



認定化学遺産第 037 号

高压法ポリエチレン技術

第2次世界大戦中の日本での研究・工業化は生きたのか？

田島慶三 Keizo TAJIMA

ポリエチレンは石油化学を代表する製品である。高压法低密度ポリエチレン (以下 LDPE と略す) は、ポリエチレンの中で 1930 年代に世界で最初に作られた。LDPE は 1950 年代に技術導入によって日本で初めて工業化されたと一般には思われている。しかし、第2次世界大戦中に日本でも研究され、発酵法アルコールを原料に小規模ではあるものの工業化された。大戦後、研究が再開され、工業化試験設備段階まで進んでいた。

LDPE の概要

ポリエチレンには、製品密度から低密度品 (0.915~0.925 g/cm<sup>3</sup>) と高密度品 (0.945~0.965 g/cm<sup>3</sup>) があり、製造法からは高压法 (1300~2000 気圧)、中圧法 (3~300 気圧)、低压法 (1~数気圧) がある。重合反応形式としてはラジカル重合 (重合開始剤として酸素や過酸化物を使用) とイオン重合 (金属酸化物触媒、チーグラマー触媒、カミンスキー触媒を使用) がある。この組合せから代表的なポリエチレンの種類として LDPE (高压法低密度ポリエチレン、ラジカル重合)、LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン、中低压法、イオン重合)、HDPE (中低压法高密度ポリエチレン、イオン重合) がある。

ポリエチレンは最大の生産量を誇るプラスチックである。図1に示すように2009年における世界のエチレン消費量の約6割がポリエチレン (LDPE, LLDPE, HDPE が該当) の生産に使われている<sup>1)</sup>。まさに第2次世界大戦後の石油化学大発展の推進役である。

このうち LDPE は大戦前の 1930 年代に最初に発見され、製造されたポリエチレンである。LDPE の重合反応器には管型 (チューブラー) と槽型 (オートクレ-

たじま・けいぞう

日本化学会フェロー・日本化学会化学遺産委員会委員

〔経歴〕1972年東京大学工学部合成化学科卒業。74年同大学院工学系研究科修士課程修了。同年通商産業省入省。87年化学会社に転職。2008年定年退職後は、化学産業研究者としてフリーに活動中。〔趣味〕ラグビー観戦、園芸、山歩き。

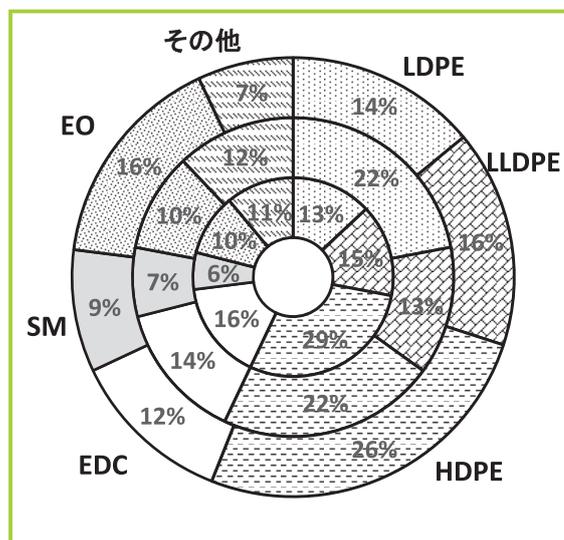


図1 2009年における世界のエチレン用途別消費量  
内円：米国、2番目円：欧州、外円：アジア  
EDC：二塩化エチレン、SM：スチレン、EO：エチレンオキサライド

ブ、ベッセル) の2種類があり、それぞれ特徴ある製品ができる。LDPE はラジカル重合なので一般に広い分子量分布を持つが、管型反応器による製品は分子量分布が槽型反応器による製品に比べると狭く、フィルム用途に適する。一方、槽型反応器による製品は分子量分布が広く、射出・中空・押出コーティング用途に適する<sup>2)</sup>。

LDPE の研究と工業化の道のり

20世紀前半は化学のフロンティアとして高压化学が盛んに研究された。高压化学の研究からは、表1に示すように非常に多くの重要な工業製品が誕生した。

ICI社は従来以上の高压での反応の研究 (3000気圧、

表 1 高圧化学の成果の代表例

製品	工業化	圧力, 温度の一例	国	会社, 発明者
空気液化	1895 年	200 気圧	ドイツ	リンデ社
アンモニア	1913 年	200 気圧, 500 °C	ドイツ	ハーバー, ボッシュ, BASF 社
石炭液化	1913 年	250 気圧, 400 °C	ドイツ	ベルギウス, IG 染料工業社
尿素	1924 年	300 気圧, 200 °C	ドイツ	BASF 社
メタノール	1925 年	300 気圧, 300 °C	ドイツ	BASF 社
脂肪アルコール	1928 年	250 気圧, 300 °C	ドイツ	ベーム社
高圧法 PE	1939 年	1500 気圧, 250 °C	イギリス	ICI 社

200 °C 設備) を 1931 年からウィニングトン工場 (英国マンチェスター, リバプール近郊) で開始した。これは、今までに知られていない高圧下でどのようなことが起こるかを調べる純粋な基礎研究であった。その一環として行われたベンツアルデヒドとエチレンからフェニルエチルケトンを合成する目的で行われた実験において、R. O. Gibson と E. W. Fawcett が 1933 年 3 月に 1400 気圧, 170 °C の反応で反応器内壁に蠟状の LDPE が生成していることを発見した。ポリエチレンの発見である。ベンツアルデヒドは全く反応していなかった。その後設備が破損したため再現実験は大きく遅れ、1935 年 12 月ようやく成功した。その間に、配管継ぎ手のリークから少量の酸素が混入したためにエチレンの重合が起こったことが解明された<sup>2-4)</sup>。

この結果を受けて ICI 社は LDPE の工業化を決意したが、工業化にはさらに 4 年が必要であった。大きな課題は連続式圧縮機の開発と攪拌機内蔵式槽型反応器の開発であった。1937 年に小規模なパイロット連続運転試験に成功し、英国、米国の特許を申請 (1937 年 9 月取得) したことから LDPE は世界に知られるようになった。1938 年 12 月までに約 1 t 生産できたので用途探索研究も開始した。その結果、海底電線被覆用グッタペルカの代替用途を開発し、1939 年 9 月に 50 l 反応器が稼働を開始した。これが世界最初の LDPE の工業化とされている。ちょうどそのころに、第 2 次世界大戦が勃発した。大戦中はレーダーが軍事用に実用化され、そのための高周波電線の被覆用に LDPE の需要が増加したので ICI 社は 1941 年には 250 l 反応器を開発した<sup>2,4)</sup>。なお、イギリスでの LDPE の工業化の原料エチレンは発酵法エタノールから作られた。

米国でもレーダーを導入するために LDPE が必要となり、ICI 社は技術提携関係にあったデュボン社に技術を提供した。しかし、米国ユニオンカーバイド (UCC) 社は独自に研究を進めて管型反応器を開発し、デュボン社より数ヵ月前の 1943 年 4 月に工業生産を開始した<sup>2)</sup>。ドイツでも IG 染料工業社が ICI 社特許など

を参考にして研究を開始し、1938 年に小規模試験装置の運転に成功した。しかし、1943 年 6 月に隣接工場の爆発事故のため LDPE 試験装置が壊滅し、大戦中には工業化できなかった<sup>2)</sup>。

第 2 次世界大戦後、LDPE はフィルム分野を中心に民生用需要が爆発的に増加した。しかも、エタンやナフサの水蒸気分解設備によってエチレンが安価に大量に生産されるようになったことから、米国ばかりでなく欧州でも LDPE の生産量は急増した。

### 日本での LDPE の研究と工業化

従来のアンモニアなどの高圧化学の域を超えた研究を行おうとの機運が日本でも盛り上がり、1941 年に日本学術振興会に高圧化学第 15 特別委員会が設置された<sup>5)</sup>。委員長は京都帝国大学理学部物理化学教室の堀場信吉教授であった。堀場教授は研究室の久米泰三、帰山亮を委員会の研究嘱託にして 5000 気圧の気体圧縮機の製作を目指した。特別委員会では東京工業大学内田俊一、京都帝国大学野津龍三郎、児玉信次郎、東京工業試験所井上春成らがテーマを分担したほか、東京帝国大学吉川春十、東北帝国大学原龍三郎など高圧化学の研究者が集結するとともに、陸海軍からも技術将校が 6 名参加した。

第 2 次世界大戦が始まり、1942 年 5 月にフィリピンのコレヒドール要塞で捕獲した米軍の地上設置レーダーの電線に LDPE が使用されていたことから、海軍は電気試験所を通じて表 2 の 3 グループに LDPE の製造研究を依頼した<sup>3,4)</sup>。

このうち、野口研究所の久米博士は、1944 年 1 月から 520 cc の試験装置により、1 バッチで 60~100 g の生産に成功し<sup>6,7)</sup>、続いて海軍から提供された砲身鋼を利用して日本窒素肥料水俣工場に工業化設備を建設した。この設備は 1945 年 1 月早々から稼働を開始し、順調に操業した。しかし同年 5 月 14 日に水俣工場は大空襲を受け、LDPE 設備は完全に破壊された<sup>6)</sup>。野口研究所と日本窒素肥料は、大戦後 LDPE の研究を再開せず、

表2 第2次世界大戦中に日本で行われたLDPE研究グループ

学界	化学会社	経過
大阪帝国大学 呉 祐吉 教授	三井化学工業	1944年11月小設備建設, 生産に至らず
京都帝国大学 児玉信次郎 教授	住友化学工業	40 cc 小規模試験装置, 1944年3月稼働
野口研究所 久米泰三 博士	日本窒素肥料	最も先行, 工業化

大戦中の蓄積は生かされなかった。なお、日本でもLDPEの原料エチレンは、発酵法エタノールから作られた。

第2次世界大戦後、電々公社から京都大学児玉教授に研究委託があり、1951年～1953年に当時大阪の高槻にあった京都大学化学研究所内において、管型反応器(日産10 kg)による連続工業化試験が行われた<sup>3,4,8)</sup>。この工業化試験には住友化学工業からも寺田裕が参加した。これを踏まえて住友化学工業は1952年には通産省の工業化試験補助金を得て新居浜工場内に日産100 kgの中間試験工場を建設し、1953年6月に完成した。ちょうどそのころに、ICI社はLDPEの技術供与先を探すため日本に調査団を派遣した。日本の数社が応募した中で、研究蓄積を評価してICI社は住友化学工業への技術供与を決定した。大戦中と大戦後の日本における研究はここで生きたといえよう。住友化学工業は1955年7月に技術導入契約を締結し、1958年4月に愛媛県新居浜でLDPE工業化設備(年産1万1000 t)が稼働を開始した<sup>4,9)</sup>。

これは、ナフサの水蒸気分解からのエチレンを原料とした日本で最初の本格的なLDPEの工業化であった。ただし、反応器は京都大学以来の管型ではなく、ICI社からの技術導入による槽型であった。

しかし、1970年ごろに住友化学工業は反応効率向上のために管型反応器の新技术開発に成功し、1974年に千葉で5万5000 t設備を設置し、DSM社への技術輸出にも成功した<sup>9)</sup>。この技術開発と工業化に児玉、寺田両氏がどの程度関与されたかは両氏執筆資料<sup>3,4)</sup>には明記されていないが、戦時中、戦後にポリエチレンの研究をされた両氏の執念のようなものを感じる。

認定化学遺産第037号

『日本の高圧法ポリエチレン工業の発祥を示す資料』

第2次世界大戦中に日本で行われた野口研究所・日本窒素肥料によるLDPEの研究・工業化資料を数年間にわたって渉猟したが、見つけ出すことはできなかった。

1950年代前半に京都大学で行われた連続工業化試験資料に関しては、多くの資料が京都大学化学研究所(宇治)に保存されている。設計資料(フローシート、高圧弁設計図)、内部報告資料(谷口五十二「ポリエチ

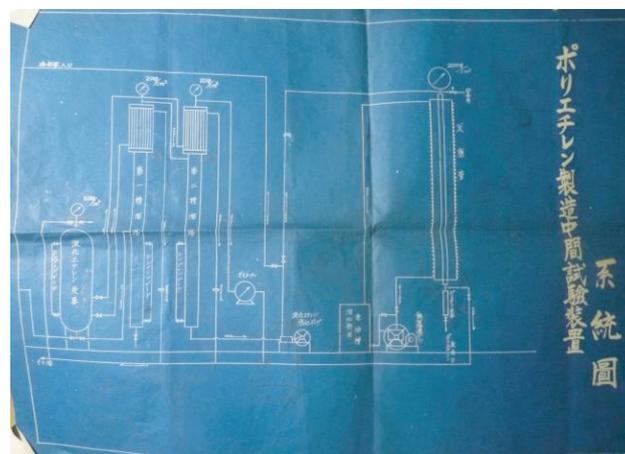


図2 ポリエチレン製造中間試験装置フローシート

(京都大学化学研究所蔵)



図3 記念メダル (住友化学(株)愛媛工場歴史資料館所蔵)

レンの製造に関する研究」および別冊として設備設計図)、実験ノート2冊が化学遺産に認定された。このほかにも多数の写真が残されている。図2に認定遺産になった中間試験装置のフローシートを示す。

また、1950年代後半の日本での最初の本格的な工業化に関しては、住友化学愛媛工場歴史資料館に所蔵されている操業初期のポリエチレン製記念メダル(1958年4月1日の日付け、商標SUMIKATHENE、住友化学、ICI社の社名、社標入り、図3)および技術導入契約書が化学遺産に認定された。

- 1) H. A. Wittcoff ら, “工業有機化学(上)”, 東京化学同人, 2015, 62.
- 2) 石油化学工業協会編, “高圧法ポリエチレン技術史”, 石油化学工業協会, 1998.
- 3) 児玉信次郎, “研究開発への道”, 東京化学同人, 1978.
- 4) 化学史学会編, “20世紀の日本の化学技術”, ティー・アイ・シー, 2004.
- 5) 大杉治郎, 圧力技術 1988, 26, 34.
- 6) 久米泰三, 高圧ガス協会誌 1957, 21, 274.
- 7) T. Kume, *The Review of Physical Chemistry of Japan* 1946, 20, 98.
- 8) 児玉信次郎ら, 工業化学雑誌 1954, 57, 439.
- 9) 住友化学工業編, “住友化学工業株式会社史”, 住友化学工業, 1981.

© 2016 The Chemical Society of Japan