業 界 情 勢

エポキシ樹脂業界の動向

河 原 崎 九 州 男*

Kusuo KAWARASAKI*

戦後、二つのチューブに入った接着剤が輸入され、その接着力の強さに驚いて以来約30年を経過し、エポキシ樹脂は秀れたしかもよく調和のとれた最終性能と、幅広い応用技術により塗料、電気部品、土木建築、接着剤など広い用途にわたり使用されている。使用量も年間60,000トンを超え、産業界にはなくてはならない樹脂の一つとして確固たる地位を築いている。しかも、用途開発に関する研究はますます盛んであり、新しい用途も広がっており、今後とも、わが国のGNPの伸び率の1.5倍程度の伸びが期待されている¹⁾。以下エポキシ樹脂業界の動向について簡単な解説を試みたい。

1. エポキシ樹脂需要動向

エポキシ樹脂とは分子中に反応性に富んだエポキシ基

容易に反応し三次元構造を持つ不溶解物を与える。このような化合物は非常に多数あり、工業的にも多くの種類のエポキシ樹脂が製造販売されている(表1)。この内ビスフェノールAとエピクロルヒドリンより製造されるビスフェノールA型エポキシ樹脂がほとんど90%を占めていたこともあり、一般にはエポキシ樹脂といえばこの型の樹脂を指し、その他の型の樹脂を特殊エポキシ樹脂と区別することが多い。

この数年、エポキシ樹脂の用途が複雑となり、しかも硬化物に対して高度な性能を要求されるようになった

表 1 エポキシ樹脂一覧

エポキシ樹脂	主 原 料	特 徴	製 造 (販 売) 会 社
ビスフェノールA型	ビスフェノールA エピクロルヒドリン	汎 用 型	ADEKA, AK, CGJ, DAITO, DIC, DNS, MPE, THOTO, YSE
ビスフェノールF型	ビスフェノールF エピクロルヒドリン	低 粘 度	DIC
水添ビスフェノールA型	ビスフェノールH エピクロルヒドリン	耐 候 性 ・ 電 気 特 性	ADEKA
テトラブROMビスフェノールA型	テトラブROMビスフェノールA エピクロルヒドリン	難 燃 型	ADEKA, AK, CGJ, DIC, THOTO, YSE
フェノール・ノボラック型	フェノール・ノボラック エピクロルヒドリン	耐 熱 性	YSE
臭素化フェノール・ノボラック型	臭素化フェノール・ノボラック エピクロルヒドリン	耐 熱 性 難 燃 性	日本化薬
o-クレゾールノボラック型	クレゾール・ノボラック エピクロルヒドリン	耐 熱 性 耐 薬 品 性	住友化学, 日本化薬 DIC, THOTO
グリシジルエステル型	p-オキシ安息香酸 エピクロルヒドリン	低 粘 度 低 温 硬 化 性	上野製薬
	ダイマー酸 エピクロルヒドリン	可 撓 性	YSE

* 旭チバ株式会社 ()

* Asahi-Ciba Ltd., ()

エポキシ樹脂	主原料	特徴	製造(販売)会社
グリシジルアミン型	<i>m</i> -キシレンジアミン エピクロルヒドリン	4官能 耐熱性・低粘度	三菱ガス化学
	エピクリルヒドリン	耐熱性 4官能	住友化学, CGJ
	<i>m</i> -アミノフェノール エピクロルヒドリン	耐熱性 3官能	住友化学
	<i>p</i> -アミノフェノール エピクロルヒドリン	耐熱性 3官能	CGJ
ヒダントイン型		低粘度 耐熱性	CGJ
トリグリシジル・イソシアヌレート	エピクロル ヒドリン	耐候性 耐薬品性	CGJ
脂環型		耐候性・低粘度	CGJ, U. C. C.

ADEKA: 旭電化, AK: 旭化成, CGJ: 日本チバガイギー, DIC: 大日本インキ, DAITO: 大都化成, DNS: 大日本色材, MPE: 三井石油化学エポキシ, THOTO: 東都化成, YSE: 油化シエルエポキシ.

め、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の特性ではこれら要望への対応が難かしく、特殊樹脂指向の動きが強まっている。その主な品種は、テトラブROMビスフェノールAを原料とする難燃型エポキシ樹脂と0-クレゾールを原料とするクレゾールノボラックエポキシ樹脂であり、特殊樹脂の全エポキシ樹脂に対する比率は、昭和54年15%、昭和55年17%、昭和56年19%に達していると考えられる。

第2次石油ショック以来石油化学製品はおしなべて不
 トン/年

図1 エポキシ樹脂出荷量
(化学工業統計)

振をかこっている中で、エポキシ樹脂はその性能の良さ、応用技術の開発に支えられ順調に需要が伸びている(図1)。昭和56年の需要構造を分析してみると、塗料および電気関係用途の伸びが著しく、全需要に対する比率は、塗料47%、電気部品29%、土木建築、接着剤など24%となっていると考えられる(表2)。

1.1. 塗料分野 世界的にみて、エポキシ樹脂の全需要量の約50%はこの塗料分野で占められている。昭和56年の塗料分野への伸び率は18%増となっており、特に自動車用カチオン塗料、船舶塗料の伸びが著しい。自動車用カチオン塗料²⁾は昭和52年工業化されて以来その優秀な防錆効果から急激な伸びを示し、全需要量に

表2 エポキシ樹脂需要実績
(エポキシ樹脂工業会)

	昭和54年	55年	56年(推定)
塗料	24,670	26,940 (9.2)	31,870 (18.3)
電気	15,930	16,690 (4.8)	20,200 (21.0)
土木・接着	18,890	16,630 (▲12.0)	16,540 (▲0.5)
輸 出	920	900	700
合 計	58,410	61,160 (4.7)	69,310 (13.3)

() 内対前年伸率

対して 12% を占めるにいたっている。

最近の塗料業界の動きは省エネルギー化、省力化、低公害化を指向しており、ハイソリッド化³⁾、粉体化⁴⁾、エマルジョン化⁵⁾へと進んでいる。エポキシ樹脂はこの要望に対する適性が備わっており、今後とも塗料への使用が増加するものと考えられる。特に海洋開発機材へのメンテナンスフリーを目標とした塗料、天然ガス輸送用大口径管への粉体塗料など大口の需要が見込まれている。しかし、これらについても、樹脂品質の改良とともに硬化剤、充填剤および塗装技術の開発改良によるところが大きい。

1.2. 電気および電子部品分野 電気および電子部品分野では、エレクトロニクス関係の好況によりプリント配線基板および封止剤用途が著しい伸びを示しており、この分野に占めるエポキシ樹脂の比率は約 29% に達している。

プリント配線基板は、紙-フェノール樹脂系が中心となっており、ガラス繊維-臭素化エポキシ樹脂系が中心となっている欧米にくらべ需要構造が異なっていたが、最近、プリント配線基板の安全性のための難燃化が進み臭素化エポキシ樹脂が急激に伸びている。昭和 56 年度使用量は樹脂換算で 6,000 トンをこえたものと考えられ、今後ますます難燃化型が増加するであろう。

また、最近の IC の発展は目覚ましく、封止用エポキシ樹脂の伸びは年率 20% 以上といわれている。この分野で使用される樹脂は主としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であり、今後、回路の高密度化、集積化されるに従い高耐熱性、高耐湿性、高絶縁性など高度な特性が要求される方向にあり、高性能樹脂とともに高性能硬化剤の開発への要望が強い。

重電分野へのエポキシ樹脂使用量は、最近の景気の低迷から昭和 56 年度は減少したが、電力供給機器の信頼性と長寿命が強く要求されることからエポキシ樹脂に依存する傾向が強くなっている。電力需要の伸びも年率 6~7% が見込まれており、今後とも安定した伸びを示すと考えられる。

1.3. 土木建築、接着剤、その他 昭和 56 年におけるこの分野はほとんど増減なしと考えられる。エポキシ樹脂接着剤は他の接着剤に比べて、より幅広い被着体に接着でき、強い接着力とその低下が少ないことから高く評価されている。しかし、一液タイプ接着剤、湿潤面接着剤、耐熱性および耐衝撃性のある接着剤の改良開発が必要でありこれが解決されれば一層の飛躍が期待される。

最近、高性能かつ軽量のカーボン繊維-エポキシ樹脂

複合材が航空機および宇宙関連機器への構造材として、新しい材料革命をもたらすものと大いに注目されている。

現在、カーボン繊維の原料としてポリアクリロニトリル繊維 (PAN) とピッチが使用されており、特に航空機関連複合材に使用されるのは PAN 系である。将来、ピッチ系炭素繊維が PAN 系と同程度までの性能改良が期待されており、安価な高品質のカーボン繊維が得られれば、自動車部品へ使用され、その量は莫大なものとなる⁶⁾。この複合材へのエポキシ樹脂の使用は不可欠のものであり、昭和 60 年代には再び年率 10% 以上の伸びが期待される。

2. 硬化剤の動向

エポキシ樹脂硬化剤として、エポキシ基を開環させる活性水素を 2 個以上持つか、あるいはエポキシ基を触媒的に重合させる能力を持つ化合物が使用されている。多種のものが発表されているが、作業性、硬化物の物性および入手の容易さから、ポリアミド、脂肪族ポリアミンおよびその変性物、芳香族ポリアミンおよびその変性物、酸無水物、複素環ジアミン、イミダゾール類が使用される (表 3)。硬化剤の使用総量ははっきりしないが、昭和 56 年度約 13,000 トン、ポリアミド系がその 40% 以上を占めていると考えられる。

エポキシ樹脂用途が多様化、複雑化、高度化し、要求される硬化物特性もますます厳しくなっている。これに対応するためにも優れた硬化剤の開発が必要不可欠であり、多くの特許、文献が発表されている⁷⁻¹⁰⁾。

最近のエポキシ樹脂関連特許を見ると、潜在性・一液型硬化剤、湿潤面・水中硬化剤、低温硬化剤および酸無水物系硬化剤が重要研究課題であることがわかる。

潜在性・一液型硬化剤としては、ジシアンジアミド、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス、二塩基酸ヒドラジド¹¹⁾、およびイミダゾール類¹²⁾のごとき室温では不活性で高温で反応する硬化剤、硬化剤をマスキングする¹³⁾、硬化剤をマイクロカプセル化¹⁴⁾するなどの方法がある。一般に貯蔵安定性の良い硬化剤は高温においても反応が遅く、この貯蔵安定性と反応性とのバランスが一液化における問題点である。

低温硬化剤としては、ジエタノールアミンなどのジアルカノールアミンで変性したイソシアネート化合物、多官能メルカプタンとアミン促進剤との混合系がある。このメルカプタン系では -20℃ でもすぐれた硬化物を与えることが知られている¹⁵⁾。しかし、メルカプタン類の持つ臭気とアミンとの混合によるメルカプタンの分解または結晶化の問題があり、更にいっそうの改良を必要と

表 3 主要硬化剤一覧

(接: 接着, 積: 積層, 注: 注型, 塗: 塗料)

	硬 化 剤 名	構 造 式	硬化条件℃	適 応 性			
				接	積	注	塗
脂 肪 族 ポ リ ア ミ ン	ジエチレントリアミン	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	常温～100	○	○	○	○
	トリエチレンテトラミン	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	常温～100	○	○	○	○
	テトラエチレンペンタミン	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	常温～100	○	○	○	○
	ジエチルアミノプロピルアミン	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	65～115	○	○	○	
	N-アミノエチルピペラジン	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \end{array} \text{NH}$	常温～200		○	○	
	イソフォロンジアミン		80～150		○	○	
	3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	常温～80	○		○	
芳 香 族 ポ リ ア ミ ン	ポリアミド樹脂		常温～100	○	○	○	○
	m-フェニレンジアミン		130～150	○	○	○	
	m-キシリレンジアミン	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{NH}_2$	常温～60	○			
	ジアミノジフェニルスルフォン	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	110～200	○	○	○	
	ジアミノジフェニルメタン	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	120～150	○	○	○	
酸 無 水 物	無水フタル酸		100～200		○	○	
	テトラヒドロ無水フタル酸		100～200		○	○	
	ヘキサヒドロ無水フタル酸		150		○	○	
	無水メチルナジック酸		100～200		○	○	
	メチルテトラヒドロ無水フタル酸		100～200		○	○	
	メチルヘキサヒドロ無水フタル酸		100～200		○	○	
そ の 他 硬 化 剤	ジシアングリアミド	$\text{NCNHC}(\text{NH}_2)=\text{NH}$	145～165	○	○		○
	ジアミドヒドラジド類			○	○	○	
	イミダゾール類	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CR}^1 \\ \\ \text{HN} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{R}^2 \end{array}$	60～150		○	○	
	三フッ化ホウ素アミンコンプレックス	$\text{BF}_3 \cdot \text{RNH}_2$			○	○	
	メルカプタン類				○		

しょう。

アミン系硬化剤が急性の皮膚障害を与えることから、最近酸無水物硬化剤に対する関心が増している。現在多く使用されているのは、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸であり、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の使用も増加している。これらはいずれもイソブレン、メチルシクロペンタジエン、ピペリレンなどの共役ジエンと無水マレイン酸のディールス・アルダー反応によって得られる。最近の特許では、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸などの重合物はすでに市販されているがアジピン酸とセバチン酸 30 対 70 の共重合物は低い融点を与え¹⁶⁾、新しい硬化剤開発の一方を示している。

3. エポキシ樹脂の安全性

構造からもわかるごとく、エポキシ樹脂および硬化剤は分子内に反応性に富む基を 2 個以上持っており、労働衛生上問題の多い化合物が多い。特に、1975 年アミン系硬化剤による皮膚障害の問題が起って以来、毒性のない硬化剤への切り替え、作業環境の整備など安全に対する対策もとられ、最近は大きなトラブルも起っていない。これら安全策については指導書が出ているので参照されたい^{17), 18)}。

エポキシ樹脂および硬化剤の最近の動向について述べたが抽象的表現に終わってしまった。詳細については参考文献およびメーカーの技術試料を参考にさせていただきたい。エポキシ樹脂は新規な樹脂、硬化剤の開発ばかりで

なく新しい調合技術によりその用途はますます拡大していくものと信じている。

(昭和 57 年 3 月 1 日受理)

文 献

- 1) 日化協化学工業需要予測手法開発研究会
- 2) 富田定利, 塗装技術, **18** (6), 123 (1979)
- 3) 須藤敏雄, 色材協会誌, **53** (11), 668 (1980)
- 4) 須藤敏雄, *Plastic Age*, (1), 95 (1980)
- 5) J.R.Grawe, *J. of Coating Technology*, **51** (649), 34 (1979)
- 6) モダンプラスチック, (5), (1978)
- 7) 加門 隆, 高分子加工, (12), 5 (1976)
- 8) 加門 隆, 高分子加工, (2), 10 (1977)
- 9) 加門 隆, 高分子加工, (3), 10 (1977)
- 10) 三浦希機, *Plastic Age*, (9), 93 (1980)
- 11) 加門 隆, 第 25 回熱硬化樹脂討論会 (1975)
- 12) 伊保内 賢, 倉持智密, プラスチック, **26** (7), 69 (1975)
- 13) 野口三郎, 中野義和, 有合化, **33**, 507 (1975)
- 14) S.B.Twiss, *Applied Polymer Symposia*, **3**, 455 (1966)
- 15) 鈴木 弘, 第 643 回工技連講座
- 16) 日特公 昭 55-110117 (1980)
- 17) 加門 隆, 高分子加工, (4), 20 (1977)
- 18) エポキシ樹脂技術協会編, エポキシ樹脂・硬化剤正しい取扱いの手引
エポキシ樹脂技術協会編, エポキシ樹脂関連, 医学文献要訳集
エポキシ樹脂技術協会編, 第 1 回～5 回, エポキシ樹脂安全衛生講座

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近会誌の返送がとみに多くなっております。住所、勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合は当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力を願ひ上げます。

会 員 No.	氏 名	
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
◎連絡先は○を付けご指定下さい。		

あて先 有機合成化学協会 会員係 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル
特にお願ひ!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を細記して下さい。