エポキシ樹脂・変性剤の最近の進歩

白 井 博*

1. はじめに

1920 年代にフェノール類とエピクロロヒドリンとの反応物を塗料や成型物に應用しようとした試みがはじまり、1930 年代の終りにはエポキシ樹脂の合成や化学反応が欧米で活発におこなわれ、1940 年にスイスの P. Castan がエポキシ樹脂の特許をはじめとり、これを CIBA-GEIGY 社 (当時の CIBA 社) がライセンスを得て工業的生産をはじめた。ここではじめてエポキシ樹脂が世界的な注目を浴びることとなった。第二次世界大戦後、特にアメリカで塗料用としての市場が拡大し、プラスチックの貴金属として、素晴らしい特性は認められながらも高価のために、ごく限られた用途にしか用いられなかったものがポピュラーな樹脂として身近かに使われるようになってきた。

この汎用化に一層拍車をかけたのが昭和 36~37 年における基本樹脂の国産化であろう。チバガイギー社およびシェル社はクロスライセンスした特許によりビスフェノール A 型の基本樹脂 (ベシック・レジン) の製造を三菱油化において開始した。それまで 100% 輸入のエポキシ樹脂に頼っていた日本の工業界は、この国産化を契機として積極的にエポキシ樹脂をとりあげ、塗料に、電気製品に、機械部品に、接着剤にその用途は拡大していった。チバガイギー社は、基本樹脂の国産化と同時に各種の変性樹脂の国産化も計画し、長瀬産業にてこれを始めた。これによって同社の豊富な変性樹脂 (接着剤、電気用樹脂、治工具用樹脂、塗料、変性剤) の市場要求に応じた供給が可能となった。

基本樹脂の国産化が始まるころの年間需要量は 1,500 トンで昭和 41 年には 7,500 トンになった。また、このころの市場の約 50% は塗料用が占め他に電気、治工具、

接着剤等がおもなものであったが、昭和 41 年には土建用が電気用の半分近くの需要をもつようになってきた。

更に昭和 44~45 年にはエポキシ樹脂業界は一層激しい競争に入って行った。すなわち、東都化成をはじめとする国内メーカーによる基本樹脂の製造開始、ダウ社とチバガイギー社との合併になる旭チバ社の本格的な動き、変性樹脂製造の一層の強化のために長瀬チバ社の設立、大日本インキ、旭電化等の特殊エポキシ樹脂の製造等が相次いでおこなわれた。このため一部の市場に混乱を生じ、市場獲得のために廉価競争も見られた。この状態を続けることがエポキシ樹脂業界にとって良いのかどうか、責任をもって価格の不安なしに安定供給が出来るかどうか、メーカーは反省する時にきている。今後は原料を確保し、安全対策、公害対策をつくして製造面で支障を来さず、安定した供給が出来るかどうか、また新しい応用技術を導入し基礎データと相まって需要家と共に新しい用途を開発して行けるかどうかが本当にメーカーとして競い合うポイントになるのではなからうか。

2. エポキシ樹脂

2.1 ビスフェノール型樹脂 (エビービス型樹脂)

ビスフェノール型樹脂といっても実質的にはビスフェノール A をベースとするエポキシがこれを占める。

ビスフェノール A 型

ビスフェノール F 型

ビスフェノール型エポキシ樹脂は重合度により液状 (約 10,000cp/25°C) から固体に変わる。いろいろな型のエポキシ樹脂の中でも、もっとも歴史的にも古く研究がすすんでおり、取り扱いやすく、特性もバランスがとれており、汎用性に富んでいる。エポキシ樹脂の特性のは

昭和 48.9.12 受理

Recent Advances in Epoxy Resins, Hardeners and Modifiers

Hiroshi SHIRAI

* 長瀬産業株式会社 合成樹脂第二部
大阪市西区新町通 1 丁目 5 新町ビル

表-5 世界の粉体塗料推定消費量 (トン) (De Bell & Richardson Report, 1971)

粉体塗料の種類	ヨーロッパ		北アメリカ		日 本		合 計	
	1971	1976	1971	1976	1971	1976	1971	1976
熱 硬 化 型		15,200		25,500		9,200		49,900
エポキシ	5,123	10,400	4,852	21,100	1,086	7,200	11,063	38,700
アクリル	120	3,000	—	2,400	36	1,200	156	6,600
ポリエステル	50	1,800	—	2,000	36	800	86	4,600
熱 可 塑 型		20,930		23,920		8,650		53,500
ポリエチレン	9,206	11,500	11,337	14,300	600	910	21,143	26,700
塩ビ	3,000	6,500	4,172	6,700	350	6,600	7,522	19,800
ポリアミド	1,812	2,300	136	1,200	45	600	1,993	4,100
フッ素	226	630	1,360	1,720	226	540	1,812	2,900
そ の 他		270		1,000		90		1,360
合 計	19,677	36,400	22,357	50,420	2,431	17,940	44,465	104,760

てきわめて耐薬品性, 可撓性, 密着性にすぐれた塗料が得られる。

エステル化や他樹脂と併用する場合には相溶性, 反応性, 粘度などにエポキシ樹脂の特性が影響を与える。これはエポキシ樹脂の重合度や, 製法による分子量分布の差, 分岐の程度の差が関係してくる。ペーシックレジメーカーは基本的な番手の他に各種の特殊グレードを用意して, きめ細かいサービスをおこなっている。塗料における新しい開発の方向は, 厚塗り形防食塗料, 電着プライマー, および粉体塗料である。このうちでも, 塗装の省力化, 安全衛生対策としての粉体塗料はエポキシ樹脂にとっては魅力ある用途である。表-5 に示すように熱硬化, 熱可塑樹脂を合わせてもエポキシは重要な位置を占める。

エポキシ樹脂は電気用途において, 現在欠く事の出来ない樹脂となった。大は高圧の送電系統から小は数ミリの大きさの電子部品に至るまで, 目だたないところで大きな支えとなっており, 動力, 輸送, 情報の根幹ににぎっている。電気分野で使用される樹脂は, ビスフェノール型が主流を占めてはいるが, それ以外にも後述するような特殊樹脂がそれぞれの特徴を活かして活用されている。強電用の大型注型の場合は ARALDITE CT 200 (チバガイギー社) で代表されるような, 半固型樹脂が使用され, 弱電用の場合は種々の変性剤で変性した樹脂が用いられている。現在の電気機器への用途は, 回転器 (モーター, 発電機) のコイル含浸, 静止器変圧器 (変流器, ブッシング, 碍子, 等) の注型, プリント基板, 電子部品 (抵抗, コンデンサー, 半導体等) の埋込みなどがある。今後の開発の方向として脂環式エポキシ樹脂

による屋外用途, 耐熱樹脂による含浸および積層, トランスファまたはインジェクション成型があげられる。これらについては既に一部またはかなり実用化されておりビスフェノール型樹脂で得られない性能を発揮している。

エポキシ樹脂の国産化によって用途が拡大した第一のものは何といっても土木建築用であろう。日本の国土開発のタイミングとうまく合致し, 国産化に伴う価格の低下, それに用途に合わせて変性できる特性が爆発的な需要を呼んだ。特にエポキシ樹脂の融通に富んだ変性特性は熱可塑性樹脂やゴム又は無機質の充テン剤と容易に混合し特性を変えたり, 見かけ価格の低下等に大いに活用された。土建用においてはほとんどがビスフェノール型のエポキシが使用され, 他の特殊樹脂が使用されることは少ない。それは常温で硬化させる必要があり, 硬化剤も安価なアミン, ポリアミド等が使われるからである。土建関係の具体的な応用途としてはコンクリートの打継ぎ, モルタル亀裂の補強, 床ライニング, フロアリング, 路面舗装, プレハブ用スレート板, 等があげられるが, 今後の用途拡大のためには低温硬化, 水中硬化等の研究開発が必要である。

接着用としてのエポキシ樹脂は古い歴史をもっており, とくに金属を接着するプラスチックとして驚異的であった。これもビスフェノール型のエポキシの特徴であり, 耐熱性を別にすれば, 他の型のエポキシよりも一番すぐれており, エポキシ接着剤の大半はこの型である。

エポキシ接着剤は機械, 電機部品の接着には欠かせないが最近ではスキー, アーチェリなどのスポーツ用品にも大きな需要をもっている。今後の用途拡大のために

表-6 各種エポキシ樹脂の需要量 (昭 45)

樹 脂 内 訳	需 要 量
ビスフェノール型	20,000 トン
鎖状エポキシ樹脂	800
ノボラック型樹脂	100
環状脂肪族型樹脂	200
臭素化エポキシ樹脂	500
そ の 他	200
合 計	21,800

は、構造用接着剤としての耐熱性、ハク離特性、一液化、速硬化などが研究の対象となっている。

治工具用もエポキシ樹脂の特徴を遺憾なく発揮した用途として注目される。変性次第で金属に匹敵するほど、硬くもなり、またゴムのように軟らかくもなる。ドリルで穴をあけようとしてもドリルの方が先に摩耗してしまうようにする事も出来るし、逆に木を削るように小刀で切れるようにも出来る。このような特性を利用して出来た治工具用の変性エポキシ樹脂は自動車工業、鋳物工業においてはなくてはならないものであり、型の製作期間の短縮、型の低価格化等に役立った。この場合も常温硬化で使用する場合が多く、また極小の硬化収縮ならびに硬化物の寸法安定性が要求されるので、ビスフェノール型エポキシが使用される。今後熱可塑性樹脂の射出成形型にも応用されようとしているが、そのためには耐熱性エポキシを用いた変性樹脂が使われよう。

エポキシ樹脂が硬化物としてでなく生樹脂だけで使用される例として塩ビ樹脂の安定剤がある。塩ビが分解して塩化水素を発生すると、これが触媒的に作用して次々に分解を起こす。この塩化水素をエポキシ樹脂がキャッチし塩ビの分解を抑制する。エポキシ樹脂単独では長期の安定化効果は期待できないので、金属系安定剤と併用

表-7 ビスフェノール型エポキシ樹脂の生産能力と計画

会 社 名	工 場	現有能力 (トン/年)	新增設計画 (トン/年)
三菱油化	四日市	20,000	5,000
旭チバ	水島	16,000	—
東都化成	長島	3,250	—
大東化成	神戸	—	6,000
大日本インキ	千葉	6,000	—
旭電化	尾久	1,800	—
〃	鹿島	—	1,800
大日本色材	三和	1,200	—
三井カネボウ	鹿島	—	5,000

される。本用途には脂環式エポキシも効果が認められるが、価格、効果の点でビスフェノール型がおもに使用される。重金属系安定剤の使用が制限されるようになってきているので、エポキシ樹脂の増加が期待される。

以上ビスフェノール型エポキシの市場は即エポキシ樹脂の市場である事が判ったが、ビスフェノール型に比べて、他樹脂などのような需要があるだろうか。(表-6)

昭和 50 年には約 4 万トンの需要があると推定されるが、これに対してレジメーカーの生産能力はどうだろうか、表-7 を見ていただきたい。

これらのメーカーで製造される標準的な基本樹脂は、粘度、エポキシ当量、融点などから見た範囲では番手ごとにある程度の共通性はあるが、先に述べた通り製法の差による分子量分布、組成、不純分、塩素含量等の差がありこれが反応性、硬化物特性に影響を与えるためその互換性には十分な検討が必要である。表-8 に各メーカーのビスフェノール型エポキシの代表的グレードをまとめる。

以上のようにビスフェノール型エポキシについては、使用用途の拡大、応用技術の進歩、生産の伸長、製造技術の進歩、分析方法の発展等、諸計図と比肩できるものが

表-8 メーカー別ビスフェノール A 型エポキシ対照表

チバー ガイギー	シェル アララル ダイト	旭化成 エポコ ート	東都化成 エポト ート	住友化学 スミ エポキシ	三井カネボウ エポキシ	大日本 インキ	大日本 色材	旭電化	およその 粘度(P/25°C)	およその WPE	およその 融点(°C)
GY 252	815	334	YD-115	ELA-115	R-130	855	PEB-10	4200	7~11	180~200	
GY 250	827	330	YD-127	ELA-127	R-139			4100	90~110	180~190	
GY 260	828	331	YD-128	ELA-128	R-140	850	PE-10		120~160	180~200	
GY 280	834	337	YD-134	ELA-134	R-144		PE-40		P-U (70% soln in Butyl carbitol)	225~280	
6071	1001	661	YD-011	ESA-011	R-301	1050	PE-70			425~550	65~75
6084	1004	664	YD-014	ESA-014	R-304	4050				825~1,025	95~105
6097	1007	667	YD-017	ESA-017	R-307	7050				2,000~2,500	125~135
6099	1009	669	YD-019	ESA-019	R-309					2,500~4,000	145~155

あった。

3. 脂環式エポキシ樹脂

ビスフェノール型エポキシ樹脂に対して、合成工程も特性も異なる脂環式エポキシ樹脂が工業化されて 10 数年を経過したがその間、品種も淘汰され現在市場に流通しているのは、チバ・ガイギー社のアセタール結合型 (A) と UCC のエステル結合型 (B) が主流を占める。脂環式エポキシ樹脂はビスフェノール型とちがって骨格に不飽和結合をもたないため耐光性にすぐれ、電気用では屋外用機器への応用が試験され好結果をおさめている。耐トラッキング性は骨格の不飽和度と比例関係があることが認められ、従って硬化剤も無水フタル酸よりヘキサヒドロ無水フタル酸がすすめられる。塗料用としてもビスフェノール型に見られるチョーキングや色、光沢の改良が期待されるが、硬化剤の選択がむずかしく、かなりの変性が必要である。表-9 に市販脂環式エポキシをまとめる。

ARALDITE CY 175 (チバ・ガイギー)

CHISSONOX 221 (UCC-チッソ)

ARALDITE CY 179 (チバ・ガイギー)

上記のエポキシ樹脂はシクロヘキセンを過酸酸化して得られ、機械特性に難点があるが、これを改良したものとして水添ビスフェノール A のグリニジル誘導体が開発されている (EP-4080 旭電化)。このものは機械特性も良く、耐トラッキング性も脂環式エポキシに類する特性をもつようである。

三菱化成が最近開発したエポサームは下記のような構造をもつといわれ、低粘度で硬化物は熱衝撃性が良いとされている。

表-9 市販の脂環式エポキシ樹脂

商 品 名	エポキシ当量	粘 度 cps/25°C
ARALDITE CY 175	147~159	80,000
(CIBA-GEIGY) CY 185	200~222	2,500
CY 178	204~222	900
CY 179	133~143	350
CHISSONOX 221	131~137	350~450
(U. C. C-チッソ) 289	216~222	290

樹 脂	アララダイト CY 175	アララダイト CY 178	アララダイト CY 179
外 観	黄色ないし褐色液状	黄色 低粘度液状	淡黄色 低粘度液状
粘 度 25°C	約 80,000 cP	約 900 cP	約 350 cP
WPE (g/eq)	147~159	204~222	133~143
硬 化 作 業			
配 合 (重量比)			
ハードナー HT 907	95 phr	65	105
促進剤 DY 065	12 phr	12	12
初期粘度 60°C	180~220 cP	70~110 cP	40~60 cP
ポットライフ 60°C	50~60 分	3.5~4 時間	5~5.5 時間
硬 化	80°C/3 時間+120°C/8 時間	80°C/4 時間+140°C/6 時間	80°C/4 時間+140°C/6 時間
特 性			
マルテンズ熱変形温度	160~180°C	70~80°C	150~170°C
曲 ゲ 強 サ	5~6 kg/mm ²	10~13 kg/mm ²	10~12 kg/mm ²
衝 撃 強 サ	5~6 kgcm/cm ²	>15 kgcm/cm ²	7~10 kgcm/cm ²
破 壊 電 圧 25°C	18~20 kV/mm	15~18 kV/mm	15~16 kV/mm
特 長	反応性強く、硬化物は非常に硬く、もろい、耐熱性は高い。	可撓性のある注型用樹脂	反応性強く、DY 044 と共に注型に用いる

表-10 グリシム樹脂エポキシ樹脂型樹脂の物性

アララダイト CY 182	100	100	アララダイト CY 183	100	100
ハードナー HT 907	100	100	ハードナー HT 907	100	100
促進剤 DY 065	6	—	促進剤 DY 065	6	—
促進剤 DY 062	—	0.2	促進剤 DY 062	—	0.2

a) 機械的特性					
配合体		1	2	配合体	
曲げ強度	サ	14~16	11~13	曲げ強度	サ
たわみ	ミ	12~14	12~14	たわみ	ミ
衝撃値	値	13~15	10~13	衝撃値	値
マルテンソス熱変形温度		85~95	90~100	マルテンソス熱変形温度	
ボールくぼみ硬度		17~18	17~18	ボールくぼみ硬度	
弾性率	率	400~500	500~600	弾性率	率
圧縮強度	サ	12~14	13~15	圧縮強度	サ
せん断強度	サ	1.5~1.7	1.5~1.7	せん断強度	サ
引張り強度	サ	5~7	5~7	引張り強度	サ
破断伸び	ビ	4.0	3.5	破断伸び	ビ
吸水率	率	0.25~0.3	0.25~0.3	吸水率	率
熱伝導率	率	0.128	0.124	熱伝導率	率
耐熱性	性	1	1	耐熱性	性
分解温度	度	310~320	315~325	分解温度	度
密度	度	1.37	1.40	密度	度

b) 電気的特性					
配合体		1	2	配合体	
誘電率	ε	3.5~3.7	3.5~3.7	誘電率	ε
誘電正接	tan δ	0.7	0.6	誘電正接	tan δ
	%	0.6	0.3		%
	%	0.4	0.4		%
	%	0.9	0.8		%
体積抵抗率 ρ 20°C	Ω.cm	1.3×10 ¹⁸	7×10 ¹⁶	体積抵抗率 ρ 20°C	Ω.cm
破壊電圧 (1分値)*	V	56	57.5	破壊電圧 (1分値)*	V
	20°C 50c/s				20°C 50c/s
耐トラッキング性	性	Ka 3c	Ka 3c	耐トラッキング性	性
耐アーク性	性	L 4	L 4	耐アーク性	性

c) 電気的特性					
配合体		1	2	配合体	
誘電率	ε	3.5~3.7	3.5~3.7	誘電率	ε
誘電正接	tan δ	0.7	0.6	誘電正接	tan δ
	%	0.6	0.3		%
	%	0.4	0.4		%
	%	0.9	0.8		%
体積抵抗率 ρ 20°C	Ω.cm	1.3×10 ¹⁸	7×10 ¹⁶	体積抵抗率 ρ 20°C	Ω.cm
破壊電圧 (1分値)*	V	56	57.5	破壊電圧 (1分値)*	V
	20°C 50c/s				20°C 50c/s
耐トラッキング性	性	Ka 3c	Ka 3c	耐トラッキング性	性
耐アーク性	性	L 4	L 4	耐アーク性	性

4. グリシジルエステル型樹脂

かつてはグリシジルエステル型はアミンとの反応がは

げしく取り扱いにくい、化学結合が不安定である等のためにとりあげられなかったが、最近になって、粘度が低く含浸性が良い、耐光性が良い、酸無水物硬化剤と組み合わせると可使時間が長い、脂環式エポキシと比べると低価格等のために企業化があいついでいる。その特性については表-10 を参照されたい(市販品は製法の差によるためか特性にかなりの差が認められる)。これらの樹脂は初期粘度が常温で 200 センチポイズときわめて低い

表-11 市販グリシジルエステル型樹脂

商 品 名	WPE	粘度 (cp/25°C)	主 成 分
ARALDITE (CIBA-GEIGY) CY-182	151~167	200	テトラヒドロフタル酸グリシジルエステル
CY-183	147~161	350	ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル
Lekutherm (Bayer) X-100	175		ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル
Epikote (Shell) 190	160~170		ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル
カワカロン (川鉄化学) A			フタル酸グリシジルエステル

表-12 クレゾールノボラックエポキシの物性

ASTM 熱変形温度 (°C) 硬 化 剤 ハードナー HY 906									
試験片の大きさ 12.7×127×3.2 mm									
硬 化 120°C/1 時間+150°C/1 時間+180°C/1 時間+215°C/12 時間+240°C/24 時間									
熱 変 形 温 度	CIBA-GEIGY ECN 1235 ¹⁾		285°C		CIBA-GEIGY ECN 1275 ²⁾		>300°C		
	CIBA-GEIGY ECN 1280		>300°C		CIBA-GEIGY ECN 1299		>300°C		
組 み 合 わ せ ECN 1235	A ハードナー HY 964 133 pbw ³⁾ 促 進 剤 DY 064 1.5 pbw		B ハードナー HT 907 77 pbw 促 進 剤 DY 066 0.5 pbw		C ハードナー HY 906 89 pbw 促 進 剤 DY 062 2 pbw		D BF ₃ ・mea 5 pbw		
硬 化	93°C で 2 時間+ 150°C で 12 時間		100°C で 1 時間+ 121°C で 4 時間		120°C で 1 時間+ 150°C で 1 時間+ 180°C で 12 時間+ 215°C で 16 時間		93°C で 45 時間+ 174°C で 2 分間		
誘 電 率	条 件*		条 件		条 件		条 件		
	a	b	a	b	a	b	a	b	
	60 c/s	2.98	3.03	3.13	3.21	3.42	3.48	3.58	3.62
	10 ³ c/s	2.95	3.00	3.14	3.18	3.40	3.45	3.54	3.59
	10 ⁵ c/s	2.88	2.93	3.03	3.06	3.31	3.36	3.44	3.47
2.5×10 ⁷ c/s	2.83	2.85	2.98	3.00	3.20	3.25	3.34	3.38	
誘電正接	60 c/s	0.0058	0.0051	0.0056	0.0067	0.0041	0.0045	0.0059	0.0063
	10 ³ c/s	0.0072	0.0071	0.0103	0.0102	0.0056	0.0055	0.0095	0.0069
	10 ⁵ c/s	0.0100	0.0105	0.0119	0.0118	0.0142	0.0150	0.0233	0.0148
	2.5×10 ⁷ c/s	0.0054	0.0059	0.0077	0.0084	0.0102	0.0113	0.0100	0.0109
体積抵抗率 (25°C)Ω・cm	1.4×10 ¹⁷	4.7×10 ¹⁶	2.4×10 ¹⁷	9.5×10 ¹⁶	1.0×10 ¹⁸	—	2.2×10 ¹⁷	1.5×10 ¹⁶	

1) 促進剤 DY 064 を 2.0 pbw 含む 2) 促進剤 DY 066 を 0.5 pbw 含む

3) 樹脂 100 に対する重量部

* a. 初値期 b. 25°C にて 24 時間水中浸セキ後

表-15 TGIC の硬化物特性

Composition			TGIC	100 pbw	TGIC	100 pbw
Curing condition			Araldite HT 907	130 pbw	Araldite HT 903	130 pbw
			120°C/3h+180°C/3h		120°C/3h+180°C/3h	
Room temperature						
Tensile strength		kg/mm ²	7~ 8		5~ 6	
Tensile elongation		%	2		2	
Tensile modulus		kg/mm ²	350~360		260~270	
Compressive strength		kg/mm ²	17~18		16~17	
Bending strength		kg/mm ²	10~11		15~16	
Flexion		mm	9~10		9~10	
150°C						
Tensile strength		kg/mm ²	5~ 6		5~ 6	
Tensile elongation		%	6		6	
Tensile modulus		kg/mm ²	86~87		95~96	
Compressive strength		kg/mm ²	10~11		9~10	
Bending strength		kg/mm ²	6~ 7		5~ 6	
Flexion		mm	15~16		10~11	
200°C						
Tensile strength		kg/mm ²	2~ 3		2~ 3	
Tensile elongation		%	6		6	
Tensile modulus		kg/mm ²	46~47		46~47	
Compressive strength		kg/mm ²	8~ 9		7~ 8	
Bending strength		kg/mm ²	3~ 4		5~ 6	
Flexion		mm	33~34		16~17	

Composition	TGIC			TGIC		
	Araldite HT 901			Araldite HT 903		
Curing condition	130°C/1h+160°C/3h+200°C/20h			120°C/2h+160°C/3h+200°C/20h		
	Ω-cm	tan δ	ε	Ω-cm	tan δ	ε
25°C	4.36×10 ¹⁵	0.0042	4.78	3.59×10 ¹⁵	0.0053	4.42
60°C	2.98×10 ¹⁵	0.0041	5.08	4.01×10 ¹⁵	0.0051	4.64
80°C	2.54×10 ¹⁵	0.0039	5.16	3.86×10 ¹⁵	0.0051	4.64
100°C	1.74×10 ¹⁵	0.0041	4.84	2.82×10 ¹⁵	0.0054	4.35
120°C	1.41×10 ¹⁵	0.0053	5.03	1.74×10 ¹⁵	0.0052	4.50
150°C	3.94×10 ¹⁴	0.0040	4.97	1.41×10 ¹⁵	0.0053	4.42

することも出来る。TGIC は脂環式エポキシと同様な耐候性、耐トラッキング性をもっているため耐候性塗料や屋外用機器の成型品に利用される。特に TGIC が固体であることを生かして粉末塗料や成型粉末の形に変性することが有利である。表-15 に TGIC の硬化物性を示す。

アセトンシアンヒドリンから得られるジメチルヒダントインのグリシン誘導体も新しい型のエポキシ樹脂として興味を引く(B)。

ヒダントイン型エポキシは脂環式エポキシに類する耐候性をもち、しかもビスフェノール型以上の粘り強い機械特性をもっていることが注目される。この樹脂については最近チバ・ガイギーから膨大なシリーズの特性が出願されているので詳細はそれを参照していただきたいが、鎖長の R_1 , R_2 をいろいろ変えることにより特性を

変化できるのが利点で、外部添加剤（可塑剤、可撓性付与剤など）による特性のモディファイでないから硬化物性の安定性は良い。

三番目のヘテロサイクリックなエポキシはウラシル型のものである(C)。この樹脂はアミンとは激しく反応し、酸無水物とは促進剤を加えないでも 80~110°C で完全に硬化する。

8. アミン型樹脂

芳香族アミンのエピクロロヒドリン誘導体は、バイエル社が数種の製品をもっているが、国内メーカーでも、いろいろな試みがなされている。

これらの樹脂はエポキシ含量が高く、反応性に富んでおり、硬化物は高い熱変形温度をもっているのが特徴であるが、保存安定性が低いこと、硬化条件の設定がむずかしいこと、硬化物の熱安定性が低いことが難点であり用途開発に工夫が必要である。

9. 臭素化型樹脂

電気、接着剤、建材等各用途の難燃化への要望から開発された臭素化型も、コスト、毒性等の関係から現実使用されているのはほとんど電気部品及び積層板に限られる。市販の樹脂はビスフェノールAを、臭素化したものを基体にしており臭素含量により番号が異なる。表-16 に市販品をまとめる。

9.1 硬化剤

エポキシ樹脂はまた、硬化剤により特性が広範囲に変化することがその多用途性をたすけている。硬化剤はアミン系と酸系に大別されるがそれぞれ無数の化合物がありしたがってエポキシ樹脂は無限の物性をもつことになる。実際の使用に際しては、工業原料をそのまま使用する場合（たとえば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸など）とエポキシ樹脂のために合成または変成したもの（たとえば、各種アミン付加物、混合酸無水物、ポリアミド類など）があり前者はコスト優先のとき、後者は特性を重視するときに使用される。工業原料をそのまま使用するときには前もって硬化剤としての品質チェックをおこない物性を確認しておくことが望ましい。以下特性的に最近の動きをみてみよう。

9.2 速硬化型

ビスフェノール型エポキシはアミン硬化剤に促進剤を加えても数時間の硬化時間を必要とし、特に接着層のような薄層になれば数十時間を要する。これを改良するために最近、ダイヤモンドシャムロック社では下式のようなメルカプタンを開発した。これによれば数分で硬化が

表-16 市販臭素化エポキシ樹脂

商 品 名	WPE	粘度 (25°C) (融点)	臭素含量 (%)
ARALDITE 8011	445~500	(70~80)	19~23
(CIBA-GEIGY) 8047	223~246	350~450/70°C	18~22
DP 452	333	(43)	40
EPIKOTE 1046	400~500		21
(Shell) DX 245	220~235	3,000~4,500	16~18
DER 542	350~400	(51~61)	44~48
(DOW) 534	235~255	4,000~6,000/52°C	23.5~26.5
	511	(68~80)	18~20
	580	2,000~5,500	14~16
アデカレジ (旭電化) EPX-92	440~480	9,000~14,000	22~26
BROC (日本化薬)	350~370	200~300	48~50
EPICLON 145	345~385		
(大日本インキ) 123	270~300		

すすみ、いわゆる瞬間接着剤の変成が可能である。

また、ポリアミンと接触してメルカプタンを発生するような化合物、たとえばエチレントリチオカーボネート、ジベンゾイルジサルファイドなども活用される。

9.3 一液型

エポキシ樹脂の一液化はその用途拡大のために重要な問題である。圧縮成型またはトランスファ成型用の成型粉末として古くからおこなわれてきたのは芳香族アミンとの予備縮合(Bステージ)後、粉碎して低温保存をした。今後粉体塗装が本格化するのでより安定な一液化が必要である。成型粉末や粉体塗装などは充テン剤が多量に混合され、かつ粉体化されるが、液状の注型樹脂や接着剤などでは一液化は一層むずかしくなる。潜在性の硬化剤、促進剤として以前から使用されて来たものに、各種三弗化硼素錯塩、イミダゾール塩、およびヒドラジド系化合物があるが最近、アボット社では下式のような二環式アミジン誘導体を開発した。

この化合物は単独、または促進剤として使用され常温では比較的長い可使時間、80°C以上での急速な硬化が特徴である。液状の酸無水物で常温での反応性は低く、グリシジルエステル型の樹脂としては2カ月以上の可使時間を有するものとしてはメチルテトラヒドロ無水フタル酸がある。この系は粘度も低く電気機器の注型、含浸等に好適である。

9.4 耐熱型

耐熱型硬化剤として以前から、ピロメリット酸無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが知られているが、原料難、コスト高、高融点で作業性が悪いなどのためにあまり使用されず、樹脂の側での開発が主である。

9.5 低毒性型

昨今の公害問題から今後この課題がますます重要にな

ってこよう。現在硬化剤として使用しているアミンや酸無水物は取扱者に皮膚障害を起こすことでしばしば問題になり保護クリームの塗布、排気設備の設置等によりこれを防止した。しかし内臓器官に与える影響についてはまだデータが乏しく、今後この方面の研究がなされるべきである。皮膚アレルギーについてはアミンに低分子エポキシサイドを付加すれば低下することが知られており、脂肪族アミン+エチレンオキシド付加物が以前から使用されている。また可撓性硬化剤として開発されたエポメート(A)も蒸気圧が低く比較的低毒性といわれる。

9.6 希釈剤

エポキシ樹脂の粘度を使用途に合わせて低下させると共に、その弾性なども改良するために希釈剤が使用されるが、塗料は別にして通常エポキシに使用される希釈剤は高沸点の可塑剤類(非反応型)とエポキシ基をもつ反応型(反応性希釈剤)とがある。可塑剤類はビニルポリマーに使用されるものがそのまま使われるが希釈効果、相溶性から低分子量のものが好まれる。最近、原料問題および公害問題から石油分解油がいろいろと開発されている(呉羽化学、日本石油化学)。これらはエステル系可塑剤にくらべて電気絶縁特性、耐電圧などがすぐれているが、耐トラッキング性、耐燃性が低下する。

反応性希釈剤は数多くのものが知られ、工業的生産も10種類以上おこなわれているが、特有の臭気、皮膚疾患、価格等が今後解決すべき問題として残っている。

む す び

エポキシ樹脂は、そのすぐれた特性とVersatilityのために技術者の興味をそそり、大きく進歩して来た。今後もこの動きが変ることとはなからう。ただ昨今の公害問題を前にして、エポキシ樹脂の使用量が増し、また使用する層がひろがるにつけて十分な対策が必要であろう。いたずらに新しい化合物を求めることなく現在あるものの特性を十分ひきだせるよう、使いかたの検討をもっとすすめるべきと考える。