接着剤組成物を画像表示パネルに塗布し、カバーパネルと真空貼り合わせ、硬化させてもよい。

20

30

【実施例】

【0054】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、以下において、Me はメチル基、Bu はブチル基、Ph はフェニル基、Vi はビニル基を表す。また、Mw は THF 溶媒を用いた GPC 測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を表す。

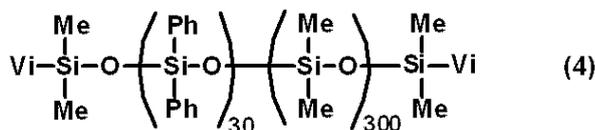
【0055】

40

(A) 成分：

(A-1) 下記平均組成式(4)で表されるオルガノポリシロキサン(Mw: 28,000)

【化5】



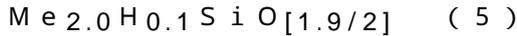
(式中、シロキサン単位の配列順は任意である。)

50

【 0 0 5 6 】

( B ) 成分：

( B - 1 ) 下記式 ( 5 ) で表され、23 における動粘度が  $1.7 \text{ mm}^2 / \text{s}$  である分子鎖  
両末端ヒドロジメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン



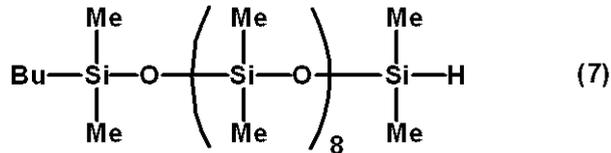
( B - 2 ) 下記式 ( 6 ) で表され、23 における動粘度が  $2.7 \text{ mm}^2 / \text{s}$  である分子鎖  
両末端ヒドロジメチルシロキシ基封鎖のジメチルシロキサン



比較成分：

( B - 3 ) 下記式 ( 7 ) で表されるオルガノヒドロジェンシロキサン

【化6】



10

【 0 0 5 7 】

( C ) 成分：

( C - 1 ) トリメチル ( メチルシクロペンタジエニル ) 白金錯体のトルエン溶液 ( 白金含有量 0.5 質量 % )

20

【 0 0 5 8 】

( D ) 成分：

( D - 1 ) 1 - テトラデセン ( リニアレン 14 、 出光興産 ( 株 ) )

( D - 2 ) 8 - ( 1 - オクテニル ) トリメトキシシラン ( 信越化学工業 ( 株 ) )

比較成分：

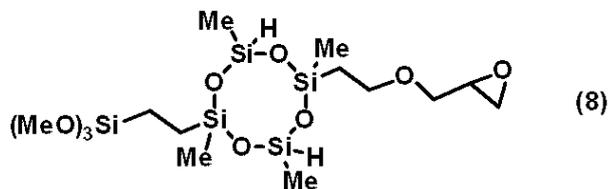
( D - 3 ) ジアリルビスフェノールエーテル

【 0 0 5 9 】

( E ) 成分：

( E - 1 ) 下記式 ( 8 ) で表される環状シロキサン化合物

【化7】



30

【 0 0 6 0 】

( その他の成分 ) ；

フュームドシリカ ( アエロジル NSX - 200 ( 平均一次粒子径 8 nm ) 、 日本アエロジル ( 株 ) )

40

【 0 0 6 1 】

[ 実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 ]

上記成分を表 1 に示す配合量 ( 質量部 ) にて混合し、シリコーン接着剤組成物を調製した。

【 0 0 6 2 】

[ 針入度 ]

調製したシリコーン接着剤組成物をガラスシャーレ内に流し込み、ピーク波長  $365 \text{ nm}$  の UV - LED ランプを用い、 $365 \text{ nm}$  光を指標として、23 で、照射強度  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  および線量  $1,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  となるように各組成物に紫外線を照射した。照射終了後、23 で 24 時間、大気雰囲気下に静置して組成物を硬化させた。

【 0 0 6 3 】

50

得られた各硬化物について、J I S K 6 2 4 9に基づく手法で(株)離合社製針入度計(1/4コーン)にて針入度を測定した。

硬化直後の針入度を初期針入度とし、さらに95 × 500時間および95 × 1000時間の耐熱試験後の針入度を評価した。結果を表1に示す。

【0064】

[Yellowness Index (YI)]

2枚のスライドガラス(厚み100 μm)で厚み460 μmのスペーサーを挟んだ枠の中に各組成物を流し込み、上記と同様の硬化条件で組成物を硬化させた。

【0065】

得られた硬化物について、コニカミノルタジャパン(株)製分光測色計にてASTM E 313に基づく手法でYIを測定した。

硬化直後のYIを初期YIとし、さらに95 × 500時間および95 × 1000時間の耐熱試験後のYIを評価した。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

配合量(質量部)		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100
(B)	(B-1)	9.5	9.5	9.5	9.5	4	9.5
	(B-2)	2	2	2	0.2	1.3	2
比較成分	(B-3)				2	2	
(C)	(C-1)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(D)	(D-1)	3		1.5			
	(D-2)		2.7	1.5			
比較成分	(D-3)				1		1
(E)	(E-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
その他	ヒュームト <sup>®</sup> シリカ	5	5	5	5	5	5
Si-H基/アルケニル基		1.0	1.0	1.0	1.1	1.5	1.0
初期針入度 (1/10mm)		37	40	38	40	41	16
95°C×500h 耐熱試験後 針入度 (1/10mm)		28	35	31	28	7	5
95°C×1000h 耐熱試験後 針入度 (1/10mm)		25	30	28	20	5	2
初期YI		-0.19	-0.18	-0.19	-0.18	-0.18	-0.18
95°C×500h 耐熱試験後 YI		0.74	0.82	0.77	7.01	9.3	6.5
95°C×1000h 耐熱試験後 YI		0.60	0.72	0.65	11.3	15.1	10.2

【0067】

実施例1~3の結果に示されるように、本発明の紫外線硬化型シリコーン接着剤組成物は、硬度変化および耐熱変色性の小さい、信頼性に優れた硬化物を与える。一方、本発明の(D)成分を用いていない比較例1~3では耐熱試験後の黄変が大きいものとなった。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-169412(JP,A)  
特開2014-001341(JP,A)  
特表平06-503594(JP,A)  
特開2017-050322(JP,A)  
特開2009-220384(JP,A)  
特開2016-160322(JP,A)  
特開2019-108471(JP,A)  
特開平09-286971(JP,A)  
国際公開第2015/019705(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09J 1/00 - 201/10  
C08L 83/05、83/07