

明 細 書

発明の名称：感光性シリコーン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、主に光学用途を目的としたプラスチックレンズ、レプリカ材、表面被覆材、及びインプリント材料として有用な感光性シリコーン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 光学材料として、ガラスは透明性と高い耐熱・耐光性、寸法安定性等により、広範囲に使用されてきているが、重量が重い、割れやすい、高コスト、生産性の悪さ等の理由から樹脂に置き換えたいという要求があり、様々な光学樹脂が開発されてきた。光学樹脂として、ポリカーボート、ポリメチルメタクリレート、シクロオレフィンポリマー等の熱可塑性樹脂が広く使用されている。しかしながら、熱可塑性樹脂は、リフロー耐熱性が不足しているため用途が限定されている。

[0003] リフロー耐熱性が優れる光学樹脂としてシリコーンの熱硬化性樹脂が広く使用されているが、シリコーンの熱硬化性樹脂はシロキサン結合の柔軟性が低いため、架橋基を多く導入すると、脆い成型体しか得られず、厚い成型体を得ようとする、線膨張係数が高く、ガラス転移点が低いものしか得られないといった欠点がある。

シリコーンの熱硬化性樹脂を改良する方法として種々の方法が提案されており、例えば線膨張係数を下げる方法としては、一般に、無機フィラーを添加する方法が挙げられる。しかしながら、この方法では、線膨張係数が下がるものの、無機フィラーの粒径が大きいため、シリコーン樹脂との屈折率差があることより、成型体の透明性が失われてしまう。

[0004] かかる状況下、前記した問題を改善するために、例えば、以下の特許文献1に記載されるように、粒径が小さいコロイダルシリカを使用した樹脂が多数報告されている。

一方、硬化プロセスを簡便化させるため従来の熱硬化型樹脂から光硬化型樹脂への転換要求が増しつつある。

以下の特許文献2～5には、粒径が小さいコロイダルシリカを、光重合性官能基を有する化合物を用いて、均一分散した光硬化型樹脂が報告されている。また、以下の特許文献5には、かご型シルセスキオキサン、シリカ粒子、及びアクリレートモノマーからなる樹脂組成物が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第2851915号公報

特許文献2：特許第3072193号公報

特許文献3：特開2009-102628号公報

特許文献4：特許第4352847号公報

特許文献5：国際公開第2006-035646号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2と3に記載された硬化物は透明性と剛性に優れているものの、元々ハードコート用途に設計されたものであることから、厚膜化すると耐クラック性が低いという問題がある。

また、特許文献4に記載された硬化物は、厚膜にできるものの、組成物中のシロキサン結合数が少なく耐光性が弱い。

さらに、特許文献5に記載された樹脂組成物からなる硬化物は線膨張係数が低いものの、組成物中の光重合性官能基の量が多く、硬化収縮が大きくなり、また、得られた硬化物は厚くすると脆くなるという問題がある。

[0007] かかる状況下、耐熱性及び耐光性に優れ、厚膜でもクラック耐性が良好な光硬化樹脂が未だ切望されている。また、特許文献1～5に記載された硬化物はシラノール基を多く含むため、硬化物を加熱した際の体積及び重量の減少が大きく厳密な位置合わせが難しく、特に光学用途において用途が限定さ

れてしまうという問題がある。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、厚膜でもクラック耐性が良好で低線膨張係数、低熱重量減少、及び低収縮率を維持できる光硬化樹脂硬化物を与える樹脂組成物を提供することである。

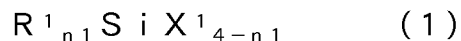
課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、かかる課題を解決すべく、鋭意検討し実験を重ねた結果、予想外に以下の構成により前記課題が解決しうることを見出し、本願発明を完成するに至った。

すなわち、本願発明は、以下の通りのものである。

[0009] [1] シリカ粒子含有縮合反応物 (A) と光重合開始剤 (B) とを含む感光性シリコン樹脂組成物であって、

該シリカ粒子含有縮合反応物 (A) は、下記一般式 (1) :



{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。}で表される1種類以上のシラン化合物の加水分解縮合生成物からなるポリシロキサン化合物 (a) 及び／又は該シラン化合物と、シリカ粒子 (b) との縮合反応物であり、該縮合反応物 (A) の末端構造 $Si-O-Y$ (式中、 Y は、 R^2 又は SiR^3_3 であり、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。) は、以下式 (2) :

$$0 < [Si-O-SiR^3_3] / ([Si-O-R^2] + [Si-O-SiR^3_3]) \leq 1 \quad (2)$$

{式中、 R^2 と R^3 は、前記したとおりである。}を満たし、かつ、該縮合反応物 (A) は、光重合性官能基を有することを特徴とする前記感光性シリコン樹脂組成物。

[0010] [2] 前記感光性シリコーン樹脂組成物の光重合性官能基当量は、0.5～4.5 mmol/g である、前記 [1] に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0011] [3] 前記式 (2) 中の $[\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3]$ が、下記一般式 (3) :

$$\text{R}^3_3\text{SiX}^2 \quad (3)$$

{式中、 R^3 は、式 (2) で定義したものと同一であり、 X^2 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルコキシ基、及び炭素数 1～6 のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する R^3 は、同一でも異なってもよい。} 又は下記一般式 (4) :



{式中、 R^3 は、式 (2) で定義したものと同一であり、複数存在する R^3 は、同一でも異なってもよい。} で表される一種類以上のケイ素化合物 (c) に由来する、前記 [1] 又は [2] に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0012] [4] 前記シリカ粒子含有縮合反応物 (A) は、前記一般式 (1) で表される 1 種類以上のシラン化合物の加水分解縮合生成物からなるポリシロキサン化合物 (a) と、又はポリシロキサン化合物 (a) 及び該シラン化合物と、シリカ粒子 (b) との縮合反応物である、前記 [1] に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0013] [5] 前記式 (2) 中の $[\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3]$ が、前記ポリシロキサン化合物 (a) 及び／又は前記シラン化合物と、シリカ粒子 (b) との縮合反応物を、前記ケイ素化合物 (c) と反応させて得られたものである、前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0014] [6] 分子内に光重合性官能基を有する化合物 (C) をさらに含む、前記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0015] [7] 酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤 (D) をさらに含む、前記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0016] [8] 前記シリカ粒子含有縮合反応物 (A) : 100 質量部、前記光重合

開始剤（B）：0.01～50質量部、前記分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）：0～900質量部、及び前記酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（D）：0～50質量部を含む、前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0017] 〔9〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）中の光重合性官能基が、前記ポリシロキサン化合物（a）及び／又は前記ケイ素化合物（c）に由来する、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0018] 〔10〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）及び／又は分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）中の光重合性官能基は、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ノルボルネイル基、エポキシ基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種類である、前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0019] 〔11〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量%中の、シリカ粒子（b）は1質量%以上80質量%以下であり、かつ、ポリシロキサン化合物（a）及びケイ素化合物（c）の合計は20質量%以上99質量%以下である、前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0020] 〔12〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）における前記シリカ粒子（b）を除く部分におけるM成分、D成分、T成分、及びQ成分の合計に対するM成分の割合 $\{M \text{ 成分} / (M \text{ 成分} + D \text{ 成分} + T \text{ 成分} + Q \text{ 成分})\} \times 100$ は、1～50mol%である、前記〔1〕に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0021] 〔13〕前記ポリシロキサン化合物（a）は、前記一般式（1）で表されるシラン化合物の内、少なくともn1が1であるシラン化合物を加水分解縮合物して得られた生成物を含む、前記〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0022] 〔14〕前記ポリシロキサン化合物（a）は、前記一般式（1）で表されるシラン化合物の内、少なくともn1が1であるシラン化合物とn1が2で

あるシラン化合物を加水分解縮合物して得られた生成物を含む、前記〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0023] 〔１５〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（Ａ）中の珪素のシロキサン結合、水酸基との直接結合、及び加水分解性基との直接結合をそれぞれ形成している結合手の合計数に対する、該シロキサン結合を形成している結合手の数の比率が、４０ｍｏｌ％以上１００ｍｏｌ％以下である、前記〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0024] 〔１６〕前記シリカ粒子（ｂ）は、アルコキシシランから湿式法により作製されたものである、前記〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0025] 〔１７〕前記シリカ粒子（ｂ）の平均一次粒子径は、１ｎｍ以上２０ｎｍ以下である、前記〔１〕～〔１６〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0026] 〔１８〕前記ケイ素化合物（ｃ）は、前記一般式（３）で表されるケイ素化合物の内、 X^2 がハロゲン原子であるケイ素化合物である、前記〔１〕～〔１７〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0027] 〔１９〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（Ａ）及び／又は分子内に光重合性官能基を有する化合物（Ｃ）中の光重合性官能基は、（メタ）アクリロイル基及び／又はスチリル基である、前記〔１〕～〔１８〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0028] 〔２０〕前記シリカ粒子含有縮合反応物（Ａ）及び／又は分子内に光重合性官能基を有する化合物（Ｃ）中の光重合性官能基は、エポキシ基及び／又はメルカプト基である、前記〔１〕～〔１８〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

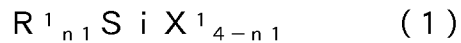
[0029] 〔２１〕前記光重合開始剤（Ｂ）は、光ラジカル重合開始剤である、前記〔１〕～〔２０〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0030] 〔２２〕前記分子内に光重合性官能基を有する化合物（Ｃ）の内、少なくとも一種類が分子内に１つ以上の炭素環及び／又は複素環を含むものである

、前記〔１〕～〔２１〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[0031] 〔２３〕以下の工程：

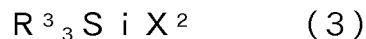
下記一般式（１）：



{式中、 R^1 は、水素原子又は１～２０の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、０～３の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、及び炭素数１～６のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の R^1 及び X^1 は、それぞれ同一でも異なってもよい。}で表される１種類以上のシラン化合物を加水分解縮合してポリシロキサン化合物（ａ）を得る第１の工程、

得られたポリシロキサン化合物（ａ）と、及び／又は該シラン化合物と、シリカ粒子（ｂ）とを縮合させて縮合反応物を得る第２の工程、

得られた縮合反応物を、下記一般式（３）：



{式中、 R^3 は、水素原子又は１～２０の炭素を含む有機基であり、 X^2 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、及び炭素数１～６のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。}又は下記一般式（４）：



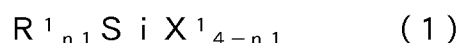
{式中、 R^3 は上記一般式（３）で定義したものと同一である。}で表されるケイ素化合物（ｃ）と、縮合させてシリカ粒子含有縮合反応物（Ａ）を得る第３の工程、及び

得られたシリカ粒子含有縮合反応物（Ａ）と光重合開始剤（Ｂ）を混合する第４の工程、

を含む、感光性シリコーン樹脂組成物の製造方法。

[0032] 〔２４〕以下の工程：

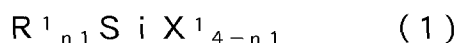
下記一般式（１）：



{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 n_1 は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の R^1 及び X^1 は、それぞれ同一でも異なってもよい。}で表されるシラン化合物の内、 n_1 が3であるものを少なくとも含むシラン化合物を加水分解縮合してポリシロキサン化合物(a)を得る第1の工程、

得られたポリシロキサン化合物(a)と、及び／又は該シラン化合物と、シリカ粒子(b)とを縮合させて縮合反応物を得る第2の工程、及び場合により、

得られた縮合反応物を、同じく下記一般式(1)：



{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 n_1 は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の R^1 及び X^1 は、それぞれ同一でも異なってもよい。}で表されるシラン化合物の内、 n_1 が1又は2であるものを少なくとも含むシラン化合物と、縮合させてシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る第3の工程、並びに

得られたシリカ粒子含有縮合反応物(A)と光重合開始剤(B)を混合する第4の工程、

を含む、感光性シリコーン樹脂組成物の製造方法。

[0033] [25] 前記第1の工程において、前記一般式(1)で表される一種類以上のシラン化合物を、アルコール水溶液中、酸性条件で加水分解縮合する、前記[23]又は[24]に記載の方法。

[0034] [26] 前記第2の工程において、ポリシロキサン化合物(a)20質量%以上99質量%以下と、シリカ粒子(b)1質量%以上80質量%以下とを、炭素数1～4のアルコール水溶液中、pH5～9、50℃～100℃(

1 気圧)で縮合して縮合反応物を得る、前記〔23〕又は〔24〕に記載の方法。

[0035] 〔27〕前記第2の工程において、ポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種類の沸点100℃以上200℃(1気圧)以下の溶媒を加えた後、蒸留により添加した溶媒成分を留去することにより、縮合反応物の含水量を0.0001～5質量%にする、前記〔23〕又は〔24〕に記載の方法。

[0036] 〔28〕前記第3の工程において、ポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒を加えた後、前記一般式(3)で表されるケイ素化合物(c)、及び捕捉剤として該ケイ素化合物(c)の0.5～3モル倍の有機塩基を、反応させた後、生成した有機塩を水溶液で洗浄して除去してシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る、又はポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒を加えた後、前記一般式(3)で表されるケイ素化合物(c)を反応させてシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る、前記〔23〕に記載の方法。

[0037] 〔29〕前記第3の工程において、ポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、ケイ素化合物(c)を反応させた後、反応生成物中の溶媒成分を留去してシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る、前記〔23〕又は〔24〕に記載の方法。

[0038] 〔30〕前記第4の工程において、分子内に光重合性官能基を有する化合物(C)及び／又は酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤(D)をさらに混合する、前記〔23〕又は〔24〕に記載の方法。

[0039] 〔31〕前記〔1〕～〔22〕のいずれかに記載の感光性シリコーン樹脂組成物に、主波長が200～500nmである光を照射する工程を含む、感

光性シリコーン樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[0040] [32] 前記 [31] に記載の方法によって得られた硬化物。

[0041] [33] 130℃以上300℃以下でベークさせる工程をさらに含む、前記 [31] に記載の方法。

[0042] [34] 前記 [33] に記載の方法によって得られた硬化物。

[0043] [35] 前記 [31] に記載の方法により製造されたプラスチックレンズ。

[0044] [36] 前記 [31] に記載の方法により製造されたレプリカ材。

[0045] [37] 前記 [31] に記載の方法により製造された表面被覆材。

発明の効果

[0046] 本発明の感光性シリコーン樹脂組成物は、光照射及び加熱による体積収縮が小さく、光照射による硬化後、樹脂の硬化成形物が厚膜でもクラック耐性が良好で、低線膨張係数を有し、熱重量減少が小さい。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]シリカ粒子含有縮合反応物（A）の合成に用いたポリシロキサン化合物（a）の構造式を示す。

[図2]ポリマー1の ^{29}Si -NMR結果を示す。

[図3]Q成分についてを波形分離したポリマー1の ^{29}Si -NMR結果を示す。

発明を実施するための形態

[0048] 本発明の感光性シリコーン樹脂組成物は少なくともシリカ粒子含有縮合反応物（A）と、光重合開始剤（B）とを含み、さらに分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）及び／又は酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（D）を含んでもよい。本発明に係る感光性樹脂組成物を構成する各成分について、以下、詳細に説明する。

[0049] <感光性シリコーン樹脂組成物>

[シリカ粒子含有縮合反応物（A）]

本発明の一態様は、少なくともポリシロキサン化合物（a）と、及び／又

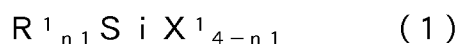
はシラン化合物と、シリカ粒子（b）との縮合反応物であり、末端構造 $\text{Si}-\text{O}-\text{Y}$ （式中、Yは、 R^2 又は SiR^3_3 であり、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。）は、以下式（2）：

$$0 < [\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3] / ([\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2] + [\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3]) \leq 1 \quad (2)$$

{式中、 R^2 と R^3 は、前記したとおりである。} を満たし、かつ光重合性官能基を有することを特徴とする。本発明の縮合反応物を用いて形成されるシリカ粒子含有縮合反応物（A）はシリコーン樹脂の特徴である高い透明性を有しており、かつポリシロキサン化合物（a）及び／又はシラン化合物が縮合した構造を有することにより硬化成形物が厚膜で良好な耐クラック性を有する。また、シリカ粒子（b）を有することにより硬化成型物の硬度が向上し、線膨張係数及び光硬化時の体積収縮を低減させることができ、さらに末端構造（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Y}$ ）が、前記式（2）を満たすことにより、吸水率、加熱による体積収縮及び重量減少を低減させ、クラック耐性が良好な硬化成形物を与えることができる。

[0050] [ポリシロキサン化合物（a）]

本発明に用いるポリシロキサン化合物（a）は、下記一般式（1）：



{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。} で表される1種類以上のシラン化合物、又はその縮合物を加水分解し（但し、該成分がシラノール基を有する場合は必須ではない）、次いで縮合して得られた生成物を含む。

[0051] ポリシロキサン化合物（a）中の R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基である。1～20の炭素を含む有機基としては、メチル、エチル、

n-プロピル、i-プロピル、ブチル（n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、sec-ブチル）、ペンチル（n-ペンチル、i-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル等）、ヘキシル（n-ヘキシル、i-ヘキシル、シクロヘキシル等）、ヘプチル（n-ヘプチル、i-ヘプチル等）、オクチル（n-オクチル、i-オクチル、t-オクチル等）、ノニル（n-ノニル、i-ノニル等）、デシル（n-デシル、i-デシル等）、ウンデシル（n-ウンデシル、i-ウンデシル等）、ドデシル（n-ドデシル、i-ドデシル等）等の非環式又は環式の脂肪族炭化水素基、ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、シクロヘキセニルエチル、ノルボルネニルエチル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、スチレニル等の非環式及び環式アルケニル基、ベンジル、フェネチル、2-メチルベンジル、3-メチルベンジル、4-メチルベンジル等のアラルキル基、 PhCH=CH- 基のようなアラアルケニル基、フェニル基、トリル基、スチリル基、あるいはキシリル基のようなアリール基、4-アミノフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ビニルフェニル基のような置換アリール基、メタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基、ノルボルニル基、グリシジル基、及びメルカプト基等の重合性結合基を含む基等が挙げられる。

また、1～20の炭素を含む有機基は、前記した各種の有機基の主鎖骨格の一部が、エーテル結合、エステル基（結合）、水酸基、チオール基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボン酸無水物結合、チオール基、チオエーテル結合、スルホン基、アルデヒド基、エポキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アミド基（結合）、イミド基（結合）、イミノ基、ウレア基（結合）、ウレタン基（結合）、イソシアネート基、シアノ基等の極性基（極性結合）あるいはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等から選ばれる置換基で部分置換されたものであってもよい。複数存在する場合の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0052] 上記一般式（1）中の n_1 は0～3の整数である。

X¹は、それぞれ独立に、水酸基、並びに加水分解可能な置換基であるハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及びアセトキシ基からなる群から選ばれ、具体的には、例えば、水酸基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i s o-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等のアルコキシ基、及びアセトキシ基等が挙げられ、この中でも塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基及びアセトキシ基は、ポリシロキサン化合物(a)合成時の縮合反応の反応性が高いため好ましい。複数存在する場合のX¹はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0053] 上記一般式(1)で表されるシラン化合物としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N-2(アミノエチル)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-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルト

リメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチルブチリデン）、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（p-ビニルベンジル）-N-（トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン塩酸塩、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビス[3-（トリエトキシシリル）プロピル]ジスルフィド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジクロロメチルシラン、トリクロロシラン等のアルキルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等の不飽和炭化水素基含有クロロシラン、トリフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン等の芳香族基含有クロロシラン、ジメチルシクロヘキシルクロロシラン、ジシクロヘキシルメチルクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、メチルシクロヘキシルジクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、ジメチルシクロペンチルクロロシラン、ジシクロペンチルメチルクロロシラン、ジシクロペンチルジクロロシラン、メチル

シクロペンチルジクロロシラン、シクロペンチルトリクロロシラン等の脂肪族基含有クロロシラン、アクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、アクリロキシプロピルトリクロロシラン、メタクロキシプロピルジメチルクロロシラン、メタクロキシプロピルメチルジクロロシラン、メタクロキシプロピルトリクロロシラン、スチリルジメチルクロロシラン、スチリルメチルジクロロシラン、スチリルトリクロロシラン等が挙げられる。

[0054] 上記一般式(1)で表されるシラン化合物は、単独で使用しても構わないし、複数の種類のシラン化合物を使用することも、硬化前の流動性のコントロールや、屈折率、硬度等のコントロールをすることが可能になるため、好ましい。

また、上記一般式(1)で表されるシラン化合物の内、 n_1 が1であるシラン化合物を少なくとも使用することは、分子量増加の観点から好ましく、上記一般式(1)で表されるシラン化合物の内、 n_1 が1であるシラン化合物と n_1 が2であるシラン化合物を併せて使用することが、硬化成型物の硬化後の耐クラック性の観点から、好ましい。

[0055] 以下、上記一般式(1)で表されるシラン化合物及び／又はその縮合物を用いる場合を例として、ポリシロキサン化合物(a)の製造について説明するが、本発明はこれに限定するものではない。

ポリシロキサン化合物(a)は、上記一般式(1)で表される1種類以上のシラン化合物及び／又はその縮合物に、水を添加することによって製造することが好ましい。水の添加量としては、上記一般式(1)で表されるシラン化合物中の X^1 の合計モル数に対して0.1当量～10当量(モル基準)の範囲が好ましく、より好ましくは0.4当量～8当量の範囲である。水の添加量が0.1当量以上であると、ポリシロキサン化合物(a)の分子量が上がるため好ましく、10当量以下であることは、縮合反応により得られるポリシロキサン化合物(a)生成物の溶液のポットライフを長くする観点から好ましい。重縮合に用いる上記一般式(1)で表されるシラン化合物の X^1 が

全て水酸基である場合、水を加えず縮合させてもよい。

ポリシロキサン化合物（a）を触媒の存在下での縮合反応により製造する場合、加水分解及び縮合の速度が速くなるため好ましい。

[0056] 触媒の種類としては、酸触媒、塩基触媒又は金属アルコキシドが挙げられる。具体的には、酸触媒として無機酸及び有機酸が挙げられる。上記無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。上記有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸等が挙げられる。塩基触媒の例として、無機塩基では、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ又はアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の金属炭酸水素塩が挙げられる。有機塩基では、アンモニア、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン等のトリアルキルアミン；N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン等の炭素数1～4のN，N-ジアルキルアニリン誘導体；ピリジン、2，6-ルチジン等の、炭素数1～4のアルキル置換基を有していてもよいピリジン誘導体等を挙げられる。また、金属アルコキシドとしては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリーn-プロポキシアルミニウム、トリーi s o-プロポキシアルミニウム、トリーn-ブトキシアルミニウム、トリーi s o-ブトキシアルミニウム、トリーs e c-ブトキシアルミニウム、トリーt e r t-ブトキシアルミニウム、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリーn-プロポキシボロン、トリーi s o-プロポキシボロン、トリーn-ブトキシボロン、トリーi s o-ブトキシボ

ロン、トリ-sec-ブトキシボロン、トリ-tert-ブトキシボロン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-so-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラ-n-プロポキシゲルマニウム、テトラ-i-so-プロポキシゲルマニウム、テトラ-n-ブトキシゲルマニウム、テトラ-i-so-ブトキシゲルマニウム、テトラ-sec-ブトキシゲルマニウム、テトラ-tert-ブトキシゲルマニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-so-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-so-ブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-tert-ブトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトラ-i-so-プロポキシジルコニウム、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、テトラ-i-so-ブトキシジルコニウム、テトラ-sec-ブトキシジルコニウム、テトラ-tert-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。これらの触媒は、1種で又は2種以上を混合して用いることができる。また、使用される触媒の量が、ポリシロキサン化合物(a)を製造する際の反応系のpHを0.01~6.9の範囲に調整する量であることが、ポリシロキサン化合物(a)の重量平均分子量を良好に制御できるため、好ましい。またポリシロキサン(a)の製造後、酸や塩基でpHの調整を行っても構わない。

[0057] ポリシロキサン化合物(a)を製造するための縮合反応は、有機溶媒中で行うことができる。縮合反応に使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール、エステル、ケトン、エーテル、脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、アミド化合物等が挙げられる。

上記アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレ

ングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルのような多価アルコールのモノエーテル等が挙げられる。

[0058] 上記エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン等が挙げられる。

[0059] 上記エーテルとしては、上記の多価アルコールのモノエーテルの他に、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルのような多価アルコールの水酸基の全てをアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル、及び、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAと略す。）等が挙げられる。

[0060] 上記脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

上記アミド化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0061] 以上の溶媒の中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、PGMEA等のエーテル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が水と混合し易く、ポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)との縮合反応時に、ポリシロキサン化合物(a)中にシリカ粒子(b)を分散させ易いため、好ましい。

これらの溶媒は単独で使用してもよいし、複数の溶媒を組み合わせで使用しても構わない。また、上記溶媒を用いずにバルク中で反応を行ってもよい。

[0062] ポリシロキサン化合物(a)を製造する際の反応温度は、特に制限は無いが、好ましくは-50℃以上200℃以下、より好ましくは0℃以上150℃以下の範囲である。上記の範囲で反応を行うことにより、ポリシロキサン化合物(a)の分子量を良好に制御することができる。

また、ポリシロキサン化合物(a)はチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ゲルマニウム、ホウ素、リン、窒素、炭素、ガリウム、クロム等の酸化物を形成する元素を含んでもよい。

[0063] [シリカ粒子(b)]

本発明においてシリカ粒子とは、電子顕微鏡でその形状及び粒径が確認可能なものを指す。

使用されるシリカ粒子(b)としては、例えば、乾式法で作製されるヒュームドシリカ、湿式法で作製されるコロイダルシリカ等が挙げられる。

上記ヒュームドシリカは、珪素原子を含む化合物を気相中で酸素及び水素と反応させることによって得ることができる。原料となるケイ素化合物とし

ては、例えば、ハロゲン化ケイ素（例えば、四塩化ケイ素等）等が挙げられる。

[0064] コロイダルシリカは、原料化合物を加水分解及び縮合するゾルゲル法やケイ酸ソーダの縮合により合成することができる。ゾルゲル法から得られるものとしては、例えば、アルコキシケイ素（例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等）、ハロゲン化シラン化合物（例えば、ジフェニルジクロロシラン等）等を例えばアンモニアやアミン触媒によって加水分解縮合重合によるものが挙げられる。アルコキシケイ素やハロゲン化シラン化合物は、それぞれ単独で使用してもよいし、複数の化合物を使用してもよい。中でも、金属やハロゲン等の不純物は少ないことが好ましく、線膨張係数が小さい等の観点から、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等のアルコキシケイ素から得られた湿式法で作製されるコロイダルシリカがより好ましい。

[0065] シリカ粒子の平均一次粒子径の使用できる範囲は1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、1 nm以上20 nm以下であることがより好ましく、2 nm以上15 nm以下であることが更に好ましい。上記平均一次粒子径が1 nm以上で、硬化物の硬度が向上するため好ましく、100 nm以下である場合、透明性が向上するため好ましい。

シリカ粒子の平均二次粒子径は、2 nm以上250 nm以下であることが好ましく、2 nm以上80 nm以下であることがより好ましい。上記平均二次粒子径が2 nm以上である場合、硬度が向上するため好ましく、平均二次粒子径が250 nm以下である場合、硬化物の波長領域300 nm以下の透明性が向上するため好ましい。

[0066] 上記平均一次粒子径は、BETの比表面積から計算で求められる値及び／又は走査式電子顕微鏡の観察から求められる値であり、平均二次粒子径は、動的光散乱光度計で測定される値である。

シリカ粒子（b）の形状は、球状、棒状、板状若しくは繊維状又はこれらの2種類以上が合体した形状であることができるが、好ましくは球状である

。尚、ここでいう球状とは、真球状の他、回転楕円体や卵形等の略球状である場合も含む。

シリカ粒子（b）の比表面積は、ポリシロキサン化合物（a）とシリカ粒子（b）との縮合反応物の粘度、及び硬化物の硬度の観点から、BET比表面積で、 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。上記BET比表面積は、 N_2 分子の圧力とガス吸着量とから計算される方法で測定される値である。

また、シリカ粒子（b）はチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ゲルマニウム、ホウ素、リン、窒素、炭素、ガリウム、クロム等の酸化物を形成する元素を含んでもよい。

[0067] 本発明で用いるシリカ粒子（b）は、ポリシロキサン化合物（a）と、及び／又は上記一般式で表されるシラン化合物と縮合するため、表面にシラノール基及び／又はアルコキシル基を有していなくてはならない。シラノール基及び／又はアルコキシル基を有していれば他の有機基で修飾されていても構わない。

[0068] シリカ粒子（b）表面シラノール基数は、 $0.5 \sim 15 \text{ 個}/\text{nm}^2$ であることが好ましい。より好ましくは $1 \sim 3 \text{ 個}/\text{nm}^2$ であり、反応性の観点から、 $0.5 \text{ 個}/\text{nm}^2$ 以上であることが好ましく、一方、硬化成型物の吸水率低下の観点から、 $15 \text{ 個}/\text{nm}^2$ 以下であることが好ましい。シラノール基割合は例えば水溶液や有機溶液中に緩和促進試薬を加えることによって、 ^{29}Si NMR等から求めることができる。

シリカ粒子（b）を分散する溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、PGMEA等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチル

アセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらは、シラノール基を有するシリカ粒子（b）を分散させ易いため、好ましく、これらの混合溶媒でも構わない。使用される分散溶媒の種類は、使用されるシリカ粒子（b）の表面修飾基によって変わる。

[0069] シリカ粒子（b）としては、上記の要件に適合するものを好ましく使用できるが、制限は無く、市販品を使用することもできる。

市販品としては、コロイダルシリカとして、例えば、LEVASILシリーズ（H. C. Starck（株）製）、メタノールシリカゾルIPA-ST、同MEK-ST、同NBA-ST、同XBA-ST、同DMAC-ST、同ST-UP、同ST-OUT、同ST-20、同ST-40、同ST-C、同ST-N、同ST-O、同ST-50、同ST-OL（以上、日産化学工業（株）製）、クオートロンPLシリーズ（扶桑化学（株）製）、OSCALシリーズ（触媒化成工業（株）製）等；粉体状のシリカ粒子として、例えば、アエロジル130、同300、同380、同TT600、同OX50（以上、日本アエロジル（株）製）、シルデックスH31、同H32、同H51、同H52、同H121、同H122（以上、旭硝子（株）製）、E220A、E220（以上、日本シリカ工業（株））、SYLYSIA470（富士シリシア（株）製）、SGフレーク（日本板硝子（株）製）等が挙げられ、粉体状のシリカ粒子として、例えば、アエロジル130、同300、同380、同TT600、同OX50（以上、日本アエロジル（株）製）、シルデックスH31、同H32、同H51、同H52、同H121、同H122（以上、旭硝子（株）製）、E220A、E220（以上、日本シリカ工業（株）製）、SYLYSIA470（富士シリシア（株）製）、SGフレーク（日本板硝子（株）製）等が挙げられる。

[0070] <シリカ粒子含有縮合反応物（A）の製造>

本発明のシリカ粒子含有縮合反応物（A）は、ポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（b）とを反応させて得られる。ポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般

式（１）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（ｂ）の反応は、水素結合のような相互作用でも、共有結合でもよいが、硬化成形物のクラック耐性の観点から、縮合反応による共有結合であることが好ましい。

[0071] 縮合反応の際には、溶媒中に分散した状態でのシリカ粒子（ｂ）をポリシロキサン化合物（ａ）及び／又は上記一般式（１）で表されるシラン化合物と反応させることができる。溶媒としては、水若しくは有機溶媒又はこれらの混合溶媒を使用することができる。使用される有機溶媒の種類は、使用されるシリカ粒子（ｂ）の分散媒によって変わる。使用されるシリカ粒子（ｂ）の分散媒が水系の場合は、水及び／又はアルコール系溶媒をシリカ粒子（ｂ）の水分散媒に加えてからシリカ粒子（ｂ）をポリシロキサン化合物（ａ）及び／又は上記一般式（１）で表されるシラン化合物と反応させてもよいし、シリカ粒子（ｂ）の水溶液中の溶媒を一度アルコール系溶媒に置換してから、シリカ粒子（ｂ）をポリシロキサン化合物（ａ）及び／又は上記一般式（１）で表されるシラン化合物と反応させてもよい。

[0072] シリカ粒子含有縮合反応物（Ａ）は、シリカ粒子（ｂ）とポリシロキサン化合物（ａ）を、シリカ粒子（ｂ）とポリシロキサン化合物（ａ）及び上記一般式（１）で表されるシラン化合物を、又はシリカ粒子（ｂ）と上記一般式（１）で表されるシラン化合物を、反応させて得られるが、硬化成型物のクラック耐性の観点から、ポリシロキサン化合物（ａ）を含むものとシリカ粒子（ｂ）を反応させて得ることが好ましい。

[0073] ポリシロキサン化合物（ａ）と及び／又は上記一般式（１）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（ｂ）との縮合反応の際の溶媒及びシリカ粒子の置換溶媒として使用できるアルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等挙げられ、これらは、水と容易に混合するため好ましい。

[0074] 使用されるシリカ粒子（ｂ）の分散媒がアルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶媒である場合には、水又はアルコール、エーテル、ケトン、

エステル等の溶媒を使用することができる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール等が挙げられる。エーテル溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、PGMEAが挙げられる。ケトン溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エステル溶媒としては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。炭化水素溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0075] シリカ粒子 (b) とポリシロキサン化合物 (a) との縮合反応は、酸性雰囲気下又は塩基性雰囲気下のどちらで行われても構わない。pHの範囲としては、3～10の範囲が好ましく、5～9の範囲がより好ましい。上記範囲で縮合反応を行うと、ゲル化や白濁が起きずに縮合反応させることができるため好ましい。縮合反応の際に触媒を用いてもよく、用いることができる酸触媒、塩基触媒又は金属アルコキシドとしてはポリシロキサン化合物 (a) の製造に用いるものと同じ触媒を挙げることができ、ポリシロキサン化合物 (a) の製造後に触媒を取り除いてもよいが、ポリシロキサン化合物 (a) 製造後に触媒を取り除かずそのままシリカ粒子 (b) を反応させる場合は、触媒を再度加えなくても、ポリシロキサン化合物 (a) を反応させる際に使用した触媒でポリシロキサン化合物 (a) とシリカ粒子 (b) との反応を行うことができる。また、ポリシロキサン化合物 (a) とシリカ粒子 (b) との反応時に改めて触媒を加えても構わない。

また、ポリシロキサン化合物 (a) を製造する際に酸触媒を添加した場合、シリカ粒子 (b) とポリシロキサン化合物 (a) とを反応させる際に、ポリシロキサン化合物 (a) に塩基触媒を添加し、中和又は塩基側にして、縮合反応させても構わない。

[0076] ポリシロキサン化合物 (a) とシリカ粒子 (b) との縮合反応物を製造する際の反応温度は、特に制限は無いが、好ましくは-50℃以上200℃以

下、より好ましくは 0°C 以上 150°C 以下の範囲である。上記の範囲で反応を行うことにより、ポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)との縮合率(ポリシロキサン-シリカ縮合率)を制御することができる。

ポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)の縮合反応の際に使用される水は、上記から選ばれた溶媒を加えた後に、例えば、蒸留等の方法によって取り除き、縮合反応物中の水分及び/又はアルコールを1質量%以下にすることが好ましい。水分及び/又はアルコールの含有量が上記範囲内であると、本発明の感光性シリコーン樹脂組成物を硬化させる際に、収縮が低減され、クラックが入りにくくなるために好ましい。

[0077] ポリシロキサン化合物(a)合成時の縮合反応後、及び/又は、ポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)との縮合反応後に、蒸留、抽出による洗浄、又はイオン交換等の方法により、触媒を取り除くことで、シリカ粒子含有縮合反応物(A)のpHを6以上8以下に調整することが好ましい。

pHが上記範囲内であると、シリカ粒子含有縮合反応物(A)のポットライフが長くなるため好ましい。

[0078] 本発明のシリカ粒子含有縮合反応物(A)は、末端構造 $\text{S}-\text{O}-\text{Y}$ (式中、Yは、 R^2 又は $\text{S}-\text{R}^3$ であり、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は1~20の炭素を含む有機基である中、Yは、 R^2 又は $\text{S}-\text{R}^3$ であり、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は1~20の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^3 はそれぞれ同一でも異なっていてよい。)が、以下式(2)：

$$0 < [\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{R}^3] / ([\text{S}-\text{O}-\text{R}^2] + [\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{R}^3]) \leq 1 \quad (2)$$

{式中、 R^2 と R^3 は、前記したとおりである。}を満たす。

R^2 及び/又は R^3 は、水素原子又は1から20の炭素を含む有機基である。

末端構造 $\text{S}-\text{O}-\text{R}^2$ は、 $\text{S}-\text{O}$ 結合を有し、別の分子との重縮合反応により $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ 結合を有することができる。

[0079] 本明細書中、用語「末端構造 $\text{S}-\text{O}-\text{Y}$ 」には、ケイ素原子が酸素原子に結合していない構造($\text{S}-\text{Y}$) {式中、Yは、 R^2 又は $\text{S}-\text{R}^3$ であり、

R^2 及び R^3 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。}は含まれない。尚、本発明のシリカ粒子含有縮合反応物(A)は「末端構造 $Si-O-Y$ 」以外の末端構造を含んでいてもよい。

[0080] また、式(2)中の $[Si-O-SiR^3_3]$ 及び $[Si-O-R^2]$ を以下のように規定する。

本明細書中、シリカ粒子含有縮合反応物(A)に含まれるSi原子のうちO原子と結合している数が一つのものを「M成分」、O原子と結合している数が二つのものを「D成分」、O原子と結合している数が三つのものを「T成分」、O原子と結合している数が四つのものを「Q成分」という。さらに、M成分のうち、存在する一つの $Si-O$ 結合が $Si-O-Si$ 結合であるものを「M1成分」、 $Si-O-Si$ 結合を持たないものを「M0成分」、D成分で存在する二つの $Si-O$ 結合のうち $Si-O-Si$ 結合を持たないものを「D0成分」、一つであるものを「D1成分」、二つであるものを「D2成分」、T成分で存在する三つの $Si-O$ 結合のうち $Si-O-Si$ 結合を持たないものを「T0成分」、一つであるものを「T1成分」、二つであるものを「T2成分」、三つであるものを「T3成分」、T成分で存在する四つの $Si-O$ 結合のうち $Si-O-Si$ 結合を持たないものを「Q0成分」、一つであるものを「Q1成分」、二つであるものを「Q2成分」、三つであるものを「Q3成分」、そして四つであるものを「Q4成分」という。

[0081] シリカ粒子含有縮合反応物(A)中の各成分の値は、 ^{29}Si NMR測定から算出することができ、例えば、M1成分の ^{29}Si NMR測定でピーク面積を(M1)と表すと、上記式(2)中、 $[Si-O-SiR^3_3]$ は(M1)、 $[Si-O-R^2]$ は(D1)、(T1)の二倍量、(T2)、(Q1)の三倍量、(Q2)の二倍量、及び(Q3)の和として表される。

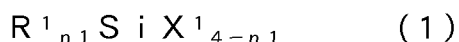
$[Si-O-SiR^3_3] / ([Si-O-R^2] + [Si-O-SiR^3_3])$ の値は0より大きく1以下であることが好ましく、より好ましくは0.1

5より大きく1以下であり、更に好ましくは0.3より大きく1以下である。 $[\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3] / ([\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2] + [\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3])$ の値が0より大きいと感光性シリコーン樹脂組成物中のシラノール基数が減少するため、加熱時の熱重量減少が小さく、吸水率が小さい硬化成型物を得ることができる。

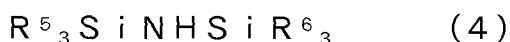
[0082] [ケイ素化合物(c)]

シリカ粒子含有縮合反応物(A)はM1成分に由来する $\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3$ 構造を有する。M1成分に由来する $[\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3]$ 構造は、ポリシロキサン化合物(a)中に含まれていてもよいし、下記一般式(1)及び／又は(3)～(8)で表されるケイ素化合物(c)をポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)の反応の際に同時に反応させて、あるいはポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)の反応後にさらに反応させることによって得られるものであることもできる。

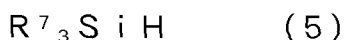
[0083] M1成分となるケイ素化合物(c)の例としては、シラノール基やアルコキシ基と反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成することができれば特に限定されないが、一般式(1)：



{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。}で表されるシラン化合物のうち、 $n1$ が3である化合物、上記一般式(4)：



{式中、 R^5 及び R^6 は、水素原子又は炭素数1～10の炭素を含む有機基であり、複数存在する場合の R^5 及び R^6 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。}で表されるジシラザン化合物、下記一般式(5)：



{式中、 R^7 は、水素原子又は1～10の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^7 は同一でも異なってもよい。} で表されるシラン化合物、下記一般式(6)：



{式中、 R^8 は、水素原子又は1～10の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^7 は同一でも異なってもよい。} で表されるジシラン化合物、下記一般式(7)：

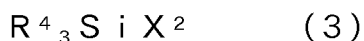


{式中、 R^9 は、水素原子又は1～10の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^7 は同一でも異なってもよい。} で表されるウレア化合物、下記一般式(8)：



{式中、 R^9 は、水素原子又は1～10の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^9 は同一でも異なってもよい。} で表されるジシロキサン化合物、N，Oービス(トリメチルシリル)トリフロロアセトアミド、トリメチルシリルトリフロロメタンスルホネートなどが挙げられ、ポリシロキサン化合物(a)及び／又は上記一般式(1)で表されるシラン化合物とシリカ粒子(b)と、これらのM1成分を含めて縮合させる。

[0084] さらに、反応性及び耐熱性の観点から、M1成分としては、上記一般式(1)で示す化合物のうち、 R^1 が水素原子又は炭素数1～10の炭素を含む有機基であり、 n_1 が3である場合の下記一般式(3)：



{式中、 R^4 は、水素原子又は炭素数1～10の炭素を含む有機基、 X^2 は水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基、複数存在する場合の R^4 は同一でも異なってもよい。} 又は下記一般式(4)：



{式中、 R^5 及び R^6 は、水素原子又は炭素数1～10の炭素を含む有機基で

あり、複数存在する場合の R^5 及び R^6 は、それぞれ、同一でも異なっているもよい。} で表される一種類以上のケイ素化合物(c)であることが好ましい。

[0085] ケイ素化合物(c)は、1種で又は2種以上の組み合わせで利用できる。また、上記ケイ素化合物(c)は、ニートで加えてもよく、後述の活性水素を持たない溶媒中に希釈して加えてもよい。2種類以上の組み合わせで使用する場合には、製造する際に一度に加えても、段階的に加えてもよい。

[0086] 上記一般式(3)中の R^4 は、水素原子又は炭素数1~10の有機基であり、具体的には、 R^1 について例示した有機基が挙げられる。中でも耐熱性の観点から水素原子、ビニル基、メチル基、エチル基及びフェニル基、アクリロキシメチル基、アクリロキシエチル基、アクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基、メタクリロキシエチル基、メタクリロキシプロピル基、スチリル基、ノルボルネイル基が好ましい。

[0087] 上記一般式(3)中の X^2 は、水酸基又は加水分解可能な置換基であり、 X^1 について先に例示した置換基であることができ、中でも $Si-O-Si$ 結合の形成し易さ観点から、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基及びアセトキシ基であることが好ましい。

ケイ素化合物(c)として利用できる一般式(3)の化合物においては、シラノールとの反応性の観点から、 X^2 がハロゲン原子であることが好ましく、特にC1原子であることがより好ましい。

[0088] X^2 がC1原子であるハロゲン化シランとしては、具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン等のアルキルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等の不飽和炭化水素基含有クロロシラン、トリフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン等の芳香族基含有クロロシラン、ジメチルシクロヘキシルクロロシラン、ジシクロヘキシルメチルクロロシラン、ジメチルシクロペンチルクロロシラン、ジシクロペンチルメチルクロロシラン等の脂肪族基含有クロロシラン、アクリロキシプロピル

ジメチルクロロシラン、メタクロキシプロピルジメチルクロロシラン、スチリルジメチルクロロシラン等のラジカル重合性不飽和炭素二重結合を有するクロロシラン等が挙げられる。

[0089] 一般式(4)中の R^5 及び R^6 は、水素原子又は炭素数1～10の有機基であり、具体的には、 R^1 について例示した有機基が挙げられる。中でも、耐熱性の観点からメチル基、エチル基、シクロヘキシル基及びフェニル基が好ましい。

一般式(4)式で表されるシリルアミン類としては、具体的には、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザンリチウム、テトラメチルジシラザンリチウム、ジビニルテトラメチルジシラザンリチウム、ヘキサメチルジシラザンナトリウム、テトラメチルジシラザンナトリウム、ジビニルテトラメチルジシラザンナトリウム、ヘキサメチルジシラザンカリウム、テトラメチルジシラザンカリウム、ジビニルテトラメチルジシラザンカリウムが挙げられる。

[0090] ケイ素化合物(c)の使用量は、ケイ素化合物(c)以外のポリシロキサン化合物(a)と、及び／又は上記一般式(1)で表されるシラン化合物(ポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)との縮合時にケイ素化合物(c)も反応させる場合)、又は、ケイ素化合物(c)以外のポリシロキサン化合物(a)と、及び／又は上記一般式(1)で表されるシラン化合物とシリカ粒子(b)との縮合生成物(該縮合生成物に対してケイ素化合物を更に反応させる場合)が持つシラノール含有量に対して、モル当量で、好ましくは0.1倍～10倍、より好ましくは0.5倍～5倍、さらに好ましくは0.7倍～2倍、最も好ましくは0.7倍～1.5倍である。上記使用量は、耐熱性の観点から、0.1倍以上であることが好ましく、収率の観点から10倍以下であることが好ましい。尚、上記シラノール含有量は下記の方法で測定できる。すなわち、ガスクロマトグラム分析により加水分解率を算出し、 ^{29}Si NMR分析より縮合率を算出し、ポリシロキサン化合物(a)中、又はポリシロキサン化合物(a)とシリカ粒子(b)との縮合生成物中に

含まれるシラノール量を算出する。

[0091] シリカ粒子含有縮合反応物（A）を得るにあたって、ポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（b）をワンポットで縮合させ製造してもよいし、ポリシロキサン化合物（a）を製造してからシリカ粒子（b）を縮合させてもよいし、ポリシロキサン化合物（a）を製造してからシリカ粒子（b）を縮合させ、さらにポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物を縮合させてもよい。

また、さらにケイ素化合物（c）を縮合させる際、ポリシロキサン化合物（a）と及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（b）とケイ素化合物（c）を同時に縮合させてもよいし、ポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物を加水分解縮合反応させる際にケイ素化合物（c）を同時に縮合させてからシリカ粒子（b）と反応させてもよいし、ポリシロキサン化合物（a）を得た後ケイ素化合物（c）と反応させてからシリカ粒子（b）と反応させてもよいし、先にシリカ粒子（b）とケイ素化合物（c）を反応させてからポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物を反応させてもよいし、ポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（b）の縮合反応物が得てから、さらにケイ素化合物（c）を反応させてもよいが、反応性の観点から、ポリシロキサン化合物（a）及び／又は上記一般式（1）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（b）の縮合反応物が得てから、さらにケイ素化合物（c）を反応させるのが好ましい。

[0092] ケイ素化合物（c）が、アルコキシシランである場合は、上記ポリシロキサン化合物（a）とシリカ粒子（b）との反応と同様の方法を用いてケイ素化合物を縮合反応させることができる。

ケイ素化合物（c）が、ハロゲン化シラン、ジシラザン誘導体等のように活性水素との反応性が高いものである場合は、ケイ素化合物の反応を、水、

アルコール等の活性水素を持たない溶媒中で行うことが好ましい。好ましい溶媒としては、例えば、エステル、ケトン、エーテル、脂肪族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、アミド化合物等が挙げられる。

上記エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン等が挙げられる。

[0093] 上記エーテルとしては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルのような多価アルコールの水酸基の全てをアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル、多価アルコールの水酸基のすべてをアルキルエーテル化及び／又はエステル化した多価アルコールエステル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、PGMEA等が挙げられる。

[0094] 上記脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

上記アミド化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

これらの溶媒は単独で使用してもよいし、複数の溶媒を組み合わせで使用しても構わない。また、上記溶媒を用いずにバルク中で反応を行ってもよい。

また、ケイ素化合物(c)以外のハロゲン化シラン、具体的には上記一般式(1)のn1が1又は2であるシラン化合物、を反応させる際にもケイ素化合物(c)と同様な溶媒を用いて反応させることができる。

[0095] 低分子量成分のポリマー生成が少なく、耐熱性が良好な樹脂を得られる点で、水の含有量が0.0001～5質量%である反応系中で行うことが好ましい。

ケイ素化合物(c)として一般式(3)で示す化合物を用いる際の反応には、縮合速度の観点から、有機塩基を触媒又は、ケイ素化合物の捕捉剤として用いることが好ましい。

有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。これらの有機塩基は、1種で又は2種以上を混合して使用できる。

[0096] 有機塩基の使用量は、ケイ素化合物(c)の種類によって変わり、ケイ素化合物(c)がハロゲン化シランの場合には、ケイ素化合物の当量に対して、0.1倍以上20倍当量以下であることが、シリル化反応の進行し易さの観点から好ましく、0.5倍以上10倍当量以下であることがより好ましい。有機塩基はハロゲン化シランの捕捉剤となり、副生塩が生じる。

ケイ素化合物(c)以外のハロゲン化シラン、具体的には上記一般式(1)のn1が1又は2であるシラン化合物、を反応させる際にもケイ素化合物(c)と同様な有機塩基を用いて反応させることができ、この場合の有機塩基の使用量はシラン化合物中のハロゲンの当量に対して0.1倍以上20倍当量以下であることが、シリル化反応の進行し易さの観点から好ましく、0

、 5 倍以上 10 倍当量以下であることがより好ましい。

ケイ素化合物 (c) がアルコキシシランの場合には、ケイ素化合物 (c) の使用量は、有機塩基に対して 0.001 当量以上 2 当量以下であることが好ましい。

[0097] ケイ素化合物 (c) として一般式 (3) で示す化合物を用いる際の反応温度は、特に制限は無いが、好ましくは -78°C 以上 200°C 以下、より好ましくは -20°C 以上 150°C 以下の範囲である。

ケイ素化合物 (c) として一般式 (3) で示す化合物を用いる際の反応後は、水洗、抽出、析出、イオン交換、ろ過等の方法で、発生した塩酸塩、及び反応系中の有機塩基を除去、精製することが好ましい。これらの方法により、本発明のシリカ粒子含有縮合反応物の pH を 6 以上 8 以下に調整することが好ましい。pH が上記範囲内であると、本発明の縮合反応物のポットライフが長くなるため好ましい。

また、ケイ素化合物 (c) 以外のハロゲン化シラン、具体的には上記一般式 (1) の n_1 が 1 又は 2 であるシラン化合物、を反応させる際にもケイ素化合物 (c) と同様な反応温度、有機塩基の除去及び精製工程を用いることができる。

[0098] ケイ素化合物 (c) として一般式 (4) で示す化合物を用いる際、有機塩基が発生する場合の反応は、縮合速度及び系中の pH 制御の観点から、発生した有機塩基を系中から除去するために、不活性ガスを用いてバブリングを行ってもよい。反応後は、水洗、抽出、析出、イオン交換、ろ過等の方法で、発生した塩酸塩、金属アミド及び反応系中の有機塩基を除去、精製することが好ましい。これらの方法により、本発明のシリカ粒子含有縮合反応物の pH を 6 以上 8 以下に調整することが好ましい。pH が上記範囲内であると、本発明の縮合反応物のポットライフが長くなるため好ましい。

ケイ素化合物 (c) として一般式 (4) で示す化合物を用いる際の反応温度は、特に制限は無いが、好ましくは -78°C 以上 200°C 以下、より好ましくは -20°C 以上 150°C 以下の範囲である。

[0099] シリカ粒子含有縮合反応物の精製の際には、上記から選ばれる溶媒を加えた後に分液や、蒸留する方法等によって系中の水を取り除くことが好ましい。

シリカ粒子含有縮合反応物中に含まれる水分は1質量%以下であることが好ましい。この場合、縮合反応物を硬化させる際に、重量の低下が少なく、収縮が低減され、クラックが入り難くなるため好ましい。水分の含有量は、例えば、ガスクロマトグラムや、カールフィッシャー法で測定できる。

また、シリカ粒子含有縮合反応物中に含まれる溶媒は、1質量%以下であることが好ましい。この場合、感光性シリコン樹脂組成物を硬化させる際に、重量の低下が小さく、収縮が低減され、クラックが入り難くなるため好ましい。溶媒の含有量は、例えば、ガスクロマトグラムを用いて測定できる。

[0100] 本発明のシリカ粒子含有縮合反応物（A）は、ポリシロキサン化合物（a）と及び／又は一般式（1）で表されるシラン化合物とシリカ粒子（b）とを少なくとも含む反応成分の縮合反応により得られる。

本明細書中、「反応成分」とは、シリカ粒子含有縮合反応物において縮合構造を形成することになる成分を意味する。反応成分中のシリカ粒子（b）の含有率は、1質量%以上80質量%以下であることが好ましい。上記含有率は、硬化膜の硬度向上の観点から、1質量%以上が好ましく、該縮合反応物の粘度の観点から、80質量%以下が好ましい。上記含有率は、より好ましくは10質量%以上70質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以上60質量%以下である。シリカ粒子（b）の含有率はシリカ粒子含有縮合反応物（A）中のシリカ粒子（b）の反応成分の質量%で表され、シリカ粒子（b）の反応成分の質量%は反応に使用したシリカ粒子（b）の質量より算出される。シリカ粒子（b）以外の反応成分はポリシロキサン化合物（a）及び／又は一般式（1）で表されるシラン化合物とケイ素化合物（c）を含み、20質量%以上99質量%以下であることが好ましい。

[0101] シリカ粒子含有縮合反応物（A）のシリカ粒子（b）以外の反応成分は、

シリカ粒子（b）を除く反応成分を100モル%として、反応に使用した原料のモル比と、 ^1H NMR及び ^{29}Si NMR測定からモル%として算出することができる。反応に使用したD成分、T成分、Q成分は、使用した原料からそのモル比を算出し、M成分については、 ^{29}Si NMR測定の面積比及び ^1H NMRで観察される特定官能基の面積比より、モル比を算出することができる。

シリカ粒子含有縮合反応物（A）におけるシリカ粒子（b）を除く部分におけるM成分、D成分、T成分、及びQ成分の合計モル数に対するM成分のモル割合 $\{ \text{M成分} / (\text{M成分} + \text{D成分} + \text{T成分} + \text{Q成分}) \} \times 100$ は、好ましくは1～50mol%である。かかる割合が、50mol%以下であることは、反応性の観点から好ましく、1mol%以下あることは、シリカ粒子含有縮合反応物（A）のポットライフの観点から好ましい。

[0102] 本発明においては、該縮合反応物中の珪素の、シロキサン結合、水酸基との直接結合、及び前述の加水分解性基との直接結合をそれぞれ形成している結合手の合計数に対する、該シロキサン結合を形成している結合手の数の割合として定義される、縮合反応物縮合率は、縮合構造形成による高硬度化及びタック性低減の効果を良好に得る観点から、40mol%以上100mol%以下であることが好ましく、より好ましくは50mol%以上100mol%以下、さらに好ましくは60mol%以上100mol%以下である。

[0103] 上記縮合反応物の縮合率は、 ^{29}Si NMRで分析することにより、M0、M1、D0、D1、D2、T0、T1、T2、T3、Q0、Q1、Q2、Q3、Q4成分を確認することによって算出できる。

シリカ粒子含有シリコン縮合反応物の縮合率は、 ^{29}Si NMRの各珪素ピークの面積比より、下記のように算出できる。

例えば、D1成分のピーク面積を（D1）と表す。

縮合した珪素面積：

$$\{ (M1) + (D1) + (D2) \times 2 + (T1) + (T2) \times 2 + (T3) \}$$

$$\times 3 + (Q1) + (Q2) \times 2 + (Q3) \times 3 + (Q4) \times 4\}$$

全珪素面積：

$$\{(M0) + (M1)\} + \{(D0) + (D1) + (D2)\} \times 2 + \{(T0) + (T1) + (T2) + (T3)\} \times 3 + \{(Q0) + (Q1) + (Q2) + (Q3) + (Q4)\} \times 4$$

$$\text{縮合率} = (\text{縮合した珪素面積}) / (\text{全珪素面積}) \times 100$$

[0104] シリカ粒子含有縮合反応物（A）の質量平均分子量は、好ましくは1,000以上200,000以下の範囲、より好ましくは1,000以上100,000以下である。質量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で、標準ポリメチルメタクリレート換算により求めることができる。該縮合反応物の質量平均分子量が1,000以上の場合、硬化物を高耐熱性にし、さらにシリカ粒子含有縮合反応物（A）のポットライフが長くなり、質量平均分子量が200,000以下の場合、シリカ粒子含有縮合反応物（A）の粘度を低くすることができるため、型充填性が向上し、形状転写性が向上する。

[0105] シリカ粒子含有縮合反応物（A）は光重合性官能基を有する。本明細書中で光重合性官能基とは、光を照射することで重合することができる官能基であり、光重合開始剤（B）の存在下、光照射による重合反応が一種類の官能基で起こるものも、二種類以上の官能基を組み合わせることではじめて重合が起こるものも含む。光重合の種類としては、ラジカル重合、カチオン重合及びエンチオール反応による付加反応が挙げられる。

[0106] 光重合性官能基としては（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、グリシジル基、オキセタン、ビニルエーテル、メルカプト基、スチリル基、ノルボルネイル基、ビニル基、アリル基、及びその他の不飽和炭素結合を有する基が挙げられ、これらの各種の炭化水素基の水素原子又は主骨格の一部が、炭化水素基、エーテル結合、エステル基（結合）、水酸基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルボン酸無水物結合、チオエーテル結合、スルホン基、アルデヒド基、アミノ基、置換アミノ基、アミド基（結合）

、イミド基(結合)、イミノ基、ウレア基(結合)、ウレタン基(結合)、イソシアネート基、シアノ基等の極性基(極性結合)あるいはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等から選ばれる置換基で部分置換されたものでもよい。

中でもシリカ粒子含有縮合反応物(A)中の光重合性官能基は、シリカ粒子含有縮合反応物(A)の合成時の反応性の観点から、好ましくは(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ノルボルネイル基、エポキシ基、メルカプト基であり、硬化性の観点から、より好ましくは(メタ)アクリロイル基及び／又はスチリル基であり、硬化収縮の観点から、さらに好ましくはエポキシ基及び／又はメルカプト基である。

[0107] 本発明においては、光重合性官能基は縮合反応等でシリカ粒子(b)表面に修飾してもよいが、耐クラック性の観点から、ポリシロキサン化合物(a)及び／又はケイ素化合物(c)が光重合性官能基を含有することが好ましい。

特に、上記一般式(1)で表されるシラン化合物及びその縮合物、並びに上記一般式(2)又は上記一般式(3)で表されるケイ素化合物(c)のうち少なくともいずれかがラジカル重合可能な不飽和炭素2重結合基を含有し、該ラジカル重合可能な不飽和炭素2重結合基が結合しているケイ素原子の割合が、これらの成分に含まれる全ケイ素原子のうち5mol%以上80mol%以下であることが好ましく、10mol%以上70mol%以下であることがより好ましく、15mol%以上50mol%以下であることがさらに好ましい。上記割合を5mol%以上にする事で、硬化物を高硬度にすることができ、80mol%以下にする事で、硬化物を高耐熱性、高耐光性、及び低収縮にすることができる。

上記割合は、シリカ粒子含有縮合反応物(A)の反応成分のモル比から算出することができ、反応に使用した原料のモル比と溶液又は固体で $^1\text{H NMR}$ 分析及び $^{29}\text{Si NMR}$ 分析することによって算出することができる。

[0108] [光重合開始剤(B)]

本発明に係る感光性シリコーン樹脂組成物には、感光性を付与する目的で、光重合開始剤（B）を添加する。光重合開始剤（B）を添加することにより感光性シリコーン樹脂組成物の光ラジカル重合及び／又は光カチオン重合を進行させることができる。好ましい光重合開始剤（B）としては、波長365nmに吸収を持つ以下の化合物が挙げられる。

（光ラジカル重合開始剤）

（1）ベンゾフェノン誘導体：例えば、ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、

（2）アセトフェノン誘導体：例えば、トリクロロアセトフェノン、2，2'-ジエトキシアセトフェノン、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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、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、フェニルグリオキシル酸メチル、(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)（BASF株式会社製IRGACURE（登録商標）127）、

（3）チオキサントン誘導体：例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、

（4）ベンジル誘導体：例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、

（5）ベンゾイン誘導体：例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、

（6）オキシム系化合物：例えば、1-フェニル-1，2-ブタンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1，2-プロパ

ンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、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)](BASF株式会社製IRGACURE(登録商標) OXE01)、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)(BASF株式会社製IRGACURE(登録商標) OXE02)、

[0109] (7) α -ヒドロキシケトン系化合物：例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、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、

(8) α -アミノアルキルフェノン系化合物：例えば、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(BASF株式会社製IRGACURE(登録商標) 369)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、

(9) フォスフィンオキサイド系化合物：例えば、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、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、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(BASF株式会社製LUCIRIN(登録商標) TPO)、

(10) チタノセン化合物：例えば、ビス(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1

ーイル) フェニル) チタニウム、

(11) ベンゾエイト誘導体：例えば、エチルー p - (N, N - ジメチルアミノベンゾエイト)、

(12) アクリジン誘導体：例えば、9 - フェニルアクリジン。

[0110] (光カチオン重合開始剤)

陰イオンとして、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^{2-} 、 BF_4^- 、 SnCl_6^- 、 FeCl_4^- 、 BiCl_5^{2-} などを持つアリールジアゾニウム塩が挙げられる。また、陰イオンとして、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^{2-} 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、 F_2PO_2^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などを持つジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールセレノニウム塩を用いることができる。さらに、陰イオンとして、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- などを持つジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキルー 4 - ヒドロキシフェニルスルフォニウム塩、 α - ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル、N - ヒドロキシイミドスルホネート、 α - スルホニロキシケトン、 β - スルホニロキシケトンなどのスルホン酸エステル、鉄のアレン化合物、シラノール - アルミニウム錯体、 o - ニトロベンジル - トリフェニルシリルエーテルなどが挙げられる。 PF_6^- 、 AsF_6^- を持つアリールジアゾニウム塩も挙げられる。

市販品としては、例えば、SP - 150、SP - 152、SP - 170、SP - 172 (株式会社 ADEKA 製のオプトマー) が挙げられる。

光ラジカル重合開始剤と、光カチオン重合開始剤は、それぞれ、単独で用いても複数を混合して使用してもよく、また、光ラジカル開始剤と光カチオン開始剤を併用してもよいが、光ラジカル開始剤の方が硬化性の観点で好ましい。

[0111] 上記した光ラジカル開始剤の中では、高感度の点で、上記 (2) アセトフェノン誘導体、上記 (8) α - アミノアルキルフェノン系化合物、又は上記 (9) フォスフィンオキサイド系化合物が好ましい。さらに、成形物の高透明性及び高感度の点で、上記 (9) フォスフィンオキサイド系化合物、中で

も、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シド（BASF株式会社製LUCIRIN（登録商標）TPO）が好ましい。

上記した光カチオン開始剤の中では、ポリシロキサン化合物（a）との相溶性の観点からヨードニウム塩タイプの開始剤が特に好ましい。ヨードニウム塩タイプの開始剤は、例えば、下記構造式で示されるヨードニウム {4- {2メチルプロピル} フェニル} } {4-メチルフェニルヘキサフルオロフォスフェイト}（BASF株式会社製、IRGACURE（登録商標）250）として入手可能である。

[0112] また、光重合開始助剤、鋭感剤、熱ラジカル開始剤をさらに併用してもよく、熱ラジカル開始剤としては、ケトンパーオキシド系、パーオキシケタール系、ハイドロパーオキシド系、ジアルキルパーオキシド系、ジアシルパーオキシド系、パーオキシジカーボネート系、パーオキシエステル系等の各種有機過酸化物を用いることができる。

光重合開始剤（B）の量としては、他の添加剤分量に依存するが、シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量部に対して、0.01質量部以上50質量部以下が好ましく、0.05質量部以上10質量部以下がより好ましく、0.1質量部以上5質量部以下がさらに好ましい。0.01質量部以上であると露光に際して、光重合が十分に進行するだけの活性種が供給され、露光部の硬化が十分に進行するので、実用的な硬化成形物を得ることができ、50質量部以下であると、塗膜表面付近での露光吸収が大きくなり過ぎず、基板面付近まで露光光線が到達し、光重合が膜厚方向で均一となるため、実用的な硬化成形物を得ることができ、また光硬化後や熱によるベーク後の着色が少ない。

[0113] [分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）]

本発明に係る感光性シリコーン樹脂組成物には、屈折率の向上、硬化性の向上、密着性の向上、硬化成形物の柔軟性の向上、及び感光性樹脂組成物の低粘度化によるハンドリング性向上を含む優れた特性を有する感光性樹脂組

成物を提供する目的のために、分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）を、添加することが好ましい。分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）は、単独で又は2種以上の混合物として使用してもよい。化合物（C）中の光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、グリシジル基、オキセタン、ビニルエーテル、メルカプト基、スチリル基、ノルボルネイル基、ビニル基、アリル基、及びその他の不飽和炭素結合を有する基が挙げられ、これらの各種の炭化水素基の水素原子又は主鎖骨格の一部が、炭化水素基、エーテル結合、エステル基（結合）、水酸基、チオエーテル基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボン酸無水物結合、チオエーテル結合、スルホン基、アルデヒド基、アミノ基、置換アミノ基、アミド基（結合）、イミド基（結合）、イミノ基、ウレア基（結合）、ウレタン基（結合）、イソシアネート基、シアノ基等の極性基（極性結合）あるいはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等から選ばれる置換基で部分置換されたものが挙げられ、硬化性の観点からは（メタ）アクリロイル基及び／又はスチリル基がより好ましく、硬化時の低収縮性の観点からはエポキシ基及び／又はメルカプト基がより好ましく、化合物の種類が多いことによる粘度や屈折率の調整容易性の観点から、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましい。

- [0114] 分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物の例として、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-エチルヒドロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタレート、2-エチル、2-ブチル-プロパンジオール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリ

レート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、EO変性クレゾール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート（メタ）アクリレート、

- [0115] オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ECH変性フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコールーテトラメチレングリコール）（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコールー

テトラメチレングリコール) (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリル化イソシアヌレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、パラフェニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、パラフェニルフェニル (メタ) アクリレート、フェニルグリシジルエーテル (メタ) アクリレート、3~15モルのエチレンオキサイドで変性させたフェノール (メタ) アクリレート、1~15モルのエチレンオキサイドで変性させたクレゾール (メタ) アクリレート、1~20モルのエチレンオキサイドで変性させたノニルフェノール (メタ) アクリレート、1~15モルのプロピレンオキサイドで変性させたノニルフェノール (メタ) アクリレート、1~30モルのエチレングリコール鎖を含むジ (メタ) アクリレート、1~30モルのプロピレングリコール鎖を含むジ (メタ) アクリレート、1~30モルのエチレンオキサイドで変性させたビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、1~30モルのプロピレンオキサイドで変性させたビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、1~30モルのエチレンオキサイドで変性させたビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、及び1~30モルのプロピレンオキサイドで変性させたビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ)

アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1～15モルのプロピレンオキサイドで変性させたトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1～20モルのエチレンオキサイドで変性させたトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1～20モルのエチレンオキサイドで変性させたペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1～20モルのエチレンオキサイドで変性させたグリセリルトリ（メタ）アクリレート、1～20モルのプロピレンオキサイドで変性させたグリセリルトリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチル化ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、1モルのアルキル基で変性させたジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、2モルのアルキル基で変性させたジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、3モルのアルキル基で変性させたジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニロキシエチル（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジメチロールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0116] 分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物の添加量は、シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量部に対して0質量部以上900質量部以下であることが好ましく、5質量部以上300質量部以下であることがより好ましい。分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物）を、シリカ粒子

含有縮合反応物（A）へ添加することにより、温度衝撃によるクラックを防ぐことができる。分子内に（メタ）アクリロイル基を有する化合物の添加量が（A）シリカ粒子含有縮合反応物100質量部に対して900質量部以下であれば、硬化成形物は、より優れた高屈折率、高透過性、及び高耐熱性を有することができる。

[0117] 感光性樹脂組成物に、上記化合物（C）成分として、炭素環及び／又は複素環化合物を有する化合物を含むことは、屈折率の維持、アッペ数の向上、収縮率の低下、及び硬化成形物の硬度向上等の観点から好ましい。

例として、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルー2-エチルヒドロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタレート、ベンジル（メタ）アクリレート、EO変性クレゾール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、パラクミルフエノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ECH変性フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、パラフェニルフエノキシエチル（メタ）アクリレート、パラフェニルフエニル（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、3～15モルのエチレンオキサイドで変性させたフェノール（メタ）アクリレート、1～15モルのエチレンオキサイドで変性させたクレゾール（メタ）アクリレート、1～20モルのエチレンオキサイドで変性させたノニルフエノール（メタ）アクリレート、1～15モルのプロピレンオキサ

イドで変性させたノニルフェノール（メタ）アクリレート、1～30モルのエチレンオキサイドで変性させたビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1～30モルのプロピレンオキサイドで変性させたビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1～30モルのエチレンオキサイドで変性させたビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、及び1～30モルのプロピレンオキサイドで変性させたビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジメチロールジ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリル化イソシアヌレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、イミド（メタ）アクリレート、ペンタメチルピペリジル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0118] 中でも、屈折率、及びアッペ数の向上、及び入手性の観点から、炭素環及び／又は複素環化合物を有する（メタ）アクリレート化合物としては、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1つの化合物であることが好ましい。

また、分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）として反応性オリゴマーを添加してもよく、反応性オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル、ポリエー／チオール、ポリブタジエン、ポリスチリルエチルメタクリレート等が挙げられる。これらの反応性オリゴマーには単官能不飽和化合物と多官能不飽和化合物が含まれるが、単官能不飽和化合物と多官能不飽和化合物のどちらを用いてもよいし、複数の化合物を混合して使用しても構わない。上

記反応性オリゴマーを添加する場合の添加量は、他の添加剤成分量に依存するが、（A）シリカ粒子含有縮合反応物100質量部に対して、0質量部以上900質量部以下が好ましく、900質量部以下であれば、硬化成形物は、より優れた高屈折率、高透過性、及び高耐熱性を有することができる。

[0119] 本発明の樹脂組成物には、各種支持基材との接着性を向上させる目的で、分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）として接着補助剤を添加してもよい。接着補助剤としては、シランカップリング剤が挙げられる、より具体的には、例えば、珪素原子に直接結合した水素原子を含有するアルコキシシラン、エポキシ基、チオール基を含有するアルコキシシラン、ビニル基等の不飽和結合を含有するアルコキシシラン等の有機アルコキシシラン化合物、並びに、これらの有機アルコキシシラン化合物の一部又は全てのアルコキシシランが加水分解された化合物、及びその縮合物が挙げられる。例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N-2（アミノエチル）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-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシ

シラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3ジメチルブチリデン)、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(p-ビニルベンジル)-N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン塩酸塩、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0120] 上記シランカップリング剤の添加量は、他の添加剤成分量に依存するが、(A) シリカ粒子含有縮合反応物100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下が好ましく、0.05質量部以上5質量部以下がより好ましい。シランカップリング剤の添加量は、接着性が向上する観点から、(A) シリカ粒子含有縮合反応物100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、保存安定性の観点から10質量部以下が好ましい。

[0121] 感光性シリコーン樹脂組成物の光重合性官能基当量の下限は、クラック耐性の観点から0.5mmol/g以上であることが好ましく、1.0mmol/g以上であることがより好ましく、1.2mmol/g以上であることがさらに好ましい。また、感光性シリコーン樹脂組成物の光重合性官能基当量の上限は、光照射による硬化時の体積収縮の観点から4.5mmol/g以下であることが好ましく、4.0mmol/g以下であることがより好ましく、3.5mmol/g以下であることがさらに好ましい。

ここで光重合性官能基当量は、感光性シリコーン樹脂組成物1gあたりの

光重合性官能基当量のモル数であり、光重合性官能基はシリカ粒子含有縮合物（Ａ）及び分子内に光重合性官能基を有する化合物（Ｃ）に由来するものである。シリカ粒子含有縮合物（Ａ）に由来する光重合性官能基当量は、シリカ粒子含有縮合物（Ａ）を製造する際に用いた原料中の光重合性官能基のモル量を、得られたシリカ粒子含有縮合物（Ａ）の重量で割ることである。分子内に光重合性官能基を有する化合物（Ｃ）に由来する光重合性官能基当量は分子中の光重合性官能基数を分子量で割ることによって算出できる。シリカ粒子含有縮合物（Ａ）の光重合性官能基当量を X （Ａ）、分子内に光重合性官能基を有する化合物（Ｃ）の光重合性官能基当量を Y （Ｃ）とし、感光性シリコン樹脂組成物中のシリカ粒子含有縮合物（Ｃ）の重量比を Y （Ｃ）としたとき、感光性シリコン樹脂組成物中の光重合性官能基当量は X （Ａ） $\times Y$ （Ａ） $+ X$ （Ｃ） $\times Y$ （Ｃ）で算出できる。

[0122] [酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤 (D)]

本発明に係る感光性シリコーン樹脂組成物には、耐熱性及び耐光性を向上させる観点から、酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（Ｄ）を添加してもよい。酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（Ｄ）としては、例えば、以下の物質を挙げることができる。

算を禁ぜるゝと力である。

(1) ビンダー・フエノール系酸化防止剤：ベンタエリスリトール・トリキ
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'-ヘキサソ-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）プロピオナミド〕、ベンゼンプロパノ酸
，3，5-ビス（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシ，C7-C9
鎖状アルキルエチル、3，3'，3'，5'，5'，5'-ヘキサ-1

tert-ブチル-a, a', a''- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) 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、4, 6-ビス (ドデシルチオメチル) -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性生物、2, 4, 6-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、2, 4-ジメチル-6- (1-メチルペンタデシル) フェノール、

(2) リン系熱安定剤：トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト、ビス [2, 4-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -6-メチルフェニル] エチルエステル亜リン酸

(3) イオウ系熱安定剤：ジドデシル3, 3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル3, 3'-チオジプロピオネート

[0123] (4) ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -p-クレゾール、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-6-ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) フェノール、2- [5-クロロ (2H) -ベンゾトリアゾール-2-イル] -4-メチル-6- (tert-ブチル) 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、2, 2'-メチレンビス [6- (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- t e
 rt-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートとエチレングリコ
 ール 300 の反応生成物、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -
 6-トプシル-4-メチルフェニル
 (5) シアノアクリレート系紫外線吸収剤：2, 2-ビス { [2-シアノ-
 3, 3-ジフェニルアクリロイル] メチル } プロパノ-1, 3-ジイル=ビ
 ス (2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート)、2-シアノ-3, 3-
 -ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル
 酸 2-エチルヘキシル
 (6) トリアジン系紫外線吸収剤：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] -フェニル
 [0124] (7) ベンゾフェノン系紫外線吸収剤：オクタベンゾ、2, 2'-ジビト
 ロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-4, 4'-チトラ
 ヒドロベンゾフェノン
 (8) ヒンダードアミン系光熱安定剤：ジブチルアミン・1, 3, 5-トリ
 アジン・N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ヒドロシリ
) -1, 6-ヘキサメチレンジアミンと N- (2, 2, 6, 6-チトラメチ
 ル-4-ヒドロシリ) ブチルアミンの重縮合物、ポリ [{6- (1, 3
 , 3-チトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジ
 イル } { (2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ヒドロシリ) イミノ } ヘキ
 サメチレン } { (2, 2, 6, 6-チトラメチル-4-ヒドロシリ) イミノ }
]、コハク酸ジメチルと 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-チトラメチル-
 1-ヒドロリジンエタノールの重合物、オレフィン (C20-C24) ・無水
 アレイン酸・4-アミノ-2, 2, 6, 6-チトラメチルヒドロリジン共重合
 物、ビス (1, 2, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドリジン) [[3,
 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドリキシフェニル] メチル]
 ブチルプロポネート、ビス (1, 2, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドリ
 ジル) セバケート、メチル 1, 2, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドリ

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、 N,N' －ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－ N,N' －ジホルミルヘキサメチレンジアミン

（９）その他熱安定剤：３，４－ジヒドロ－２，５，７，８－テトラメチル－２－（４，８，１２－トリメチルトリデシル）－２ H －ベンゾピラン－６－オール、２，３－ビス〔〔３－〔３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル〕プロピオニル〕〕プロピオノヒドラジド

（１０）その他紫外線吸収剤：２－エチルヘキシル－４－メトキシシンナマート、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が挙げられる。

[0125] 酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（Ｄ）は、感光性シリコーン樹脂組成物への溶解性の観点から、上記（１）ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び（７）ヒンダードアミン系光熱安定剤がより好ましく、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〕（ＢＡＳＦ株式会社社製ＩＲＧＡＮＯＸ（登録商標） ２４５）がさらに好ましい。

酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（Ｄ）は、単独で使用しても、複数を合わせて使用してもよい。

酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（Ｄ）量は、他の添加剤分量に依存するが、（Ａ）シリカ粒子含有縮合反応物１００質量部に対して、０質量部以上５０質量部以下が好ましく、０質量部を超えて５質量部以下がより好ましく、０．１質量部以上２質量部以下がさらに好ましい。

酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（Ｄ）を加えることで、窒素雰囲気下での熱安定性に加え、空気雰囲気下での熱安定性も向上する。

[0126] 本発明の感光性シリコーン樹脂組成物には、前記した（Ａ）～（Ｄ）成分に加えて、無機フィラーをさらに添加してもよい。無機フィラーは、光透過性への悪影響を避けるため、目的の用途において使用する波長以下の平均粒子径を有するものが好ましく、平均粒子径は、好ましくは１００ｎｍ以下で

ある。無機フィラーは、樹脂において、例えば機械的物性を改善する場合及び熱伝導性を向上させる場合がある。無機フィラーの平均粒子径の下限は特に限定はないが、樹脂組成物の粘度が低く良好な成形性を有するため、0.1 nm以上であることが好ましい。尚、上記平均粒子径は、BETの比表面積から計算で求められる値である。無機フィラーの添加量は、目的に応じて選択でき、他の添加剤成分量に依存するが、シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量部に対して、例えば、1～60質量部、より好ましくは5～60質量部、さらに好ましくは5～40質量部であることができる。

[0127] また、本発明の感光性シリコーン樹脂組成物は、前記した（A）～（D）成分に加えて、さらに溶媒を添加して粘度を調整することもできる。好適な溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、PGMEA、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アニソール、酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどが挙げられ、これらは単独で又は二種以上の組合せで用いることができる。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドンや γ -ブチロラクトン、PGMEAが、特に好ましい。これらの溶媒は、塗布膜厚、粘度に応じて、感光性シリコーン樹脂組成物に適宜加えることができるが、シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量部に対して、0～900質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0128] 本発明に係る感光性シリコーン樹脂組成物には、前記した（A）～（D）成分に加えて、光感度向上のための増感剤をさらに添加することができる。増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2，5-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン、2，6-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）

シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、2-(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)インダノン、2-(4'-ジメチルアミノベンジリデン)インダノン、2-(p-4'-ジメチルアミノビフェニル)ベンゾチアゾール、1, 3-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)アセトン、1, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、ベンズトリアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1-シクロヘキシル-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール、1-(tert-ブチル)-5-メルカプト-1, 2, 3, 4-テトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1, 2-p)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレンなどが挙げられる。

また、これらの化合物は、単独で又は2種以上の混合物として使用される。増感剤の添加量は、他の添加剤分量に依存するが、シリカ粒子含有縮合反応物(A)に対して0~10質量部であることが好ましく、1~5質量

部であることがより好ましい。

[0129] 本発明に係る感光性シリコーン樹脂組成物には、前記した（A）～（D）成分に加えて、保存時の粘度や光感度の安定性を向上させる目的で、さらに重合禁止剤を添加することができる。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェニルメタンなどを用いることができる。重合禁止剤の添加量は、他の添加剤分量に依存するが、シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量部に対して、0～5質量部であることが好ましく、0.01～1質量部であることがより好ましい。

[0130] 本発明の樹脂組成物には、前記した（A）～（D）成分に加えて、さらに滑剤、帯電防止剤、離型剤、発泡剤、核剤、着色剤、架橋剤、分散助剤、可塑剤、難燃剤等を添加することもできる。これらの材料は公知の方法、例えば、遠心分離等を用いて樹脂組成物及び任意の他の成分と混合し、得られた混合物を公知の方法、例えば、真空脱泡等で泡抜きすることが好ましい。

本発明の感光性シリコーン樹脂組成物を得るためには、上記シリカ粒子含有縮合反応物（A）、光重合開始剤（B）、分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）、又は酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤（D）の各成分を、ガラス容器、プラスチック容器などにいれていき、ウェブローター、マグネチックスターラー、モーター駆動の攪拌機及び攪拌羽など一般的に知られ

ている攪拌器具を用いて均一に混合することができる。

混合する際の温度としては20℃以上80℃以下が好ましい。20℃以上で均一に混合することができ、80℃以下で各混合成分の劣化を防ぐことができる。

[0131] <感光性シリコン樹脂組成物の硬化方法>

本発明の樹脂組成物の硬化方法としては、200～500nmの波長領域を有する光を照射させることが好ましく、300～450nmの波長領域を有する光を照射させることがより好ましい。

本発明の樹脂組成物の成型体を得る方法として、例えば、任意のキャビティ形状を有し、ポリジメチルシロキサン、フッ素系透明樹脂、シクロオレフィン系透明樹脂、ガラス等の透明素材で構成された金型内に注入し、200nm～500nmの波長領域を有する光を照射して重合反応を行い、金型を外して成型体を得る方法や、例えば、ガラス、Si基板やシート上に公知の方法で塗布して200nm～500nmの波長領域を有する光を照射して重合反応して基板上やシートの成型体を得ることができる。

[0132] 200～500nmの波長領域を有する光としては、キセノンフラッシュランプ、キセノンショートアークランプ、超高圧UVランプ、高圧UVランプ、DeepUVランプ、低圧UVランプ、KrClやXeClのエキシマランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。上記記載の200～500nmの波長領域を有する光の照射時間に制限は無く、1秒～20分程度の範囲で照射することで本発明の樹脂組成物を硬化することができる。

前記の硬化反応の雰囲気としては、酸素濃度として、1%以下が好ましく、5000ppm以下がより好ましい。具体的には窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、炭酸ガス等の不活性ガス等の雰囲気下、減圧下又は加圧下で行うことができる。これらのガスは、1種又は2種以上の混合ガスとして用いることができる。

200～500nmの波長領域を有する光を照射させた後、130℃以上300℃以下でバークさせてもよい。上記の範囲でバーク（加熱）させるこ

とで、屈折率、透過率等の光学特性を安定させることができるため好ましい。ベーク時間としては、特に制限は無いが、通常１分～１０時間程度の範囲でベークすることが好ましい。

本発明の樹脂組成物を光硬化させた硬化物は、携帯電話、ＬＥＤ、車載等のプラスチックレンズ、レプリカ材、液晶ディスプレイ等のバックライト用光学シート、照明、各種センサー、プリンター、コピー機等に用いられる各種形状を有するプラスチックレンズ材料（表面被覆材）等として好適に利用可能である。

本発明の樹脂組成物を使用したプラスチックレンズは、本発明の樹脂組成物をレンズ形状を有する金属型又は樹脂型に充填した後に、あるいはロール又は板等に本発明の樹脂組成物を塗工後、上記記載の型を押し付け転写した後に、上記記載の２００～５００ｎｍの波長領域を有する光源を用いて、光を照射させ、硬化させた後、型より離型させて、得ることができる。型に充填された樹脂組成物を、プラスチックフィルム、ガラスウェハ、金属板等で覆う、又は不活性ガスの使用、減圧、加圧等上記記載の方法で、樹脂組成物の硬化反応時の雰囲気として酸素濃度を１％以下にした方が、硬化反応率の向上の点で好ましい。光照射して樹脂組成物を硬化させるには、光源と樹脂組成物間を光が透過することが必要であり、そのためには硬化に必要な光源の光を透過する透明媒体側（透明な樹脂型、プラスチックフィルム、ガラスウェハ、又は基材なし等）から、光を照射させることが必要である。型からの離型性向上には、型に離型剤を塗ること、又は型及び／又は樹脂組成物に、離型剤又は離型成分を含有させることが好ましい。本発明の樹脂組成物を使用して作成したプラスチックレンズは、携帯電話用、ＬＥＤ、車載用のレンズとして、最適に使用することができる。

本発明の樹脂組成物を使用したレプリカ材は、形状を有する金属型または樹脂型へ本発明の樹脂組成物を充填し、上記記載の方法で、得ることができる。得られたレプリカ材は、高硬度という特徴を有し、必要に応じてさらにＮｉ電鍍することで、耐久性を向上させることができる。形状としては、レ

ンズ、ライン&スペース、円柱、円錐、角柱、角錐、ハニカム等を挙げることができ、用途や目的に応じて選択することができる。

本発明の樹脂組成物を使用した表面被覆材は、硬化物として高硬度である特徴を活かし、（積層）基材の表面又は内部に本発明の樹脂組成物を塗工後、硬化させることで、ハードコート用途で使用するができる他に、上記記載の形状を持つフィルム、シート、又は板の形状材料をして使用することができる。

実施例

[0133] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

＜シリカ粒子含有縮合反応物（A）の合成及び感光性シリコン樹脂組成物の調製＞

〔実施例 1〕

500 mL のナス型フラスコに、3-メタクリロキシプロピル（メチル）ジメトキシシラン（以下、MEDMOと略称する。）25.76 g（0.111 mol）、メチルトリメトキシシラン（以下、MTMSと略称する。）15.10 g（0.111 mol）、エタノール10 gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水19.96 g、10%塩酸0.004 gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500 mL ナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物（a）を含む反応液1を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL（扶桑化学工業製の平均一次粒子径12 nm、20質量%濃度の水分散シリカ粒子）50. g（シリカ粒子（b））、エタノール50 gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液1を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA 60 gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0134] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 2.14 g (0.027 mol)を加えて混合し、攪拌しながらトリメチルクロロシラン（以下、TMCSと略称する）2.67 g (0.025 mol)（ケイ素化合物（c））を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 gを加え攪拌し、アセトニトリル 20 gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー1を得た。

得られたポリマー1 94.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを5質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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（BASF株式会社製LUCIRIN（登録商標）TPO）、0.2質量%のエチレンビス（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]（BASF株式会社製IRGANOX（登録商標）245）を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物（P-1）を調製した。

[0135] [実施例2]

500 mLのナス型フラスコに、MEDMO 15.46 g (0.067 mol)、MTMS 9.06 g (0.067 mol)、エタノール 10 gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 11.97 g、10%塩酸 0.004 gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500 mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物（a）を含む反応液2を得た。

500 mLのナス型フラスコに、PL-1SL 110. g（シリカ粒子（b））、エタノール 100 gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液2を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下

し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0136] このポリマーに、PGMEA15g、トルエン25g、ピリジン1.29g (0.016mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS1.60g (0.015mol) (ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10gを加え攪拌し、アセトニトリル20gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー2を得た。

得られたポリマー2 77.3質量%に、トリシクロデカシメタノールジアクリレート22質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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、0.2質量%のエチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-メトリル)プロピオネート]を添加し、常温で溶解するまでウエブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-2)を調製した。

[0137] [実施例3]

500mLのナス型フラスコに、MEDMO5.88g (0.025mol)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン(以下、MEMOと略称する。)7.54g (0.030mol)、シクロヘキシルメチルジメトキシラン(以下、CYMDMSと略称する)6.67g (0.035mol)、エタノール10gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水7.65g、10%塩酸0.004gを取り、混合した後、滴下ポートを用いて、上記500mLナス型フラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液3を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL120. g (シリカ粒子 (b))、エタノール 100 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 3 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80 °C 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0138] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 0.88 g (0.011 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 1.10 g (0.010 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 3 を得た。

得られたポリマー 3 59.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 40 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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シド、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物 (P-3) を調製した。

[0139] [実施例 4]

実施例 1 で得られたポリマー 1 99.5 質量%に、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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シドを添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物 (P-4) を調製した。

[0140] [実施例 5]

実施例 1 で得られたポリマー 1 89.3 質量%に、トリシクロデカンジ

メタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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シドを添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-5)を調製した。

[0141] [実施例6]

500 mLのナス型フラスコに、MEDMO 14.40 g (0.062 mol)、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(以下、AcMOと略称する。) 14.52 g (0.062 mol)、MTMS 4.20 g (0.031 mol)、エタノール10 gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水14.50 g、10%塩酸0.004 gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500 mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液4を得た。

500 mLのナス型フラスコに、PL-1SL 60. g (シリカ粒子(b))、エタノール70 gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液4を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA 60 gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0142] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン25 g、ピリジン4.49 g (0.057 mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS 5.60 g (0.052 mol) (ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10 gを加え攪拌し、アセトニトリル20 gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー4を得た。

得られたポリマー4 89.3質量%に、トリシクロデカンジメタノール

ジブチリレート 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-プロピオニル-オキシライド、0.2 質量%のエチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-メトリル)プロピオネート]を添加し、常温で溶解するまでウエブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物 (P-6) を調製した。

[0143] [実施例 7]

500 mL のナス型フラスコに、MEDMO14.74 g (0.063 mol)、p-スチリルトリメトキシラン (以下、StMO と略称する。) 14.21 g (0.063 mol)、MTMS4.32 g (0.032 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 14.84 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナス型フラスコに 10 分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80°C 2 時間還流させ、ポリシロキサン化合物 (a) を含む反応液 5 を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL60.9 (シリカ粒子 (b))、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 5 を、上記ナス型フラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80°C 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0144]

このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 4.60 g (0.058 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCSS5.73 g (0.053 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であ

るポリマー5を得た。

得られたポリマー5 89.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-7)を調製した。

[0145] [実施例8]

500mLのナス型フラスコに、MEDMO 19.50g (0.084mol)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(以下、GlyMOと略称する。)6.61g (0.028mol)、CyMDMS 5.27g (0.028mol)、エタノール10gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水11.08g、10%塩酸0.004gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液6を得た。

500mLのナス型フラスコに、PL-1SL60.g(シリカ粒子(b))、エタノール70gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液6を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA 60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0146] このポリマーに、PGMEA 15g、トルエン25g、ピリジン4.06g (0.051mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS 5.06g (0.047mol)(ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10gを加え攪拌し、アセトニ

トリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 6 を得た。

得られたポリマー 6 88.8 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート を 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、及び 0.5 質量%のヨードニウム {4- {2 メチルプロピル} フェニル} } {4-メチルフェニルヘキサフルオロフォスフェイト} (BASF ジャパン株式会社製、IRGACURE (登録商標) 250)、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-8)を調製した。

[0147] [実施例 9]

500 mL のナス型フラスコに、MEDMO 19.31 g (0.083 mol)、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(以下、EpCyMOと略称する) 6.82 g (0.028 mol)、CyMDMS 5.22 g (0.028 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 10.97 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃ 2 時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液 7 を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL 60. g (シリカ粒子(b))、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 7 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノー

ルと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0148] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 4.02 g (0.051 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 5.01 g (0.046 mol) (ケイ素化合物 (c)) を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー7を得た。

得られたポリマー7 88.8質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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、及び0.5質量%のヨードニウム {4- {2メチルプロピル} フェニル} } {4-メチルフェニルヘキサフルオロフォスフェイト} (BASFジャパン株式会社製、IRGACURE (登録商標) 250)、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-9)を調製した。

[0149] [実施例10]

500 mL のナス型フラスコに、MEDMO 19.38 g (0.083 mol)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(以下、MeMOと略称する。) 10.91 g (0.056 mol)、CyMDMS 5.24 g (0.028 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 14.01 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500 mL ナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液8を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL 60. g (シリカ粒子(b))、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて

、室温まで冷却した反応液 8 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0150] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 1.61 g (0.020 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 2.01 g (0.019 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 8 を得た。

得られたポリマー 8 89.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物 (P-10) を調製した。

[0151] [実施例 11]

500 mL のナス型フラスコに、AcMO 19.67 g (0.084 mol)、MTMS 17.14 g (0.126 mol)、PL-1SL 60. g (シリカ粒子 (b))、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 22.66 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0152] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 6.08 g (0.077 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 7.59 g (0.070 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 9 を得た。

得られたポリマー 9 89.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物 (P-11) を調製した。

[0153] [実施例 12]

500 mL のナス型フラスコに、StMO 19.40 g (0.087 mol)、MTMS 17.69 g (0.130 mol)、PL-1SL 60. g (シリカ粒子 (b))、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 23.38 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0154] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 6.28 g (0.079 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 7.83 g (0.072 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真

空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 10 を得た。

得られたポリマー 10 89.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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シド、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-12)を調製した。

[0155] [実施例 13]

500 mL のナス型フラスコに、MeMO 18.59 g (0.095 mol)、MTMS 19.35 g (0.142 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 25.58 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃ 2 時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液 11 を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL 60. g (シリカ粒子(b))、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 11 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0156] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 6.87 g (0.087 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 8.56 g (0.079 mol) (ケイ素化合物(c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニ

トリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 11 を得た。

得られたポリマー 11 89.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス（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〕を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物（P-13）を調製した。

[0157] [実施例 14]

500 mL のナス型フラスコに、MEDMO 13.28 g (0.057 mol)、AcMO 13.39 g (0.057 mol)、CyMDMS 5.38 g (0.029 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 12.34 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃ 2 時間還流させ、ポリシロキサン化合物（a）を含む反応液 4 を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL 60. g（シリカ粒子（b））、エタノール 70 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 4 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0158] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g を加えて混合し、攪拌しながらヘキサメチルジシラザン（以下、HMDS と略称する）3.82 g (0.024 mol)（ケイ素化合物（c））を 5 分かけて滴下した。滴

下後、冷却管をセットし、窒素バブリングを行いながら60℃1.5時間還流させた。得られた反応液は真空ボソプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー12を得た。

得られたポリマー12 89.3質量%に、トリシクロデカジメタノールジアクリレート10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルエーテルオキシサイド、0.2質量%のエチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-メートリル)プロピオネート]を添加し、常温で溶解するまでウエブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-14)を調製した。

[0159] [実施例15]

500mLのナス型フラスコに、MEDMO23.91g(0.103mol)、MTMS12.46g(0.091mol)、エタノール10gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水17.29g、10%塩酸0.004gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500mLナス型フラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液13を得た。

500mLのナス型フラスコに、PL-06(扶桑化学工業製の平均一次粒子径6nm、6.3質量%濃度の水分散シリカ粒子)190.5g(シリカ粒子(b))、エタノール200gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液13を、上記ナス型フラスコへ20分かけて滴下し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0160]

このポリマーに、PGMEA15g、トルエン25g、ピリジン2.98g(0.038mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS3.72g

(0.034 mol) (ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10gを加え攪拌し、アセトニトリル20gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー13を得た。

得られたポリマー13 89.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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シド、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-15)を調製した。

[0161] [実施例16]

500mLのナス型フラスコに、MEDMO25.76g(0.111mol)、MTMS15.10g(0.111mol)、エタノール10gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水19.96g、10%塩酸0.004gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液14を得た。

500mLのナス型フラスコに、BS-1(扶桑化学工業製の平均一次粒子径12nm、20質量%濃度の水分散シリカ粒子)50g(シリカ粒子(b))、エタノール60gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液14を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0162] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 2.14 g (0.027 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 2.67 g (0.025 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 14 を得た。

得られたポリマー 14 89.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物 (P-16) を調製した。

[0163] [実施例 17]

500 mL のナス型フラスコに、MEDMO 25.76 g (0.111 mol)、MTMS 15.10 g (0.111 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 19.96 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃ 2 時間還流させ、ポリシロキサン化合物 (a) を含む反応液 15 を得た。

500 mL のナス型フラスコに、スノーテックス 1PA-ST (日産化学株式会社製の平均一次粒子径 10-20 nm、30 質量%濃度のイソプロピルアルコール分散シリカ粒子) 33.3 g (シリカ粒子 (b))、エタノール 30 g を投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 15 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流さ

せた。

還流後、さらにPGMEA 60 gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0164] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 2.14 g (0.027 mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS 2.67 g (0.025 mol) (ケイ素化合物 (c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 gを加え攪拌し、アセトニトリル 20 gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 15を得た。

得られたポリマー 15 89.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の2,4,6-トリメチルベンゾイルルジフェニルフォスフィンオキサイド、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物 (P-17)を調製した。

[0165] [実施例 18]

500 mLのナス型フラスコに、MEDMO 16.62 g (0.071 mol)、MEMO 17.76 g (0.071 mol)、CyMDMS 6.74 g (0.036 mol)、エタノール 10 gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 15.44 g、10%塩酸 0.004 gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500 mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物 (a)を含む反応液 16を得た。

500 mLのナス型フラスコに、PL-1SL 20 g (シリカ粒子 (b))、エタノール 40 gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液 16を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し

、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA 60 gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0166] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン25 g、ピリジン5.18 g (0.066 mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS 6.46 g (0.060 mol) (ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10 gを加え攪拌し、アセトニトリル20 gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー16を得た。

得られたポリマー16 89.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-18)を調製した。

[0167] [実施例19]

500 mLのナス型フラスコに、MEDMO 24.18 g (0.104 mol)、MTMS 15.75 g (0.116 mol)、エタノール10 gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水19.98 g、10%塩酸0.004 gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500 mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液17を得た。

500 mLのナス型フラスコに、PL-1SL 60 g (シリカ粒子(b))、エタノール40 gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて

、室温まで冷却した反応液 17 を、上記ナスフラスコへ 20 分かけて滴下し、室温で 30 分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で 80℃ 4 時間還流させた。

還流後、さらに PGMEA 60 g を投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA 溶液を得た。

[0168] このポリマーに、PGMEA 15 g、トルエン 25 g、ピリジン 1.01 g (0.013 mol) を加えて混合し、攪拌しながら TMCS 1.25 g (0.0116 mol) (ケイ素化合物 (c)) を 5 分かけて滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、得られた反応液に、水 10 g を加え攪拌し、アセトニトリル 20 g を加え抽出する操作を 3 回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー 17 を得た。

得られたポリマー 17 89.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物 (P-19) を調製した。

[0169] [実施例 20]

500 mL のナス型フラスコに、MEDMO 23.13 g (0.100 mol)、MTMS 3.01 g (0.022 mol)、エタノール 10 g を投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水 9.55 g、10%塩酸 0.004 g を取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記 500 mL ナスフラスコに 10 分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃ 2 時間還流させ、ポリシロキサン化合物 (a) を含む反応液 18 を得た。

500 mL のナス型フラスコに、PL-1SL 60 g (シリカ粒子 (b

))、エタノール40gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応液18を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0170] このポリマーに、PGMEA15g、トルエン25g、ピリジン8.66g (0.109mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMCS10.80g (0.116mol) (ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10gを加え攪拌し、アセトニトリル20gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー18を得た。

得られたポリマー18 89.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-20)を調製した。

[0171] [実施例21]

実施例1で得られたポリマー1 84.8質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを10質量%、光重合開始剤として5質量%の2-ヒドロキシ-2-メチル-1フェニルプロパン-1-オン(BASFジャパン株式会社製DAROCURE 1173)、0.2質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-21)を調製した。

[0172] [実施例 2 2]

実施例 1 で得られたポリマー 1 89.3 質量%に、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレートを 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-22)を調製した。

[0173] [実施例 2 3]

実施例 1 で得られたポリマー 1 89.3 質量%に、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート(新中村化学工業株式会社製 A-BPE-10)を 10 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-23)を調製した。

[0174] [実施例 2 4]

実施例 1 で得られたポリマー 1 69.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 30 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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、0.2 質量%のエチレンビス(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]を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-24)を調製した。

[0175] [実施例 2 5]

実施例 3 で得られたポリマー 3 49.3 質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを 50 質量%、光重合開始剤として 0.5 質量%の 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

ド、0.2質量%のエチレンビス（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〕を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物（P-25）を調製した。

[0176] [実施例26]

実施例3で得られたポリマー3 29.3質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを50質量%、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレートを20質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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シド、0.2質量%のエチレンビス（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〕を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物（P-26）を調製した。

[0177] [実施例27]

実施例3で得られたポリマー3 99.5質量%に、光重合開始剤として0.5質量%の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シドを添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物（P-27）を調製した。

[0178] [実施例28]

実施例1で得られたポリマー1 29.5質量%に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを70質量%、光重合開始剤として0.5質量%の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シドを添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物（P-28）を調製した。

[0179] [比較例1]

500 mLのナス型フラスコに、MEDMO 34.35 g (0.148 mol)、MTMS 20.13 g (0.148 mol)、エタノール10 gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水26.61 g、10%塩酸0.004

gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液19を得た。

還流後、さらにPGMEA60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。

[0180]

このポリマーに、PGMEA15g、トルエン25g、ピリジン2.86g(0.036mol)を加えて混合し、攪拌しながらTMC3.56g(0.033mol)(ケイ素化合物(c))を5分かけて滴下した。室温で3時間攪拌した後、得られた反応液に、水10gを加え攪拌し、アセトニトリル20gを加え抽出する操作を3回繰り返し、ポリマーを洗浄した。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー19を得た。

得られたポリマー199.5質量%に、光重合開始剤として0.5質量%の2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルエニル-フオスフィンオキサイドを添加し、常温で溶解するまでウエブローターで攪拌し、感光性シリコン樹脂組成物(P-29)を調製した。

[0181] [比較例2]

500mLのナス型フラスコに、MEDMO27.60g(0.119mol)、MTMS16.18g(0.119mol)、エタノール10gを投入し、攪拌した。別途容器に蒸留水21.38g、10%塩酸0.004gを取り、混合した後、滴下ロートを用いて、上記500mLナスフラスコに10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却管をセットし、オイルバスを用いて窒素気流下で、80℃2時間還流させ、ポリシロキサン化合物(a)を含む反応液20を得た。

500mLのナス型フラスコに、PL-1SL50.9(シリカ粒子(b))、エタノール50gを投入し、攪拌した。続いて、滴下ロートを用いて、室温まで冷却した反応20を、上記ナスフラスコへ20分かけて滴下し

、室温で30分攪拌した。攪拌後、冷却管をセットし、窒素気流下で80℃4時間還流させた。

還流後、さらにPGMEA60gを投入し、蒸留塔をセットし、エタノールと水を除去し、PGMEA溶液を得た。真空ポンプを用いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカ粒子含有縮合反応物であるポリマー20を得た。

得られたポリマー20 99.5質量%に、光重合開始剤として0.5質量%の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を添加し、常温で溶解するまでウェブローターで攪拌し、感光性シリコーン樹脂組成物(P-30)を調製した。

[0182] <硬化物の作製>

[硬化成形物の作製]

得られた感光性樹脂組成物(P-1)をフッ素化合物からなる離型剤で表面処理した無アルカリガラス(厚み0.7mm、縦横5cm×10cm、コーニング製)上の中央部にスポイトを用いて5滴滴下した。このとき、無アルカリガラス上の両脇に2つのポリカーボネート製フィルム(厚み1mm、縦横0.5cm×5cm)を敷き、感光性樹脂組成物の上にさらに別のフッ素化合物からなる離型剤で表面処理した無アルカリガラスを置き固定し、滴下した感光性樹脂組成物を2枚の無アルカリガラスで挟むことで酸素硬化阻害が無視できる嫌気下とした。その後、片方の無アルカリガラス面より、メタルハライドランプ(フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社製CV-110Q-G、主波長約380nm)を用いて3000mJ/cm²の光量で紫外線照射し、膜厚1mmの硬化成形物を作製し、硬化成形物1-1とした。

感光性シリコーン樹脂組成物(P-2)~(P-30)についても上記と同様の方法で硬化成形物を作製し、それぞれ、硬化成形物2-1~硬化成形物30-1とした。

[0183] [硬化膜の作製]

得られた感光性シリコーン樹脂組成物(P-1)をフッ素化合物からなる

離型剤で表面処理した無アルカリガラス（厚み0.7 mm、縦横5 cm×10 cm、コーニング製）上の中央部にスポイトを用いて1滴滴下した。このとき、無アルカリガラス上の両脇に2つのポリエチレンテレフタレート製フィルム（厚み50 μm、縦横0.5 cm×5 cm）を敷き、感光性樹脂組成物の上にさらにフッ素化合物からなる離型剤で表面処理した無アルカリガラスを置き固定し、滴下した感光性樹脂組成物を2枚の無アルカリガラスで挟むことで酸素硬化阻害が無視できる嫌気下とした。その後、片方の無アルカリガラス面より、メタルハライドランプ（フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社製 CV-110Q-G、主波長約380 nm）を用いて3000 mJ/cm²の光量で紫外線照射し、膜厚50 μmの硬化膜を作製した。得られた硬化膜を硬化膜1-2とした。

感光性シリコン樹脂組成物(P-2)～(P-30)についても上記と同様の方法で硬化膜を作製し、それぞれ、硬化膜2-2～硬化膜30-2とした。

[0184] 図1にシリカ粒子含有縮合反応物(A)の合成に用いたシラン化合物の構造式を示す。

[0185] ポリマー1～ポリマー21の仕込み時のモルパーセントを以下の表1に示す：

[表1]

ポリマー No.	ソルゲル反応部 / mol%											シリカ粒子 (b) / wt%					$\frac{[\text{Si-O-SiR}^3]}{[\text{Si-O-R}^3]+[\text{Si-O-SiR}^3]}$
	ポリシロキサン化合物 (a)								ケイ素化合物 (c)			PL-1-SL	PL-06	BS-1	1PA-ST		
	MEDMO	MEMO	AcMO	STMO	GlyMO	EpCyMO	MeMO	CyMDMS	MTMS	TMCS	HMDS						
1	45								45	10		25				0.47	
2	45								45	10		55				0.44	
3	25	30						35		10		60				0.35	
4	30		30						15	25		30				0.1	
5	30			30					15	25		30				0.52	
6	45				15					25		30				0.63	
7	45					15				25		30				0.64	
8	45						30	15		10		30				0.37	
9			30						45	25		30				0.75	
10				30					45	25		30				0.38	
11							30		45	25		30				0.83	
12	30		30					15			15	30				0.45	
13	45								40	15			30			0.53	
14	45								45	10				25		0.26	
15	45								45	10					25	0.43	
16	30	30						15		25		10				0.67	
17	45								50	5		30				0.53	
18	45								10	45		30				0.47	
19	45								45	10						0.36	
20	50								50			25				0	

[0186] (P-1)~(P-30)の感光性シリコン樹脂組成物の成分の重量パーセント及び光重合性官能基当量を以下の表2に示す：

[表2]

表 2

感光性 シリコーン 樹脂組成物	シリカ粒子含有 縮合反応物 (A)	wt%	光重合開始剤 (B)	wt%	分子内に光重合性官能基を有する化合物 (C)	wt%	酸化防止剤 及び/又は 紫外線吸収剤 (D)	wt%	光重合性 官能基当量 mmol / g
P-1	ポリマー-1	94.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	5	IRGANOX 245	0.2	2.94
P-2	ポリマー-2	77.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	22	IRGANOX 245	0.2	2.73
P-3	ポリマー-3	59.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	40	IRGANOX 245	0.2	3.46
P-4	ポリマー-1	99.5	LUCIRIN TP0	0.5					2.75
P-5	ポリマー-1	89.5	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10			3.13
P-6	ポリマー-4	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.42
P-7	ポリマー-5	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.49
P-8	ポリマー-6	88.8	LUCIRIN TP0 IRGACURE 250	0.5 0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.16
P-9	ポリマー-7	88.8	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.13
P-10	ポリマー-8	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.76
P-11	ポリマー-9	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.53
P-12	ポリマー-10	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.59
P-13	ポリマー-11	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.77
P-14	ポリマー-12	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.21
P-15	ポリマー-13	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.95
P-16	ポリマー-14	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.13
P-17	ポリマー-15	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.13
P-18	ポリマー-16	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	3.85
P-19	ポリマー-17	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.98
P-20	ポリマー-18	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.88
P-21	ポリマー-1	84.8	DAROCURE 1173	5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.99
P-22	ポリマー-1	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	1,4-シクロヘキサンモノジメタノールモノアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.98
P-23	ポリマー-1	89.3	LUCIRIN TP0	0.5	エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート	10	IRGANOX 245	0.2	2.73
P-24	ポリマー-1	69.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	30	IRGANOX 245	0.2	3.89
P-25	ポリマー-3	49.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	50	IRGANOX 245	0.2	3.98
P-26	ポリマー-3	29.3	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート	50 20	IRGANOX 245	0.2	4.21
P-27	ポリマー-3	99.5	LUCIRIN TP0	0.5			IRGANOX 245	0.2	1.39
P-28	ポリマー-1	29.5	LUCIRIN TP0	0.5	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	70	IRGANOX 245	0.2	5.42
P-29	ポリマー-19	99.5	LUCIRIN TP0	0.5			IRGANOX 245	0.2	3.70
P-30	ポリマー-20	99.5	LUCIRIN TP0	0.5			IRGANOX 245	0.2	2.97

[0187] 実施例 1 ~ 28、及び比較例 1 ~ 2 で作製した感光性シリコーン樹脂組成物 (P-1) ~ (P-30) を用いて作製した硬化成形物 1-1 ~ 硬化成形物 30-1、及び硬化膜 1-2 ~ 硬化膜 30-2 のサンプルについて、以下

の(1)～(5)に従って測定・評価した結果を以下の表3に示す：

比較例1は、シリカ粒子(b)を含まないため、熱収縮と線膨張係数が劣っており、また比較例2は、縮合反応物(A)の末端構造を示す $[\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3] / ([\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2] + [\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3])$ の値が0であるため、熱重量減少率が劣っていた。

[表3]

表3

	感光性 シリコン 樹脂組成物	収縮評価		(3) 耐クラック性 評価	(4) 線膨張係数 測定	(5) 熱重量減少 評価
		(2) 熱	(6) 光			
実施例1	P-1	○	○	○	○	○
実施例2	P-2	○	○	○	○	○
実施例3	P-3	○	○	○	○	○
実施例4	P-4	○	○	○	○	○
実施例5	P-5	○	○	○	○	○
実施例6	P-6	○	○	○	○	○
実施例7	P-7	○	○	○	○	○
実施例8	P-8	○	○	○	○	○
実施例9	P-9	○	○	○	○	○
実施例10	P-10	○	○	○	○	○
実施例11	P-11	○	○	○	○	○
実施例12	P-12	○	○	○	○	○
実施例13	P-13	○	○	○	○	○
実施例14	P-14	○	○	○	○	○
実施例15	P-15	○	○	○	○	○
実施例16	P-16	○	○	○	○	○
実施例17	P-17	○	○	○	○	○
実施例18	P-18	○	○	○	○	○
実施例19	P-19	○	○	○	○	○
実施例20	P-20	○	○	○	○	○
実施例21	P-21	○	○	○	○	○
実施例22	P-22	○	○	○	○	○
実施例23	P-23	○	○	○	○	○
実施例24	P-24	○	○	○	○	○
実施例25	P-25	○	○	○	○	○
実施例26	P-26	○	△	○	○	○
実施例27	P-27	○	○	△	△	△
実施例28	P-28	○	△	○	○	○
比較例1	P-29	×	○	○	×	○
比較例2	P-30	△	○	△	○	×

[0188] (1) シリカ粒子含有縮合反応物の ^{29}Si -NMR測定

ポリマー 1 の 30 質量%の重クロロホルム溶液にクロミニウムアセチルアセトネートを 0.6 質量%添加し、サンプル調製を行い、NMR（核磁気共鳴）装置（（日本電子株式会社製 ECA700）で、 ^1H のプローブを用い、 400.14 MHz の観測周波数で ^1H spin にて、待ち時間を 120 秒、積算回数を 200 回として測定を行った。T3 成分、T2 成分、D2 成分、D1 成分のピークから反応の進行を確認した。

図 2 にポリマー 1 の ^{29}Si -NMR 結果を示す。

また、図 3 に Q 成分を波形分離した結果を示す。波形分離は Lorentz 関数を用いて、シリカ粒子（b）のピーク分離を非線形最小二乗法で算出し、その半値幅を採用して、同様に行った。波形分離の結果 Q2 成分と Q3 成分と Q4 成分の比率は 1.5%と 15.5%と 83.0%になった。 -111 ppm のピークが粒子に由来する Q4 成分、 -102 ppm のピークが粒子に由来する Q3 成分、 -89 ppm のピークが粒子に由来する Q2 成分、 -72 ppm が T3 成分に由来するピーク、 -57 ppm が T2 成分に由来するピーク、 $-17\sim-25\text{ ppm}$ が D2 成分に由来するピーク、 $-10\sim-15\text{ ppm}$ が D1 成分に由来するピーク、 9 ppm が M1 成分に由来するピークに帰属できた。

それぞれのピークの積分値を用いて下記式よりポリマー 1 の縮合率は 93%となった。

以下、例えば、D1 成分のピーク面積を（D1）と表す。

縮合した珪素面積：

$$\{ (M1) + (D1) + (D2) \times 2 + (T1) + (T2) \times 2 + (T3) \times 3 + (Q1) + (Q2) \times 2 + (Q3) \times 3 + (Q4) \times 4 \}$$

全珪素面積：

$$\{ (M0) + (M1) \} + \{ (D0) + (D1) + (D2) \} \times 2 + \{ (T0) + (T1) + (T2) + (T3) \} \times 3 + \{ (Q0) + (Q1) + (Q2) + (Q3) + (Q4) \} \times 4$$

$$\text{縮合率} = (\text{縮合した珪素面積}) / (\text{全珪素面積}) \times 100$$

また、 $[S!-O-S!R_3]$ は (M1)、 $[S!-O-R^2]$ は (D1)、 $[S!-O-S!R_3] / ([S!-O-R^2] + [S!-O-S!R_3])$ の和として下記式：

の値を求めた結果を表2に示す。

[0189] (2) 熱収縮評価

作製した硬化成形物 1-1～硬化成形物 30-1 の膜厚を測定し、150℃3時間窒素雰囲気下の条件でベークした後、再度、硬化成形物 1-1～硬化成形物 30-1 の膜厚を測定した。150℃3時間窒素雰囲気下の条件でベークする前の膜厚を100%として、ベーク後の膜厚をパーセントで算出し、99%以上を○、99%未満98%以上を△、98%未満を×として評価した。

[0190] (3) 耐クラック性評価

作製した硬化成形物 1-1～硬化成形物 30-1 を150℃3時間窒素雰囲気下の条件で5点ベークし、5点ともクラックがないものを○、1点～4点クラックがあるものを△、5点ともクラックがあるものを×として評価した。

[0191] (4) 線膨張係数測定

作製した硬化膜 1-2～硬化膜 30-2 を3mm幅に切り出し、(株)会社島津製作所製 TMA-60) を用いて引っ張り測定方式にてサンプル長15mm、荷重5.0g、昇温速度10℃/minの条件で300℃まで測定を行い、同じサンプルを用いて二回目に測定した際の値を採用した。30℃～70℃までの平均膨張を算出し、50ppm/℃未満を○、50ppm/℃以上70ppm/℃未満を△、70ppm/℃以上を×として評価した。

[0192] (5) 熱重量減少評価

作製した硬化成形物 1-1～硬化成形物 30-1 の重量を測定し、150℃3時間窒素雰囲気下の条件でベークした後、再度、硬化成形物 1-1～硬

化成形物 30-1 の重量を測定した。150℃ 3 時間窒素雰囲気下の条件でバークする前の重量を 100% として、バーク後の重量をパーセントで算出し、99% 以上を○、99% 未満 98% 以上を△、98% 未満を×として評価した。

[0193] (6) 光収縮評価

(P-1)~(P-3)、及び(P-28)の感光性シリコン樹脂組成物の密度、及び硬化成形物 1-1~硬化成形物 3-1、及び硬化成型物 28-1 の密度をハーバード式の比重瓶を用いて 22℃ で測定を行った。光硬化前の感光性シリコン樹脂組成物の密度と光硬化後の硬化成形物から光硬化による体積の収縮率を算出した。収縮率が 5.0% 以下のものを○、5.0% より大きく 6.0% 以下を△、6.0% より大きいものを×として評価した。

[0194] (7) 可視紫外領域透過率評価

作製した硬化成型物 1-1~硬化成形物 3-1 の透過率を株式会社島津製作所製、UV3101PC にてスリット幅 5.0 nm で測定した。400 nm の波長での透過率は、それぞれ、88% であった。

[0195] (8) 硬度評価

作製した硬化成形物 1-1~硬化成形物 3-1、及び硬化成形物 29-1 をテクロック・デュロメータ(テクロック製 GS-702N TYPE D)を用いて、Shore D 硬度を測定した。硬化成形物 1-1~硬化成形物 3-1、及び硬化成形物 29-1 の硬度は、それぞれ、80、86、85、及び 60 であり、シリカ粒子 (b) を含有していない硬化成形物 29-1 の硬度は他のものより低かった。

[0196] (9) 吸水性評価

作製した硬化成形物 1-1、硬化成形物 16-1、及び硬化成形物 30-1 を精製水に 24 時間浸漬し、重量を測定した。このサンプルを 120 度で 2 時間乾燥し、重量を再測定した。乾燥後の重量を 100% としたときの、浸漬後の重量の増加分を吸水率として算出した。硬化成形物 1-1、硬化成形物 16-1、及び硬化成形物 30-1 の吸水率は、それぞれ、1.5%、

1. 1%、及び3. 0%であり、 $[\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3] / ([\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2] + [\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}^3_3])$ の値が0である硬化成形物30-1の吸水率はそれ以外の硬化成型物よりも大きい値となった。

[0197] (10) シリカ粒子含有縮合反応物の分子量測定

Viscotek社製GPC Max、TDA305、及びTSKgel GMHHR-Mカラムを使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定を行った。サンプルはテトラヒドロフラン溶媒中、ポリマー1を1質量%溶液に調整し、示差屈折率計(RI)により標準ポリメチルメタクリレート換算の質量平均分子量(Mw)を求めた。分子量は2325であった。

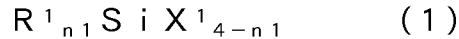
産業上の利用可能性

[0198] 本発明の樹脂組成物を用いて得られた光学材料は、例えば、携帯電話用、LED、車載等のプラスチックレンズ、レプリカ材、液晶ディスプレイ等のバックライト用光学シート、照明、各種センサー、プリンター、コピー機等に用いられる各種プラスチックレンズ材料等として好適に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] シリカ粒子含有縮合反応物（A）と光重合開始剤（B）とを含む感光性シリコーン樹脂組成物であって、

該シリカ粒子含有縮合反応物（A）は、下記一般式（1）：



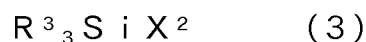
{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。}で表される1種類以上のシラン化合物の加水分解縮合生成物からなるポリシロキサン化合物（a）及び／又は該シラン化合物と、シリカ粒子（b）との縮合反応物であり、該縮合反応物（A）の末端構造 $Si-O-Y$ （式中、 Y は、 R^2 又は SiR^3_3 であり、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、複数存在する R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。）は、以下式（2）：

$$0 < [Si-O-SiR^3_3] / ([Si-O-R^2] + [Si-O-SiR^3_3]) \leq 1 \quad (2)$$

{式中、 R^2 と R^3 は、前記したとおりである。}を満たし、かつ、該縮合反応物（A）は、光重合性官能基を有することを特徴とする前記感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項2] 前記感光性シリコーン樹脂組成物の光重合性官能基当量は、0.5～4.5 mmol/gである、請求項1に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（2）中の $[Si-O-SiR^3_3]$ が、下記一般式（3）：



{式中、 R^3 は、式（2）で定義したものと同一であり、 X^2 は、水

酸基、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルコキシ基、及び炭素数 1～6 のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する R^3 は、同一でも異なってもよい。} 又は下記一般式 (4) :



{式中、 R^3 は、式 (2) で定義したものと同一であり、複数存在する R^3 は、同一でも異なってもよい。} で表される一種類以上のケイ素化合物 (c) に由来する、請求項 1 に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項4] 前記シリカ粒子含有縮合反応物 (A) は、前記一般式 (1) で表される 1 種類以上のシラン化合物の加水分解縮合生成物からなるポリシロキサン化合物 (a) と、又はポリシロキサン化合物 (a) 及び該シラン化合物と、シリカ粒子 (b) との縮合反応物である、請求項 1 に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項5] 前記式 (2) 中の $[Si-O-SiR^3_3]$ が、前記ポリシロキサン化合物 (a) 及び／又は前記シラン化合物と、シリカ粒子 (b) との縮合反応物を、前記ケイ素化合物 (c) と反応させて得られたものである、請求項 1 に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項6] 分子内に光重合性官能基を有する化合物 (C) をさらに含む、請求項 1 に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項7] 酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤 (D) をさらに含む、請求項 1 に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項8] 前記シリカ粒子含有縮合反応物 (A) : 100 質量部、前記光重合開始剤 (B) : 0.01～50 質量部、前記分子内に光重合性官能基を有する化合物 (C) : 0～900 質量部、及び前記酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤 (D) : 0～50 質量部を含む、請求項 7 に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項9] 前記シリカ粒子含有縮合反応物 (A) 中の光重合性官能基が、前記ポリシロキサン化合物 (a) 及び／又は前記ケイ素化合物 (c) に由

来する、請求項3に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項10] 前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）及び／又は分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）中の光重合性官能基は、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ノルボルネイル基、エポキシ基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種類である、請求項6に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項11] 前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）100質量%中の、シリカ粒子（b）は1質量%以上80質量%以下であり、かつ、ポリシロキサン化合物（a）及びケイ素化合物（c）の合計は20質量%以上99質量%以下である、請求項3に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項12] 前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）における前記シリカ粒子（b）を除く部分におけるM成分、D成分、T成分、及びQ成分の合計モル数に対するM成分のモル割合 $\{M成分 / (M成分 + D成分 + T成分 + Q成分)\} \times 100$ は、1～50mol%である、請求項1に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項13] 前記ポリシロキサン化合物（a）は、前記一般式（1）で表されるシラン化合物の内、少なくともn1が1であるシラン化合物を加水分解縮合物して得られた生成物を含む、請求項1に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項14] 前記ポリシロキサン化合物（a）は、前記一般式（1）で表されるシラン化合物の内、少なくともn1が1であるシラン化合物とn1が2であるシラン化合物を加水分解縮合物して得られた生成物を含む、請求項1に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

[請求項15] 前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）中の珪素のシロキサン結合、水酸基との直接結合、及び加水分解性基との直接結合をそれぞれ形成している結合手の合計数に対する、該シロキサン結合を形成している結合手の数の比率が、40mol%以上100mol%以下である、請求項1に記載の感光性シリコーン樹脂組成物。

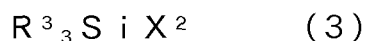
- [請求項16] 前記シリカ粒子（b）は、アルコキシシランから湿式法により作製されたものである、請求項1に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項17] 前記シリカ粒子（b）の平均一次粒子径は、1 nm以上20 nm以下である、請求項1に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項18] 前記ケイ素化合物（c）は、前記一般式（3）で表されるケイ素化合物の内、 X^2 がハロゲン原子であるケイ素化合物である、請求項3に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項19] 前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）及び／又は分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）中の光重合性官能基は、（メタ）アクリロイル基及び／又はスチリル基である、請求項6に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項20] 前記シリカ粒子含有縮合反応物（A）及び／又は分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）中の光重合性官能基は、エポキシ基及び／又はメルカプト基である、請求項6に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項21] 前記光重合開始剤（B）は、光ラジカル重合開始剤である、請求項1に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項22] 前記分子内に光重合性官能基を有する化合物（C）の内、少なくとも一種類が分子内に1つ以上の炭素環及び／又は複素環を含むものである、請求項6に記載の感光性シリコン樹脂組成物。
- [請求項23] 以下の工程：
 下記一般式（1）：

$$R^{1}_{n1}SiX^{1}_{4-n1} \quad (1)$$
 {式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。} で表される1種類以上

のシラン化合物を加水分解縮合してポリシロキサン化合物（a）を得る第1の工程、

得られたポリシロキサン化合物（a）と、及び／又は該シラン化合物と、シリカ粒子（b）とを縮合させて縮合反応物を得る第2の工程、

得られた縮合反応物を、下記一般式（3）：



{式中、 R^3 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 X^2 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。} 又は下記一般式（4）：



{式中、 R^3 は上記一般式（3）で定義したものと同一である。} で表されるケイ素化合物（c）と、縮合させてシリカ粒子含有縮合反応物（A）を得る第3の工程、及び

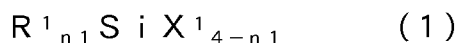
得られたシリカ粒子含有縮合反応物（A）と光重合開始剤（B）を混合する第4の工程、

を含む、感光性シリコーン樹脂組成物の製造方法。

[請求項24]

以下の工程：

下記一般式（1）：

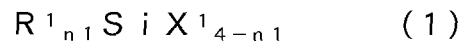


{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。} で表されるシラン化合物の内、 $n1$ が3であるものを少なくとも含むシラン化合物を加水分

解縮合してポリシロキサン化合物（a）を得る第1の工程、

得られたポリシロキサン化合物（a）と、及び／又は該シラン化合物と、シリカ粒子（b）とを縮合させて縮合反応物を得る第2の工程、及び場合により、

得られた縮合反応物を、同じく下記一般式（1）：



{式中、 R^1 は、水素原子又は1～20の炭素を含む有機基であり、 $n1$ は、0～3の整数であり、 X^1 は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、及び炭素数1～6のアセトキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数存在する場合の $n1$ 、 R^1 及び X^1 は、それぞれ、同一でも異なってもよい。}で表されるシラン化合物の内、 $n1$ が1又は2であるものを少なくとも含むシラン化合物と、縮合させてシリカ粒子含有縮合反応物（A）を得る第3の工程、並びに

得られたシリカ粒子含有縮合反応物（A）と光重合開始剤（B）を混合する第4の工程、

を含む、感光性シリコーン樹脂組成物の製造方法。

[請求項25] 前記第1の工程において、前記一般式（1）で表される一種類以上のシラン化合物を、アルコール水溶液中、酸性条件で加水分解縮合する、請求項23又は24に記載の方法。

[請求項26] 前記第2の工程において、ポリシロキサン化合物（a）20質量%以上99質量%以下と、シリカ粒子（b）1質量%以上80質量%以下とを、炭素数1～4のアルコール水溶液中、pH5～9、50℃～100℃（1気圧）で縮合して縮合反応物を得る、請求項23又は24に記載の方法。

[請求項27] 前記第2の工程において、ポリシロキサン化合物（a）と、シリカ粒子（b）とを縮合して得られる縮合反応物に、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種類の沸点100℃以上200℃（1気圧）以下の溶媒を

加えた後、蒸留により添加した溶媒成分を留去することにより、縮合反応物の含水量を0.0001～5質量%にする、請求項23又は24に記載の方法。

[請求項28] 前記第3の工程において、ポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒を加えた後、前記一般式(3)で表されるケイ素化合物(c)、及び捕捉剤として該ケイ素化合物(c)の0.5～3モル倍の有機塩基を、反応させた後、生成した有機塩を水溶液で洗浄して除去してシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る、又はポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、及び炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒を加えた後、前記一般式(3)で表されるケイ素化合物(c)を反応させてシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る、請求項23に記載の方法。

[請求項29] 前記第3の工程において、ポリシロキサン化合物(a)と、シリカ粒子(b)とを縮合して得られる縮合反応物に、ケイ素化合物(c)を反応させた後、反応生成物中の溶媒成分を留去してシリカ粒子含有縮合反応物(A)を得る、請求項23又は24に記載の方法。

[請求項30] 前記第4の工程において、分子内に光重合性官能基を有する化合物(C)及び／又は酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤(D)をさらに混合する、請求項23又は24に記載の方法。

[請求項31] 請求項1～22のいずれか1項に記載の感光性シリコーン樹脂組成物に、主波長が200～500nmである光を照射する工程を含む、感光性シリコーン樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[請求項32] 請求項31に記載の方法によって得られた硬化物。

[請求項33] 130℃以上300℃以下でバークさせる工程をさらに含む、請求項31に記載の方法。

- [請求項34] 請求項 3 3 に記載の方法によって得られた硬化物。
- [請求項35] 請求項 3 1 に記載の方法により製造されたプラスチックレンズ。
- [請求項36] 請求項 3 1 に記載の方法により製造されたレプリカ材。
- [請求項37] 請求項 3 1 に記載の方法により製造された表面被覆材。