塩化ビニル技術史の概要と資料調査結果

"An Outline of the Development of Poly Vinyl Chloride Technology in Japan, Including a Description of Historical Materials"

宮本眞樹

1．はじめに
2．国産技術黎明期の研究と技術（戦前～1952年頃）
3．重合技術と重合器の進歩
4．乾燥機の進歩
5．モノマー合成技術の進歩
6．汎用樹脂の用途と成形加工
7．特殊塩ビ樹脂とその用途

［要旨］

塩化ビニル樹脂は塩化ビニルモノマーを重合することによって得られる。塩化ビニルモノマーはエチレン、アセチレンなどの炭化水素原料と食塩電解で得られる塩素とで合成される。この意味で食塩電解は塩化ビニルの原料工程の一部と見ることができるが、本来は苛性ソーダを得ることを目的に発展した工業である。今年度の塩化ビニル樹脂に関する技術史の調査では、塩化ビニル樹脂の製造技術を中心に調査を行ったが、この製造技術の範囲には食塩電解は含めなかった。

日本の塩化ビニル工業の歴史は1941年に日本窒素肥料が工業的生産を開始したのに始まる。戦後は1949～51年に約20社が生産を開始した。この時期まで重合方法は乳化重合法であった。重合技術発展の転機となったのは日本ゼオンとモンサント化成工業が設立され、アメリカから懸濁重合法を導入し1952年に生産を開始たことであった。乳化重合法との品質差は歴然としていた。国産技術各社もこの技術を確立して追随するが、これには重合器メーカーの寄与が極めて大きく、その技術のハードウエア面での中核部分は外国技術そのものであった。新日本窒素肥料のみがハードウエア面を含めて独自に技術を確立した。

1960年代以降、重合器の大型化、乾燥機の革新など日本の塩化ビニル生産技術は大きく発展した。また、塩化ビニルモノマー製造技術もカーバイド法アセチレンから石油化学プロセスに変わり、この間、日本の優れたプロセスが生まれた。

なお、成形加工技術についても一部、調査を行ったが、時間的制約もあったので、今後の本格的な調査のための手掛かりを残す程度に止めた。

PROFILE

MASAKI MIYAMOTO

国立科学博物館産業技術史資料調査主任調査員

昭和35年3月　北海道大学理学部化学科卒業
同年　4月　鐘淵化学工業（株）入社
主として塩化ビニル樹脂、発泡性スチレン樹脂の研究、製造、技術サービスを担当
昭和61年5月　特許部
昭和63年2月～平成3年2月
同社の技術開発社史を執筆
平成7年4月　化学工業会に出向、化学産業技術史の調査・研究を担当
平成10年5月　鐘淵化学工業（株）を定年退職
平成12年4月　国立科学博物館　主任調査員

1. はじめに

国立科学博物館では、平成9年度から産業技術史調査会を組織して「産業技術史資料の評価・保存・公開等に関する調査研究」を実施している。この研究の一環として平成12年度は「ビデオ」、「コンピュータ」と共に化学工業の中から「塩化ビニル（以下塩ビとする）樹脂」を選んで技術史的資料の所在調査および技術発展の系統化調査を実施した。

化学工業、特に塩ビ樹脂などのような素材産業の場合は、「ビデオ」、「コンピュータ」などとは異なり文献資料以外のどのような実物資料によってその技術的進歩の跡を辿るかには困難が感じられる。特に博物館としてこれを展示し一般の閲覧に供しようとするとき、この困難は一層大きくなる。塩ビ樹脂の場合でも50年前に製造された塩ビ樹脂（実際に約50年前に製造された塩ビ樹脂が現存している）も今日製造されている塩ビ樹脂も外見上はほとんど変わりはない。

そこで、今回は塩ビ樹脂の技術進歩を主として次の二つの切り口から見ることにした。

①製造装置の進歩、変遷から製造技術の進歩を捉える。

ただし、一般に製造装置は特に近年では大型化し、多くの場合そのまま保存することは困難である。そこで図面および写真を製造装置そのものに代わる一次資料として収集、保存を試みることとした。このような図面および写真が保存されれば、必要に応じて模型やコンピュータ・グラフィックなどによる再現が可能となるからである。

②成形加工機の進歩、変遷と成形加工製品のサンプルから成形加工技術の進歩と用途の拡大を捉える。

成形加工製品も樹脂と同様、成形加工機の進歩・変遷から捉えることができる。一方、成形加工製品については、樹脂と同様に、例えば50年前に製造された塩ビパイプも今日造られている塩ビパイプも外見的にはほとんどその差はない。しかし、その製品の可能な限り初期のサンプル、望ましくは一号品が展示できれば、その製品を生み出した時代と技術を示すことができる。

以上の考えに基づいて、塩ビ樹脂の製造技術と用途・成形加工分野の二面から調査を進めたが、今年度は調査期間の制約も考慮して、塩ビ製造技術（ソーダ製造技術は対象としない）の調査に重点を置き、用途・成形加工分野の調査は今後引き続いての資料所在調査・系統化調査のために手がかりを残す程度に止めた。また、塩ビ樹脂に関して起きたさまざまな環境問題についても検討を加えることが必要であるが、今回は時間的制約から、これを含むことは出来なかった。

なお、塩ビ技術史の基礎となる塩ビ工業の歴史については、すでに多くの先人たちの努力でまとめられている（文献1～4）。本調査・研究ではこれらの文献を参考とした。

2. 国産技術黎明期の研究と技術（戦前〜1952年頃）

（1）世界における合成高分子工業の黎明と塩ビ樹脂工業

塩ビ樹脂（ポリ塩化ビニル）はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどと共に、今日最も重要な熱可塑性合成樹脂の一つである。合成樹脂（熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂）、合成ゴム、合成繊維などの合成高分子に対する科学的・技術的な研究が盛んになるのは1920年代初頭のシュタウディンガーの研究によって高分子の概念が確立してからであるが、それ以前にも、19世紀の後半には経験的な知見によってポリスチレン、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂などの発明があり、20世紀になるといくつかの合成高分子が実用化されている。ベークライト（フェノール樹脂）、メチルゴム、尿素樹脂などである。

1920年代末期から第２次世界大戦の終わる40年代半ばまでの期間に欧米では多くの合成高分子が実用化された。熱可塑性樹脂の分野では塩ビ樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、高圧ポリエチレンなど、熱硬化性樹脂の分野では不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など、合成ゴムの分野ではクロロプレンゴム、ブタジエン系ゴム（SBR、NBR）、ブチルゴムなど、合成繊維の分野ではナイロン、アクリル系合成繊維などである。

合成高分子は単位低分子（単量体、モノマー）を多数、化学的に結合させる（重合）ことによって得られる。重合反応は付加重合と縮合重合に大別される。また、２種以上のモノマーを重合させる場合は共重合、あるいは共縮合と呼ばれる。

塩ビ樹脂や、先に記した第二次世界大戦以前に登場した主要な熱可塑性樹脂、合成ゴムのほとんどは付加重合で得られる。付加重合の工業的な重合技術では、今日知られている塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合も既にこの時期に実用化されていた。

実験室的な塩ビの重合については古くから知られていたが、工業的には1930年代にドイツおよびアメリカで始まった。ドイツでは、1931年、IGファルベン・インドゥストリー社（IG社）が「Igelit」の商品名で市販を開始し、1943年には４工場で計画中も含めて月産4,050トンの能力に達していた。モノマーは気相法でアセチレンと塩酸から合成し、重合は当初は乳化重合法であったが、後には１工場で懸濁重合法が採用された。アメリカではカーバイド・アンド・カーボン・ケミカル社（後のユニオン・カーバイド・アンド・ケミカル社（UCC社））が1933年に溶液重合法で酢酸ビニルとの共重合体を企業化し、続いてグッドリッチ・ケミカル社（グッドリッチ社）も1936年には懸濁重合法のパイロットプラントを稼動させ、1939年には本格的な製造を開始した。モンサント・ケミカル社（モンサント社）も懸濁重合法でこれに続いた。この両社の懸濁重合技術が後に戦後の日本の重合技術をリードすることになった。1943年のアメリカでの塩ビ生産量は約37,000トンであったと言われる。

（2）戦前の日本の合成高分子工業の状況

日本の合成高分子工業の歴史は1915（大正４）年の三共によるベークライト（フェノール樹脂）の国産化に始まる。しかし、このフェノール樹脂が1930年代になる頃からようやく本格的な発展を始めた以外は、太平洋戦争終了後までさしたる発展は見られなかった。フェノール樹脂のみは大戦末期の1943 〜 44年には生産量が年間1万トンの規模に達

【写真１】中村清氏
（国立科学博物館所蔵）

した。

1930年代の半ば頃から大学や工業試験所などの研究機関および先端的な企業でさまざまな合成樹脂、合成ゴム、合成繊維などの合成高分子の研究が本格化し、その幾つかは小規模ながら実用化された。熱硬化性樹脂の分野ではフェノール樹脂に続いて尿素樹脂が1933年頃から主として接着剤として実用化された。ほぼ10年間、小規模なまま推移したが、1943～44年には軍需用として急激に伸び、年間生産量が1,000トンから3,000トン近くまで達した。続いてメラミン樹脂も実用化された。

合成ゴムの分野では1940年代にNBRおよびクロロプレンゴムが軍需用に実用化されたが小規模にとどまった。合成繊維の分野では、戦後、ビニロンと呼ばれることになる日本独自の合成繊維、ポリビニルアルコール繊維が実用化された。ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニル（酢酸ビニル樹脂）からつくられる。

熱可塑性樹脂の分野では、この酢酸ビニル樹脂の他、メタクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート）、スチレン樹脂（ポリスチレン）および塩ビ樹脂が工業化された。

このように、一足先に発展期を迎えたフェノール樹脂以外は、日本の合成高分子工業は1930年代半ば以降から太平洋戦争後の復興期に至るまでが長い黎明期であった。

（3）日本の塩ビ工業黎明期

前項に述べたように、1930年代の半ば頃から日本でも各種の合成高分子の研究が活発になった。この頃には海外の文献によって学問的あるいは技術的な情報ももたらされ、研究を開始する条件が整いつつあったのである。

塩ビ樹脂の研究に先鞭をつけたのは日本窒素肥料（新日本窒素肥料を経て現・チッソ）であったと思われる。同社水俣工場では中村清＜写真1＞が1937年末に研究に着手、1941年には月産能力３トンのプラント（乳化重合）を完成、「ニポリット」の商品名で製造を開始した。

その後、主として重合触媒技術の改善によって逐次能力が向上し、1944年には、ほとんど設備を増強することなく月産９トン以上の能力となった（終戦の前年、1944年度には116トンの生産が記録されている）。1944年には月産30トン工場の基礎計画を作成したが戦局の激化によって実現しなかった。1945年８月、終戦の直前に空襲によってこの塩ビプラントは全焼し、主要機器も冷凍機以外はほとんど全て焼失した。

なお、同社では塩ビ樹脂の繊維化の研究も行っており、酢酸ビニルとの共重合樹脂の繊維化に成功し、1944年春頃から「ニポレーヌ」の商品名で月産２トン程度の規模で生産を開始した。主として隔膜法食塩電解の隔膜、ベンベルグ紡糸液の濾材などに使われた。

一方、中村が日本窒素肥料の水俣工場で塩ビの研究を開始するよりもやや早く、同じ1937年に、海軍艦政本部のフランス駐在武官は「レオニゾール」と命名されたプラスチック被覆の電線を入手して日本に持ち込んだ。古河電気工業はこの被覆材を分析して、これが塩ビ樹脂であることを知った。同社の横浜電気製造所でこの分析を担当したのが古谷正之であった。日本で初めての、そして古谷にとっても初めての塩ビ樹脂との出会いであった。

同じ1937年、古河理化試験所（1938年11月から古河理化研究所）の所長であった塩見勉は海外調査の際、ドイツのIG社の塩ビ樹脂コンパウンド（配合物）２種（電線用と思われる）を購入して持ち帰り調査した。こうしたことを契機として、古河理化試験所は1938年春から佐久間昇が中心となって塩ビモノマーの合成と重合の研究を開始した。中村の研究開始に遅れること数ヶ月である。

この研究はパイロットプラントの段階

から横浜護謨製造（現・横浜ゴム）に継承された。

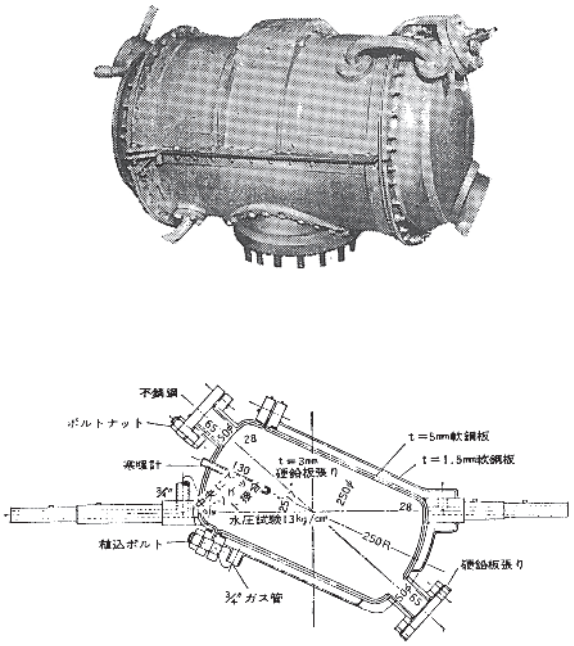
パイロットプラントは同社の横浜（鶴見）工場に月産能力1トン規模で建設され、1941年（文献4）又は42年（文献3）から製造が開始された。続いて1943年には海軍の増産要請に応えて、新子安の工場（神奈川工場）に月産能力15トンのプラントの建設に着手、翌44年には一部運転に入ったが、資材不足から十分な操業に至らずに敗戦を迎え、プラントは休止した。

古河理化試験所における塩ビ樹脂製造研究と並行して、古河電気工業の横浜電線製造所では電線用の配合および加工の研究が林善、明楽桂一郎らによって行われた。これが戦後、業界のトップを切った同社の塩ビ被覆電線の国産化に繋がることになった。

なお、北村商店が1939年および1940年にドイツから「Igelit」の見本を輸入し、日本窒素肥料と大手電線メーカーに紹介したので、他の大手電線メーカーでも電線被覆についての研究が進んだ。

他方、東洋製罐の山本行常はアメリカのビール缶の内面塗料に塩ビ樹脂が使用されていることを知り、1938年、UCC社の塩ビ樹脂2種の見本を入手し研究を開始した。清酒の缶詰化を図り、その内面塗料に用いることを目指したと言われる。モノマー合成を京都大学で行ったが、結局、自社生産は断念し、1939年、入手したサンプルを日本窒素肥料に手渡し、その生産を依頼した。中村が実際に塩ビ樹脂を手にしたのはこの時が初めてであったと言われる。それまで中村は一粒の塩ビ樹脂を手にすることなく、文献だけを手がかりに研究を進めていたのである。

この他、大日本セルロイド（現・ダイセル）も1941年には堺工場でパイロットプラントを稼働させた。また三菱化成工業（一時、日本化成工業、現・三菱化学）や三井化学工業（三井東圧化学を経て現・三井化学）も基礎研究を進めていた。



【第１図】戦前の日本窒素肥料の重合器（文献３）

用途面の研究では、先に述べた日本窒素肥料の塩ビ繊維、古河電気工業など大手電線メーカーの電線被覆材、東洋製罐の缶詰の内面塗料などの他に東京芝浦電気の積層乾電池用の塩ビチューブがあった。同社は海軍の要請によって「ニポリット」の供給を受け、湘南工場で塩ビチューブで包んだ積層乾電池を製作し海軍に納入した。同社は戦後、一時、塩ビ樹脂の製造に進出した。

この時期の技術史的な資料は、文献資料以外には現在のところ現存が確認されていない。

戦前の日本窒素肥料における研究と技術の概要は中村清自身の手になる手記（文献5）によって知ることができる。詳しくは（文献1～5）に譲るが、技術史的に重要なポイントは次の通りである。

①重合は乳化重合法を採用したが、攪拌機式の重合器は軸封技術がなかったために断念し、＜第1図＞に示す回転式の重合器を製作した（630リットル4基）。

②沸点が－13.9℃の塩ビモノマーの捕集、保存などの取り扱いのための冷凍

【写真２】古川理化研究所研究報告書
（国立科学博物館所蔵）

【写真３】古川正之氏
（小田英輔氏　提供）

機として、日本で初めてのマイナス60℃のアンモニア冷凍機を製作した。

この冷凍機は空襲時の破壊からも免れ、戦後、同社の塩ビ再出発にあたり月産15トンプラントでも使用されたが、現在では既に失われ、図面や写真などの保存も確認されていない。

特記すべきは乳化重合法の選択である。戦後の1949～51年に日本の塩ビ工業は再出発期を迎え、約20社が相次いで生産を始めたが、これらも全て乳化重合法であった。外見的には中村の選択も戦後の各社の選択も同様に見えるが、戦後の再出発期の各社はPBレポートなどの情報から無条件に乳化重合を選んだと見られるのに対して、中村は文献で知られていた溶液重合、懸濁重合、乳化重合の全てを試した上で、当時の日本あるいは同社の条件に最も適した技術として乳化重合法を選んでいるのである。中村の設計した戦前の日本窒素肥料のプラントは、重合器に見るように、工学的には未熟であったことは否めないが、重合法の選択などに見るように、戦前の同社の、また同氏の立っていた技術的地点は戦後の各社よりも進んだ地点であったとも言えよう。

古河電気工業の研究については、古河理化研究所と古河電気工業横浜電線製造所の『昭和14（1939）年度研究報告書』の合本<写真２>が現存する。この報告書は古河電気工業に保管されていたが、現在は同社から寄贈を受け国立科学博物館に所蔵されている。戦前の企業における塩ビ研究の状況を知る貴重な資料である。

先にも述べたように、理化研究所ではモノマー合成と重合、横浜電線製造所では電線用の配合と加工の研究が行われた。このうち、理化研究所の研究は横浜護謨製造に継承され、同社で戦前パイロットから工場建設まで進み、さらに戦後一時生産を再開したが、結局、古河電気工業と横浜護謨製造は、日本軽金属と共に日本ゼオンを設立して技術導入へと進んだため、この研究はどこにも継承されることはなかった。

一方、横浜電線製造所の研究は、戦後、塩ビ被覆電線の国産化に繋がった。しかし、この研究の最大の貢献は古谷正之<写真３>という指導者を生んだことであろう。古谷は日本ゼオンのみにとどまらず、広く日本の塩ビ樹脂加工の分野で啓蒙と指導の活動を行い、業界の発展と技術の進歩に巨大な足跡を遺すことになった。

3. 重合技術と重合器の進歩

（1）戦後の塩ビ工業の再出発

先に述べたように、戦前、日本で唯一塩ビ樹脂の工業的生産を行っていた日本窒素肥料水俣工場のプラントは敗戦の直前に空襲で破壊されたし、工業的生産を準備していた横浜護謨製造の新工場（神奈川工場）も本格的操業に至らずに敗戦を迎え休止した。こうして敗戦時には日本の塩ビの生産は全く停止していた。

戦後、横浜護謨製造は1946年に新子安（神奈川）工場を再開、小規模な生産を行ったが、結局、自社技術による工業化を断念、翌1947年には製造を中止した。後に同社は古河電気工業、および戦後塩ビ樹脂の製造を開始した日本軽金属と共に日本ゼオンを設立し、グッドリッチ社からの技術導入を行い、日本の塩ビ技術の本格的発展の端緒となった。

横浜護謨製造が塩ビ樹脂の製造を中止した1947年、東京芝浦電気が湘南工場（後に東京芝浦電気から分離して東洋化学大船工場となる）で主として自

家消費を目的に小規模な塩ビの生産を開始した。

こうした敗戦直後の小規模な活動は、工業史的にも技術史的にも、まだ戦前からの延長線上にあったと見るべきであろう。本格的な塩ビ工業再出発の動きは1949年からである。この年から、おそらく日本の化学工業史では他に例を見ない空前の企業化ラッシュが始まった。1949年6～7月、三井化学工業、鐵興社（現・東ソーに併合）、三菱化成工業、鐘淵紡績（分離して現・鐘淵化学工業）の4社が、ほぼ同時期に月産1.5～10トンで試験生産を開始したのをはじめ、同年末までには11社が工業生産または試験生産を開始した。さらに1950年には6社、1951年には1社が続き、1951年末には先に生産を始めた東京芝浦電気を含め、塩ビメーカーは19社を数えるに至った。いずれも自社技術であり、重合法は乳化重合法であった。

一方、1949年4月、東京工業試験所の水谷久一は、塩ビの企業化を目指すメーカー10社と研究組合を結成、研究を開始した。この中から日本軽金属、電気化学工業、呉羽化学工業などの塩ビメーカーが生まれた。

一般の塩ビ工業史では、この1949年をもって日本の塩ビ工業の発展期または離陸期が始まったとする。工業史的には当然な、また妥当な見方であろう。しかし技術史的に見ると、この時期の技術は戦前の技術に比べて際立った革新はなく、むしろ依然として黎明期の延長上にあったと見るべきであろう。

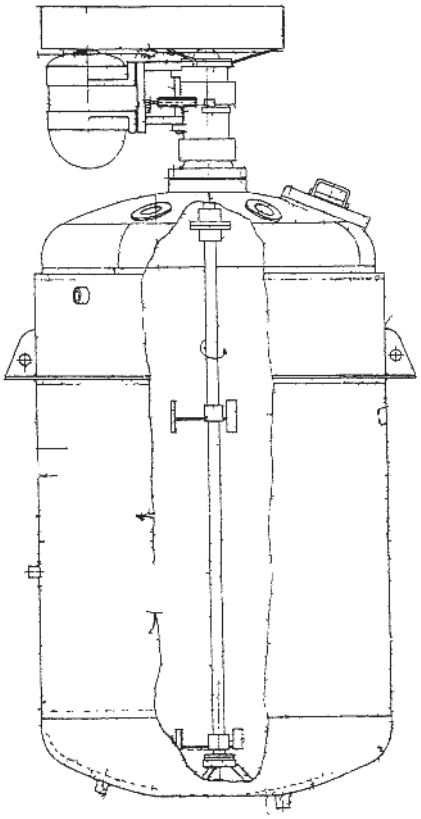
日本の塩ビ工業技術の本格的な発展は日本ゼオンの設立を契機とする。1950年、横浜護謨製造、日本軽金属、古河電気工業の古河系3社は、アメリカのグッドリッチ社と合弁で日本ゼオンを設立、グッドリッチ社から技術導入することになった。重合法は懸濁重合法であり、乳化重合法との品質差は歴然としていた。特に当初から重要な用途分野と見ていた電線被覆の分野では、乳化重合品は乳化剤の混入のため絶縁抵抗が低く使用できなかったのに対し、懸濁重合品は問題なく使用できた。

日本ゼオン設立に参加した日本軽金属を除く塩ビメーカー18社は「日本ジェオン社設立反対陳情書」を政府に提出するなど一致して反対運動を展開した。一方、国産樹脂の品質に不満をもつ加工業界は日本ゼオンの設立を歓迎した。結局、政府も新しい技術の導入を勧める見解を示したことにより反対運動は終息した。時代は国産技術の保護の時代から大きく自由化の時代に入っていたのである。

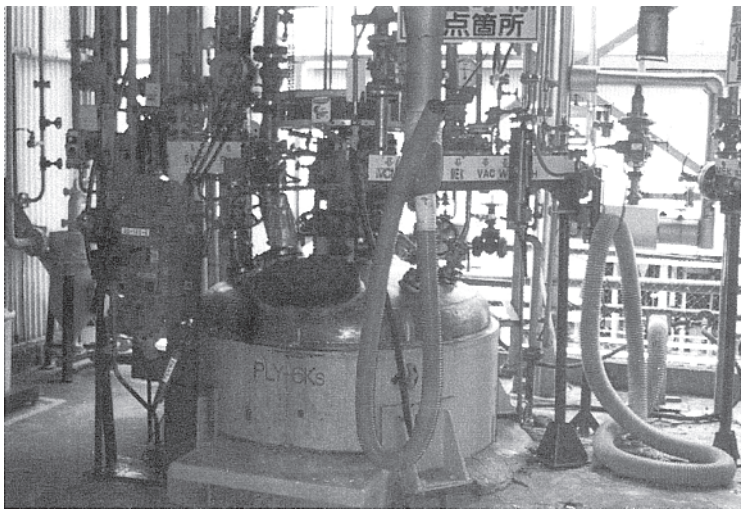
この結果、国産技術各社はこの強力な先進技術の上陸を前に前進か退却かの決断に迫られることになった。日本化成工業（三菱化成工業、現・三菱化学）は技術導入に踏み切り、アメリカのモン

会社名	懸濁重合法採用状況	備考
鐘淵化学工業	1951. 2 大阪の100ﾄﾝ／Mを転換	
新日本窒素肥料	1951. 8 水俣の150ﾄﾝ／Mを転換	
モンサント化成工業	1952. 1 四日市の100ﾄﾝ／Mで採用	米・モンサント技術
日本ゼオン	1952. 6 蒲原の250ﾄﾝ／Mで採用	米・グッドリッチ技術
鉄興社	1952.12 酒田の既存設備を転換	
電気化学工業	1954. 7 渋川の既存設備を転換	
日本カーバイド工業	1955. 3 魚津の既存設備を転換	
住友化学工業	1955. 4 菊本の25ﾄﾝ／Mで採用	
三井化学工業	1955. 9 名古屋の320ﾄﾝ／Mを転換	
呉羽化成	1956.10 錦の500ﾄﾝ／Mで採用	1951年、塩化ビニリデン樹脂に集中するため一時中止。懸濁重合法で復帰
東亜合成化学工業	1963.10 徳島の500ﾄﾝ／Mで採用	1957年、塊状重合法の技術を導入

【表1】懸濁重合法の採用状況（文献3の表を用いて作成）



【第２図】日本ゼオン（株）の最初の重合器（日本ゼオン（株）提供）



【写真４】日本ゼオン（株）の最初の重合器（日本ゼオン（株）提供）

サント社との合弁でモンサント化成工業（規・ヴィテック）を設立した。同社は日本ゼオンに先んじて1952年1月に操業を開始した（四日市）。日本ゼオンも同年6月、これに続いた（蒲原）。残る国産技術17社のうち8社は1953年までに相次いで撤退し、結局、＜第1表＞に示す９社が国産技術メーカーとして残り、順次懸濁重合法を確立した。（呉羽化学工業は一時、塩化ビニリデン樹脂に集中するため、製造を中止したが1956年、呉羽化成（後に呉羽化学工業に併合）が塩ビメーカーに復帰した）

結果的には先進的な強力な技術の上陸によって日本の塩ビ工業の技術は急速に発展することになった。

（2）懸濁重合技術の確立

前項に見たように、日本の塩ビ工業の発展期とみられる1949年以降の時期は、技術史的には1949 ～ 1951年の国産技術による塩ビ工業再出発期と1952年からの懸濁重合確立期に区分される。前者は技術史的には戦前の黎明期の延長上に位置付けられる。後者は大部分の国産技術メーカーが懸濁重合法への転換を完了する1955年＜第1表＞までとする。この時期以降、日本の塩ビ工業技術は本格的な発展期を迎えた。

乳化重合法も懸濁重合法もモノマーを水中に分散させるので攪拌が必要であるが、乳化重合法では完全に乳化されているので、モノマーあるいはその重合物はそのまま放置しても水と分離することはない。従って攪拌は反応熱を除去できる程度のゆるやかな条件で十分である。戦前、日本窒素肥料が断念した攪拌機の軸封技術も、この時期にはスタッフィングボックスタイプ（グランドシール）と呼ばれる装置が普及し、乳化重合の緩やかな攪拌ではこれが十分に機能していた。

これに対して懸濁重合法は少量の保護剤と攪拌によって懸濁状態を保つので高速の攪拌が必要である。また、得ら

れる製品粒子の特性（形状や大きさ、見かけ比重など）も保護剤の処方と攪拌条件によってコントロールするので、攪拌技術はきわめて重要である。また、軸封装置もグランドシールでは高速攪拌に耐えられず、メカニカルシールと呼ばれる装置が必要であるが、当時日本にはまだ登場していなかった。

グッドリッチ社から技術導入した日本ゼオンの重合器はブルマージンタイプと呼ばれる攪拌翼を備えた4m^{3}のステンレス製重合器＜第２図＞であった。日本ゼオンはこれをステンレス加工で高い技術を誇っていた大江工業に発注した。大江工業はこれによって、このタイプの重合器を製作する技術とノウハウを獲得した。また同社はメカニカル・シールについても1955年に日本で初めての国産化を果たしている。

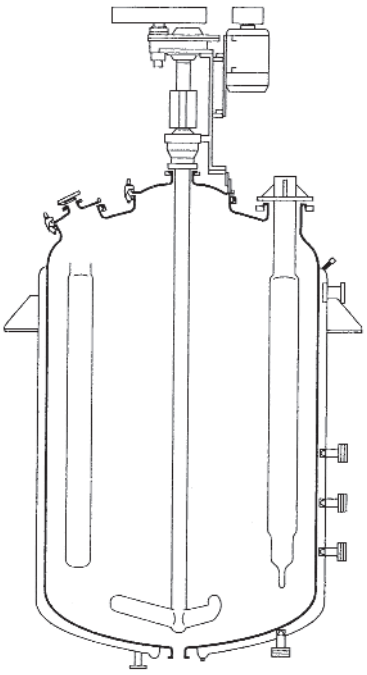
日本ゼオンの第1号の重合器は、その後、高岡工場こ移設され、現在も他目的に転用されてはいるが現存する＜写真４＞。

一方、モンサント化成工業はファウドラータイプと呼ばれる３枚後退翼をもつ14m^{3}のグラスライニング缶＜第３図＞を用いた。同社はこれをアメリカのファウドラー社から輸入して設置した。

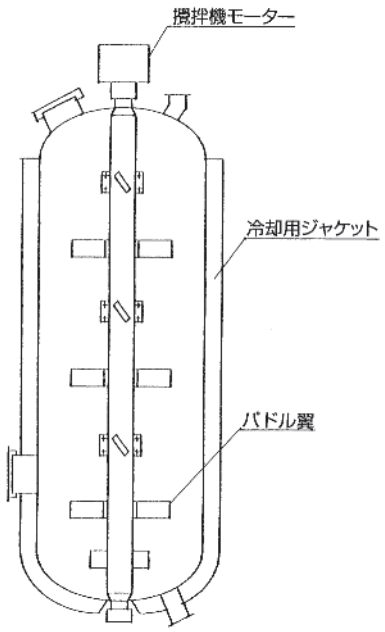
これに対して国産技術各社も相次いで懸濁重合法への転換を果たすが、＜第1表＞に見るように、比較的早期に懸濁重合法への転換を果たしたのは鐘淵化学工業、新日本窒素肥料、鐵興社の３社である。

しかし鐘淵化学工業と鐵興社の場合は、乳化重合に用いた攪拌翼を小改造したのみであり、安定した操業は困難であった。軸封装置もグランドシールであり、モノマーの漏洩は頻繁であったという。このように生産技術的にはまだ不充分であったが、品質的には所期の目的を果たしており、電線被覆用にも使用し得る品質となった。

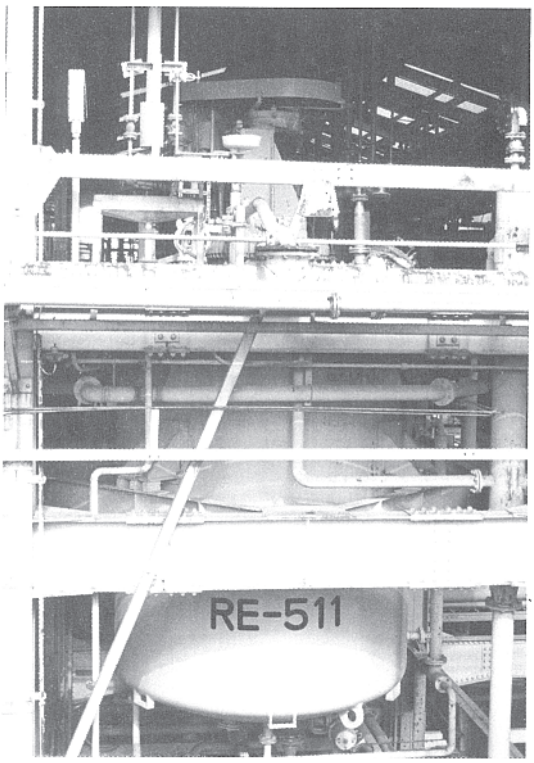
鐵興社は1954年、日立製作所の製作したブルマージンタイプの重合器を設置



【第３国】
初期のファウドラータイプ重合器（14m^3）
（文献９）



【第４図】
新日本窒素肥料（株）の最初のパドルタイプの重合器（チッソ（株）提供）



【写真５】初期のファウドラータイプの重合器（14m^3）
（呉羽化学工業（株）提供）

【写真６】日本ゼオン(株)の製造第１号の塩ビ樹脂（国立科学博物館所蔵）

して初めて安定した懸濁重合法の操業が可能となった。鐘淵化学工業も同じ頃、大江工業製作のブルマージンタイプの重合器を設置して安定化を果たした。

新日本窒素肥料は独自にパドルタイプの攪拌翼で技術を確立し、自社で12m^{3}のステンレス製重合器＜第４図＞を設計、製作して設置、鐘淵化学工業と共に、モンサント化成工業、日本ゼオン両社の操業開始に先だって懸濁重合法の生産を開始した。この重合器は既に失われているが、その設計図が同社水島工場に保存されている。操業開始こそ鐘淵化学工業に一歩遅れるが、実質的に国産技術最初の懸濁重合用の重合器として記念すべき重合器である。この技術は日信化学工業（信越化学工業に併合）に供与されたのをはじめ、信越化学工業、徳山積水工業などに継承され、ファウドラータイプ、ブルマージンタイプと並び、懸濁重合技術の三つの流れの一つに数えられる。

他の国産技術メーカー各社は、1954年以降、ブルマージン、ファウドラーのいずれかを採用することで懸濁重合法技術を確立していった。この時期、国産技術各社の懸濁重合技術の確立には先の鐘淵化学工業、鐵興社を含めて、重合器メーカーの寄与が極めて大きかったことが特記される。特に、1954年に神戸製鋼所とアメリカのファウドラー社が合弁で神鋼ファウドラー（現・神鋼パンテック）社を設立したことから、ファウドラータイプの重合器が一気に普及した。同社はアメリカのモンサント社で実績のある重合器を、容量や寸法のガロン、インチをリッターやミリに換算するだけで、そのまま国産化して各塩ビメーカーに供給した。アメリカで実績のある重合器なのでたちまち業界に普及し、日本における塩ビ重合器の主流となった。14m^3（アメリカでは3700gal）のグラスライニング缶である＜写真５＞。神鋼パンテック社の資料によると、1954年から1964年までにこの同型機が９社に合計137基が納入された。ブルマージンタイプでスタートした日本ゼオンも1961年にはファウドラータイプに転換する。

1952年、モンサント化成工業の設立時、アメリカから輸入されたファウドラータイプの日本での１号機はすでに失われているが、1954年以降、神鋼ファウドラー社が納入した137基の同型機は、多くは転用されているが今なお30基以上が現存する。

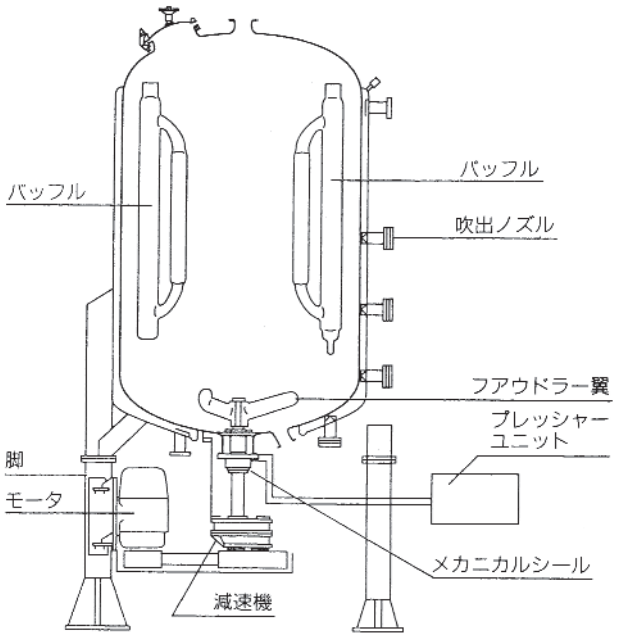
このように見ると、国産技術各社の懸濁重合技術の確立には、重合器メーカーの寄与が極めて大きかったことが分かる。そして、この技術の中核とも言うべき攪拌（重合器）の技術は外国技術そのもの、またはそのコピーであったのである。その意味で、一口に国産技術と言っても、実態的には純然たる国産技術とは言いがたいところがある。そして、この意味では、この時期、純然たる国産技術で懸濁重合技術を確立したのは新日本窒素肥料のみであったとも言えよう。新日本窒素肥料でこの懸濁重合技術の開発をリードしたのは徳江毅であった。

この時期に製造された塩ビ樹脂が現存している。日本ゼオンの最初の工場重合品（工場引渡しのギャランティー・ランの第１回目の試作品）から採取・保存していた樹脂である1952年５月13日の生産である。この樹脂サンプルは、この年、同社の大学卒第１期生として入社し、後に同社塩ビ技術陣の中心の一人となる長富力雄が、長らく試薬瓶に入れて個人的に保管していたものであるが、1993年に同社を退職するに当たって、これをガラス球に封じて＜写真６＞のような保存用サンプルを20個作成し、記念品として関係者に配布したものである。そのうちの１個が本調査研究の機会に同氏より国立科学博物館に寄贈された。

樹脂そのものではないが、やはりこの時期に製造された樹脂で作成した軟質のシートが現存している。これは鐵興社

の塩ビ技術陣の中心の一人として活躍した後藤健が、1954年、品質改善の目的で試験用重合器で試作した樹脂を用いて、品質評価のためテストロールでシーティングして作成した軟質フィルムの一枚を、自分のブックカバーとして利用し、長らく保管していたものである。これも本調査研究の機会に同氏から寄贈を受け、国立科学博物館の所蔵となっている。約50年を経て、今なお柔軟性を保っている。

また、この時期の工場の様子としては、日本ゼオン蒲原工場の創業（1952年）から約5年間を記録したアルバムがある。これも写真が趣味であった長富が自ら撮影した写真を中心に、それに関するコメントや同時期の会社の組織図などの関連資料も記載し、個人的に編集・作成した、写真を中心とした記録である。技術導入による当時の最新鋭の工場の様子を映した貴重な資料である。また、やはり同氏が撮影した工場設備の写真集のネガフィルムがあり、これらも同氏から寄贈を受けた。



【第5図】攪拌機下部挿入式重合器（文献9）

（3）重合器技術の発展

1〉攪拌機下部挿入式重合機（ファウドラータイプ）の開発

懸濁重合の確立期以降の約10年、すなわち1950年代の後半から1960年代前半は、日本の塩ビ工業の技術が品質的にも生産技術的にも大きく発展し、国際水準に達し、あるいはこれを凌駕しようとしていた時期であったと思われる。生産技術的には、モノマー合成工程、乾燥などの後処理工程を含めて、工程の連続化、自動化、計器による制御などの合理化が進んだ。

1960年代後半になると、石油化学の勃興、高度経済成長の本格化などに呼応して、モノマー合成工程でも乾燥工程でもさまざまな変化が起こってきた。重合工程では重合器が大型化に向かい始めた。

1965年、懸濁重合技術の確立期に主流となったファウドラー型重合器の分野で一つの技術革新が生まれた。神鋼ファウドラー社が日本ゼオンの協力を得て攪拌機下部挿入式重合器<第5図>を開発したのである。

1960年代になって塩ビ樹脂の生産量が増大してくると、塩ビ樹脂業界では重合器大型化のニーズが高まってきた。こうした背景から神鋼ファウドラー社と日本ゼオンはファウドラータイプの大型化には攪拌翼を下部から挿入して、上部からのシャフトをなくすることが有利になると考えたのである。これは、ブルマージンやパドルタイプの攪拌翼が重合器の深さ方向に2段または3段に取り付けられる<第2、4図>のに対して、このタイプの攪拌翼は最下部に一段のみ設置される構造なので、上部のシャフトは本来不要であるからである。

両社は1963年から開発を進め、1965年には当時の標準タイプであった14m^{3}の重合器で攪拌機下部挿入式の重合器を完成、日本ゼオンで実用化した。この攪拌機下部挿入式の第1号機の同型機が、同社の塩ビ部門を継承した新第一

塩ビ高岡工場で現在も稼動中である。

攪拌機を下部から挿入することによってシャフトがなくなったためスケール（重合中に重合物が缶壁、攪拌翼やシャフトなどに固着したもの）の付着が減り、重合終了後の缶体洗浄の手間が大幅に少なくなった。当時はまだスケール防止技術がなく、重合終了後、作業員が入缶してスケール除去および洗浄の作業をする必要があったのである。今日ではスケール防止技術によってスケールの量は大幅に減少し、洗浄も自動高圧洗浄装置を缶内に挿入して洗浄することが行われているが、このような自動洗浄においてもシャフトのないことは有利である。

こうした洗浄作業上の利点だけでなく、攪拌機に付属するモーター、減速機などの重量物を缶体上部に搭載する必要がなく、缶体蓋部の板厚を薄くできるなどの利点が生まれ、さらに重合器全体の高さも低くなるので、工場建屋も低くすることもでき、経済性でも有利となった。

こうした利点によって下部挿入式は急速に普及し、ファウドラータイプの、したがって日本の塩ビ重合器の主流となった。 1965年から1970年の間に、このタイプの重合器は全国で108基が設置されている（神銅パンテック社の社内資料、受注ベース）。容量も当初の標準であった14m^{3}から順次、大型化し、1970年には最大のものでは60m^{3}に達した。また、大型化に伴って当初のグラスライニング缶からステンレス・クラッド鋼製の重合器も製作されるようになった。グラスライニング缶では製作技術上、大きさには限界があったからである。

この攪拌機下部挿入式重合器の開発をリードしたのは神鋼ファウドラー社の下村幸雄であった。

2〉超大型重合器の開発とモノマー対策技術

1969年、信越化学工業は鹿島工場に127m^{3}という世界で初めての超大型重合器を建設して業界に大きな衝撃を与えた。当初、数m^{3}から十数m^{3}でスタートした塩ビの重合器も1960年代の半ばから次第に大型化していたが、この時期にはようやく30 ～ 50m^{3}に達したところであった。この世界で初めての超大型重合器は現在も同工場で稼働中である。この超大型重合器の開発をリードしたのは小柳俊一であった。

この超大型重合器開発のキッカケとなったのは、同社の清水敏秀による塗布型のスケール防止剤の発明であった。スケールをそのまま放置して次の原料を仕込むと、スケールが脱落して製品に混入し、異物となるなど品質に影響を及ぼすので、重合終了後に除去作業を必要としていた。重合器がこのように大きくなると、そのスケール除去および洗浄の作業が困難となるので、スケール防止技術なしには超大型化の開発は現実的ではなかった。

スケール防止技術には、重合器の材質をスケールの着きにくい材質にすること、重合粒子が互いに固着するのを防止する添加剤を添加すること、および重合器の缶壁や攪拌翼にスケール防止剤を塗布してスケールの発生を防止する技術があるが、清水が発明した塗布型の防止剤は著しい効果を示した。

また、この超大型重合器ではコンピュータによるプロセスの制御が必須である。このように、超大型重合器はスケール防止技術やコンピュータ制御などを含む総合的な技術の集大成として実現した。この超大型重合器の開発に対して1973年度の化学工学会賞・技術賞が与えられた。

この重合器の超大型化は石油化学工業の発展によって塩ビモノマーの原料源がカーバイドから石油化学原料のエチレンに転換し、同時に塩ビモノマーセンターの登場など塩ビモノマーの生産規模も巨大化した時期に重なる。同社の超大型重合器が稼働した1970年、同じ鹿島コンビナートに設立された鹿島塩ビモノ

マーの年産22万トンの、当時世界最大の塩ビモノマープラントが稼働している。

また、この技術は1970年代半ばからのモノマー対策技術としてもきわめて有効な技術となった。モノマー問題は、1974年1月、アメリカで突如塩ビモノマーの発ガン性が発表されたことに端を発して業界を揺るがす大問題に発展した。とりあえずは塩ビ製造工場における労働環境、とりわけスケール除去、洗浄の缶内作業対策であった。また、重合物の取り出しなどでも未反応モノマーに運転員が曝されるという問題もあった。ここでもスケール防止技術が一つの鍵となった。最終的にはスケール防止剤と、それでも発生する少量のスケールを除去・洗浄するために重合缶内に設置する高圧自動洗浄器を組み合わせて、マンホールを開けることなく長期間運転することを可能とした。この点でも同社は一歩、先行することになり、スケール防止技術と超大型化を核とする同社の塩ビ製造技術は技術輸出を通して世界に広がることになった。

重要なモノマー対策技術として脱モノマー塔（ストリッピング・カラム）がある。重合工程の装置ではないが、ここで取り上げておく。

モノマー問題は労働環境問題だけでなく、工場周辺環境、さらには樹脂中に未反応モノマーが残存することから成形加工工場における作業環境、および塩ビ製品の衛生問題など多岐に亘った。

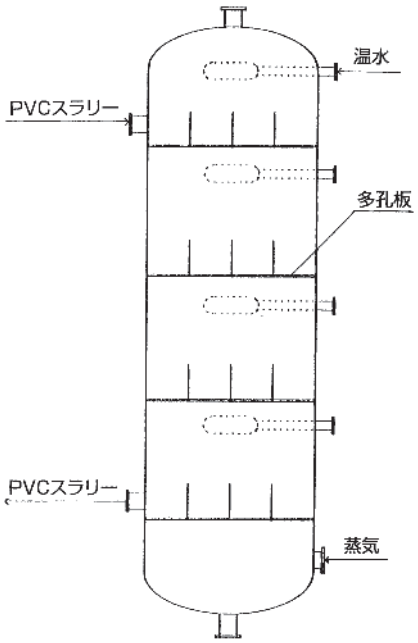
モノマー対策技術として特に重要であったのは、先に述べたスケール防止技術と自動洗浄装置を中心とした重合器のクローズド化技術と未反応モノマーの回収技術であった。

未反応モノマーの回収技術は、重合直後のスラリーから徹底的にモノマーを回収するストリッピングと呼ばれる技術と、樹脂粒子の内部構造をモノマーが離脱しやすい多孔質構造にする技術が中心となった。各社はそれぞれに技術を確立していったが、ストリッピング技術ではチッソの開発したストリッピング・カラムと呼ばれる装置＜第6図＞が世界的な評価を受けて技術供与を通して国内外に大きく普及することになった。この技術は現在まで国内7社、海外16社にライセンスされ、世界中に70基以上が設置された。

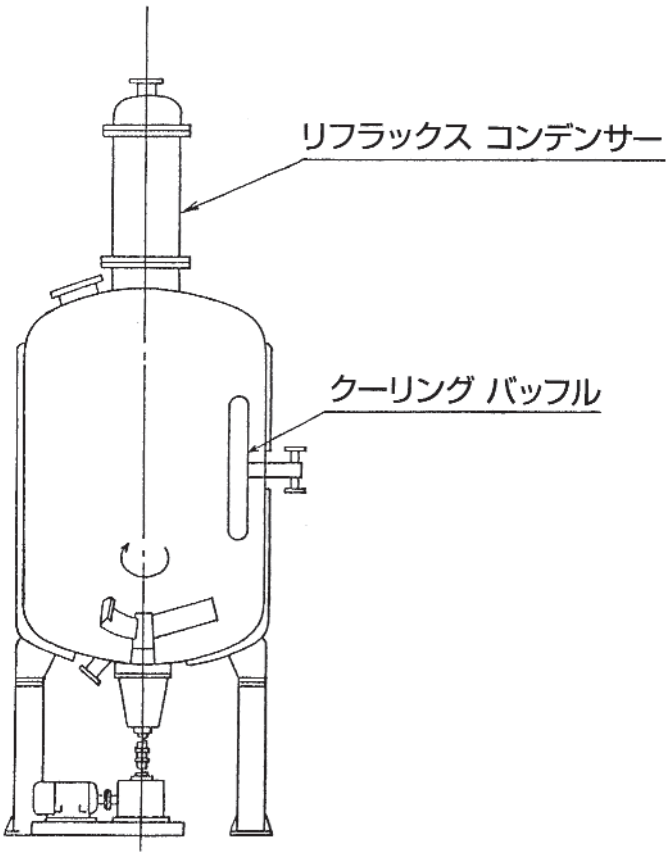
この技術開発の中心にあったのは新海幹夫であった。

3〉重合器除熱能力の向上

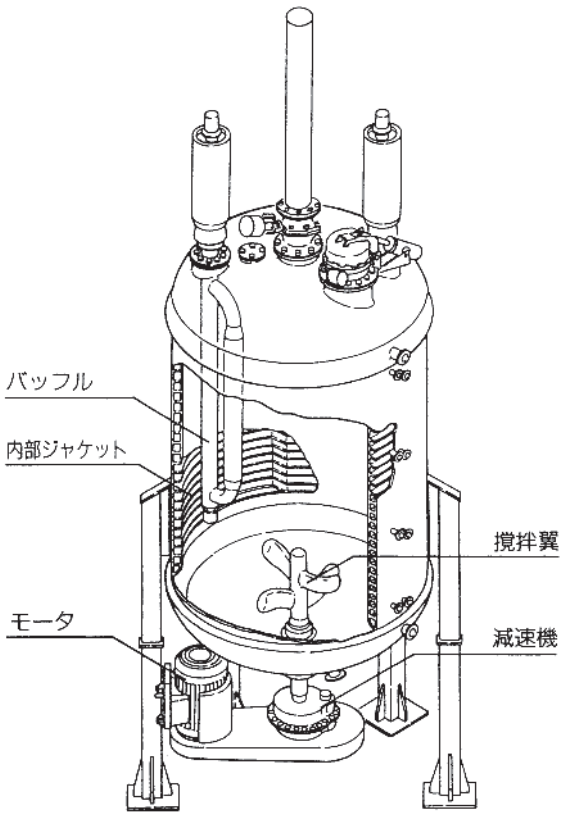
塩ビの重合反応は発熱反応であるので反応に伴う発熱を除去する必要がある。通常は缶壁を通してジャケットで冷却する。一方、重合器を大きくすると内容量に比べて缶壁の表面積は小さくなる。さらに、重合器を大きくすると缶壁の厚さも厚くなり、ジャケットからの伝



【図6】チッソ(株)が開発した脱モノマー塔
(チッソ(株)提供)



【図7】通水バッフルとリフラックスコンデンサー（文献6）



【第８図】内部ジャケット式重合器（文献９）

熱も小さくなる。このため重合器を大きくするに従って冷却能力は小さくなり、重合熱の除去が困難になる。それゆえ、重合器を大きくするに従って重合反応を抑制、つまり重合速度を低くしなければならないので、生産性は低下することになる。

したがって、超大型重合器の効率を高めるためには、重合器の冷却能力を高める工夫が必要になる。塩ビ樹脂メーカー、および重合器メーカー各社は、それぞれにこうした工夫を重ねてきた。

第一には、攪拌の均一性の許す範囲で、槽長（Ｌ）と槽系（Ｄ）との比（Ｌ／Ｄ）を大きくして、つまり胴長にして少しでも表面積を大きくすることである。

第二は攪拌翼やバッフル（攪拌の効果を上げるために槽内に装着される部品）などの内装部品に通水して冷却面積を増大させる方法である。

第三には重合器の頂部にリフラックス・コンデンサーを取り付ける技術である。これは未反応モノマーの蒸発潜熱によって熱を除去し、蒸発したモノマーをリフラックス・コンデンサーで冷却して重合器に戻すのである。

＜第７図＞に通水バッフルとリフラックス・コンデンサーを備えた重合器の模式図を示す。

リフラックス・コンデンサーは、大型冷却器などで余分のエネルギーを使用することなく、通水バッフルなどと比較して伝熱面を飛躍的に増大させることが可能であり、また設備費も安価であるなどの特色があるが、一方、重合器の泡立ちによりリフラックス・コンデンサーの閉塞を招くなどの問題があった。このため、比較的小規模のリフラックス・コンデンサーを補助的な除熱手段として用いることは行われていたようであるが、これに除熱の主役を担わせることは困難であった。これに対して三井東圧化学は、これらの問題を解決し、大型のリフラックス・コンデンサーを用いる除熱技術を確立した。この技術は先ず1980年にタイ国のタイ・プラスチック社への技術輸出で初めて適用された。82m^3の重合器に伝熱面積120m^2の大型リフラックス・コンデンサーを装着したのである。国内では1983年に日本最大の重合器（154m^3）をこの技術によって日本ピーヴィーシー（現・大洋塩ビ大阪工場）に建設した。この技術開発をリードしたのは岡田宏であった。以後、三井東圧化学は大型のリフラックス・コンデンサーを装着した重合器を国内外に５社19基建設し、現在では全除熱量の70％をリフラックス・コンデンサーで除去するまでに除熱能力を向上させている。

これに対して神鋼ファウドラーと呉羽化学工業とは共同で重合器内面にジャケットをもつ構造の重合器を開発した<第8図>。

共同開発は1978年にスタートし、1981年には最初の内部ジャケット式重合器を完成、呉羽化学工業の綿工場に設置した。内容量は45m^{3}である。この内部ジャケット式重合器は現在も同工場で稼働中である<写真7>。

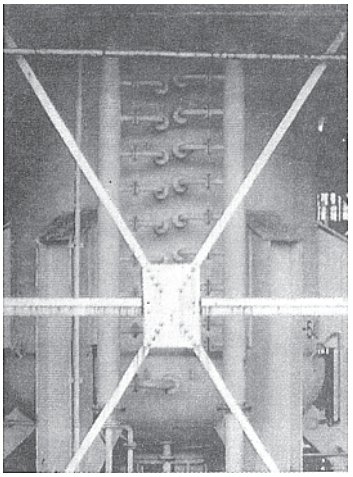
内部ジャケットでは、重合器の容量にほとんど影響されることなく、伝熱部の板厚を極めて薄く設計することができ、冷却能力を大きく向上させることが可能となった（文献6）。このタイプの重合器は2000年末現在まで国内外8社に15基が設置されている。

なお、この重合器の開発の過程で、攪拌翼については伝統的な3枚後退翼から4枚後退翼に変えられた。

この内部ジャケット式重合器の開発に対しては、1990年度の化学工学会賞・技術賞が与えられた。この技術開発をリードしたのは井上一夫であった。

さらに、この技術開発は1987年、日本ゼオンの佐伯康治をリーダーとする呉羽化学工業、日本ゼオン、住友化学工業、サン・アロー化学の4社による共同研究に発展する。その最初の成果は第一塩ビ製造（現・新第一塩ビ千葉工場）に具体化された。

また、その後、住友重機械工業も独自に内部ジャケット式重合器を開発した。



【写真7】内部ジャケット式重合器の第1号機（呉羽化学工業(株) 提供）

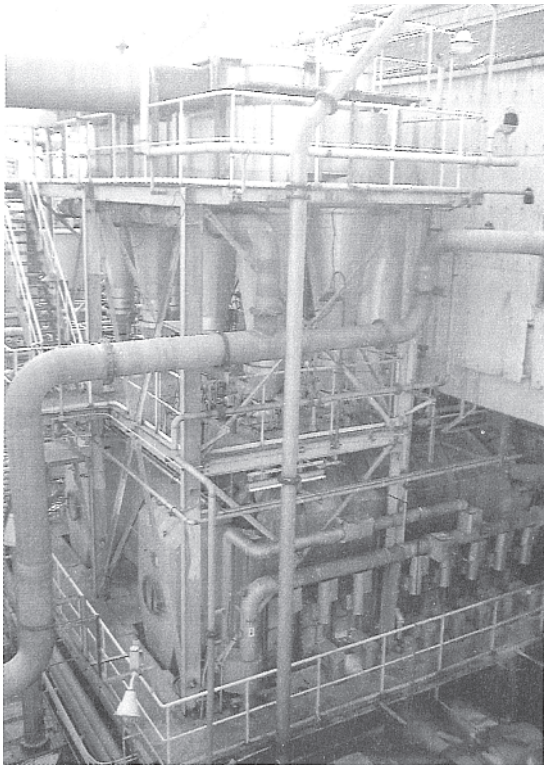
4. 乾燥機の進歩

重合が終わると未反応モノマーの回収、樹脂の脱水、乾燥などの後処理工程が続く。乳化重合法の場合は、脱水工程の前に乳化物から樹脂を分離する凝固工程が必要であった。この後処理工程では乾燥工程が最も重要な工程であると思われる。

戦後の塩ビ工業再出発期、国産技術各社の乾燥工程では、ほとんどが棚段式の箱型乾燥機を採用していたものと思われる。いずれも手作業であり、脱水した樹脂を手でほぐして棚板に広げ、これを熱風式の箱型乾燥機の中に収めて乾燥し、乾燥が終わると、これを取り出し、手で集めて真っ白になりながら袋詰めをするという人海戦術的な作業であった。また、凝固工程も連続化が困難であったので各工程ともバッチ式の作業であった。

これに対して、導入技術の日本ゼオンとモンサント化成の両社は気流乾燥機であった。これは連続工程である。懸濁重合であるので凝固工程は必要なく、重合終了後の後処理工程は完全な連続工程になっていた。この点でも国産技術各社との差は大きかったと思われる。先の日本ゼオン蒲原工場のアルバム資料には創業当初の製造組織図が掲載されているが、これによると、蒲原工場は月産250トン能力のプラントを製造課長以下38名で操業していた。1班11名の3交替制である。工場全体では工場長以下85名である。他社のデータが無く条件も異なるので正確な比較は困難であるが、国産技術各社と比べてかなり高い労働生産性をもっていたのではないかと推定される。ただし、同アルバム資料によると、蒲原工場のモデルとなったアメリカのグッドリッチ社のナイアガラフォールス工場では、月産500トンの工場を工場長以下53名で操業していたと言う。

なお、国産技術各社の中では三井化学工業が1951年に名古屋工場を建設しているが、このとき気流乾燥機を自社で



【写真８】連続式流動乾燥機の第１号機
（大洋塩ビ（株）提供）

製作して稼働させている。ただし、まだ乳化重合法であったので工程の連続化は果たしていない。

その後、国産各社でも急速に気流乾燥機が普及した。代表的な塩ビ製造用乾燥機のメーカーである奈良機械製作所の社内資料では、1953～57年の５年間（受注ベース）で7社（技術導入のモンサント化成工業を含む）に13基を納入している。気流乾燥機は構造が簡単なので自社で製作したケースもかなりあったと思われるし、他の乾燥機メーカーからの納入もあったであろうが、気流乾燥機の普及状況が伺われる。

懸濁重合法と気流乾燥機の普及は自然、工程の連続化を促すことになったと考えられる。

こうして気流乾燥機が一般的となったが、この方式ではエネルギー効率が悪く、品質的にも問題があった。そこで、１段目に気流乾燥機を用い、２段目に気流乾燥機、回分型流動乾燥機、回転円筒型乾燥機（スチームチューブ・ロータリードライヤー）などを用いる2段式の乾燥方式が採用されるようになった。先の奈良機械製造所の資料では、気流乾燥機と回分型流動乾燥機を組合わせた2段乾燥方式は1957年から製作され1966年までの10年間に10社に26基が納入されている（受注ベース）。

さらに奈良機械製作所は、1965年頃から三井化学工業と共同で、省エネルギー（エネルギー効率の向上）と運転の安定化、および品質的には乾燥装置内の局部滞留による変色を防止する観点から連続式の流動乾燥機の開発を行い1967にはこれを実用化した。この最初の乾燥機は三井化学の塩ビ部門を継承した大洋塩ビの大阪工場で現在も稼働中である＜写真８＞。この乾燥機の開発をリードしたのは、奈良機械製造所の船岡賢一であった。

5. モノマー合成技術の進歩

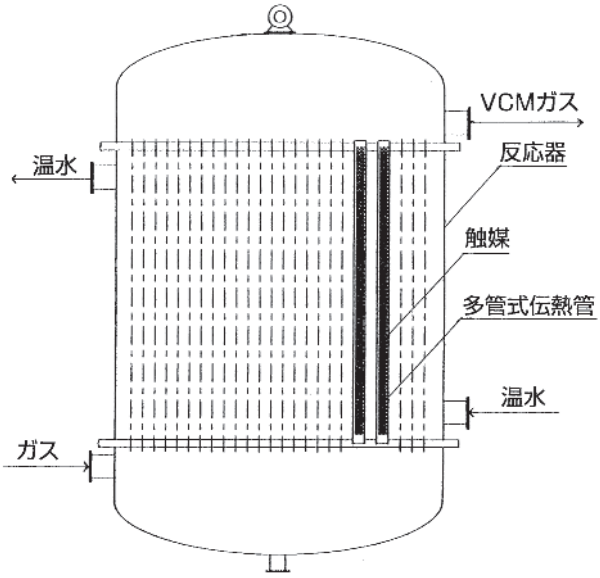
（1）草創期のモノマー合成技術

今日、塩ビモノマーは石油化学原料であるエチレンと食塩電気分解（食塩電解）によって得られる塩素から合成されているが、石油化学の勃興以前であった塩ビ工業の草創期にはカーバイドから得られるアセチレンを原料としていた。カーバイドの原料は国内で豊富に採掘される石灰石であり、戦前からこのアセチレンを利用した有機化学工業が興っていた。一方の食塩電解工業も苛性ソーダを製造する工業として大正の初期からの歴史をもち、ソーダ工業と呼ばれていた。塩素と水素は食塩電解の副産物であったのである。このような原料事情が石油化学興隆以前の敗戦直後、または戦前に塩ビ工業を成立させる有利な条件であった。

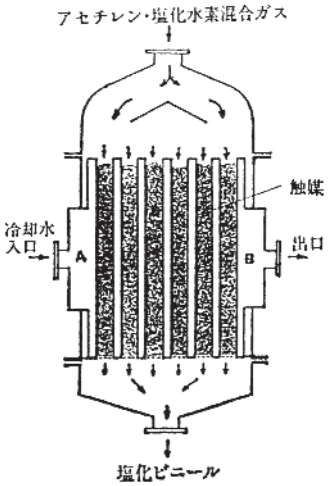
一般的には、当時の塩ビメーカー各社は食塩電解工場を併設し、ここから得られる塩素と水素で塩化水素を合成し、これとアセチレンとで塩ビモノマーを合成した。塩化水素とアセチレンの反応は昇汞（塩化第二水銀）を触媒とする気相反応である。一般的な合成反応であり、特別の技術を要するものではなかったと考えられる。

当時の合成技術、装置に関する資料はほとんど遺されていないが、新日本窒素肥料が戦後に使用した反応装置の設計図が保存されている。最も一般的な多管式の反応槽＜第９図＞であり、各社も同様の装置を用いていたものと思われる。戦前の日本窒素肥料では、中村は特殊な形の反応装置を設計している＜第10図＞。中村はこの反応器について「理論的には良いが、そんなに難しく考えなくてもよかったのである。いわば私の芸術品である」と自ら評している（文献5）。

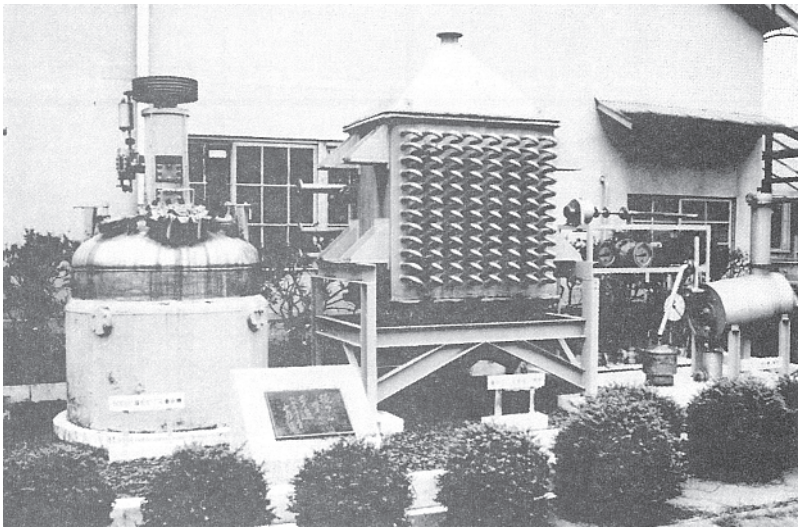
鐘淵化学工業が創業期に大阪工場で



【第９図】新日本窒素肥料（株）の初期の塩ビモノマー反応器（チッソ（株）提供）



【第10図】戦前中村氏が設計した日本窒素肥料のモノマー反応器（文献５）



【写真９】鐘淵化学工業（株）の初期の製造装置
（鐘淵化学工業（株）　提供）

用いた反応器も特異な形式をしていた。＜写真９＞の中央にある角型の反応器である。この反応槽の内部は壁面に平行な多数の仕切板で分けられ、仕切板と仕切板の間に触媒を詰める。壁面と仕切板に直行して多数の冷却管を設置している。 ＜写真９＞の正面の壁面に見える突起はその冷却管の端部である。

その後、同社も一般的な多管式の反応器に変えたが、この角型の反応器は現在なお同工場に保管展示されている。

この反応器の由来は、同社の技術者が日本合成化学工業の酢酸ビニル合成の反応器を見学し、それを模して設計したものと伝えられている。日本合成化学工業は戦前からアセチレンと酢酸の反応で酢酸ビニルの製造を行っていた。おそらく同社は戦前からこれと同様な反応装置を用いていたものと推定される。

（2）エチレン・アセチレン併用プロセスの実用化

1960年代になると塩ビ工業をとりまく原料事情は大きく変化した。その第一は石油化学工業の勃興とその急速な発展による石油誘導品の急激な価格低下である。一方、それまで塩ビ工業のみならず有機合成工業の炭化水素源を担ってきたカーバイド工業では、電力料金の値上がりなどによってコストは次第に上昇し（電力はカーバイドのコストの大きな部分を占める）、供給能力の拡大にも限界があった。

そこで塩ビ樹脂メーカー各社はカーバイドからの原料源転換の技術を模索し始めた。

当時、日本よりも石油化学工業の発展が大きく先行していたアメリカでは、エチレンを原料として二塩化エチレン（EDC） を合成して、これを熱分解して塩ビモノマーとする製造法（EDC熱分解法）が広く普及していた。

こうした背景から、1964年に先ず日本ゼオンが自社技術でこのプロセスを工業化したのを皮切りに、三井化学工業、鐘淵化学工業、三菱モンサント化成（モンサント化成工業が改称）が、同年、導入技術によって相次いで工業化した。

このEDC熱分解法では塩ビモノマーと共に塩化水素が生成する。各社はこの塩化水素を従来の方法でカーバイドからのアセチレンと反応させて塩ビモノマーとするプロセスとした。したがってこのプロセスは石油化学法とカーバイド法との併用プロセスであり、過渡的な原料源転換であった。

$ClCH_2 - CH_2Cl \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$
（EDCの熱分解反応）

$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$
（アセチレンと塩化水素の反応）

なお、三菱モンサント化成以外はEDCの合成プロセスを持たず、外部からEDCを購入した。この頃にはEDCメーカーも登場していたのである。これはモノマー専業メーカー、モノマーセンター登場の第一歩であった。

石油化学原料によるエチレン・アセチレン併用プロセスでは、1960年代の半ば以降、呉羽化学工業の希薄混合ガス法および日本ゼオンのGPAプロセスと

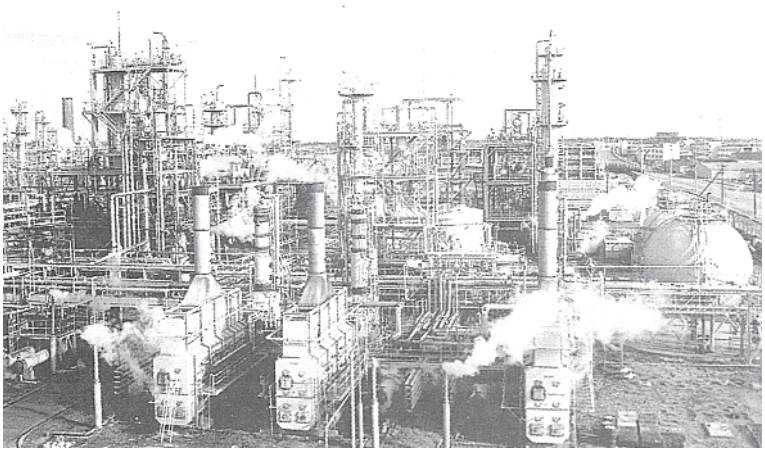
いう二つの優れたプロセスが生まれている。両者とも結果的には次に登場するエチレンのオキシ塩素化法に席を譲り過渡的なプロセスに終わることになるが、日本が生んだ優れた石油化学プロセスとして技術史の中で記憶されるべき技術である。これらのプロセスが開発された時期では、エチレンとアセチレンを併用するプロセスと、次のエチレンのみを原料とするオキシ塩素化プロセスのいずれがコスト的に有利となるか、簡単には結論のでない状況にあった。その後の石油化学工業の発展が後者を有利にする結果となったのである。

希薄混合ガス法はナフサ分解でエチレンとアセチレンを併産し、両者を分離精製しないで混合ガスのまま、エチレンには塩素を、アセチレンには塩化水素を結合させて塩ビモノマーとEDCを得るプロセスであり、1964年に日本ゼオンのEDC熱分解法の操業開始に先立って実用化し、日本で初めての石油化学原料による塩ビモノマー製造プロセスとなった＜写真10＞。

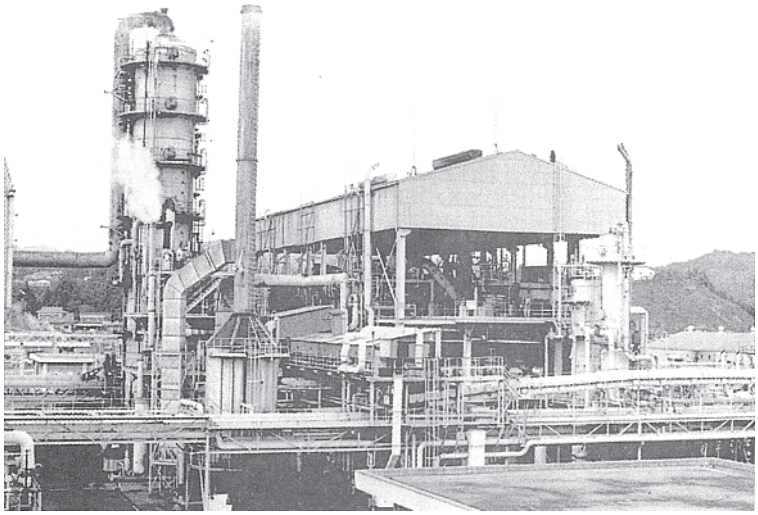
なお、この技術はソ連やインドなどにも技術輸出された。

さらに同社は1970年にナフサの代わりに原油を直接熱分解してエチレンとアセチレンを得る原油熱分解プロセス＜写真11＞を実用化した。このプロセスは特殊な熱媒体を用いる蓄熱炉で水蒸気を約2,000℃に加熱して、これで原油を熱分解するのである。原油を原料にするので多量のタール・ピッチが副生する。このタール・ピッチから新しい炭素繊維、球状活性炭、熱媒油などの溶剤油、さらに鉄鋼用の粘結炭代用のバインダー・ピッチが発明された。

希薄混合ガス法の開発に対しては石油学会賞、大河内記念技術賞、科学技術庁長官賞、高分子学会賞などが、原油熱分解プロセスの開発に対しては大河内記念技術賞、化学工学協会技術賞などが与えられた。これらの技術開発をリードしたのは五味真平であった。



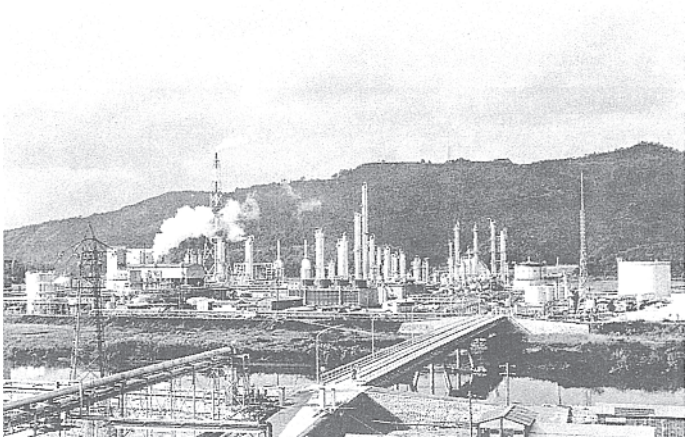
【写真10】希薄混合ガス法塩ビモノマー製造プラント
（プラントは現存しない。写真は稼働時のもの。呉羽化学工業（株）提供）



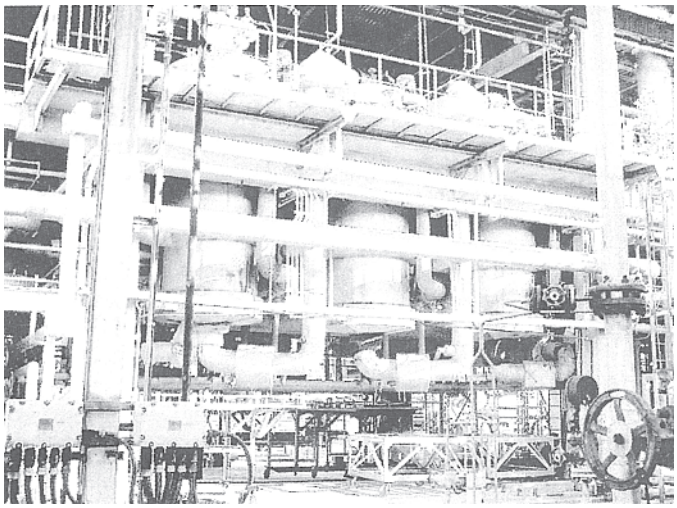
【写真11】原油分解法塩ビモノマー製造プラント
（プラントは現存しない。写真は稼働時のもの。呉羽化学工業（株）提供）

これらのプロセスは一時代をつくった優れたプロセスであったが、原油分解プロセスは1978年に、希薄混合ガス法は1982年に休止した。塩ビモノマーの製造法としても、エチレン、アセチレンの製法としても歴史的使命を終わったが、原油熱分解プロセスはユリカプロセスとして知られる新しいアスファルト熱分解プロセスにつながった（文献7）。

これらのプロセスの実プラントはすでに失われているが設計図が保存されている。



【写真12】ＧＰＡ法塩ビモノマー製造プラント
（プラントは現存しない。写真は稼働時のもの。日本ゼオン（株）提供）



【写真13】東ソー（株）が開発した日本で最初のオキシ塩素化法
塩ビモノマー製造プラント（東ソー（株）提供）

日本ゼオンのGPAプロセスは、ナフサ分解で得られたエチレンとアセチレンを分離し、別々に塩ビモノマーとEDCを得るプロセスであり、1967年に実用化した＜写真12＞。

このプロセスはナフサを火炎分解し、分解ガス中のアセチレンを溶剤で抽出蒸留して分離するプロセスである。従って、このプロセスの中心部はナフサの火炎分解プロセスと抽出蒸留のプロセスである。GPAプロセスは1979年には休止した。このプロセスも実装置は失われているが、設計図が保存されている。

このプロセスも塩ビモノマーの製造プロセスとしては次のオキシ塩素化プロセスに席を譲るが、この抽出蒸留の技術は合成ゴムの原料であるブタジエンの分離プロセス（GPBプロセス）、イソプレンの分離プロセス（GPIプロセス）へと続いた。これらの技術開発の中心は帆刈博であった。

（3）オキシ塩素化プロセスの発展

カーバイドからのアセチレンと塩化水素との合成でスタートした塩ビモノマーの工業的製法は、石油化学の勃興を契機としてさまざまな過渡的製法を経たが、今日ではエチレンのオキシ塩素化プロセスに収斂した。

エチレンのオキシ塩素化プロセスは、エチレンのオキシ塩素化反応を含む次の三つの工程によって構成されている。

①エチレンと塩素からEDCを合成する工程（エチレン付加工程）
②エチレンと塩化水素と酸素からEDCを合成する工程（オキシ塩素化工程）
③EDCを塩ビモノマーと塩化水素に熱分解する工程

最後の熱分解工程で生成する塩化水素はオキシ塩素化工程に供給される。反応式でまとめると次のようになる。

① $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$
（エチレン付加反応）
② $C_2H_4 + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$
（エチレンのオキシ塩素化反応）
③ $C_2H_4Cl_2 \rightarrow CH_2CHCl + HCl$
（EDCの熱分解反応）

最初にこの技術の特許を確立したのはイギリスのインペリアル・ケミカル・インダストリー（ICI）社であるが、その後、多くの企業がそれぞれ特徴あるプロセスを開発した。これらのプロセスは、中心であるオキシ塩素化工程の反応器の形式によって、固定床と流動床に大別される。また、用いる酸素源としては、空気を用いる方法と、高濃度の酸素を用いる方法に大別される。

日本では先ず東洋曹達工業（現・東ソー）が1966年、自社技術で南陽工場

に年産5万トン能力のプラントを完成させた＜写真13＞。日本で初めてのオキシ塩素化法による塩ビモノマープラントである。このプラントは固定床で酸素源には空気を用いるプロセスである。このプラントは現在も同工場で稼動中である。この技術はその後、日産化学工業、東亜合成化学工業、セントラル化学、チッソにライセンスされた。また、この技術開発に対しては、1967年に大河内記念技術賞が与えられている。この技術開発をリードしたのは、原田巽であった。

その後、1971年までに、自社技術または導入技術によって14社がこのオキシ塩素化法に進出した。

導入技術としてはPPG社、ストウファー社（現・EVC社）、モンサント社、グッドリッチ社の技術が各社によって導入された。

国産技術では、東洋曹達工業に続いて1967年、サン・アロー化学（現・新第一塩ビに統合）が徳山工場で実用化した。徳山曹達（現・トクヤマ）が開発した技術で、流動床と固定床の2段で反応させるユニークなプロセスであったが、1974年には流動床単独のプロセスとなり、1996年には三井化学法に転換した。このプラントはその後、トクヤマに継承された。

三井化学工業は1969年、名古屋工場に年産能力6万トンのプラントを完成させた。日本では初めての流動床を用いたプロセスであり、酸素源には高濃度酸素を用いることが特徴である。また、エチレン付加工程は沸点反応を採用しており、この点でも特徴があった。

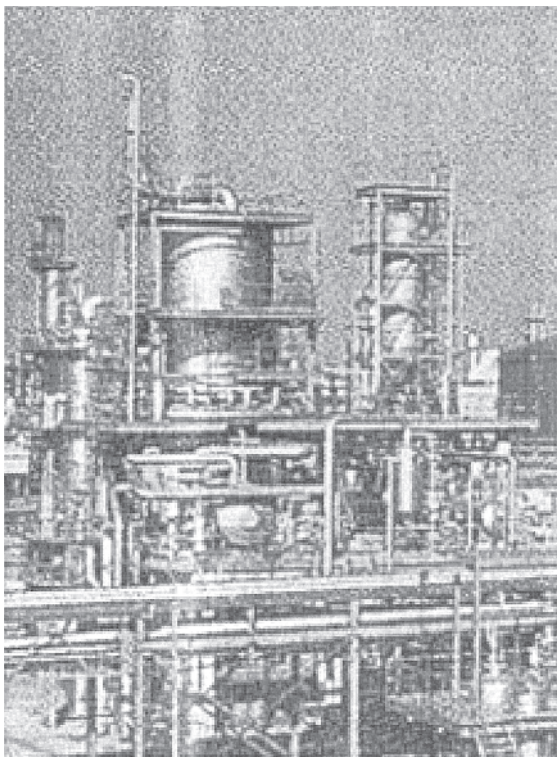
エチレンへの塩素の付加反応は反応生成物であるEDCを溶媒とし、これに触媒を添加し、塩素とエチレンを吹き込んで反応させるのが普通である。反応温度は40 ～ 50℃が一般的であった。反応温度を高くすると副反応が増加して反応収率が低下する。

三井化学工業はEDCの沸点(83.4℃)以上の温度で反応させる技術を完成させた。こうすると生成するEDCを蒸留しながら取り出せるので、触媒の除去プロセスが不要になるなどプロセスが簡略となる。

同社は1969年に名古屋工場に1号機を建設すると、引き続いて翌1970年に三井泉北石油化学（現・三井化学大阪工場）に同型の2号機を建設した。この1号機、2号機はすでに失われているが、大阪工場には1981年に2号機を更新して建設された3号機が、すでに操業は中止しているが保管されている＜写真14＞。スケールアップしているが、基本的には1号機、2号機と同じ形式である。

この三井化学プロセスは、世界的な評価を得て、今日まで国内外20社に技術供与され、自社を含めて26プラントが建設された。EVC（ストウファー）プロセス、グッドリッチプロセスと世界を3分している。

このプロセスの開発の中心を担ったのは宮内健であった。



【写真14】三井化学工業（株）が開発したオキシ塩素化法塩ビモノマー製造プラント（三井化学（株）提供）

6. 汎用樹脂の用途と成形加工

(1) 塩ビ樹脂の成形加工

塩ビ樹脂は、熱安定剤などさまざまな配合剤を加えて成形加工をする。塩ビ樹脂の大きな特徴は、この配合によって製品物性や成形加工特性が極めて多様に変化することである。

こうして、製品の分野は板やパイプのような硬質のものからフィルム、レザーやチューブのような軟質のものまで、あるいはボトルや卵パックのような透明なものなど同じ素材であるとは思われないような多様な拡がりを示す。

配合剤には、熱安定剤、可塑剤、加工助剤、耐候性改良剤、耐衝撃性改良剤、充填剤など異なった目的のものがあり、その各々の配合剤にも極めて多様の種類がある。従って、配合技術は一つの独立した技術分野を形成し、製品分野によっては配合物（コンパウンド）を製造するメーカーが樹脂メーカーと成形加工メーカーの間に介在し、コンパウンドが製品として流通している。

「はじめに」の項で述べたように、今年度は成形加工分野については充分な調査を行うことができなかったが、数少ない調査結果と既存の文献（文献1～3）から概略の系統化を試みる。また、塩ビ樹脂には、これまで述べてきた汎用の樹脂の他に特殊な用途に用いられる特殊樹脂があるが、この項では汎用樹脂について述べ、次項に特殊樹脂についてまとめる。

(2) 軟質分野

塩ビ樹脂製品は、可塑剤を配合した軟質製品と、可塑剤を含まない硬質製品に大別される。もちろん可塑剤の量によって軟質と硬質の中間の製品もある。

歴史的には、戦後の草創期はレインコート、ハンドバッグ、風呂敷、ベルトなど軟質の日用雑貨の製造から始まった。成形加工の担い手は戦前からのゴム加工メーカーであり、塩ビ樹脂の生産が本格的に始まる前の1947年頃から「ニポリット」の戦時在庫やアメリカから輸入されたスクラップなどを利用して生産を始め、1948年ころには小さなブームを引き起こしていたと言われる。その意味では日本の塩ビ工業は加工業界が先導したと言える。成形機はゴム用の圧延ロールなどを改造して用いたようである。試行錯誤的に加工技術を獲得していったものと見られる。川口ゴム工業（現・ロンシール工業）、長浜ゴム工業（長浜樹脂を経て現・三菱樹脂）、大和護謨製作所（現・ヤマト化学工業）、藤倉ゴム工業、高砂ゴム工業などが中心的メーカーであった。

軟質塩ビフィルムおよびレザーの本格的発展はカレンダー成形機と呼ばれる成形機が導入されてからである。カレンダー法は、1950年、日本レザーがこの方法による塩ビレザーの生産を開始したのに始まると思われる。続いて1951年、日本化成工業（三菱化成工業）がファーレルバーミンガムの、三井化学工業がアダムソン社のカレンダー成形機を導入、本格的に軟質塩ビフィルムの生産を開始した。

軟質塩ビフィルムの最初の大型製品は農業用フィルムであった。1951年に日本化成工業が翌1952年には三井化学工業が生産を始めた。日本独特のユニークな分野である。また、この頃、ユニークな用途として塩田用の黒色のフィルムがあった。塩田の底に敷いて太陽光の吸収を助けるのである。

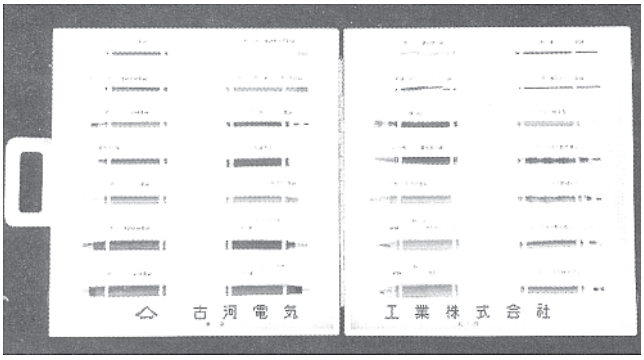
初期の軟質塩ビフィルムおよびレザーに関する資料は、成形機、製品サンプルを含め、今回の調査では確認できなかった。

軟質塩ビの重要な分野に電線被覆の

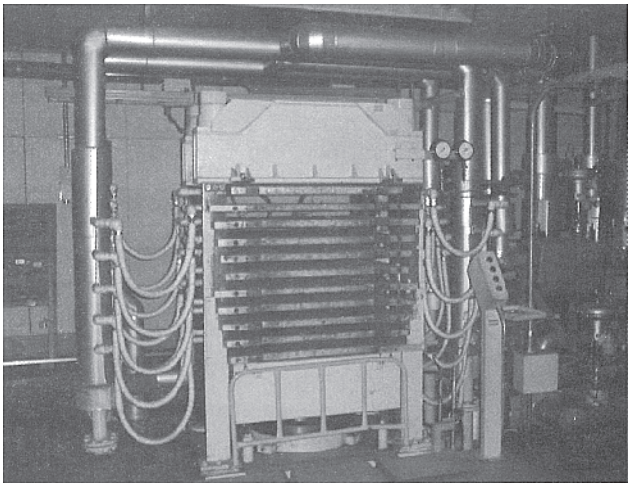
分野がある。電線被覆の分野は当初から重要な分野と考えられ、電線業界でも塩ビ業界でも高い関心をもって研究していた。先にも述べたように、戦前、古河電気工業、横浜護謨製造のグループは電線用を主たる目的に研究を行ったのをはじめ、大手電線メーカー各社も研究を行っていた。また、戦後の塩ビ各社も電線用途を重要な分野と見て狙っていた。しかし、戦前はもちろん、戦後の初期も、国産各社の製造法は乳化重合法であったため、絶縁性能が不十分で電線用には使用できなかった。国産の塩ビ樹脂が電線用途に用いられるようになるのは懸濁重合になってからである。

一方、電線業界は戦後、相次いで研究を再開、1949年には古河電気工業がアメリカから高性能の電線用の塩ビ押出機を1基輸入し、輸入樹脂を用いて業界のトップを切って塩ビ被覆電線を国産化した。翌1950年には他の大手電線メーカーも同様にアメリカから押出機を輸入して追随した。

初期の塩ビ被覆電線の資料も極めて少ないが、古河電気工業には電線の見本集が保存されている＜写真15＞。1950年代前半に作成されたものと推定される。写真に見るように手提げ型のガラスケースに28種の電線見本が並べられている。おそらく営業マンが持ち運びユーザーへの説明に用いていたものであろう。この28種のうち少なくとも3種が塩ビ被覆の電力用電線であることが確認される他、塩ビを被覆材に用いた通信ケーブルもあると推定される（確認するためにはガラスケースを破壊してサンプルを取り出す必要がある）。この塩ビ被覆の電線は現存が確認される最も初期のものであろう（正確な製造年代もケースから取り出せば確認できる可能性がある）。



【写真15】塩ビ電線国産化初期の電線見本（古河電気工業（株）所蔵）



【写真16】硬質塩ビ板製造用の最初のプレス機
（ゴム加工用を改造）（三菱樹脂（株）提供）

（3）硬質分野

硬質塩ビの代表的な分野はパイプと板である。硬質パイプは塩ビの最大の用途分野となったが、1952～1953年に長浜ゴム工業、積水化学工業、東亜合成化学工業が相次いで押出成形技術で生産を開始した。

硬質板は1952年、長浜ゴム工業と筒中セルロイド（現・筒中プラスチック工業）が企業化し、1955年には瀧川セルロイド（タキロン化学を経て現・タキロン）が続いた。当初はカレンダー法で製作した硬質シートを熱プレスで熱圧着して製造した。三菱樹脂には企業化時のプレス機が保存されている。このプレス機は1950年にゴム加工用に製作したものであったが、硬質塩ビ板の企業化のため硬質塩ビ用に改造したものであり、3尺角のサイズである＜写真16＞。さらに1954年、建材用硬質板製造のため硬質塩ビ専用のプレス機として設計された最初のプレス機も保管されている。3

尺×6尺のサイズである＜写真17＞。

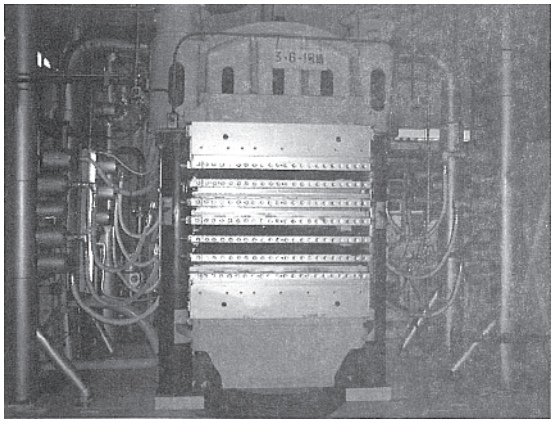
1959年、タキロン化学はアメリカのナショナル・ラバー・マシーナリー社（NRM社）から押出機を導入、連続押出法（Tダイス法）による硬質塩ビ板の生産を開始する。同社にはその押出機の銘板が保存されている＜写真18＞。この押出機は本来、軟質用として製作されたものであったが、タキロン化学の要望によってNRM社が硬質用に改造したものである。当時の状況は不詳であるが、このことから推定すると、当時まだNRM社も硬質塩ビ板用の押出機は保有していなかったものと思われる。したがってタキロン化学の押出法による硬質塩ビ板の製造は、世界的にも最も早い例の一つであったと推定される。

その後、1961年には長浜樹脂、筒中プラスチック工業もこれに追随した。しかし、品質的にはプレス法が優れているので現在でも両法が並存している。

硬質分野で一時代を築いた製品にブロー成形と呼ばれる成形法によって成形された塩ビボトルがある。このブロー成形による塩ビボトルは1960年代の半ば頃に開発された。ブロー成形法は当初、ポリエチレンボトルの成形法として広く普及した。硬質塩ビは透明性に優れガスの透過性も低いなどの特徴があったが、耐衝撃性が低いため開発が遅れていた。ボトルに液体を詰めて、例えば人の目の高さから落下させると割れてしまうのである。従って塩ビボトルの開発には耐衝撃性改良用の樹脂の開発が不可欠であった。当時このような耐衝撃性改良用樹脂としてはアメリカのボルグワーナー社やローム＆ハース社のABS系樹脂やメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン（MBS）系樹脂が知られていたが、これらの樹脂を配合するとせっかくの塩ビの透明性が損なわれるとの欠点があった。こうした状況を打破して塩ビボトルの発展の契機となったのは鐘淵化学工業が開発した透明性を損なわないMBS系耐衝撃性改良用樹脂であった。この発明に対しては1972年度の高分子学会賞が与えられた。この研究の中心にあったのは斎藤一雄であった。

塩ビボトルは現在ではPETボトルに席を譲り市場から姿を消した。当時を語る資料もほとんど見当たらないが、1969年に塩ビ食品衛生協議会が作成した「塩ビ容器と包装」というパンフレットが遺されている＜写真19＞。これには塩ビボトルの写真が多数掲載されており、まだ開発の初期に当たる1960年代後半における塩ビボトル利用の拡がりが如実に映されている。

1976年、硬質塩ビの分野に新しい有力な用途が生まれた。塩ビ製の窓枠（塩ビサッシ）である（文献8）。塩ビサッシは1955年、ドイツのヘキスト社が開発し、主としてヨーロッパで普及発展していた。日本では1970年、徳山曹達の子



【写真17】硬質塩ビ板製造用に設計された最初のプレス機
（三菱樹脂（株）提供）

【写真18】硬質塩ビ板製造用の最初の押出機の銘板
（タキロン（株）所蔵）

【写真19】塩ビブローボトルなどの
パンフレット（国立科学博物館所蔵）

【写真20】塩ビサッシを日本で最初に実用化した家屋
（(株) トクヤマ　提供）

会社であったサン・アロー化学の主導で、金森化学工業とアルミサッシのメーカーであった三機工業の３社の共同開発が始まった。金森化学工業は当時すでにドイツから塩ビサッシの技術導入をしていたのである。こうして1976年、日本で初めての塩ビサッシ窓がサン・アロー化学によって企業化された。窓枠は硬質塩ビの異型押出でつくられ、これに複層ガラスをセットして断熱窓としたものである。日本ではまだ塩ビサッシの普及率はそれほど高くはないが、断熱性が高いので省エネルギー窓として北海道など寒冷地を中心に着実に普及している。札幌市にはこの塩ビサッシ窓を最初に実用した家屋が現存している<写真20>。

この塩ビサッシ窓の生みの親となったのは中野敏である。

7. 特殊塩ビ樹脂とその用途

(1) ペースト用塩ビ樹脂

塩ビ樹脂には、これまで述べてきた懸濁重合法で製造される汎用の樹脂の他に、特殊な用途に用いられる特殊樹脂がある。多くの特殊樹脂は汎用樹脂と同じ懸濁重合法でつくられ、従って同じ製造装置で製造される。しかし、特殊樹脂のうちで最も大きな位置を占めるペースト用塩ビ樹脂（以下ペースト樹脂とする）は、全く異なった方法で、従って全く異なった装置で製造される。

ペースト樹脂はペースト加工法と呼ばれる特異な成形法で加工される樹脂である。ペースト加工法は、ペースト樹脂を可塑剤中に懸濁させてペースト状（ゾル）にし、その流動性を利用して賦形し、その後加熱固化（ゲル化）して成形する加工法である。

例えば目的物をゾル中に浸漬し、その表面に皮膜を形成し、そのまま加熱、ゲル化する方法（ディッピング法）、金型の内面に付着させたゾルを加熱、ゲル化して取り出す方法（中空の人形などの成形法）、布、鋼鈑などにコーティングし、これを加熱、ゲル化する方法（ビニルレザー、塩ビ鋼板など）、発泡レザー、床材、壁材、スポンジなとの発泡成形法などがある。

【写真21】初期の塩ビ鋼板製品
（東洋鋼鈑（株）所蔵）

ペースト加工法とペースト樹脂の歴史は非常に古く、欧米では塩ビ樹脂工業の黎明期から研究が始められており、第二次世界大戦中に本格的な生産が始まっていた。最も進んでいたのはドイツのIG社であった。アメリカでは大戦中に生産を始めていたグッドリッチ社が戦後、IG社の研究成果を大幅に採り入れると共に、これに画期的な改良を加えて、1947年、その後世界のペースト樹脂をリードすることになる「ゼオン121」を発売した。

ペースト樹脂の最も大きな特徴は粒子が非常に小さいことである。平均粒径は1μmであり、汎用樹脂の約100分の1である。

このようなペースト樹脂の製造法としては乳化重合法とマイクロサスペンジョン法とが知られている。マイクロサスペンジョン法は、あらかじめモノマーを水中に微小な液滴に分散し、この微小な粒径を分散保護剤で維持しながら重合するのである。攪拌は除熱をするのに十分なだけのゆるやかな条件である。「ゼオン121」は、このマイクロサスペンジョン法であった。

日本でも1950年頃には輸入樹脂によってペースト加工が始められていた。日本ゼオンは「ゼオン121」を輸入販売して市場開拓をしていたが、1955年、グッドリッチ社の技術で工業化した。国産技術では、これより先、三井化学工業が1952年、住友化学工業が1953年に工業化した。いずれも乳化重合法である。当時日本ではまだマイクロサスペンジョン法は知られていなかった。今日では乳化重合法とマイクロサスペンジョン法はそれぞれの特徴を生かし用途分野を分け合っており、ペースト樹脂メーカーはいずれも両法で生産をしているが、当時は世界の標準品「ゼオン121」の力は圧倒的であったと言われる。日本ゼオンに続く国産技術でのマイクロサスペンジョン法は、日本ゼオンの国産化に遅れること13年、1963年の信越化学工業の工業化まで待たなければならなかった。

マイクロサスペンジョン法がモノマーをあらかじめ微小液滴に分散するための装置を必要とする以外は、両法には製造装置としての違いはなく、同一の装置で製造できる。懸濁重合法と異なり微小液滴を合一させないように穏やかな攪拌に適した攪拌翼が使われる。乾燥機は一般に噴霧乾燥機が用いられているものと思われる。日本ゼオンが1955年に技術導入したときの噴霧乾燥機の設計図は同社に保管されており、実機の一部も同社高岡工場に現存している。

その後、ペースト樹脂の技術は用途に応じた品質設計など大きく発展したが、製造装置的には大きな変革は知られていない。1988年になって鐘淵化学工業が、1989年には日本ゼオンが相次いで顆粒状のペースト樹脂を開発した。先にも述べたように、ペースト樹脂の粒子は非常に小さく微粉末であるため非常に取り扱いにくい。そこで両社は特殊な造粒技術と装置を開発して顆粒状にすることに成功したのである。両社ともその技術内容、装置は公表していないが、乾燥機に特徴があると言われている。両社の第1号のプラントは、それぞれ、鹿島工場、高岡工場で現在も稼動中である。鐘淵化学工業のプロセスを開発したのは同社のペースト樹脂の生みの親でもある野島康弘であり、日本ゼオンのプロセスを開発したのは仁科正彰であった。

ペースト樹脂の有力な用途の一つに塩ビ鋼板がある。塩ビ鋼板は<写真21>に見るような雑貨から屋根材、外壁材、内装材などの建材、家具、車両、家電製品などの外装やケースなど、小型なものから大型のものまで多様の用途に用いられている。このペースト樹脂を用いた塩ビ鋼板は東洋鋼鈑によって初めて生産された。塩ビ鋼板の生産を経済的に実現するためには、高速度で塗装でき、高温・短時間で加熱・ゲル化をさせる新しい技術を開発することが必要であった。また、深絞り加工のためには、これ

に耐える強力な接着剤の開発も必要であった。東洋鋼鈑は1954年にこの研究を開始し、1959にはほぼ完成して試験販売を開始、1964年には本格的な製造工程を完成させて工業生産を開始した。この開発の中心は沖慶雄であった。この技術はアメリカ、イギリス、カナダに技術輸出されている。

（2）レコード用樹脂と内部可塑化樹脂

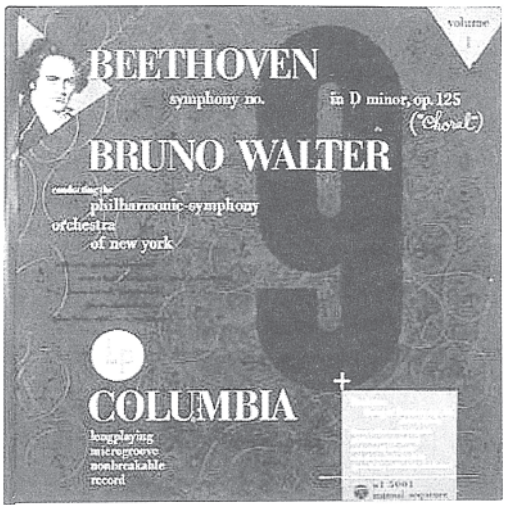
レコード樹脂と内部可塑化樹脂はいずれも懸濁重合法で製造され、したがって汎用樹脂と同じ製造プロセスで製造される。

レコード盤は塩ビ樹脂の特殊な用途の一つであり、日本では日本コロンビアが1951年、輸入樹脂を用いて初めて国産化したく写真22＞。この時期、海外でのレコード用樹脂はアメリカのUCC社が溶液重合によって製造していた酢酸ビニルとの共重合樹脂であった。平均重合度も汎用樹脂が700程度から1300程度であったのに対して、レコード用樹脂は400程度であった。日本コロンビアもこれを輸入して用いたのであろう。

これに対して日本ゼオンでは、1955年、長富力雄が懸濁重合法でレコード用樹脂を製造する技術を確立し日本におけるレコード用樹脂の市場を長らく独占した。塩ビと酢酸ビニルとの共重合反応では、塩ビの方が速く重合する。従って重合が進むに従って酢酸ビニルの含量の多い共重合体ができることになる。長富は組成の均一化を図るため、逐次塩ビモノマーを追加する重合法を確立した。

内部可塑化塩ビは特殊な成分を共重合させることによって、可塑剤を用いなくてもある程度の柔軟性をもつ樹脂としたものであり、1958年に呉羽化学工業が開発したものである。用途はソノシート＜写真23＞、真空成形をした透明な容器類、キャンプシートなどである。特に可塑剤を使用しないので食品用途に広く用いられた。この内部可塑化樹脂の開発をリードしたのは星勇二であった。

用途および成形加工分野の調査は、調査した範囲も十分でなく網羅性も狭いので、系統化も不充分であるが、今後の調査・研究につなぎたいと考えている。今後は特に社会的な貢献と環境問題など社会的な問題を視野に入れて系統化の調査・研究を進める計画である。



【写真22】日本で最初の塩ビ製レコード盤（ＬＰ）
（日本コロンビア（株）所蔵）

【写真23】内部可塑化塩ビ樹脂で製造したソノシート（国立科学博物館所蔵）

謝　辞

本報告書を纏めるに当たって多くの方々からご指導とご協力を頂いた。塩ビ樹脂製造技術の分野では塩ビ工業・環境協会の技術委員会（須田哲雄委員長）の全面的なご協力を頂くことができた。また、同協会技術部の太田泰正氏には一方ならぬお世話を頂いた。さらに、同協会のメンバー以外で、かつて有力な塩ビ樹脂メーカーであったチッソ、日本ゼオン、三井化学の各社からもご協力を得た。とりわけ日本の塩ビ草創期である1950年代の資料や、歴史的に重要な意味をもつが現在すでに中止されているプロセスに関する資科の調査では各社に大変なご無理をお願いした。チッソの内田誠一氏には塩ビ草創期の製造設備の設計図など貴重な古い資料を探しだして頂いた。大洋塩ビからは元・鐵興社の後藤健氏をご紹介頂き草創期の貴重な証言を得た。また後藤氏からは当時の樹脂で同氏が自ら試作した軟質シートをブックカバーとして利用し今日まで保存していたものをご提供頂いた。日本ゼオンの中村榮太郎氏には同社草創期の製造設備や既に中止されている塩ビモノマーのエチレン・アセチレン併用プロセスの図面や写真を探索して頂くと同時に、同社の塩ビ技術の中心におられた長富力雄氏、佐伯康治氏をご紹介頂き、両氏から懇切なご指導を受けることができた。特に長富民からは同社の最初の塩ビ樹脂のサンプル、創始期の工場のアルバムなどの提供を受けた。塩ビモノマーのエチレン・アセチレン併用プロセスについては、呉羽化学工業の逸見功氏のご協力を頂いた。三井化学ではモノマー製造、樹脂製造、軟質フィルムの各分野の諸先輩のご紹介を受け、それぞれ貴重な証言を得た。宮内健氏、岡本貞夫氏、仲尾次政浩氏、小鳥居健次郎氏、黒田提治氏である。

また、元・古河電気工業の小田英輔氏のご尽力によって、戦前の同社および古河理化研究所の塩ビに関する研究の報告書が同社に保管されていることを見出して頂いた。この報告書は現在のところ、戦前の塩ビに関する唯一の資料である。

塩ビ樹脂製造技術の発展に重要な役割を果たした製造装置メーカーでは、重合器メーカー神鋼パンテック社の平井等氏、乾燥機メーカー奈良機械製作所の鈴木茂夫氏のご協力を頂いた。

塩ビ樹脂の用途・成形加工分野では塩化ビニル環境対策協議会のご協力とご支援を受けた。とりわけ同協議会運営委員長の牧野哲哉氏には一方ならぬお力添えを頂いた。また、硬質塩化ビニール板協会では足立三郎氏のご尽力で同協会内にワーキンググループを設置し、協力体制を整えて頂いた。タキロンの峯勝朗氏、筒中プラスチック工業の鈴木和夫氏、三菱樹脂の山岸鷹雄氏がメンバーである。

塩ビ被覆電線の分野では古河電気工業の丸山義雄氏のご尽力で初期の塩ビ電線の見本を発見して頂いた。従来、電線業界では、初期の塩ビ電線の見本は保存されていないとされていた。塩ビ鋼板の分野では、その開発者である東洋製罐の沖慶雄氏から懇切なご教示を受けた。同氏からは塩ビ鋼板を用いた初期の試作品などの寄贈を受けた。塩ビ製窓枠についてはトクヤマの遠藤堯之氏の協力を得た。その他、各社で多くの方々に古い資料を調査頂き、このままでは散逸が危惧される多くの資料が保存され、特に草創期の塩ビ工業とその技術の姿と、その後の発展の経緯をかなり明確にすることができた。ここにあらためて、ご協力とご指導を頂いた全ての方々に心から御礼申し上げます。

参考文献

1.「日本の塩化ビニール産業」編纂委員会、『日本の塩化ビニール産業』（日本ビニール商業連合会、1978刊）
2.「塩化ビニール工業の歩み」編纂委員会、『塩化ビニール工業の歩み』（塩化ビニール協会、1964刊）
3. 塩化ビニール工業協会30年史編集委員会、『塩化ビニル工業３０年の歩み』（塩化ビニール工業協会、1985刊）
4. 日本ゼオン㈱『日本ゼオン二十年史』（日本ゼオン㈱、1972刊）
5. 中村清「日本で最初の塩化ビニール工場」『日本窒素史への証言・続巻第14集』（チッソ㈱、1991刊）
6. 新開敏雄「ＰＶＣ重合機の高効率化」『神鋼ファウドラー枝報』32（3），21（1988）
7. 五味真平『新技術の工業化物語』（1998刊）
8. シャノンウインド20周年記念誌編集委員会『プラスチックサッシの本』（㈱トクヤマ、1997刊）
9. 神鋼パンテック40年史編纂委員会『飛翔―パンテック40年史』（神鋼パンテック㈱、1995刊）

"An Outline of the Development of Poly Vinyl Chloride Technology in Japan, Including a Description of Historical Materials"

Masaki Miyamoto

The history of the production of poly vinyl chloride of Japan started from 1941 when Nihon Chisso Hiryo Co. began to product on the industry. This study is to present an outline of the development of poly vinyl chloride industrial technology.

A table of contents as follows;

1. A preface
2. Research of contents at the early term of introduction of technology
3. Development of polymerize technology and production
4. Development of dryer
5. Development of monomer synthetic technology
6. Use of general-purpose resin and prom form manufacturing
7. Special use poly vinyl chloride

国立科学博物館
技術の系統化調査報告　第１集

平成13（2001）年3月28日

◎編集　　国立科学博物館
「産業技術史資料の評価・保存・公開等に関する調査研究」企画推進委員会
◎発行　　国立科学博物館　〒110-8718　東京都台東区上野公園7-20
03-3822-0111（代）
◎印刷　　株式会社 萬全社
◎デザイン　有限会社 津嶋デザイン事務所