(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3677688号
(P3677688)
(45)発行日　平成17年8月3日(2005.8.3)　(24)登録日　平成17年5月20日(2005.5.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 101/00	C08L 101/00
C08K 3/36	C08K 3/36
C08K 5/5415	C08K 5/5415
C08L 61/06	C08L 61/06
//(C08L 61/06	C08L 61/06

請求項の数 8　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-21136
(22)出願日　平成8年2月7日(1996.2.7)
(65)公開番号　特開平9-208839
(43)公開日　平成9年8月12日(1997.8.12)
審査請求日　平成14年11月18日(2002.11.18)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100088764
弁理士　高橋　勝利
(72)発明者　原口　和敏
千葉県千葉市稲毛区長沼原町３１７－１－４－９０１
(72)発明者　宇佐見　祐章
千葉県佐倉市並木町９６

審査官　杉原　進

(56)参考文献　特開平０６－２２０４０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６５９１８（ＪＰ，Ａ）

(54)【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）熱硬化性樹脂１００重量部と、（Ｂ）シラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン３～３０重量部と、（Ｃ）シリコンアルコキシドをシリカ固形分として２～２５重量部と、（Ｄ）水及びシリコンアルコキシドの反応触媒を各々シリコンアルコキシドの０．１～１０モル比及び０～０．３モル比と、（Ｅ）有機溶剤とを含む熱硬化性樹脂組成物。

【請求項２】

（Ａ）熱硬化性樹脂１００重量部と、（Ｂ）シラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン３～３０重量部と、（Ｃ）非水系シリカゾルをシリカ固形分として２～２５重量部と、（Ｅ）有機溶剤とを含む熱硬化性樹脂組成物。

【請求項３】

（Ａ）熱硬化性樹脂１００重量部と（Ｂ）シラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン３～３０重量部と（Ｄ）水及びシリコンアルコキシドの反応触媒を各々シリコンアルコキシドの０．１～１０モル比及び０～０．３モル比及び（Ｅ）有機溶剤２０～３００重量部を第一液とし、（Ｃ）シリコンアルコキシドをシリカ固形分として２～２５重量部及び（Ｅ）有機溶剤２０～２５０重量部を第二液とする２液混合型であることを特徴とする請求項１記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項４】

第一液と第二液の混合比率が１：１であることを特徴とする請求項３記載の熱硬化性樹

脂組成物。
【請求項５】
熱硬化性樹脂が有機溶剤溶解性のあるフェノール樹脂であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。
【請求項６】
シリコンアルコキシドが式１で示されるテトラアルコキシシランまたはその低縮合物であることを特徴とする請求項１、３、４又は５のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物。
（式１）　$Si(OR)_4$
（式中、ＲはC_nH_{2n+1}、ｎは１から８の整数を表わす。）
【請求項７】
請求項１、３、４、５又は６のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物を用い、熱硬化性樹脂及びオルガノポリシロキサンを含む溶液中でシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合を行なわせると共に、溶媒除去及び加熱して得られることを特徴とする、熱硬化した樹脂中にオルガノポリシロキサンとシリカを、共に均質に微分散させてなる樹脂硬化物の製造方法。
【請求項８】
請求項１～６のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させて得られる、共に粒子径が１μｍ以下であるシリカおよびオルガノポリシロキサンを分散して含有することを特徴とする樹脂硬化物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は熱硬化性樹脂、シラノール基と反応性の官能基を含有するオルガノポリシロキサン、シリコンアルコキシド、水、触媒及び有機溶媒よりなる熱硬化性樹脂組成物、その製造方法及び樹脂硬化物に関するものであり、成形材料、断熱材、塗料、摺動材、積層材等に有用である。
【０００２】
【従来の技術】
有機ポリマー材料のうち熱硬化性樹脂は現在電気、電子、自動車、建築、土木を始めとする広い分野で使用され、これら分野での要求性能の高度化に伴い、熱硬化性樹脂特性を改良する研究が幅広く行われている。しかし、一般に熱硬化性樹脂はその三次元架橋特性に基づき脆性的であることから、その脆さ、即ち耐衝撃性を改良することが重要な課題となっている。
【０００３】
そのために従来より、熱硬化性樹脂に液状樹脂やゴム系樹脂などガラス転移温度の低い樹脂を添加・複合化することで耐衝撃性を改良することが広く検討され、一部実用に共されている。例えばフェノール樹脂やエポキシ樹脂に、天然ゴムやアクリロニトリル・ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、又ゴム系エマルジョンやラテックス、さらにはポリエチレンテレフタレートやポリウレタンなどの熱可塑性樹脂などを外部添加する方法や、長鎖のポリエチレン結合やウレタン結合などを熱硬化性樹脂内部に導入する方法などが報告されている（例えば、熱硬化性樹脂、１３巻、３号、３２～４２頁）。
【０００４】
しかしながら熱硬化性樹脂にかかるガラス転移温度の低い樹脂を添加混合したり、導入するこれらの方法では耐衝撃性は向上しても、一方では熱硬化性樹脂の特徴である耐熱性を低下させたり、あるいは弾性率や曲げ強度などの他の静的力学物性を低下させたりする場合が多く、実用上の大きな問題となっている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明が解決しようとする課題は、良好な耐衝撃性を有し、且つ耐熱性、力学物

性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは熱硬化性樹脂の耐熱性を保持したまま、耐衝撃性や曲げ強度、弾性率などの力学物性を改良した熱硬化性樹脂を得るべく鋭意研究に取り組んだ結果、熱硬化性樹脂溶液中に特定のオルガノポリシロキサンとシリコンアルコキシドと水と触媒を含ませてなる熱硬化性樹脂組成物から得られる樹脂硬化物がオルガノポリシロキサン及びシリカを共に微分散状態で含有した均質な樹脂複合体となり、該樹脂硬化物が上記問題点を解決し優れた特性を示すことを見いだし本発明を完成するに至った。

【０００７】

即ち本発明は、（Ａ）熱硬化性樹脂１００重量部と、（Ｂ）シラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン３～３０重量部と、（Ｃ）シリコンアルコキシドをシリカ固形分として２～２５重量部と、（Ｄ）水及びシリコンアルコキシドの反応触媒を各々シリコンアルコキシドの０．１～１０モル比及び０～０．３モル比と、（Ｅ）有機溶剤とを含む熱硬化性樹脂組成物であり、

【０００８】

また本発明は、（Ａ）熱硬化性樹脂１００重量部と、（Ｂ）シラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン３～３０重量部と、（Ｃ）非水系シリカゾルをシリカ固形分として２～２５重量部と、（Ｅ）有機溶剤とを含む熱硬化性樹脂組成物である。

【０００９】

更に本発明は、特に、（Ａ）熱硬化性樹脂１００重量部と（Ｂ）シラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン３～３０重量部と（Ｄ）水及びシリコンアルコキシドの反応触媒を各々シリコンアルコキシドの０．１～１０モル比及び０～０．３モル比及び（Ｅ）有機溶剤２０～３００重量部を第一液とし、（Ｃ）シリコンアルコキシドをシリカ固形分として２～２５重量部及び（Ｅ）有機溶剤２０～２５０重量部を第二液とする２液混合型であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物であり、第一液と第二液の混合比率が１：１であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

【００１０】

また本発明は、熱硬化性樹脂が特に有機溶剤溶解性のあるフェノール樹脂であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物であり、また、シリコンアルコキシドが式１で示されるテトラアルコキシシランまたはその低縮合物であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

（式１）　$Si(OR)_4$

（式中、ＲはC_nH_{2n+1}、ｎは１から８の整数を表わす。）

【００１１】

更に本発明は、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用い、熱硬化性樹脂及びオルガノポリシロキサンを含む溶液中でシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合を行なわせると共に、溶媒除去及び加熱して得られることを特徴とする、熱硬化した樹脂中にオルガノポリシロキサンとシリカを、共に均質に微分散させてなる樹脂硬化物の製造方法と、本発明の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させて得られる、共に粒子径が１μｍ以下であるシリカおよびオルガノポリシロキサンを分散して含有することを特徴とする樹脂硬化物を含むものである。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、熱により反応硬化する一般の熱硬化性樹脂が使用可能であり、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂などから選ばれる一種、または２種以上の混合物が熱硬化性樹脂として用いられる。特にフェノール樹脂を主成分とするか、または少なくとも一成分として含んだ系が好ましい。

【００１３】

また本発明で用いる熱硬化性樹脂は、熱硬化前の状態で有機溶剤への溶剤溶解性を有する

ものがよく、例えばフェノール樹脂ではレゾール型、ハイオルソノボラック型等の溶剤溶解性を有するフェノール樹脂が良好に用いられる。

【００１４】

本発明で用いるシラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサンとしては、ジメチルポリシロキサンなどのジアルキルポリシロキサンで、シラノール基と反応性の官能基を有することが好ましいが、必ずしもシラノール基と反応する官能基でなくとも、シラノール基と強い親和性を有する官能基を有するものも用いることできる。該官能基としては、例えばカルボキシル基、エポキシ基、カルビノール基、フェノール性ＯＨ基、シラノール基などがあげられる。

【００１５】

かかる官能基は複合体形成過程において、シリコンアルコキシドの縮合物や熱硬化性樹脂と反応または強い相互作用を持つことになる。官能基はオルガノポリシロキサンの末端または側鎖のいずれに含まれていても良く、また官能基の数は１分子中に１個または複数個含むものが用いられる。オルガノポリシロキサンの分子量としては特に限定されないが、一般には良好な複合効果を出すためには分子量２０００以上のものが好ましい。本発明における熱硬化性樹脂組成物に含まれるオルガノポリシロキサンの量は、熱硬化性樹脂１００重量部に対して３～３０重量部の範囲が好ましい。３重量部未満ではオルガノポリシロキサンの添加効果が小さくなり、また３０重量部より多いと耐熱性や弾性率などの物性低下が大きくなる。

【００１６】

本発明におけるシリコンアルコキシドとしては、式１で表されるテトラアルコキシシランまたはその低縮合物が用いられる。

（式１）　$Si(OR)_4$

（式中、ＲはC_nH_{2n+1}、ｎは１から８の整数を表わす。）

【００１７】

低縮合物としては溶剤に溶解可能なもので、好ましくは平均分子量が３０００以下のものが良い。また、シリコンアルコキシドとして式１で表されるものに、モノメチルトリメトキシシランのような１つがアルキル基で置換されたモノアルキルトリアルコキシシラン（$SiR(OR)_3$、ここでＲ＝C_nH_{2n+1}、ｎ＝１から８の整数を表わす。）を混合して用いることや、また、チタンやアルミニウムのような他の金属アルコキシドを混合して用いても良い。

【００１８】

いずれの場合も主成分はテトラアルコキシシラン又はその低縮合物であることが必要であり、混合される量は少量、例えば２０％以下であることが好ましい。本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれるシリコンアルコキシドの量としては、加水分解・重縮合反応後のシリカ固形分として熱硬化性樹脂１００重量部に対して２～２５重量部、好ましくは２～２０重量部、更に好ましくは４～１５重量部が含まれるように用いることが好ましい。

【００１９】

具体的にはシリカ変換率約４０％のテトラメトキシシランを用いた場合、熱硬化性樹脂１００重量部に対して約５～６３重量部、好ましくは５～５０重量部、更に好ましくは１０～３７．５重量部の該シリコンアルコキシドを熱硬化性樹脂組成物中に含ませることになる。シリカ固形分としての量が熱硬化性樹脂１００重量部に対して２重量部未満ではシリカ含有の効果が明確でなくなり、また２５重量部以上では樹脂硬化物の成形時にクラックが発生しやすいなどの問題が生じやすくなる。

【００２０】

一方、本発明に用いる非水系シリカゾルとしては、メタノール等の非水性の有機溶媒中に数十ｎｍ以下の大きさのシリカを分散して含むシリカゾルが用いられ、その量は、熱硬化性樹脂１００重量部に対してシリカ固形分として２～２５重量部が好ましい。一方、水を分散媒とした水系シリカゾルを用いた場合は、均質な複合体を得ること出来ない。

【００２１】

本発明において熱硬化性樹脂組成物中に含まれる水は、用いられるシリコンアルコキシドの０．１～１０モル比の量が好ましい。０．１モル比以下の量ではシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合が不十分となりすぎ、また１０モル比以上の量では不必要な水分が多すぎて均質な複合体の調製に悪影響を及ぼす場合がある。

【００２２】

本発明において用いる触媒は、シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合反応を促進する働きのあるものであり、例えば有機や無機の酸、またはアンモニアやアルカリ水溶液などの塩基が用いられる。これら触媒の量は、用いられるシリコンアルコキシドの０～０．５モル比の量が好ましく、触媒を用いない場合もある。

【００２３】

本発明において用いる有機溶媒としては、熱硬化性樹脂、オルガノポリシロキサン、シリコンアルコキシド、及び水と触媒を含む系を溶解し均質溶液とするものであれば良く特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、Ｎ－メチルピドリロン等があげられ、単独もしくは混合して用いられる。

【００２４】

本発明における熱硬化性樹脂組成物より得られる樹脂硬化物はマクロな相分離をすることなく均質で、且つ、含有されるオルガノポリシロキサン、およびシリカは共に微細な分散状態であることが特徴である。具体的には、オルガノポリシロキサン及びシリカ共に１μｍ以下の大きさであり、好ましくは０．５μｍ以下の大きさである。また、シリカ、オルガノポリシロキサン共に、０．１μｍ以下の大きさに制御されることも可能であり、透明性をもった良好な樹脂硬化物となる。

【００２５】

本発明における熱硬化性樹脂組成物において、全ての成分を含む熱硬化性樹脂組成物が保存安定性などの必要がある場合は、これらの成分を２つにわけて、熱硬化性樹脂及び官能基を有するオルガノポリシロキサン及び水及び触媒及び有機溶媒からなる溶液を第一液とし、シリコンアルコキシドおよび有機溶媒を第二液とする２液混合型での熱硬化性樹脂組成物であっても良い。

【００２６】

また、この場合、第二液にシリコンアルコキシドを安定化するものを更に添加することも可能である。熱硬化性樹脂組成物から樹脂硬化物を調製する方法は、最終的に樹脂硬化物がマクロな相分離をすることなく均質で、且つ熱硬化した樹脂中にオルガノポリシロキサンとシリカを共に微細分散させることができれば良く、特に限定されないが、具体的には本発明における熱硬化性樹脂組成物を用い、熱硬化性樹脂及びオルガノポリシロキサンを含む溶液中でシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合反応を行わせると共に、溶媒除去及び加熱を行なう方法が用いられる。

【００２７】

本発明により、熱硬化性樹脂の有する脆性的性質が改良され、且つその改良に伴う耐熱性や、曲げ強度、弾性率などの静的力学物性の低下を抑えることが可能である。かかる効果は、本発明における構成、即ち樹脂硬化物の中にシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合により得られるシリカ、およびオルガノポリシロキサンを同時に微細な分散状態で保持した均質な複合体とすることにより発現されるものであり、そのいずれが欠けても本発明の効果は充分でない。

【００２８】

更に詳細には、微細なシリカが分散した熱硬化性樹脂は、オルガノポリシロキサン、特にシラノール基と反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサンを微細分散することが可能である。図１及び図２に熱硬化性樹脂中のオルガノポリシロキサンの典型的な分散形態例を示す。

【００２９】

本発明における熱硬化性樹脂組成物は、他のガラス繊維やガラス粒子、または金属繊維やその粒子、またはセルロースやアラミド等の有機繊維や粉末などを含んだ系と併せて調製

または使用することが可能であり、それらの充填材と良い密着性を示すことより優れた複合材料となりうる。

【００３０】

【実施例】

次いで本発明を実施例によって更に説明する。尚、例中の％は特に断りの無い限り重量基準である。

【００３１】

（実施例１及び比較例１）

フェノール樹脂（プライオーフェンＪ－３２５、大日本インキ化学工業株式会社製レゾール型、メタノール溶媒、樹脂固形分＝６０％）１６７重量部（樹脂分として１００重量部）に対して、側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサン（東レダウコーニングシリコーン株式会社製、分子量約２００００）６．５重量部、メタノール４０重量部を、攪拌しながら順次、滴下混合し、均質混合溶液を調製した。

【００３２】

本混合溶液を５０℃で６時間攪拌しながら保持した後、実施例１ではテトラメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）１４重量部（固形シリカ分として５．６重量部）、水６．５重量部、メタノール６０重量部からなる均質溶液を、比較例１ではメタノール６０重量部を滴下混合し各々均質混合溶液とした。

【００３３】

本溶液を密閉容器中３０℃にて１時間保持後、清浄なポリスチレン容器中に流延し、以後２５℃にて溶媒をゆっくりと約２日間、その後、８０℃熱風乾燥機中で２０時間かけてキャストした後、ポリスチレン板上から取り出し１５０℃で５０分間保持した。

【００３４】

実施例１で得られたフィルムは均質であり、半透明～透明（光透過率＝８７％）であった。比較例１で得られたフィルムは白濁不透明（光透過率＝５３％）であった。ここで光透過率（％）＝ｅｘｐ｛（０．１／ｄ）・ｌｎ（ｘ／１００）｝×１００（式中、ｄは膜厚（ｍｍ）、ｘは膜厚ｄの状態での光透過率（％））にて得た。

【００３５】

実施例１におけるサンプルの破断面の走差型電子顕微鏡（ＳＥＭ）測定（倍率５０００倍）ではシリカ粒子やポリジメチルシロキサンの分散形態は明確でなく、０．１μｍ以下であることが推定された。また、破断面中にマトリックス樹脂と分散粒子間の界面剥離等は見られず密着性は良好であった。

【００３６】

比較例１におけるＳＥＭ測定では０．５～２μｍの大きさで側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサンがフェノール樹脂マトリックス中に分散しているのが観察された。一方、２５０００～２５００００倍での透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）測定からは実施例１ではフェノール樹脂マトリックス中にシリカ微粒子及び側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサンが約０．００５～０．０１μｍで微細分散していること、比較例１では側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサンが約０．５μｍ以上の大きさで分散しているのが確認できた。

【００３７】

実施例１及び比較例１のＴＥＭ測定結果例をおのおの図１及び図２に示す。

得られた熱硬化性樹脂複合体の弾性率測定（昇温速度２℃／ｍｉｎ、１Ｈｚ、引張モード）の結果、比較例１では１００℃での弾性率が３ＧＰａとフェノール樹脂単体での値（３．６ＧＰａ）より約１７％低下したのに対し、実施例１では４ＧＰａとオルガノポリシロキサンを比較例１と同量だけ含有しているにも関わらず約１１％増加して観察され、耐熱性の低下が抑えられているのが確認された。

【００３８】

また、キャスト成形物（９．５ｍｍ×１ｍｍ×５０ｍｍ）のＩｚｏｄ衝撃試験を行った結果、実施例１では２８．２ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}と、樹脂単体での値（１６．３ｋｇｆ・

ｃｍ／ｃｍ^2）より向上しているのが確認された。一方、比較例１では２１．１ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}となり樹脂単体での値を上回ったが、実施例１の結果がより良好であった。

【００３９】

（実施例２）

分子量約２０００まで予め加水分解・重縮合を進めたテトラメトキシシランの低縮合物を１２重量部（固形シリカ分として６．５重量部）とする以外は実施例１と同様にして樹脂硬化物を調製した。得られたフィルムは半透明（光透過率＝７５％）であった。このキャスト成形物（９．５ｍｍ×１ｍｍ×５０ｍｍ）のＩｚｏｔ衝撃試験を行った結果、２５．９ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}であり、原料樹脂単体での値を上回った。

【００４０】

（実施例３及び比較例２）

フェノール樹脂（フェノライト５５１０、大日本インキ化学工業株式会社製ノボラック型、ヘキサミン１０重量％含有物）１００重量部と、側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサン（東レダウコーニングシリコーン株式会社製、分子量約２０００）５．３重量部をメタノール１３０重量部に溶解させ、均質混合溶液を調製した。本混合溶液を、５０℃で６時間攪拌しながら保持した後、実施例３ではテトラメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）２３重量部（シリカ固形分として９．２重量部）、メタノール７０重量部、水１５重量部からなる均質液を、比較例２ではメタノール７０重量部を攪拌しながら滴下混合して均質混合溶液とした。

【００４１】

該溶液を密閉容器中３０℃にて一時間保持後、清浄なポリスチレン製容器中に流延し、以後２５℃にて溶媒をゆっくりと約２日間かけキャストし、更にその後、真空下徐々に７０℃まで昇温した後、ポリスチレン板上から取り出し、粉砕して粒径約１ｍｍ程度の粒子を得た。これを金型（２ｍｍ厚のスペーサー）に充填して１０ｍｍ×２ｍｍ×５０ｍｍにプレス成形した。成形条件は１５０℃×４５ｍｉｎ、１５ｋｇ／ｃｍ^{2}とした。

【００４２】

得られたプレスサンプルの透明性は実施例３では半透明（光透過率＝８３％）であり、比較例２では透明（光透過率＝９１％）であった。これらの成形物のＩｚｏｄ衝撃強度試験を行った結果、実施例３では１９．８ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}であり、樹脂単体での値（４．４ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^2）を大きく上回った。又、比較例２では１２．１ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}となり、樹脂単体での値を上回ったが、実施例３の結果がより良好であった。

【００４３】

（実施例４）

フェノール樹脂（プライオーフェンＪ－３２５、大日本インキ化学工業株式会社製レゾール型、メタノール溶媒、固形分＝６０％）１６７重量部（樹脂分として１００重量部）に対して、カルビノール基末端ポリジメチルシロキサン（東レダウコーニングシリコーン株式会社製、分子量約２４００）６．６重量部、メタノール４０重量部を攪拌しながら順次、滴下混合し、均質混合溶液を調製した。

【００４４】

本混合溶液を５０℃で６時間攪拌しながら保持した後、テトラメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）１４重量部（シリカ固形分として５．６重量部）、水６．５重量部、メタノール６０重量部からなる均質溶液を滴下混合し均質混合溶液とした。本溶液を密閉容器中３０℃にて１時間保持後、清浄なポリスチレン容器中に流延し、以後２５℃にて溶媒をゆっくりと約２日間、その後、８０℃熱風乾燥機中で２０時間かけキャストした後、ポリスチレン板上から取り出し１５０℃で５０分間保持した。得られたフィルムは均質で半透明（光透過率＝８６％）であった。

【００４５】

ＳＥＭ測定（倍率５０００倍）による分散シリカ粒子の大きさは約０．０５～０．２５μｍと推定され、マトリックス樹脂との密着性は界面の剥離等なく良好であった。又、カルビノール基末端ポリジメチルシロキサンは凝集することなくシリカ微粒子を含むフェノー

ル樹脂マトリックス中に微細分散していた。得られたキャスト成形物（９．５ｍｍ×１ｍｍ×５０ｍｍ）のＩｚｏｄ衝撃試験を行った結果、２７．３ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}であり、原料樹脂単体での値（１６．３ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^2）を大きく上回った。

【００４６】

（実施例５）

フェノール樹脂（プライオーフェンＪ－３２５、大日本インキ化学工業株式会社製レゾール型、メタノール溶媒、樹脂固形分＝６０％）１６７重量部（樹脂分として１００重量部）にメタノール４０重量部を添加して溶液とした。これとは別にテトラメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）２６重量部（シリカ固形分として１０．４重量部）と側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサン（東レダウコーニングシリコーン株式会社製、分子量約２００００）１０．５重量部と水２．５重量部と２－プロパノール６０重量部を攪拌しながら混合し均質溶液としたものを９０℃で４５分間攪拌しながら保持した。

【００４７】

本混合溶液及び水４重量部を、上記フェノール樹脂溶液に拡販しながら滴下混合し均質溶液とした。本溶液を密閉容器中３０℃にて１０分間保持後、清浄なポリスチレン容器中に流延し、以後２５℃にて溶媒をゆっくりと約２日間、その後、８０℃熱風乾燥機中で２０時間かけてキャストした後、ポリスチレン板上から取り出し１５０℃で５０分間保持した。得られたフィルムは均質であり、半透明（光透過率＝８３％）であった。このキャスト成形物（９．５ｍｍ×１ｍｍ×５０ｍｍ）のＩｚｏｄ衝撃試験を行った結果、２１．９ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}であり、原料樹脂単体での値（１６．３ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^2）を上回った。

【００４８】

（実施例６）

ビスフェノール型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、エピクロン８５０）１００重量部、脂肪族アミン系硬化剤（大日本インキ化学工業（株）製、エピクロンＢ－０５３）２０重量部、ＴＨＦ溶媒５０重量部よりなる溶液を２５℃にて４０時間かくはんした。またテトラメトキシシラン２８．５重量部（シリカ固形分として１１．４重量部）と側鎖ポリエーテルエポキシ基末端ジメチルシロキサン５．３重量部と２－プロパノール２重量部を９０℃にて４５分間反応させた後、水１３．５重量部を添加させた。

【００４９】

両溶液を混合し、均質溶液とした後、ガラス板上に流延し溶媒をキャストした。次いで８０℃で１０時間、１５０℃で３時間熱処理した。得られたフィルムは半透明（光透過率＝７８％）均質であった。１５０℃での弾性率は６５ＭＰａであり、エポキシ樹脂とポリジメチルシロキサンとの複合体（３０ＭＰａ）を大きく上回り、エポキシ樹脂単体（４９ＭＰａ）の値をも上回った。また耐衝撃性はエポキシ樹脂単体の約２倍を示した。

【００５０】

（実施例７）

実施例１におけるテトラメトキシシランと水とメタノールからなる均質溶液のかわりに、メタノールシリカゾル（日産化学工業株式会社製、SiO_2固形分＝３０％）２７重量部（シリカ固形分として８．１重量部）、メタノール４８重量部からなる均質溶液を用いる以外は、実施例１と同様にして樹脂硬化物を調製した。得られたフィルムは不透明（光透過率＝５６％）であった。このキャスト成形物（９．５ｍｍ×１ｍｍ×５０ｍｍ）のＩｚｏｄ衝撃試験を行った結果、２４．８ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^{2}であり、原料樹脂単体での値（１６．３ｋｇｆ・ｃｍ／ｃｍ^2）を上回った。

【００５１】

（比較例３）比較例３においては、テトラメトキシシランを７０重量部（固形シリカ分として２８重量部）、水を３０重量部、側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサンを１０．５重量部とする以外は実施例１と同様にして樹脂硬化物を調製した。

【００５２】

得られた樹脂硬化物は比較例３では透明（光透過率＝９４％）であるが多数のクラック発生により小片に破壊し良好なフィルムは得られなかった。

【００５３】

（比較例４）フェノール樹脂（プライオーフェンＪ－３２５、大日本インキ化学工業株式会社製レゾール型、メタノール溶媒、樹脂固形分＝６０％）１６７重量部（樹脂分として１００重量部）に対して、側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサン（東レダウコーニングシリコーン株式会社製、分子量約２００００）６．６重量部、メタノール５０重量部を、撹拌しながら順次、滴下混合し、均質混合溶液を調製した。本混合溶液を、５０℃で６時間撹拌しながら保持後、メタノール５０重量部、水系シリカゾル液（日産化学工業株式会社製、スノーテックスＵＰ、シリカ固形分＝２０％）３０重量部からなる均質溶液を撹拌しながら滴下して混合したが、滴下と同時に沈澱が生じ、均質混合溶液は得られず、該混合液から均質な複合体は得られなかった。

【００５４】

（比較例５）側鎖型ポリエーテル・エポキシ基末端ポリジメチルシロキサンの替わりに反応基を持たないポリジメチルシロキサン（東レダウコーニングシリコーン株式会社製）を用いることを除き実施例１と同様の方法にてフィルムを調製した。得られたフィルムは気泡が多数あり、且つ、表面が油状となり良好な複合体を得ることが出来なかった。

【００５５】

図１は本発明による熱硬化性フェノール樹脂とテトラメトキシシラン（シリコンアルコキシド）と側鎖にエポキシ基を有するジメチルポリシロキサンとを含む熱硬化性樹脂組成物より得られた樹脂硬化物の透過型電子顕微鏡観察写真（１０００００倍）である。シリコンアルコキシドが加水分解・重縮合して得られたシリカがフェノール樹脂中に約１０ｎｍ程度の大きさで微細分散していると共に、オルガノポリシロキサンも微細に分散している。

【００５６】

一方、図２はシリコンアルコキシドを組成物に含まない、熱硬化性フェノール樹脂と側鎖にエポキシ基を有するジメチルポリシロキサンとを含む熱硬化性樹脂組成物より得られた樹脂硬化物の透過型電子顕微鏡観察写真（２５０００倍）である。ここではジメチルポリシロキサンが約０．５～１μｍの大きな粒子として存在しており、且つその界面も電子顕微鏡用の超薄切片サンプル調製時に容易に剥離する程度で弱く、図１との分散形態の違いは明瞭である。

【００５７】

また官能基を有しないジメチルポリシロキサンを用いる以外は図１の場合と同様な熱硬化性樹脂組成物を用いて得られた樹脂硬化物では、ジメチルシロキサンが相分離して樹脂硬化物の表面に遊離しているのが観察され、均質な複合体は得られなかった。

【００５８】

【発明の効果】

本発明は、熱硬化性樹脂の有する脆性的性質を改良し、且つその改良に伴う耐熱性や、曲げ強度、弾性率などの静的力学物性の低下を抑え、良好な耐衝撃性を有し、耐熱性、力学物性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

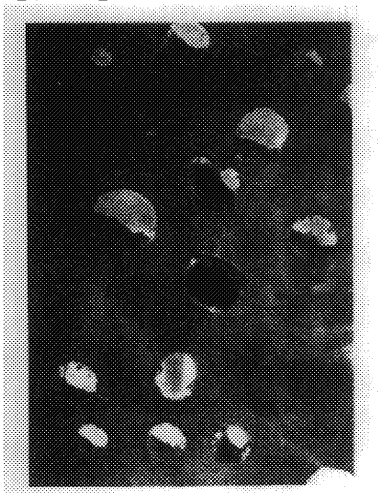
【図１】実施例１でのフェノール樹脂とシラノール基と反応性の官能基含有オルガノポリシロキサンとシリカとからなる樹脂硬化物の透過型電子顕微鏡観察写真を示す図（１０００００倍）である。

【図２】比較例１でのフェノール樹脂と官能基含有オルガノポリシロキサンとからなる樹脂硬化物の透過型電子顕微鏡観察写真を示す図（２５０００倍）である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C08L 83:04)	C08L 83:04
(C08L 101/00	C08L 101/00
C08L 83:04)	C08L 83:04