講座「成形材料」(24)

— エポキシ樹脂 —

佐藤 義雄*・村田 保幸*

1. はじめに

エポキシ樹脂は一分子中に炭素、酸素原子からなる3員環構造（エポキシ基，オキシラン基） $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ を持ち、分子量が数百から数万のオリゴマーの総称である。この樹脂は反応性に富むエポキシ基を有するので用途，目的に応じた硬化剤と組み合わせて硬化反応（橋かけ反応）を行うことにより，様々な特性を持った硬化樹脂を得ることができる。特に，接着性，耐熱性，機械特性，電気特性および耐食性などに優れることや成形の容易なことから，塗料，電気・電子，土木建築，接着剤，複合材料などの分野で幅広く用いられており，各用途分野で重要な役割を果たしている。

2. 種類と製造法

エポキシ樹脂には多くの種類があり，エポキシ基を導入する官能基の種類（製造原料の種類）で区別するのが一般的である（表1）。

2.1 グリシジルエーテル型エポキシ樹脂

現在市販されているエポキシ樹脂の大部分はこのタイプである。なかでもビスフェノール A から合成されるもの

が，国内で生産されている全エポキシ樹脂の60%強を占めており，単にエポキシ樹脂といえば一般にこのタイプの樹脂を指している。

この型のエポキシ樹脂は図1に示すように，ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとを強アルカリの存在下に反応させて製造し，分子量（重合度，n）に応じて液状のものから固形のものまで様々なグレードが品揃えされている。nが1未満のものは常温で液状である。nが約1以上になると固形となる。nが100程度に大きいものはフェノキシ樹脂と呼ばれ，熱可塑性を示すので，射出や押出しによって成形することもできる。

なお，高分子量物や低臭素化樹脂を得る目的で低分子量のエポキシ樹脂にビスフェノール A のような2価の活性水素化合物を更に反応させる方法もあり，一般には Fusion 法，Advanced 法，あるいは2段反応といわれている。

表2に現在市販されている代表的なビスフェノール A 型エポキシ樹脂を例示した。

その他のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては，粘度低下を目的としたビスフェノール F 型，難燃性を目的とした臭素化ビスフェノール A 型，耐候性を目的とし

表1 エポキシ樹脂の分類と製造方法

分類	合成方法	エポキシ基周辺の構造
グリシジルエーテル型
グリシジルエステル型
グリシジリアミン型
環状脂肪族型

* Satou, Yoshio/Murata, Yasuyuki
 ジャパンエポキシレジン(株)開発研究所
 三重県四日市市塩浜町1 (〒510-0851)
 2003.1.27 受理

図1 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の製造反応

表2 代表的なビスフェノール A 型エポキシ樹脂

性状	グレード名 [エピコート®]*1	分子量 (約) [Mn]*2	重合度 (n)	エポキシ当量*3 (g/eq.)	粘度 (Pa.s) @25℃	軟化点 (℃)*4
液状	825	345	≒ 0	172~178	4~6	—
	828	380	0.1	184~194	12~15	—
	834	470	0.5	230~270	約 4,000	—
固形	1001	900	2.0	450~500	—	64
	1002	1060	2.5	600~700	—	78
	1004	1600	4.4	875~975	—	97
	1007	2900	9.0	1750~2200	—	128
	1009	3750	12	2400~3300	—	144
	1010	5500	18	3000~5000	—	154

*1 ジャパンエポキシレジン(株)商品名 *2GPC による測定値

*3 エポキシ基 1 g 当量あたりのエポキシ樹脂の重量 (g 数) ; Weight per epoxide equivalent (WPE)

*4Ball&Ring 法

た水添ビスフェノール A 型, 耐熱性を目的としたノボラック型, 結晶性を有するビフェニル型, エポキシ樹脂の希釈剤として使用されるアルコール型等々各種のエポキシ樹脂が市販されている (表3)。また, 近年は電気・電子分野を中心とした厳しい要求に応えるために様々な骨格を持った新規なエポキシ樹脂が開発・市販されている。

2.2 グリシジルエステル型エポキシ樹脂

フタル酸誘導体や合成脂肪酸等のカルボニル基とエピクロロヒドリンを反応させて合成されているエポキシ樹脂である。このタイプの樹脂は一般に粘性が低い, 可撓性に優れる, 耐候性が良い等の特徴があるので耐候性が要求される絶縁材料, 可撓化剤として主に使用されている。

2.3 グリシジリアミン型エポキシ樹脂

1 級あるいは 2 級アミン類をエピクロロヒドリンと反応させたものがグリシジリアミン型エポキシ樹脂と呼ばれている。このタイプの樹脂は耐熱性が高く, 剛直性があるので複合材料, 接着剤等に使用されている。

2.4 環状脂肪族型エポキシ樹脂

このタイプのエポキシ樹脂は, 相当する 2 重結合を過酢酸等のパーオキサイドで酸化し, エポキシ化することにより製造される。爆発性の強い薬品を使用することもあり, 製造できるメーカーは極めて限定されている。

このタイプの樹脂は一般に低粘度, 耐光性, 耐熱性に優れ, 酸無水物と組み合わせ電気絶縁材料として主に使用されている。また, カチオン硬化性に優れるため, 紫外線硬化型塗料や成形材料としても注目されている。

3. 硬化反応と物性

3.1 硬化剤

エポキシ樹脂は一部の用途を除いて単独で使用されるケースは希であり, 通常は硬化剤を用いて 3 次元化し, 架橋構造を形成させることによってその性能を発現させる。

エポキシ樹脂は化学的に極めて活性なエポキシ基や骨格中に水酸基を有している。従って硬化剤としては, これらの官能基と反応し橋かけを形成する化合物が選択される。エポキシ樹脂の硬化剤は非常に多くの種類があり, 同じエポキシ樹脂でも, 組み合わせる硬化剤の種類によって硬化物の特性が大幅に異なるため, 硬化条件, 要求性能, 用途, 目的などに応じて使い分けられる。硬化剤は, エポキシ樹脂と硬化剤を使用する時に混合する顕在型 (2 液型) と, 最初から配合されている潜在型 (1 液型) とに大きく分類される。図2に硬化剤の体系を取りまとめた。

また, エポキシ樹脂の硬化反応としては,

- ①付加重合型; エポキシ基あるいは水酸基を利用した重付加反応によるもの。
- ②重合型 (触媒型) ; エポキシ基の開環重合によるもの。
- ③縮合型; 水酸基を利用した脱水または脱アルコールによる縮合反応によるもの。

3.2 硬化物の構造と物性

エポキシ樹脂は前述した種々の硬化剤と反応し, 3 次元橋かけ構造を形成する。エポキシ樹脂硬化物の性能に影響する要因は次のようにまとめられる。

表 3 代表的なグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

名 称	化 学 構 造	樹脂の性状	
		WPE (g/eq.)	粘度 (Pa.s) @25℃
ビスフェノール A 型		186	13
ビスフェノール F 型		165	3
臭素化 ビスフェノール A 型		390	65℃ (軟化点)
水添 ビスフェノール A 型		210	2
ビフェニル型		185	105℃ (融点)
フェノール ノボラック型		178	半固形
オルトクレゾール ノボラック型		210	68℃ (軟化点)
トリスヒドロキシ フェニル メタン型 (3 官能型)		176	53℃ (軟化点)
テトラフェノール エタン型 (4 官能型)		196	92℃ (軟化点)

図 2 硬化剤の体系

①エポキシ樹脂および硬化剤の化学構造，および官能基あたりの分子量

②エポキシ樹脂/硬化剤の配合比

③硬化の環境（硬化条件，成形法）

④副資材の種類と量

⑤各構成成分の相溶，分散状況

代表的なエポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせによる硬化物の物性値を，表 4 および表 5 に示す。

4. 市場動向

1997 年から 2001 年まで，過去 5 年間の需要実績を図 3 に示した。2000 年には電気用途の好調と東南アジアの需要増に支えられて，過去最高の実績が得られている。しかし，一転して 2001 年には世界的な IT 不況による半導体需要の減少で電気・電子分野の後退が大きく響き，海外移転先輸出も大幅減となったため，対前年比で内需が 14% 減，輸出が 37% 減となった。

表4 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (*1) の硬化物物性

項 目	単 位	硬 化 剤			
		脂肪族ポリアミン (IPDA) *2	芳香族ポリアミン (DDM) *3	イミダゾール (EMI24) *4	酸無水物 (HHPA) *5
比重		1.10～1.15	1.18～1.23	1.23～1.30	1.10～1.20
引張強度	MPa	81	82	47	73
引張伸び	%	3.6	4.4	1.5	3.3
曲げ強度	MPa	107	121	54	125
曲げ弾性率	MPa	2430	2650	3260	2840
圧縮強度	MPa	108	118	147	112
アイゾット衝撃強度	kg-cm/cm	1.6	2.7	1.1	2.2
硬度 (ショア D)		95	95	95	92
熱変形温度	℃	130	160	170	140
線膨張率	cm/cm/℃	6.0～6.5×10 ⁻⁵	5.5～6.5×10 ⁻⁵	5.5～6.5×10 ⁻⁵	5.5～6.5×10 ⁻⁵
備 考	*1 エピコート 828 (ジャパンエポキシレジン社商品名)				
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> *2 </div> <div style="text-align: center;"> *3 </div> <div style="text-align: center;"> *4 </div> <div style="text-align: center;"> *5 </div> </div>				

表5 多官能エポキシ樹脂の硬化物物性

エポキシ樹脂 [エピコート®]	1032S50*1 (100)	154*2 (100)	180S65*3 (100)
硬化剤	NMA*4 (90)	NMA (88)	NMA (75)
硬化促進剤	EMI24*5 (0.5)	EMI24 (0.5)	EMI24 (0.5)
硬化条件	100℃2 時間 + 200℃4 時間		
ガラス転移温度 (℃)	228	227	215
曲げ強度 (MPa)	73	125	120
曲げ弾性率 (MPa)	3550	3260	3360
吸水率 (%) 100℃ 1 時間	0.38	0.11	0.13

*1 トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社商品名)

*2 フェノールノボラック型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社商品名)

*3 オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社商品名)

*4 無水メチルナジック酸

*5 2-エチル-4-メチルイミダゾール (ジャパンエポキシレジン社商品名)

表6 エポキシ樹脂各社の生産能力*1

メーカー名	能力 (ton/年)	商標名
ジャパンエポキシレジン	40,000	エピコート
東都化成	46,000	エポトート
旭化成	37,100	AER
大日本インキ化学工業*2	43,800	エピクロン
ダウケミカル日本	35,000	DER
三井化学*2	11,000	エポミック
旭電化工業*2	15,500	アデカレジン
日本化薬	10,000	
住友化学工業	7,500	スミエポキシ
合計	245,900	

*1 化学工業日報 2002 年 7 月 25 日 *2 日本エポキシ樹脂製造協分を含む

2002 年 3 月にエポキシ樹脂工業会が公表した需要予測によれば、2002 年以降輸出は横這いで国内需要が年率 1%の伸びに留まるとの慎重な見通しを発表している。表 6 にエポキシ樹脂各社の生産能力を示す。

以下に主要な各用途について解説する。

5. 塗 料 用 途

エポキシ樹脂は種々の硬化剤、充填剤、顔料などの組み合わせにより、耐熱性、耐薬品性、密着性に優れた塗料を得ることができ、主に、金属、コンクリート、木材、プラスチックなどの防食、保護、美粧用に使われている。

エポキシ樹脂は塗料分野で数多くの用途に用いられているが、その用途は次のように分類される。

①缶用塗料②重防食・船舶塗料③自動車用塗料④粉体塗料

5.1 缶用塗料

この用途は主に、高分子量ビスフェノール A 型固形エポキシ樹脂を溶剤希釈したものに尿素、レゾール、メラミ

図3 エポキシ樹脂の需要実績

図4 飲料缶（スチール缶，アルミ缶などの内面，外面，缶蓋に数ミクロンの膜厚でコーティング）

ンなどの架橋剤を配合し，比較的高温（150～200℃）で焼き付ける．最近では環境へ与える影響から，溶剤型塗料から水系塗料への移行が急速に進行している．特に飲料缶の内面に使用されているエポキシ樹脂系塗料は水性化が進んでいる．塗料の水性化については，アクリル変性エポキシ樹脂としてアクリルグラフトエポキシのエマルジョンや高酸価アクリル樹脂とエポキシ樹脂のハイドロゾルと，架橋剤として水溶性アミノ樹脂やレゾール樹脂を用いた水性塗料がツーピース缶の内側スプレー塗装を中心に幅広く使用されている．また，最近イーザーオープン蓋用に使用されている塩ビオルガノゾルの代替として，分子量を従来のエポキシ樹脂より格段に大きくしたフェノキシ樹脂による水性塗料が採用されてきている．さらに環境ホルモン問題に対応すべく，残存ビスフェノール A 量を検出限界外まで低減した高純度グレードの開発や，ビスフェノール F 型樹脂の開発も進んでいる．図4に用途例を表7に缶用塗料に開発されているエポキシ樹脂を示す．

5.2 重防食・船舶塗料

主に常温硬化型のエポキシ/アミン系，あるいはタール変性エポキシ系塗料が使用され，橋梁，タンク，船舶などの防食用に利用されている．主として使用されるエポキシ樹脂は，低分子量ビスフェノール A 型エポキシ樹脂で，溶剤，希釈剤，充填剤，顔料等を加え塗料化し使用される．

5.3 自動車用塗料

ボディーの下塗りに使用される水系のカチオン電着塗料が主体である（図5）．この塗料は，低分子量ビスフェノール A 型エポキシ樹脂へアミン類を付加し，得られたアミノ基をセミブロック化イソシアネートで焼き付け硬化する．

5.4 粉体塗料

中分子量ビスフェノール A 型固形エポキシ樹脂や多官能の固形ノボラック型樹脂をジシアンジアミド，イミダゾール類，固形の酸無水物類，変性フェノール樹脂などの

図5 電着塗装（自動車の第1層の塗装）

硬化剤を用い硬化させる．主な用途は，プレハブ鉄骨，パイプ，バルブ，家電機器などがあり，技術課題としては生産性の点から高加工性，低温速硬化性が，また使用環境の点から耐候性，耐水性等が求められ，表8にその開発樹脂を示す．

6. 電気・電子用途

エポキシ樹脂は優れた電気特性，機械特性，耐湿性，耐熱性を有するため電気・電子部品の用途に広く用いられている．この用途は要求特性が多様である上に厳しく，使用されるエポキシ樹脂の種類はきわめて多い．

6.1 積層板

積層板（プリント配線基板）用樹脂は電気用エポキシ樹脂の約半数を占める．この用途には，低中分子量ビスフェノール A 型，臭素化ビスフェノール A 型，ノボラック型などのエポキシ樹脂と，ジシアンジアミド，フェノール系樹脂などの硬化剤が使用されている．組み合わせる基材は，ガラス繊維が中心である．

成形法としては基材に樹脂を含浸させたプリプレグをプレス成形する方法が主流であるが，より配線密度を高くするためコア材の上に絶縁層を積み上げるビルトアップ法も増加している．この方法には，感光性樹脂やフェノキシ樹脂などの新しい樹脂が用いられている（表9）．

また，信号の高周波化に対応して低誘電率化も求められており，盛んに研究開発が行われている（図6）．

6.2 封止材

集積回路（IC）や発光ダイオード（LED）などの半導体素子を熱や湿気から守るためにエポキシ樹脂の硬化物を用いて保護している．

半導体封止は固形樹脂を用いた低圧トランスファー成型で行われる場合と，液状樹脂を用いてポットイング，アンダーフィルなどで行う場合があるが，大量生産に適した前者が圧倒的に多く用いられている．

表7 新しい缶塗料用樹脂

タイプ	構造	グレード名 ^{*1}	重量平均分子量	WPE	特徴
フェノキシ樹脂	ビスフェノール A	1256	50,000	7,800	反応性 末端エポキシ基
	ビスフェノール A&F	4250	59,000	8,200	
	ビスフェノール A&F	4275	60,000	9,000	
ビスフェノール F 型樹脂	ビスフェノール F	4007P	21,000	2,270	加工性 密着性
	ビスフェノール F	4010P	45,000	4,200	

^{*1} ジャパンエポキシレジン(株)商品名

表 8 粉体塗料用材料

1. エポキシ樹脂 (エピコート®)

タイプ	グレード名 ^{*1}	代表的性状			構 造	特 徴	開発段階
		WPE (g/ea)	粘度 G-H	軟化点 ℃			
速硬化型	545	828	V-	104	多官能共重合ビスフェノール A	低温, 速硬化, 高架橋性	コマーシャル
耐水性型	YL6689	880	V	120	特殊ビスフェニル共重合ビスフェノール A	高耐水性, 耐沸水性	ラボ
耐候性型	4505	1378	R-S	96	水添ビスフェノール A 共重合ビスフェノール A	高耐候性	ラボ (プラント実績)
ビスフェノール F 型	4004P	880	N	85	ビスフェノール F (2 核体純度 99%)	高加工性, 表面平滑性	コマーシャル
	4005P	1130	S	92	ビスフェノール F (2 核体純度 99%)	高加工性, 表面平滑性	コマーシャル
	4007P	2270	Z-	108	ビスフェノール F (2 核体純度 99%)	高加工性	コマーシャル

2. 硬化剤 (エピキュア®)

タイプ	グレード名 ^{*1}	代表的性状			構 造	特 徴	開発段階
		Ph-OH (meq/g)	粘度 G-H	軟化点 ℃			
フェノール端末	YL6492	1.9	W-	116	ビスフェノール A	加工性, 低揮発物	ラボ
	YL7068	2.5	J+	81	ビスフェノール F	加工性, 密着性 ^{*2}	ラボ

^{*1} ジャパンエポキシレン(株)商品名 ^{*2} 開発中

表 9 ビルトアップ配線板用に開発された超高分子量エポキシ樹脂 (フェノキシ樹脂)

構 造	グレード名 [エピコート®] ^{*1}	固形分 ^{*2} (%)	Mw/Mn ^{*2}	Tg ^{*2, *3} (℃)	特 徴
臭素化型	5580BPX40	40	31,000/7,400	111	臭素化難燃
特殊ビスフェノール型	YX8100BH30	30	30,000/13,000	151	高耐熱, 高接着
特殊ビスフェノール型	YL6954BH30	30	38,000/	131	低誘電率, 高耐熱

^{*1} ジャパンエポキシレジン(株)商品名 ^{*2} 代表値 ^{*3} DSC

図 6 電子回路 (積層板・半導体封止材)

固形封止材には主に, オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と, 硬化剤としてのノボラックフェノール樹脂, 溶融シリカ, 硬化促進剤, シランカップリング剤, 離型剤などが配合されているが, 低応力化や耐ハンダクラック性の向上の面で, ビフェニル型エポキシ樹脂と特殊なフェノール樹脂 (フェノールアラールキル樹脂など) を採用するケースも多くなってきた (表 10)。

この分野では, BGA, CSP などの新しいパッケージや成形方法に対応するため新規樹脂の研究開発が盛んに行われている。小型化, 薄型化に伴い溶融粘度の低い結晶性樹脂の採用が増えると考えられる。

液状封止には, 液状のビスフェノール型エポキシ樹脂や環状脂肪族型エポキシ樹脂と, 硬化剤として酸無水物の組み合わせが使用されることが多い。

近年, 高輝度青色 LED が開発されたことにより, LED は光源用途で非常に注目されている。変色しにくい水添ビスフェノール型エポキシ樹脂の高純度化が近年可能になり, この封止用に検討されている (表 11)。

6.3 注型・含浸

多くの電気・電子機器・部品が注型方式で絶縁されている。重電関係では, ガス絶縁開閉器, 遮断機, 変圧器などにこの方法が用いられている。含浸による成形法は, 発電機用大型回転機器のローター部の絶縁などに適用されている。使用されるエポキシ樹脂はビスフェノール A 型液状樹脂や環状脂肪族型樹脂が中心であるが, 重電用には低分子量の固形樹脂も用いられる。硬化剤は酸無水物類が多く用いられている。

6.4 絶縁粉体

電気絶縁に用いられる粉体塗料は絶縁粉体と呼ばれ, 小型電気・電子部品の絶縁に用いられている。エポキシ樹脂は, 中分子量ビスフェノール A 型固形樹脂やオルトクレゾールノボラック型樹脂などが使用されている。

表 10 半導体封止材用エポキシ樹脂

構 造	グレード名 [エピコート®]*1	エポキシ当量*2 (g/eq.)	溶融粘度*2 (mPa.s) @150℃	融点*2 (℃)	特 徴
クレゾールノボラック型	180S62	212	250	64*3	汎用
ビフェニル型	YX4000	186	20	107	低溶融粘度, 低応力
	YX4000H	193	25	105	低溶融粘度, 高純度
	YL6121H	173	15	*4	低溶融粘度, 高反応性
	YL6640	195	40	*4	低溶融粘度, コストパフォーマンス
	YL6677	162	40	*4	低溶融粘度, 高耐熱
ビスフェノール型	YL6810	171	6	45	超低溶融粘度, 高反応性
3 官能型	1032H60	170	160	62*3	高耐熱

*1 ジャパンエポキシレジン(株)商品名 *2 代表値 *3 軟化点; Ball&Ring 法 *4 常温で固形

表 11 高純度脂環式エポキシ樹脂

脂環式エポキシ樹脂	YX8000*1	YL6753*2	従来品
エポキシ当量 (g/eq)	205	180	213
色相 (APHA)	8	7	14
粘度 (Pa.s) @25℃	1.8	0.2	2.1
可鹼化塩素 (ppm)	200	210	430
加水分解性塩素 (ppm)	700	1,100	16,000

YX8000

*1, *2 ジャパンエポキシレジン(株)商品名

YL6753

6.5 環境対応

(a) ノンハロゲン化

電気・電子機器には通常難燃性が要求されるため、臭素化エポキシ樹脂が難燃剤として添加されている。しかし、環境意識の高まりからハロゲン系難燃剤は、規制対象物質でなくても排除しようとする動きがある。

難燃エポキシ樹脂のノンハロゲン化は、難燃剤をリン系、金属水酸化物系、窒素系などに置き換える方法と難燃剤を用いなくとも自消性が得られる配合系にする方法がある。前者は、耐湿性、電気特性、耐熱性などの特性悪化が避けられず、それを最小限にする検討が行われている。後者の方法は主に封止材において、シリカフィラーの充填量を極端に上げ可燃成分を減らす方法や、燃焼時に炭化発泡層を形成して自消するタイプの樹脂系が開発されているが、コストアップなどにより適応範囲が限られる問題がある。また、無機フィラーを通常配合しない積層板ではこの手法は適応が難しい。

高性能と低コストが同時に要求される電気・電子用途では、ノンハロゲン難燃化は非常に困難な課題となっている。

(b) 鉛フリー化

ハンダの鉛フリー化は、ノンハロゲン難燃化より先行して実現されつつある。鉛フリーハンダは、通常融点が従来のハンダより高いため、エポキシ樹脂には耐熱性の向上が求められる。また、リードフレームなどの表面処理が変化するため難接着性物質への接着性の改良も求められている。

7. 土木建築・接着・複合材用途

7.1 土木建築

図 7 透水舗装材（雨水などを地中に返すため、自然石を「おこし状」に接着）

土木建築分野におけるエポキシ樹脂の利用は接着性、耐食性を生かし、コンクリート構造物の補修、新旧コンクリートの打継、補修鋼鉄の接着、各種ライニングなどに用いられている。使用される材料は塗料用などと同じで、ビスフェノール A 型またはビスフェノール F 型の低分子量エポキシ樹脂と、硬化剤として各種のアミン硬化剤を組み合わせ、更に充填剤、希釈剤、揺変剤、顔料などを配合して用いられる。これらの用途では現場工事が多く特に冬季でも施工できる低温速硬化性や、外的環境の影響を受けやすいため耐候性が求められている。また、作業環境面から非劇毒物や環境ホルモン物質除外等の傾向も加速しつつある。図 7 に用途例を表 12 にこれらの開発品を示す。

また、環境面から水系エポキシ樹脂が注目されているが、

表 12 土木建築用材料

タイプ	グレード名	代表的性状			構 造	特 徴	開発段階	化審法
		WPE (g/eq.)	粘度 mPa.s/25℃	H 当量				
低粘度エポキシ樹脂	806,806L ^{*1}	165	2000	—	ビスフェノール F 型 エポキシ樹脂	低粘度, 高純度	コマーシャル	有
	YED216	155	20	—	1,6 HDDGE	低粘度, 高純度		有
	YED111	290	7	—	高級アルコール モノ GE	低結晶, 耐水性, 接着性		有
非劇物硬化剤	XD617 ^{*2}	—	500	85	MXDA アダクト	環境対策<5%, フェノール,	コマーシャル	有
	YLH809 ^{*2}	—	1100	80	MXDA マンニツヒ		ラボ	有
速硬化システム	YL6985 ^{*1}	160 ^{*4}	1000	—	ジチオカーボナート エポキシ樹脂	<5℃ 硬化, 低粘度型無溶剤, 速乾床材, 土木用短期寒冷 工事用	ラボ	無
	YL6767 ^{*1}	160 ^{*4}	1900	—	ビスフェノール A 型 変性樹脂		コマーシャル	有
	3549 ^{*2}	—	610	73	MXDA 変性硬化剤			有
耐候性システム	801B ^{*1}	241 ^{*4}	800	—	ビスフェノール A /アクリレート	接着性, 耐薬品 性維持 耐候性 (低黄変) 向上 床材, 透水性舗 装材	コマーシャル	有
	3539 ^{*2}	—	2900	103	ATU アダクト		コマーシャル	有
	YX8000 ^{*1}	205	1800	—	水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂		ラボ	有
耐酸性システム	807 ^{*1}	170	3500	—	ビスフェノール F 型	10% H ₂ SO ₄ , 40℃ 1 ケ月 <10 mg/cm ² , 耐水白化性, 下水ライニング 材, 温泉塗料, 食品工場床材	コマーシャル	有
	XD552 ^{*2}	—	1100	80	MXDA 夏型			有
	XD420 ^{*2}	—	900	80	MXDA 冬型			有
可撓性システム	816C ^{*1}	190	3000	—	ビスフェノール A 型/希釈剤	高伸び率, 耐水 白化性, 透水性 舗装材, ニート工法用舗 装材	コマーシャル	有
	LX2S,W ^{*3}	—	80	102	可撓性アミンアダ クト, 小可撓性			有
	FL454 ^{*2}	—	150	135	可撓性アミンアダ クト, 高撓性			有

*1 ジャパンエポキシレン(株)商品名 エピコート® *2 エピキュア® *3 エボメート® *4 官能基当量

水系エポキシ樹脂は溶剤系と比べ、乾燥が遅く、硬化物の硬度が低いなどの性能の低下が指摘されている。最近では、固形エポキシとアミン系の硬化剤をノニオン系の乳化剤により水中にそれぞれ分散された状態で存在させ、ひとたび接触すれば容易に相溶し、反応が速やかに開始されるため、従来タイプに比べ硬化が速く、優れた硬化物が得られる水系エポキシ樹脂システムが開発されている。

7.2 接着剤

エポキシ樹脂は幅広い被着体に接着可能であり、その強い接着力と共に、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性にも優れるため様々な分野に接着剤として使用されている。特に、自動車、航空機などの信頼性を必要とされる構造用接着剤、一般用の 2 液型接着剤が良く知られている。この用途に使用されているエポキシ樹脂は各種液状樹脂が中心であり、多官能樹脂や可撓性樹脂が併用されている。この分野に使用される硬化剤はアミン類、イミダゾール類、速硬化性のメルカプタン類などが使用される他、1 液型接着剤にはジシアンジアミドが用いられることが多い。

7.3 複合材料

図 8 スポーツ用品 (テニスラケット, ゴルフシャフト, 釣り竿, 自転車フレーム/スポーク)

エポキシ複合材料とは主に、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維などで補強した材料を指し、ゴルフシャフト、テニスラケット、スキーなどのスポーツ用品から、パイプ、防食タンクなどの産業用材料、航空機、ロケット、宇宙関連機器などの先端複合材料まで、幅広い分野に使用されている (図 8)。その成形方法はプリプレグを用いたオート

表 13 複合用材料

タイプ	グレード名	代表的性状			構 造	特 徴	開発段階
		WPE (g/eq.)	粘度 mPa.s/25℃	H 当量			
引抜き・FW・RTM	6003 ^{*1}	233	140	—	ビスフェノール A 型変性エポキシ樹脂	高粘度，長可使用時間，高耐熱性	コマーシャル
	150D ^{*2}	—	高粘度	51	芳香族ポリアミン硬化剤		
	827 ^{*1} /YED111	192	1800	—	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/反応性希釈剤	低粘度，高耐熱性	コマーシャル
	FW822 ^{*2}	—	9500	50	変性芳香族/脂環族ポリアミン硬化剤		
RIM	828 ^{*1}	186	13000	—	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	速硬化，強靱性	ラボ
	YLH006 ^{*2}	—	1000	48	変性脂肪族ポリアミン硬化剤		

^{*1} ジャパンエポキシレン(株)商品名 エピコート® ^{*2} エピキュア® ^{*3} エボメート®

クレープによる成形が古くから行われているが，この他にも用途に応じ引抜き，FW (Filament winding)，RTM (Resin transfer molding)，RIM (Reaction injection molding) 等種々の成形法がとられている。また，使用される材料も各々の成形方法に適した材料が開発され，例えば引抜き，FW，RTM 用には低粘度，長可使用時間でありながら速硬化という特徴を有する材料が，速硬化成形法としての RIM 用にはビスフェノール A 或いは F 型液状樹脂とアミン系硬化剤の組み合わせが用いられる。これら以外にも各種 3 官能型あるいは 4 官能型エポキシ樹脂やグリシジルアミン型エポキシ樹脂が耐熱用樹脂として開発され，硬化剤としてジシアンジアミド，ジアミノジフェニルスルホンやジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン，無水メチルナジック酸やヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物類を組み合わせる例が多い。表 13 にその代表例を示す。

8. 今後の展望

エポキシ樹脂は，非常に古くから重要な材料として使用されてきた。今後も上述の様な多様性，性能・コストバランスから，新たな要求に応えつつ使用されていくと考えられる。一方，市場のグローバル化に伴い，国際的な価格競争力が求められている。コストダウンを含めた研究・開発が，活発に行われていくと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 垣内弘編著：新エポキシ樹脂 (1985)，昭晃堂
- 2) 新保正樹編：エポキシ樹脂ハンドブック (1987)，日刊工業新聞
- 3) 実用プラスチック事典 (1993)，産業調査会
- 4) 26 回公開技術講座：エポキシ樹脂及び応用技術の動向 (2002)，エポキシ樹脂技術協会
- 5) JETI：エポキシ樹脂の技術開発 (2002)，幸書房
- 6) 複合材料の応用と商品設計セミナー，セッション 5 (1987)，日本能率協会