舞台裏から観た

プラスチックの開発物語

Takayama Library

高山　森　著

スペクトラ・フォーラム

舞台裏から観た プラスチックの開発物語

ガイド　（ｉ）

＜前 座＞

プレプラスチック時代： 天然樹脂のミニ物語　1

第一幕　欧米における発明・発見物語

第 1 話　セルロイド物語―初のプラスチック性物質　39

第２話　ベークライト物語―初の人工合成プラスチック　61

第３話　ナイロン物語―初の Taylor made polymer　71

第４話　高圧法低密度ポリエチレン―初の高圧重合　87

第５話　低圧法高密度ポリエチレン―初の有機金属混合触媒　97

第６話　ポリプロピレン物語―初の立体規則性重合　107

＜お休み処＞

雑学：使用材料から見た 幾つかの製品の歴史　123

＜幕 間＞

西欧の発明が日本に与えた影響　145

第二幕　日本における開発物語

第７話　ポリエチレン 開発物語　157

第 8 話　ポリプロピレン：前座：夢と現実の落差の物語　195

第 9 話　ポリプロピレン：ビールコンテナー 開発物語　203

第 10 話　ポリプロピレン：ビーシーエイト 開発物語　213

第 11 話　ポリプロピレン：合成紙ユポ 開発物語　233

第 12 話　ポリプロピレン：高性能触媒 開発物語　243

＜アンコール＞　253

前座

プレプラスチック時代

—— 天然樹脂のミニ物語 ——

化学のレベルが低くプラスチックが生まれていない時代でも
　人類は、天然物を素材として生活に必要な物品を作っていた。
主要なものを紹介するが
　芸術品と呼びたくなるようなレベルの高さには驚嘆させられる。

前座 A	紙で造った成形品：パピエマシェ	3
前座 B	樹木が分泌する高分子：天然ゴム ＆ 類縁体	
1.	天然ゴム	7
2.	天然ゴムの誘導体：加硫ゴムの発明	11
3.	天然ゴムの誘導体：エボナイト	17
4.	栽培ゴムのミニ物語	18
5.	初めての熱可塑性樹脂：グッタペルカ	25
6.	番外編：漆：人類最古の重合反応	28
前座 C	昆虫が作る天然樹脂：シェラック	31

前座

天然樹脂のミニ物語

前座 **A**　紙で造った成形品：パピエ マシェ Papier-mâché

(1) パピエ マシェ Papier-mâché とは

パピエは「紙」を、マシェは「砕く」を意味し、大まかに言えば「紙粘土細工」ということになるが、どうしてどうして、紙粘土細工のレベルを遥かに超絶している。

西暦 200 年過ぎの古代中国で最初に作られ、西欧等に伝わり 1770～1870 年代の英国（ジョージ朝～ヴィクトリア朝）で頂点に達した。

紙を砕き、接着性成分と混ぜてから支持体の周囲に厚く貼り付けるか、製品の型に入れて温度と圧力を加えて固めるか が基本であるが、バリエーションが色々ある。

紙を接着剤で積層したり、材料をパルプに変えたり、繊維や充填剤を加えるかワニスのような成分をコートすることで補強したり、油に浸して耐水性を付与したり等々。

軽くて強度があるのが特長で、日用雑貨品や装飾品だけでなく、家具やボートのような大物も造られていたので、驚きである。

(2) 古代中国での誕生

パピエ マシェとはフランス語であるが、最初に発明したのは紙そのものを発明した中国である。

すなわち、西暦 200 年頃に紙の製造法が確立されて、それから間もなく紙を用いた成形品も作られるようになった。

日用品だけでなく、たとえば、兵士用のヘルメットも作られていた（図-1。ワニスのような塗装を施して補強）。

使用済みの紙が原料として用いられていることから想像すると、当時は非常に貴重な紙、一度使った紙を書写材料以外に利用できないかという発想が生まれ、成形品が発明されたのではないだろうか。

図-1 兵士のヘルメット

(3) 外部への伝播と西欧での発展

中国で生まれた技術は、周辺諸国や西欧諸国に伝えられたが、そのルートは文献によって異なる。複数のルートがあったということであろう。

・交易を通して伝播：10 世紀頃、先ずサマルカンドやモロッコ等に伝播

・戦争をきっかけに：

8 世紀の中国 - ペルシャ戦争の折、サマルカンド在住アラビア人が、捕虜になった中国の職人からパピエマシェの製法を聞き出し、先ずモロッコに伝わり、次第に 10 世紀頃、スペイン、フランス、ドイツ等に伝えられた。

伝播に年数が掛かっているのは、中国が紙そのものの製造法の情報漏洩を、西欧に対しては禁じたためと推定される。

第1話　セルロイド物語

—— 半合成ながら 初のプラスチック ——

素材としては天然物しかなく、
　合成化学のレベルが低かった時代。
自由に賦形出来て色々な製品が大量生産できる
　そんな熱可塑性物質を夢見た 発明家達の物語。

(3) 第 2 の転機：樟脳との出会いと「固体状コロジオン」の実現

この頃 協力するようになっていた兄のイザヤ（Isaiah Smith Hyatt）が、パークスの特許を目にし、記載されていた樟脳に興味をそそられ、検討してみることにした。

最初は溶媒と樟脳を併用していたが、硝酸セルロースの粉末と樟脳の粉末を混合する過程で、硝酸セルロースが樟脳に僅かに溶けることに気づいたのがきっかけで、樟脳があれば溶媒不要ではという発想が生まれ、硝酸セルロースと樟脳の固溶体を得ることに成功、特許出願する。

正に「固体状コロジオン」の具現である。

・改良された角（つの）状物質（1870 年、USP 105,338）：

硝酸セルロースの粉末（100 部)と樟脳の粉末（50 部）を混合、これをシリンダーに詰め、加圧下で加熱し（65～150°C)、その後 冷却すると固溶体が得られる。

註：この特許では溶媒は必須ではないが、実用化段階では、少量のエタノールも使用している。
樟脳の融点を下げることが出来て、発火の危険性が低下するためである。

イザヤが、この組成物に「セルロイド」と命名した（セルロースのようなものという意味)。

当初は商品名であったが、後年、一般名称になった。

このセルロイドは、溶媒に起因する問題がなく、加熱すれば軟化して自由に賦形出来、冷却後の固体の物性も良く、パークスが提唱した plastic mass を正に具現するものだった。

加えて、透明で着色性も良好、後述するように、最初の目標だったビリヤードボールに限らず、色々な製品が作られた（ただし、発火しやすいという大きな欠点があったが)。

3.3 ビリヤードボールの展開

発明の動機になったビリヤードボールがどうなったかに、先ず、触れる。

ハイアットは、1868 年、Albany Billiard Ball Company を設立、ビリヤードボールの製造を始めた（会社は、1986 年まで続いた)。

最初はコロジオンのコーティングタイプで、1872 年にセルロイドに変更した（図-2 左)。

後でも触れるが、成形機の開発能力がハイアットの強みで、1871 年にはビリヤードボール用の射出成形機を考案して出願している（図-2 右)。

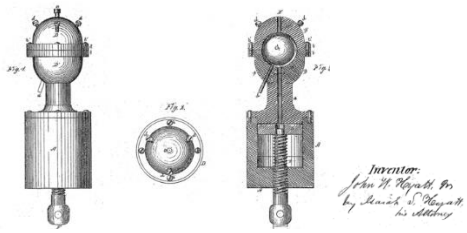


図-2 最初のセルロイド製ビリヤードボール（左）と考案した射出成形機（右）

では、セルロイド製ビリヤードボールが普及したのかというと、長くは使われなかったとする文献が多い（発火しやすいのが欠点。ベークライトやポリエステルが代替したという説明)。

しかし、博物館に保管されている 年代の異なるビリヤードボール 4 種類を対象に、近年実施された組成分析の結果は、このような従来の定説を打ち破るものであった（文献 6)。

結果を表-1 に示すが、時代が変わっても、主成分はハイアットオリジナルとそっくりである。

第 2 話　ベークライト物語

――人類初の完全合成プラスチック ――

20 世紀と共に生まれ、

「自然の助けを受けない物の中で最良の物質」とさえ呼ばれた

人類初の 完全合成プラスチック。

貧しい靴職人の優秀な息子が

学者ではなく実業家としての成功を追求、

「プラスチックの父」と呼ばれるようになる成功物語。

コンサルタントを経て、1893 年、出資者を得て Nepera Chemical Co.を設立した。

Nepera 社では、塩化銀感光剤系の高感度印画紙 ”Velox”を商品化した。これは、既存の臭化銀系印画紙よりも高感度で、暗室で人工光源で焼き付けするのが容易なことから、アマチュアカメラマンから非常な好評を得るようになった。

1899 年、これに脅威を覚えた Kodak 社社長のイーストマンは、Velox の権利を丸ごと買い取る決断をし、ベークランドへ持ちかけて彼の同意を引き出した。

彼は、売却額として 5 万ドルを要求しようかなと考えていたところ、提示されたのは 100 万ドルだったという（文献によっては 75 万ドル）。

売買契約には、「今後 20 年間は写真分野の研究を実施しない」という「非競合条項」があり、ベークランドは写真分野に別れを告げた。

図-1 邸宅兼実験室

同時に、もうベルギーに戻ることはないと決心し、ニューヨーク郊外に実験室を備えた邸宅を構えた（図-1）。

(2) ステップ：電気化学工業で成果

1900～1901 年の冬、電気化学の専門性を高めるべく、ベルリンにある工科大学の冬季短期コースを受講して学んだが、この効果は早速現れた。

実業家フッカー（Hooker）の依頼に応じて、食塩の電解によるカセイソーダ製造の実用化研究を行い、隔膜開発に成功した（1901 年）。

この成功を受けて、フッカーは、Hooker Electrochemical 社を設立、ナイヤガラ発電所の電力を利用して電解ソーダの製造を始めた。当時、世界最大の電気化学会社である。

ベークランドは、数年間、同社のコンサルタントを務めた。

この報酬と先の Velox 売却とで潤沢な資金を得ることが出来た。この辺で自分自身がやりたい開発に専念することにして、1904 年以降、助手も雇い、邸宅で実験に没頭するようになった。

(3) ジャンプ：ベークライトの発明へ

ここでベークランドは、ゲント大学時代にスウォーツ教授から聞いた、バイエル教授が行ったフェノールとホルムアルデヒドの反応のことを思い出した。

フェノールとホルムアルデヒドの反応物は、バイエル教授からはどうしようもない物と見做されたが、ベークランドには可能性を秘めた物質のように思えた。

これから、シェラックのような性質を持つ樹脂が合成できれば、時代の要請に応えられるのではないか。これを開発目標に定めた。

最初に、コーティング用途を狙って フェノール-ホルムアルデヒド-シェラック反応物（詳細不明）を作り、“Novolak”と名付けたが、実用性がなく失敗に終わった。

1907 年 6 月、樹脂を含侵させた強化木材の開発に目的を変更し（例：ボウリング場の床用）フェノール/ホルムアルデヒドの混合物と木片を加圧式滅菌器で加熱する実験を行った。
木材は硬くなっていなかったが、代わりに表面にガム状物質が付着していて、そのごく一部は非常に硬いことに気づいた。ホルムアルデヒドが作用する前に揮発した可能性が考えられた。

第 3 話　ナイロン物語

—— 最初の Taylor made polymer ——

「偶然」がらみの　それまでのプラスチックとは違い、
　　こういう反応で、こういう高分子ができるはず　と
　　「設計」して生まれた最初の高分子　ナイロン。
このナイロンを産んだ英才の悲劇の物語。

副社長のスタインが次のような歴史に残る宣伝文句でナイロン誕生を発表した。

「石炭、水と空気から出て、鋼のごとく強く、蜘蛛糸のごとく繊細で、どの天然繊維よりも遥かに弾性的」

註：「鉄よりも強く、蜘蛛糸よりも細く」という訳文を見かけることが多いが、正しくない。

原文は…… as strong as steel and as fine as the spider's web ……である。

＜脱線＞

New York Times は、DuPont 社の発表の翌々日の紙面に、

「永久に長持ちするナイロンストッキングは、女性にとって幸せか？」という記事を載せた。

「鋼のように強く」という文言が誤解されたのである。

そして、翌年の世界博覧会でナイロン製ストッキングの実物を披露した（図-1）。

この時の世界博のテーマが「明日の世界」だったので、正にテーマにピッタリの展示だった。

販売開始までに未だかなりの日数があるタイミングでの発表は、期待を煽る効果を発揮した。

図-1 ストッキングの展示

図-2 ストッキングの試売

図-3 ナイロン暴動

(2) 販売開始と反響

本格販売に先立ち、1939 年 10 月、デラウェアで試験販売が行われたが、用意した 4,000 足が 3 時間で売り切れたという（図-2）。

1940 年 1 月に工業設備が完成し、5 月から一般販売が始まった。

最初の 1 年で 6,400 万足が売れ、需要増に対応、1941 年には第 2 プラントを稼働させた。

(3) 途中の変化と回復

1941 年 12 月、第二次大戦が勃発すると、ナイロンは、全量、軍需に向けられた。すなわち、絡まることが絶対に起きてはならないパラシュートに最適であったし（それまでは絹が用いられていた）、航空機のタイヤコード、グライダーロープ等にも用いられた。

戦時中にナイロンの生産量は 3 倍に増えた（1.1 万トン/年）。

1945 年に戦争が終わると、DuPont 社は、ナイロンをあらゆる用途に展開し、発展させた。

＜脱線＞

1946 年のバレンタインデーに「ナイロン暴動」が起きた。2,600 足のストッキングに対し、3 万人の女性が殺到、「ナイロンをよこせ」という騒動になったという（図-3）。

ナイロンの社会的功績について：

ナイロンストッキングは、女性の軽快なファッションを生み出し、米国において女性の社会進出を助けた（遠藤　徹「プラスチックの文化史」）。

第 4 話　高圧法低密度ポリエチレン物語

―― 最初の高圧重合 ――

人類初の高圧での反応実験で、
　2 人の若者が見落とさなかった
　　反応容器中の 0.4g のワックス状固体。
それが 80 年後、
　2300 万トン/年 のプラスチックに育つ
　　シンデレラ物語。

実験装置全体は、次の 3 パーツで構成されている（図-1 の左から）。

・エチレンガスボンベ

・手動式高圧ポンプ：2,000 気圧に昇圧するには体力が必要だったとされる。

・中に反応容器を収納したオイルバス

通称「爆弾」と呼ばれた反応容器を図-2 に示す。内部には、スチール製の U 字管があるという説明があるが、理解できていない。

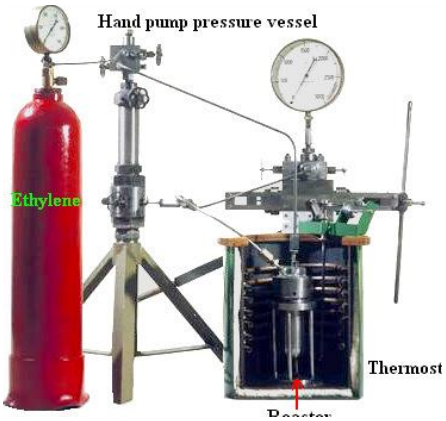


図-1 実験装置の全体図

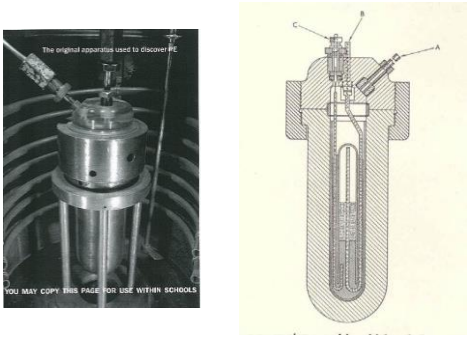


図-2 反応容器：外観と内部構造

①1 回目の実験：ポリエチレンの最初の発見

ポリエチレンの最初の発見は、第 1 回目の実験においてである。

・実験日：1933 年 3 月

・仕込み：ベンズアルデヒド＋エチレンガス

・反応条件：170°C、1400 気圧

仕込んだ後、金曜夕方～月曜朝まで放置して、月曜日に反応容器をバラすと、U 字管先端にワックス状の物質が認められた（回収量：0.4g）。

ギブソンは実験ノートに“Waxy solid found in reaction tube”と書いた（図-3）。

ファウセットの分析（元素分析）で、この物質は C と H だけで出来ていることが判った。

すなわち、ポリエチレンだったのである。

尚、分子量は 3700 であった（溶液の沸点上昇法）。

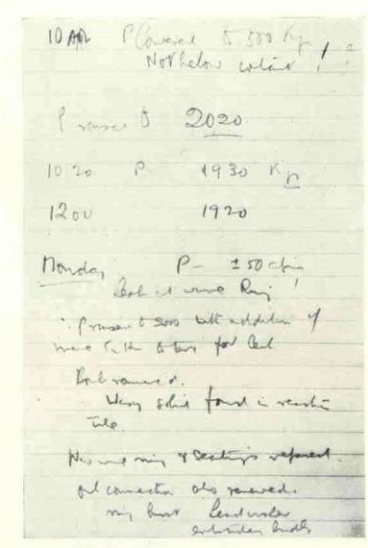


図-3 ギブソンの実験ノート

ということで、ベンズアルデヒドは反応に無関係、エチレンの重合が起きたと結論づけられたので、以降の実験は、ポリエチレンの生成を目指してエチレンだけで行われた。

②2 回目の実験（9 ヶ月後）

ポリエチレンの生成を目指してエチレン単独で同じ反応を実施したところ、爆発的な分解反応が起きてしまった（次頁に参考写真を示す）。

第 5 話　高密度ポリエチレン物語

—— 最初の有機金属混合触媒 ——

「私のモチベーションは 生涯唯一つ、興味あることをやることだった」

（Karl Ziegler）

根っからの研究者の興味が生んだ
　世紀の大発見の物語。

複合触媒： トリエチルアルミ ＋ アセチルアセトン金属塩

後者の金属種を、コバルト、銅、鉄、銀、金、白金と変えて実験したが、特に変わったことは起きなかった。

5．低圧法ポリエチレンの発見と完成

(1) 女神降臨

しかし、成功は、突然、訪れた。

1953 年 10 月、ジルコニウム塩で実験したところ、反応容器は白い固体の塊で溢れた。思いもかけなかったことに、ポリエチレンが生成したのである。

この時の反応条件は、100℃×100 気圧というものであり、ICI 法の 300℃、1500～2000 気圧に比べれば、遥かに温和な条件であった。

研究所中に興奮が渦巻いた。

チーグラーは、家に飛んで帰って、反応容器に入ったままのサンプルを夫人に見せたという。

＜脱線＞

チーグラーの邸宅は研究所に隣接していた（所長就任が決まると隣に邸宅を構えたもの）。

従って、夫人にサンプルを見せることは造作もないことだった。

また、チーグラーが、時間を忘れて研究に没頭していると、夫人から電話が掛かってきたという。

「もうランチの時間よ」「もう夕食の時間よ」

尚、夫人は、研究所に来た学生に対し、母のように面倒を見たという。

(2) 低圧法ポリエチレンの完成

こうなれば当然のことではあるが、チーグラーは開発目標をポリエチレンに設定、より効果的な触媒を求めて探索を加速した。

実験担当に指名されたのはマーチン（ポスドク研究員）である。彼は、前述のような反応容器を用いてトリエチルアルミとエチレンの反応を試みて、エチレン 1,000 個の挿入に成功していたが、こうなれば そんなものはどうでもいいとなってしまう。

マーチンはブライルの実験を引き継ぎ、組み合わせる金属塩の探索を続け、最終的に、チタン化合物の触媒系 $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ に到達した。

これが、チーグラー触媒と呼ばれる触媒の原型である。

この触媒系での反応条件は常圧、室温～80℃　というものであり、ICI 法のそれと比較すると「革命的」と言えるほど温和な条件であった。

反応は発熱反応で冷却が必要であるが、反応が速過ぎて冷却が追いつかかないほどであった。

6．その後のアクション

① 特許出願：1953 年 12 月 15 日、最初の特許出願

特許担当者が出張中だったので、チーグラー自身が明細書を書いた。

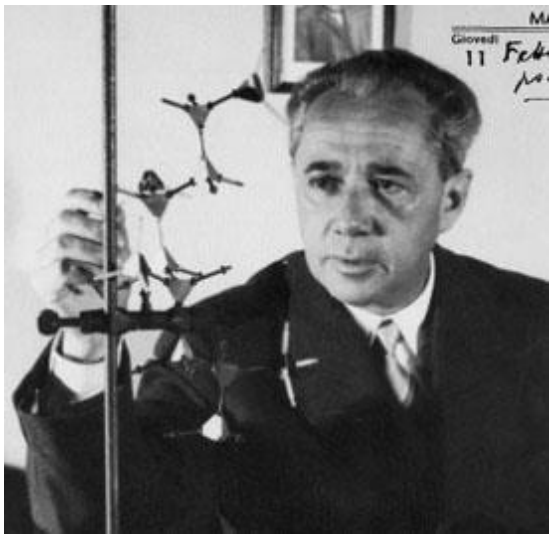
② 学会発表：1955 年 6 月

IUPAC 国際学会（チューリッヒ）で発表。衝撃が世界を走った。

同学会では、ナッタ博士もポリプロピレンについて発表した（第 6 話）。

第 6 話　ポリプロピレン物語

—— 最初の立体規則性高分子 ——



幸運や偶然とは全く無縁。
専ら 並外れた直感力と類まれな洞察力、
　優れた工業的センス、
　　リーダーとしての的確かつ果敢な差配。
これらで掴み取った
　世紀の大発見の物語。

かくして、二つの疑問が解消されたので、ナッタは一連の解析結果をまとめて論文投稿した。

Atti Acc. Naz. Lincei. Mem. 4, 61 (1955)　　*J. Polym. Sci.*, 16, 143 (1955)

当時の高分子理論の第一人者 フローリー博士（Paul Flory、コーネル大教授。後にノーベル化学賞受賞。最初は DuPont でカローザースの下で研究）は、この論文を激賞したという。

６．立体規則性の概念に基づくナッタの発想とアクション

話を開発の流れに戻す。

立体規則性という概念を打ち立てた後のナッタのアクションは、素早く、かつ、的確だった。

(1) ナッタの認識

① チーグラー触媒の特徴：エチレンが次々と触媒の「根元」に挿入される

② 立体規則性とは：プロピレンが、常に「同じ方向」で挿入されること

(2) この認識から浮かぶ必然的な発想

チーグラー触媒で、プロピレンが常に同じ方向で挿入されるためには、液体触媒ではなく表面構造が規則的な「固体触媒」が有利なはず。

(3) 発想に基づく実験

そこで、チーグラー触媒の $TiCl_4$（液体）に代えて $TiCl_3$（固体、溶媒に不溶）を使用、これでプロピレンの重合を行ったところ、狙い的中、結晶性区分が一挙に 85%に増加した。

すなわち、ポリプロピレンの工業化技術が確立された瞬間であるが、実験期日は不明。

(4) 特許出願

1954 年 12 月 5 日：特許出願

こうして見てくると、ナッタの一連の実験と考察は極めて論理的で、立体規則性ポリプロピレンという大発明に到達したのも至極当然という気になるが、一方で疑問も浮かんでくる。

なぜチーグラーは成功しなかったのか？？？

ナッタが見出した固体状三塩化チタン（$TiCl_3$）はナッタの洞察力の成果であるが、ただし、最初に成功した時の触媒はチーグラー触媒そのものを使用した。

ナッタが成功したのなら、チーグラーが先に成功していて当然である。

その答は、実はポリプロピレンが生成していたのに、見逃してしまったということである。

詳しくは後述する。

７．ナッタの成功の裏に潜んだ人間臭いドラマ

ナッタ側の成功までのアクションを時系列で追うと以上のようになる。

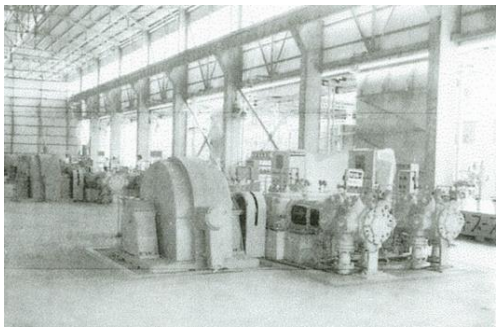
無駄な実験無し、優れた洞察力で立体規則性という概念を打ちたて、最短距離で結晶性ポリプロピレンの工業化技術にたどり着いた見事さには感嘆するしかないが、見事過ぎて物語としては面白くない。

しかし、これにチーグラーの行動を重ね合わせると、俄然、人間臭いドラマになる。

再度、時計を巻き戻し、このような眼で推移を追うことにする。

日本におけるポリエチレンの展開

第7話　ポリエチレン開発物語



敗戦後の日本の復興を担った石油化学。
汎用樹脂の代表であるポリエチレンは
　石油化学と共に発展した。
低密度ポリエチレンと
　高密度ポリエチレンの違いも解らないまま、
　　坂の上の白い雲を見つめて、
　　ひたすら坂を登った 先人達の物語。

(3) 災い転じてポリバケツ：東京水飢饉

続いて、外部要因によって、HDPE 製品が売れに売れたことがあった。東京水飢饉である。

1962 年（昭和 37)～1964 年（昭和 39)、東京都は異常な渇水に見舞われた（東京小河内ダム：貯水量 10%以下)。

自衛隊の給水車が出動して住民に水を供給したが、水を受けるには容器が要る（図-4)。HDPE 製のポリバケツが売れに売れたという。

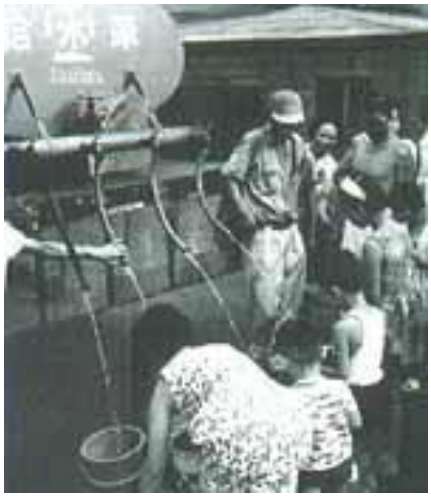


図-4　給水車による給水風景（左）と節水を呼び掛ける都のポスター（右）[6]

(4) 知恵による需要開拓：ゴミ用ポリ容器（「ポリペール」）

以上の例は外部要因による用途であるが、HDPE の特性の理解が進むにつれ、HDPE に適した新規用途をメーカー側が開拓するようになった。

その最初の好例が、ゴミ収容用の容器であるので紹介したい。

舞台は 1962 年（昭和 37）頃の東京で、今でこそ海外からの旅行者から、クリーン都市東京と評価されているが、当時は違っていた。

東京都は急激に増えつつある家庭ごみ（1 日当たり 7,000 トン）が処理できず、ゴミ処理は大きな社会問題になっていた。

先ず、当時の住宅街に見られた風景を右に示す。

各家屋の前（道路上）に、木製またはコンクリート製の据付型ゴミ箱が置かれていて、ゴミ収集車が、毎月数回、不定期に回って、1 個 1 個、蓋を開けてゴミを回収した。

こういう方式には、大きな欠点が 2 つあった。

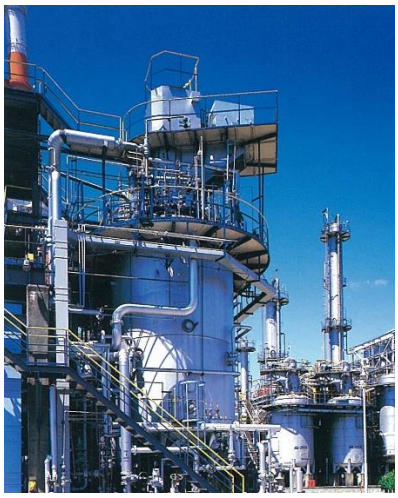
・美観毀損：据付型ゴミ箱は、街の美観を大幅に損ねる

・作業効率：東京都はゴミ収集用にロードパッカー車を導入したが、据付型ゴミ箱では作業効率が低く、増加する家庭ゴミが処理しきれない

図-5　家の前のゴミ箱

日本におけるポリプロピレン発展物語

第 8 話　前座:ポリプロピレンの夢と現実



「夢の繊維」と喧伝されたポリプロピレン。
激烈な技術導入競争を経て
　いざ 製造を始めてみると、
　　現実は「夢」どころではなかった という苦労物語。

2．夢と現実の落差：三菱油化の場合

ところが、いざ製造を開始してみると、夢どころか大きな苦難に直面した。

① 製品が売れない（用途が少ない上に、性能が不足）。

第 1 の柱の繊維は、「夢の繊維」のはずが、適性が小さいと判明（染色性不良他）。

第 2 の柱の射出成形分野は、耐衝撃性不足で用途が限定的。フィルムも性能不足。

② 製造上の問題

導入した製造技術の完成度は低いもので、連続式ではなくバッチ式であることだけでなく、複雑な後処理を必要としていて、コストを大幅に押し上げていた。

・残存触媒の除去処理（メタノール洗浄）

触媒収率が低く（触媒 Ti 1g 当たりのポリマーの生成量は 2kg 程度）、そのままでは、製品ポリマー中に 500ppm の Ti が残留する。こんな高濃度では ポリマーの色相が大幅に悪化し（触媒は紫色）、加えて安定性も低下するので、除去が不可欠。

・溶媒の再生と副生アタクチック分の分離処理

重合は溶媒中で行われる。溶媒中に懸濁しているポリプロピレンを分離乾燥し、溶媒を再使用のため精製する必要があるが、ことは単純ではない。

当時の触媒では、結晶性のポリプロピレンだけでなく、7～10％の非結晶性のベタベタしたアタクチックポリプロピレンが副生し、これが溶媒に溶けている。

アタクチック分の副生は、製品歩留まり低下になるだけでなく、溶媒再生工程を複雑にした上、回収したアタクチック分の処分も必要になるので、大きな弱点であった。

倉庫には、袋詰めされた製品ペレットの在庫の山。屋外には、さながら巨大な鏡餅風の、回収された副生アタクチック分の山（これの有効利用法の開発は、研究所の不変のテーマだった）。

累積赤字が膨らみ、ポリプロの事業化は失敗だった という声も聞こえるようになった。

考えてみれば、誰もが初めて触るポリプロピレン。直ぐに用途が見つからなくて当然かも。

やがてポリプロの理解が進み、関係者の懸命の努力もあり、成形品やフィルムの用途が広がり、販売量が増えプラントの増設が続いた（下表参照）。年産能力 9 万 t は世界トップである。

この間、三菱油化はトップと現場が幾つもの果敢な決断を下した。次項で紹介する。

また、ポリプロの可能性を大きく広げたビールコンテナーとブロック共重合体について第 9 話と 10 話で、製造法の革新について第 12 話で紹介する。いずれも物語性が十分である。

表-1 三菱油化のポリプロピレンの生産能力増強の推移

年	プラントの生産能力増強	合計能力	販売増につながった新用途
1962（S37）	第 1 プラント稼働	0.5 万 t	
1963（S38）			自動車部品*1、2 軸延伸フィルム*2
1964（S39）	第 1 プラント増強	2 万 t	
1965（S40）			洗濯槽*3、耐寒性フィルム*4
1966（S41）	第 2 プラント稼働	3.5 万 t	
1967（S42）			ビールコンテナー*5
1968（S43）	第 3 プラント/第 4 プラント	9 万 t	

*1 後年、大きな用途になった。228 頁で、もう少し詳しく説明する。

日本におけるポリプロピレン発展物語

第９話　ビールコンテナー物語

期待外れだった繊維に代わって
　思いついた大型用途。
ビール業界だけでなく、
　物流形態の変革につながった
　　大型の用途開発物語。

第 9 話　ビールコンテナーの開発物語

前述のように、ポリプロピレン（ポリプロ、PP）の厳しい現実に直面した三菱油化は、繊維に代わる大型用途を自ら創出すべく、本社の市場開発部を中心に動き出していた。

1．飛び込んできたヒント

1963 年（昭和 38 年）のある日、同部の所澤 仁（34 年入社）を㈱東山企業の滝藤部長が訪ねてきた。

東山（とうざん）企業とは、1927 年、旧三菱財閥の岩崎久弥がブラジルに創設した「ブラジル東山農場」の清算会社で、丸ビルの一室にオフィスがあった。

滝藤部長は麒麟麦酒㈱（以下キリン社）にカートンボックスを納入している関係で、ビールの運搬用箱類に詳しく、また、キリン社の内部事情にも通じていた。

相談内容は、次のようなものだった。

「キリン社は、ビール瓶の箱への充填や工場内輸送の自動化を進めているが、現在使用中の木製桟箱では難しい。プラスチック化が出来ないものか？」

（自動化を進めた社内事情であるが、24 本の瓶が入ると 34kg にもなり、これを人間が運ぶのは過重労働になると ILO から勧告されていたということもあった）

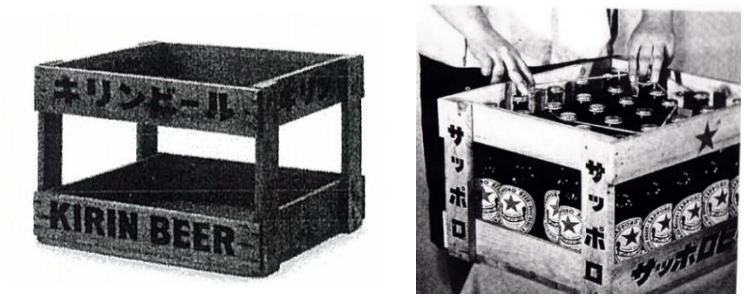


図-1　大瓶 24 本入り木製桟箱

瓶の位置は固定されない。重さ 34kg

所澤はすぐさま反応した。

当時、市場に流通していた木製桟箱は 1,200 万ケース。これをポリプロピレンに置き換えることが出来れば、2 万 4 千トンというビッグマーケットになる。

当時の三菱油化のポリプロピレン年間製造能力 1 万トンを超える量である。

まず、基本的な可能性の有無を樹脂研究所水谷邦男室長に尋ねたところ、次の回答があった。

・性能が十分かどうか疑問であるが、技術的には可能。

・予想される耐衝撃強度の不足をゴムブレンドで補うとして、コストは 1,500 円/個近辺。

所澤は、木製桟箱の価格 120 円/個に比べればかなりの高額ではあるが、耐用年数の長さでカバーできるだろうと割り切った。

そして、持前のバイタリティを発揮、滝藤部長の紹介で、明治屋ビル（京橋）にあるキリン社の武市宣伝部長の下に足繁く通うようになった。

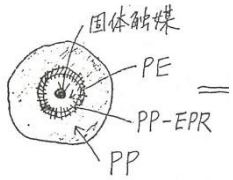
日本におけるポリプロピレン発展物語

第 10 話　ビーシーエイト（BC-8）物語

ビールコンテナーを成功させただけでなく、
　ポリプロピレンの可能性を広げるきっかけになり、
　　他社の技術者からは「芸術品のようですね」と評された
　　ポリプロピレンの傑作グレードの誕生物語。

ポリマーは、パウダーの形で生成する。

同じ触媒上での重合なので、重合パウダーには前述の 3 成分が下図に示すように分布しているはずとイメージした。



Ziegler-Natta 触媒では、固体触媒の表面でポリマーの成長（新たなモノマーの結合）が起きるので、後から生成するポリマー程 触媒粒子に近く、初めのポリマー程 遠い。

実際に実験に着手、得られたポリマーの物性を恐る恐る評価してみたところ、思いがけないことに、剛性～耐衝撃性のバランスでは二元ブロック共重合体を上回り、可能性を期待させる結果だった。

加えて、PP-EPR ブロック共重合体が生成しない条件では物性が低下する という知見も得られた（後年、その意味が理解される）。

(2) 確信を深めた出来事

丁度この頃、高柳素夫教授（九大）が四日市の研究所を訪れ、ABS 樹脂の強化機構について講演された。

教授は、剛性があるが脆い樹脂にゴムをブレンドして耐衝撃性を改良しようとする場合、両者の分散状態（専門用語ではモルフォロジー、形態学的微細構造）によって特性が大きく変わると説明された。

そして、高剛性・高耐衝撃性を得たいのであれば、図-3 右に示すような 非相溶/界面強化モデルが望ましいと説明された。

講演の背景であるが、この頃、ポリブタジエンゴムをブレンドして耐衝撃性を向上させた耐衝撃性ポリスチレンや ABS 樹脂のモルフォロジー（形態学的微細構造）が、電子顕微鏡で観察できるようになったことがある。四酸化オスミウムでゴムの C＝C 結合を染色する前処理法が開発されたためである。これにより、これらの樹脂の強化機構が明らかにされた。

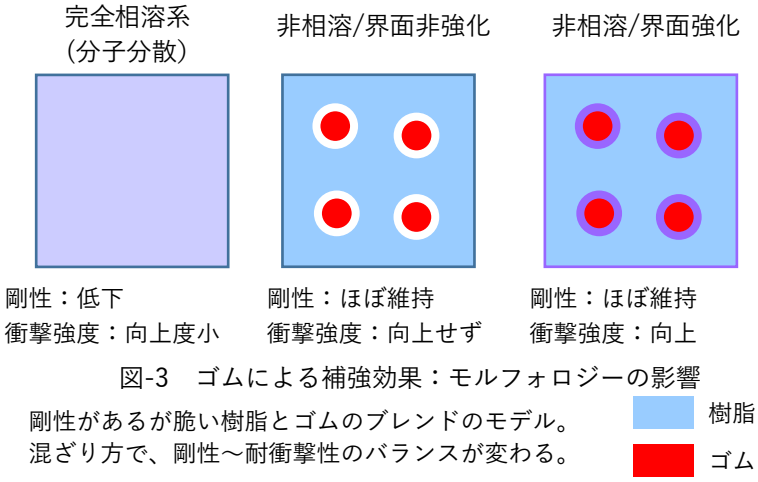


図-3　ゴムによる補強効果：モルフォロジーの影響

剛性があるが脆い樹脂とゴムのブレンドのモデル。
混ざり方で、剛性～耐衝撃性のバランスが変わる。

千成は、高柳教授の講演を聴いて、自分達は正しい道（非相溶/界面強化系）を進んでいると自信を深めた。

日本におけるポリプロピレン発展物語

第 11 話　合成紙「ユポ」開発物語

天然紙に代わるという目標で始まった
　身の程知らずの日本の合成紙開発。
石油危機を契機に全社が撤退する中、
　唯一 踏みとどまって、
　　苦難の末、独自の地歩を築いた 不屈の物語。

ただし、非常な苦難が続いた。生産能力 6,000 トン、初年度の販売目標 3,000 トンに対し、僅か 700 トンしか売れない。

そもそも値段が紙より高い上に、技術が未熟でトラブルが多発したから売れる訳がない。

特に、高速で繊細、かつ長時間連続という商業印刷の難しさを思い知らされた。研究所における短時間の簡単な印刷性評価では分からない。

汎用紙にとって代わることなぞ、夢のまた夢という状態であった。

４．路線転換、世界のユポへ

転機になったのは、1973 年（昭和 48 年）の石油危機である。

石油を原料とするプラスチックの価格は急上昇し、紙との価格差は更に拡大、合成紙各社は相次いで撤退したが、そういう中、ユポは撤退しなかった。

石油危機は天の助けであったと丹波は述懐している。これで、汎用紙に代わろうとする幻想をスッパリと振り払うことが出来たからである。

特殊紙なら、専ら機能勝負。合成紙にも勝機がある。

と言っても、その道のりは平坦ではなく困難を極めたが、血のにじむような努力で技術的な問題を一つ一つ解決、ユポならではの用途を開発し、特殊紙の分野で確固たる地歩を築いた。

黒字化したのは、営業運転開始から 12 年後のことである。

その後、1998 年（平成 10 年）の米国での製造開始を手始めに、世界中に販路を広げ、今や、世界の合成紙の 70％のシェアを占めるに至った。

５．物語の終章　ユポの威力と魅力

当初は、水に強いという特長を活かした用途が多かったが（登山用地図、風呂で読める絵本、シャンプー瓶用ラベル等々）、次第に、紙でもフィルムでもないユポの面白い特性を活かした用途や製品が現れ始めた。選挙の投票用紙が有名であるが（次頁）、他にも沢山ある。

・ユポ静電吸着：静電気を帯びた中間層を設けたユポ。粘着剤無しで壁等に貼れる（図-2）

・植物工場向け高反射シート：エネルギーなしで、植物の成長を高める

・医療用リストバンド（患者識別用、右図）

・切り絵細工：金箔と組み合わせたアクセサリー（図-3）

キャンドルシェイド（図-4）

図-2 ユポ静電吸着

図-3 KIRIEBIJOU ブーケ

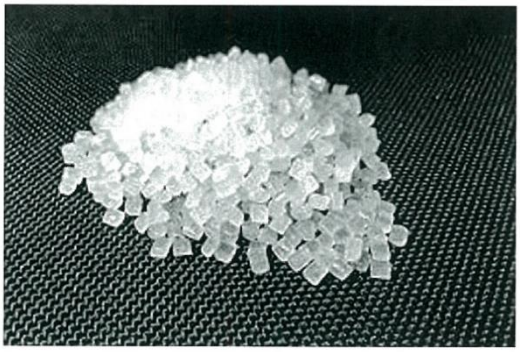
図-4 キャンドルシェイド

（図の出典：ユポコーポレーション HP）

日本古来の和紙は、書写材料という枠を超えた色々な用途に応用されたと紹介した（129 頁）。ユポは、和紙の精神を、形を変えて伝承していると言えるのではないだろうか。

日本におけるポリプロピレン発展物語

第 12 話　高性能触媒 開発物語



「夢の繊維」で始めたポリプロピレン物語、
　最後は 「夢のような触媒」で終えたい。
残存触媒も副生アタクチック分も除去不要で
　気相重合が可能。
ポリプロピレンの工業生産性を革命的に高めた
　夢のような触媒の開発物語。

金属ーOー$TiCl_3$結合を生成させてみた。

多くの担体を試してみたが、Ti 当たりのポリマー収量は 5 倍程度にしかならず、この方式にはあっさりと見切りをつけた。

(3) 塩化マグネシウム $MgCl_2$ 浮上

柏は、色々な結晶の特性を眺めていて、$MgCl_2$ に着目した。$TiCl_3$ と同じ結晶形（六方晶系）で、しかも Mg^{2+}のイオン半径は、Ti^{4+}のイオン半径とほぼ等しい。

これなら、$MgCl_2$ 結晶表面の Mg イオンに Ti イオンを紛れ込ませることが出来るかもしれない。結果、たとえれば 表面を $TiCl_4$ でメッキした $MgCl_2$ 結晶が作れるのではと考えた。

内部の $MgCl_2$ は無色で無害なので、ポリマーに残っても問題ない。

実験に着手したが、$TiCl_4$ と $MgCl_2$ を接触させただけで反応するはずがない。それで次のような操作を行った。

$MgCl_2$ の強固な結晶を崩すため、アルコール（たとえばブタノール）を加えて膨潤状の固体に変え、これに $TiCl_4$ を加える。

配位したアルコールは $TiCl_4$ と激しく反応して脱離し、$MgCl_2$ は元の結晶に戻る。

ただし、Ti のイオン半径は Mg と近いので、Ti も紛れ込む。紛れ込むとそこで結晶の成長は止まる。

すなわち、端に Ti が存在する $MgCl_2$ 結晶ができているはず。

このような触媒試料の Ti 濃度を実測したところ 8 %含まれており、この予想を裏付けた。

1968 年、こうして調製した塩化マグネシウム担持触媒でエチレンの重合を行った。

柏が専門誌に掲載した文献［1］からは、大発明をなした瞬間の興奮が伝わってくるので、文章をそのまま転載させていただく。

> 期待を込めて、通常の $TiCl_3$ 触媒での重合の 1/10 以下の Ti 量で重合を行ったのだが、その思惑を遥かに越える勢いで重合が起こり、冷却が追いつかず、あわや、オートクレーブの使用温度上限を越えてしまうほどであった。
>
> 何とかして温度を下げなければという焦る気持ちと、ついにやったぞ という満足感とが交錯する中、やっとのことで重合を止めた。
>
> オートクレーブの蓋を開ける間ももどかしく、中をのぞき込んだその中には、$TiCl_3$ 触媒で見慣れていた茶色のポリマーとは全く別物の、それまで目にしたことがなかった真っ白なポリエチレンが一杯に溢れていた。

時に柏 典夫、若干 26 歳。入社 3 年目の晩春のことであった。

特許出願：1968 年 8 月 1 日

実は、Monte 社も良く似た高活性触媒を開発していたが、三井石油化学の出願が 僅か 3 ヶ月早かった（Monte 社出願：1968 年 11 月 21 日）。

Monte 社は、三井石油化学も同じような触媒研究をやっていることに着目、後年、同社に ポリプロピレン用高性能触媒の共同開発を提案して成功させる。