

イオン交換樹脂技術の系統化調査

Historical Development of Ion Exchange Resin Technologies in Japan

1

草野 裕志 Hiroshi Kusano

■ 要旨

イオン交換樹脂は溶液中に存在するイオン状物質を、自身の持つイオンと交換する能力を持つ、粒子状の合成有機物質である。この性質を利用して、地下水などに溶存している食塩（NaCl）などのイオン状物質を除去して、純水とすることが出来る。イオン交換樹脂はその他にも多くの機能を持ち、火力・原子力発電所の水処理や、ボイラー用水の製造、電子産業用の超純水の製造の他にも、医薬品・食品の分離・精製、ポリカーボネートやアクリル樹脂の原料の製造、各種排水処理など、多くの用途で、広範な分野の産業を支えている。

本稿では、イオン交換樹脂の歴史と技術の発展に関して、原理、性能、機能、製造、応用、将来技術等について、特に、当時の社会や生活、産業技術との関わりに視点を置いて調査を行った。

土壌には自然のイオン交換能力があり、アンモニウムやリン酸などが肥料として与えられると、土壌にイオン交換されて保持され、長期間肥料として利用し続けることが出来る。人類はこの現象を大昔から無意識で利用していた。このイオン交換現象が初めて学術的に明らかにされたのは、英国に於いて 1850 年であった。しかし、すぐに大きな展開をすることは無く、次に有機合成系のイオン交換樹脂が発明されたのは 1935 年であった。この発明は当時ボイラー用に純水が強く要求されていたこともあり、世界の強い関心を呼び、直後の 1938 年にはドイツで、次いで 1940 年には米国で工業生産が開始された。日本では戦争中であったが、早速 1938 年頃から研究が始まり、1945 年には、いずれも軍の要請を受け、京都と北九州で別々に独立して工業生産が行われた。終戦によりこれらの生産は共に終了したが、すぐに当時の三菱化学が事業化を決定し、北九州・黒崎において 1946 年から商業生産が開始された。

イオン交換樹脂の生産は最初フェノール系の樹脂から始まったが、1955 年からスチレン系の製品が日本でも製造され始めてから、イオン交換樹脂の性能と種類は格段に進歩し、用途も急速に広がった。1957 年には東京有機化学工業が、米国ローム・アンド・ハース社の技術を導入して国内生産を開始した。以降、三菱化学のダイヤイオンと、ローム・アンド・ハース社の技術によるアンバーライトが日本のイオン交換樹脂の技術と製品を支配する状態は現在まで継続している。

その間、国内の殆どの大手化学会社も参入を図ったが、様々な努力にもかかわらず、いずれもイオン交換樹脂の本格的な事業化には至らなかった。その間の産業界の状況についてもできる限り記述した。その結果、日本のイオン交換樹脂事業は純国産のメーカー 1 社と、戦後 1946 年から 1952 年の間に設立されたオルガノ、栗田工業、日本錬水の 3 社の水処理会社によってリードされる状況が 60 年以上継続してきた。

このことは、樹脂の開発・製造・改良を担当するイオン交換樹脂メーカー、プロセスの開発・装置の製作・保守を担当する水処理会社、イオン交換樹脂のニーズを持つユーザーとの密接な継続性のある信頼関係を築き上げることにつながった。日本のユーザーはイオン交換樹脂に関し最高水準の製品の供給と技術サービスを受けられる一方、樹脂メーカーと水処理会社はユーザーの新しい技術への対応やプロセスの改善の要求など、新技術開発につながる的確な情報を直接入手できる事業構造が構築された。

これらの結果、日本のイオン交換樹脂産業は、世界に誇る優れた技術を輩出し、半導体や液晶パネルでの世界の席捲や、グルタミン酸ソーダ・リシンの世界事業の展開、抗生物質の先駆的な展開、さらに、公害問題の解決や省資源技術の開発などにおける、日本企業による海外事業の展開を支えてきた。

イオン交換樹脂は一般の人々の目に触れる機会は少ないが、多くの産業分野でその基盤技術の一つとして使用され続けてきており、さらに将来の社会のニーズに対応する新しい技術も数多く提案されている。日本のイオン交換樹脂技術が、新製品や新技術の研究開発と実用化をさらに進め、併せて、日本の特徴である、顧客との密な信頼関係を構築する事業構造を一層深化させ、これらを世界、特にアジアの発展途上国にも伝搬すると共に、世界をリードする技術として更なる飛躍と発展を続けることが期待される。

■ Abstract

Ion exchange resins are particulate synthetic organic substances with properties that make them capable of exchanging ions within the resin with various ions in a solution. Utilizing these properties, ion exchange resins can be used to make pure water from groundwater by removing salt (NaCl) and other ionic substances dissolved in the water. Ion exchange resins also provide many other interesting functions, and as such have a wide range of industrial applications. For instance, ion exchange resins are used for water treatment in thermal and nuclear power plants, and for production of ultra-pure water used in the electronics industry. They are also used for separation and purification in the manufacture of pharmaceuticals and food products, for manufacturing raw materials for polycarbonates and acrylic thermoplastic resins, and for a variety of wastewater treatments.

This study looks into the history of ion exchange resins and related technological developments, with respect to related theories, performance, functions, manufacturing, applications and future technologies, with a particular focus on their role in relation to contemporary society, lifestyles and industrial technologies.

As soil has natural ion exchange capability, soil treated with fertilizer can exchange ions contained in the fertilizer, such as ammonium ions, phosphate ions and potassium ions. These ions retained in the soil can be used as fertilizer for a certain period of time, without further application of fertilizer. Humankind has been taking advantage of this phenomenon since long ago, despite a lack of knowledge about how it works. In 1850, scientists in the United Kingdom finally discovered the science behind the ion exchange phenomenon. However, that discovery failed to result in any significant practical developments right away, and it wasn't until 1935 that the next big invention was made—that of synthetic organic ion exchange resins.

This invention attracted great interest worldwide as the purified water used for boilers had been strongly needed at the time. Soon after, industrial production of ion exchange resins began in Germany in 1938, then in the U.S. in 1940. Although at war, Japan promptly started research on ion exchange resins in 1938, and then proceeded with industrial production of the resins respectively in Kyoto and Kitakyushu in 1945, in both cases upon request of the military. With the end of the war bringing a stop to production in both locations, Mitsubishi Chemical Corporation swiftly decided to pursue commercial opportunities for ion exchange resins, and accordingly launched commercial production in 1946 at facilities in Kurosaki, Kitakyushu City.

The initial products of ion exchange resins were made of phenol-based resins, but then after styrene-based products were started to manufacture also in Japan in 1955, the performance and types of ion exchange resins greatly improved and their application also became rapidly more widespread. In 1957, Tokyo Organic Chemical Industries Ltd. launched production of ion exchange resins in Japan using licensed technology from the U.S. Rohm and Haas Company. Since then, Mitsubishi Chemical Corporation's DIAION and Amberlite, which uses Rohm and Haas technology, have held a dominant position in Japan's ion exchange resins and its technology for many years, and up to this day.

During that time, most of Japan's major chemical companies attempted to enter the market, but were unable to achieve full-fledged commercial viability of ion exchange resins despite their various efforts. This study details such developments in the industry over that time frame, as much as possible. As a consequence of unique developments, Japan's ion exchange resin industry came to be led by a single purely domestic manufacturer, Mitsubishi Chemical, and the three water treatment companies, Organo Co., Kurita Water Industries Ltd., and Nippon Rensui Co., all three having been founded in the post-war period, between 1946 and 1952. These four players have dominated the industry for more than 60 years.

Because of the prolonged dominance with continuity, the industry is now marked by close ties and longstanding relationships among players in three roles: ion exchange manufacturers who look after the research and development, production and improvement of resins; water treatment companies who look after the process development, construction and maintenance of equipment; and end users who discover practical needs to which the innovative application of ion exchange resins can be made. In Japan, the superior business structure has taken shape that enables users who purchase ion exchange resins to be assured of top-notch products and technological services, while resin manufacturers and water treatment companies can directly access accurate information with respect to customer demands for developing new technologies and improving processes.

Consequently, Japan's ion exchange resin industry has turned out a lot of world-class technologies, thereby underpinning overseas expansion of Japanese companies with respect to semiconductors and liquid crystal displays which have taken the world by storm, the development of the global monosodium glutamate and lysine business, the trailblazing expansion of antibiotics and other pharmaceuticals, as well as the development of advanced environment protection processes and resource-conserving technologies.

Although few people ever have the opportunity to view ion exchange resins first-hand, the substances are bound to remain an underlying technology in countless industries, and new technologies that will address social needs in the future are being constantly developed and proposed. Japan's technological competence in the realm of ion exchange resins is anticipated to make further strides, amid further research and development efforts and

moves seeking practical application with respect to new products and technologies. At the same time, we expect to see future trends in the industry toward developing more extensive business approaches designed to facilitate closer relationships with customers, which can then be adopted worldwide, particularly in developing Asian economies, thereby spurring further progress and ongoing development.

目 次

要 旨

1. はじめに	5
2. イオン交換樹脂概説	
2.1 イオン交換樹脂のはじまり	7
2.2 イオン交換樹脂の概略と特徴	8
2.3 イオン交換樹脂の種類と性質	10
2.4 イオン交換樹脂の性能を表す指標とその定義	13
3. イオン交換樹脂の原理と機能	
3.1 イオン交換の原理	17
3.2 イオン交換樹脂の様々な機能	17
4. イオン交換樹脂の歴史と技術開発	
4.1 イオン交換樹脂の技術革新の歴史	24
4.2 国産初のフェノール系イオン交換樹脂の誕生	24
4.3 フェノール系からスチレン系へ	30
4.4 多孔性・高強度イオン交換樹脂の開発	34
4.5 多孔性樹脂の合成吸着剤への展開	36
4.6 均一な粒径のイオン交換樹脂の登場	38
4.7 特殊な機能を持つイオン交換樹脂の開発	40
4.8 国内最大のイオン交換樹脂製造工場	43
5. イオン交換樹脂の高付加価値化と販売強化の動き	
5.1 水処理会社の設立：樹脂販売と装置製作の強化	45
5.2 イオン交換の教科書・ダイアイオンマニュアルを発行	50
5.3 日本のイオン交換樹脂の海外展開	50
5.4 日本の大手化学会社の動き	52

6. イオン交換樹脂の応用技術の開発

6.1 脱塩水の製造とその装置・プロセスの進歩	58
6.2 半導体産業を支える超純水の製造技術	65
6.3 医薬品の原料や分離精製に使用されるイオン交換樹脂	67
6.4 食品の製造と分離精製にも多くのイオン交換樹脂	71
6.5 触媒としての利用：ポリカ樹脂はイオン交換樹脂で製造	77
6.6 原子力発電のウラン燃料から発電所の水処理、再処理まで	79
6.7 塩ビ樹脂にもイオン交換樹脂：電解用塩水の精製	85
6.8 クラフトパルプ 蒸解薬品中の塩化物を除去してリサイクル	88
6.9 日本が輸出する天然資源・ヨウ素の採取・製造	90
6.10 産業界で活躍するその他のイオン交換樹脂の応用	91
7. 新規イオン交換樹脂技術の開発と今後の展望	
7.1 エネルギー・資源・環境分野でのイオン交換技術への期待	97
7.2 産業プロセスの先鋭化へのイオン交換樹脂の応用	99
7.3 革新的なイオン交換樹脂の開発	99
7.4 日本の技術が世界的発展を遂げた要因と将来の可能性	103
7.5 日本のイオン交換樹脂技術の今後の展望	104
イオン交換樹脂技術開発 系統図	106
イオン交換樹脂技術 産業技術史資料 所在確認	108
イオン交換樹脂 開発年表	109
8. あとがきと謝辞	113

著者紹介

草野 裕志 Hiroshi Kusano

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任研究員

1946年10月 滋賀県彦根市生まれ
1965年 3月 滋賀県立彦根東高校 卒業
1969年 3月 京都大学 工学部 高分子化学科 卒業
1971年 3月 京都大学 工学部 大学院 高分子化学科 修士課程 修了
1971年 4月 三菱化成工業株式会社 横浜総合研究所 商品研究所
1988年 3月 三菱化成株式会社 本社 企画研究本部 研究開発室
1989年10月 三菱化成アメリカ(N.Y.) 副社長
1995年10月 三菱化学株式会社 機能化学品事業本部 イオン交換樹脂事業部長
2001年 6月 日本錬水株式会社 常務取締役
2008年 7月 株式会社 三菱化学テクノロジーサーチ 客員研究員
2013年 4月 国立科学博物館 産業技術史資料情報センター 主任調査員