シリコン工業の展望

桃 井 希 義*

Mareyoshi MOMONOI

はじめに

わが国においてシリコンの工業化が行なわれてから、いつの間にか十年の才月が流れた。その間を回顧して見ると苦斗の連続ではあったものの、現在ではどうやら採算ベースに乗る段階にまで到達したというべきであろう。床の間の盆栽視された幼少年時代が意外に長かったけれども、今や青年期を過ぎて、ようやく壮年期にかかろうとしている。しかしこのシリコンは天を摩する巨木にまでは育ち得ない星のもとに生れてきた樹脂の一つと考えられる。塩化ビニルやポリエチレンのように月間何万屯の規模に達するとはどうしても思われぬ。それはこのシリコンがこれらの樹脂と異なり、価格が今なお格段に高いために大量消費が望めないからである。われわれは日夜操業の合理化を図り、そのコストダウンを企図しているが、なかなか一般の期待に答えるまでにはいたらない。多品種少量生産という宿命のもとに、研究から生産さらには販売まで大変な手数を要するのがその一つの原因と考えられる。その種類は一社で100種以上にも達するのでその一つ一つについて、ここにその現状と将来を記すわけには行きかねるが、日本および諸外国のシリコン工業の現状を大胆な推定を加えて率直に述べて見たい。

I. シリコン工業の現況

1. 日本の現状 わが国においては先にも述べたように、その国産化が行なわれてすでに10年を経過している。昭和21年終戦直後にはこの興味ある性質をもった樹脂の製造研究に電気機器メーカーや化学工業会社が競ってとびついたが、特許問題その他の観点から多くの会社が途中でその企業化を中止してしまった。現在では信越化学と東京芝浦電気とが、このシリコンの製造を行っている。その生産規模は明らかにされていないが、両社合わせて昭和37年度の生産量はシロキサン換算で約

* 信越化学工業 K. K. (東京都千代田区丸ノ内)

塩化メチルおよび塩化ベンゼンを反応せしめて種々な塩化シラン類を合成し、これらのシラン類を単独または適当比率に混合して加水分解した後重結合を行なってシリコン一次製品を製造している。これら一次製品を加工した二次製品も製造しているが、その種類は両社で200数十種類に達している。信越、東芝とも米国の G. E 社および D. C 社から特許使用権を獲得して製造していることは周知の通りである。この二社以外に最近富士高分子は D. C 社から know how を導入して、シリコンの二次製品の製造販売を開始した。この他原料を前記二社から購入してシリコンゴム成型品やせんい処理剤、消泡剤または艶出剤などを製造販売している会社の数は非常に多くを数えている。

これらのシリコン製品はあらゆる産業界に広く進出して、それぞれその特異な性能を発揮しつつある。

別に特殊なシリコン製品の輸入は未だに跡を絶たない。シリコンは終戦直後主として米国の D. C 社が日本の市場に供給されており、その当時から使用し慣れているものの一部や、電気工業とか機械工業関係などで外国から技術導入によって製品を製造する場合の指定材料としてのシリコンや特許の関係や日本における需要が僅少なため、まだ製造されていないものは今なお輸入に頼っている。その数量は不明であるが、金額にして月5000万円以上に上る模様である。この中で最も大きなものはポリウレタン整泡用シリコン油である。米国 U. C. C. 社が、このシリコン油の製造と応用の特許を日本に保有しているため目下のところ国産化はできない状態である。独特な国産技術の開発か、U. C. C. 特許の取得が各ポリウレタンメーカーから要望されているゆえんである。

2. 米国の情况 周知のように米国はシリコン工業の先達である。シリコンが第二次大戦に軍用に使用され、その威力を発揮したことは未だかれわれの記憶に新しい。

現在は GE 社、D. C 社および U. C. C 社の3社がその900 t 前後のものと推定される。両社とも金属ケイ素に

製造を行なっている。全売上高は1961年に7500万ドルといわれ、その比率は次の如く推定される。数量にして約1万tか。

G.E 社	20~25%
D.C 社	60%
U.C.C 社	15~20%

このうち G.E 社は最も古くからその製造を始めたが、米国内有数の電気機器メーカーのためその生産販売にはあまり力を入れず、むしろシリコン専業の D.C 社がその量においてトップを切っているのは当然のことであろう。3社のうち最も遅れてスタートした U.C.C 社は化学工業の大所であるだけに、他の2社とは異った製造法を採用し販売する製品の重点もこれらとは異った物のように見受けられる。文献や特許面に紹介される内容からこれらの事実は推察されるが、Carbonfunctional Silicones の開発にかけては非常に意欲的であるかに見える。この意味でシリコンの将来を牛耳るのはあるいは U.C.C. 社であるかも知れない。特に U.C.C 社シリコンのドル箱はポリウレタン整泡用油であり、目下のところわが国は勿論欧州地区においても独占状態である。この油がいちじるしく伸びたためにその売上も最近 G.E 社のそれを抜いたとさえいわれている。

その需要面も種々多岐にわたっているが、軍事向用途も相当に多く、シリコンゴムの約半分はこの方面に消費されていると伝えられている。

近時特に目をみはるような新製品は見られず、本家の米国においてもこのところシリコン工業は曲り角にきたような印象をうける。

3. 欧州の情况 欧州においては次表のように、G.E 社はその国の代表的な化学工業会社にその know how を提供し、D.C 社は合弁形式の新会社を設立して、それぞれシリコンの製造を行っている。

(国別)	(G.E 系)	(D.C 系)
英 国	I.C.I 社	Midland Silicone 社
独 国	Bayer 社	Wacker Chemie 社
仏 国	Rhone Poulenc 社	S.I.S.S 社
伊 国	—	Sogesil 社

独国には別に Goldschmidt 社がシリコンを製造しているが、提携関係は不明である。S.I.S.S 社は D.C 社と Saint-Gobain 社との合弁会社である。

その生産規模は明らかではないが、筆者が昨夏欧州の二、三のシリコンメーカーを訪問した時の印象から推定するとわが国のそれと大同小異であるように思われる。非常に大胆な推察ではあるが、1961年度各社の生産量は次のように推定される。

仏国	Rhone Poulenc 社	720 t
	S.I.S.S 社	360 t
独国	Bayer 社	600 t
	Wacker 社および Goldschmidt 社は Bayer 社より規模が小さいと思われるが数字的な面は不明である。	
英国	I.C.I 社	400 t
	Midland Silicone 社	600 t
伊国	Sogesil 社は仏の S.I.S.S 社の子会社でシリコン二次加工製品のみを製造している。以上伊国を別として英、仏、独いずれも年間 1,000 t 程度の生産で、日本の二社の合計と略等しい数字であるのは一見不思議でもあり、また一面日本のシリコン工業が欧州並の水準に達していることを物語っているものと思われる。	

4. ソ連その他 ソ連のシリコン工業の実態は全く不明の一語につきる。人工衛星レースでは世界のトップを切っているソ連のことであるから、さぞかし軍事的のために使用されるこのシリコンの製造技術も相当なレベルに達しているものと推定しても不思議ではないであろう。しかしながらソ連の化学技術者に逢って種々シリコンの製造および応用技術について討論して見た印象では、この国のシリコン工業の実体は米国はおろかわが国のそれよりもかなり遅れているかの如く受けとられる。種々の面でソ連工業の跛行性が云々されているが、この面でもこの種の見方の誤りでないことがうかがわれて興味深い。

その他の共産圏諸国のうちハンガリーはシリコンの研究に熱心であり、現在 Nitro Chemical 社が中間試験をやっており、5ヶ年後には大量生産の予定と聞いている。

II. シリコン各製品の現状と問題点

シリコンは現在あらゆる産業方面に広く応用されつつあるが、価格問題は別として十年來未解決の問題が未だに残されている。これらの解決については全世界のシリコン研究者の努力が依然として続けられており、関連特許も数多く出願されている。その方向の一つはいわゆる Carbonfunctional Silicones に向けられているが、未だ全面的解決には到っていない。この種シリコンは多分に有機化学的手法によって種々な官能基をシリコンモノマーに導入してから重合することによって得られる。しかしあまりに煩雑な手法でこれらの官能基を導入すると必然的にコストアップになるので、この点“いたしかゆ

し」というところであろう。

以下代表的な品種別にその現状と二、三の問題点をとらえて記述してみよう。

1. シリコンゴム シリコンゴムは特に耐熱耐寒性や電気特性が優秀なため電線被覆用に約半量が、他の半量が成型品用としてそれぞれの分野に応用されている。最近では医学分野へのプラスチックの進出がいちじるしく、シリコンも化学的不活性な性質に着目され整形外科や内臓外科領域で美容手術や人工内臓などにその応用の研究が行われ一部はすでに実用化されている。

しかし機械的特性の点で未だ天然ゴムや他の合成ゴムに劣る面がある。たとえば引張り強さは、現在市場にある最高のもので約 100 kg であり、未だ天然ゴムの 1/3 程度である。天然ゴムに近い強度を有するシリコンゴムを製造することはわれわれの夢であり研究も着々と進められつつあるが、まだその目的達成には至っていない。

その他耐油性改良のためにシアノアルキル基やフッ化アルキル基を導入したシリコンゴムが米国において開発されたが、わが国ではコストが高いため国産化の意図は目下薄弱のようである。

また数年前から常温で架橋反応が起り、ゴム弾性体となるいわゆる R.T.V. シリコンゴム (Room Temperature Vulcanization) が紹介され、加熱処理が困難な機器類の絶縁・防湿・防震の目的に使用されている。この種のゴムは線収縮率が小さく離型性も良いので、複雑な母型からも精密な型を作るのに好適であり注目の的となっている。しかし機械的特性はまだ改良の余地があり、その研究も進行中である。

いずれにしてもシリコンゴムはベースになるポリアルキルシロキサンと充テン剤や架橋剤のような副資材との組合せになるものであるから研究そのものもなかなか難かしい分野に属する。しかし遠からずこれらの夢も解決されるものと期待される。

2. シリコン油 よく知られているように、鉱油や動植物油には見られない種々興味ある特性を持っているので、その応用分野も非常に広く、正確にその実態を把握することは困難な状態である。

その応用分野の一例を挙げれば 鋳出し用 が比較的多く、その他トランジスターの防湿用、機械関係の防振用や耐熱潤滑用その他に用いられている。

またシリコン油は乳化して消泡剤、離型剤、繊維処理剤などにも広範囲に使用されつつある。

しかし一般に市販されているメチル系シリコン油またはフェニルメチル系シリコン油は潤滑性状が悪いことは従来から知られていた。そのためこの油性を改良して高

温潤滑油として広く応用しようとする試みが数多く行われているが、残念ながら現在のところ完全にその目的に合致したシリコン油はないようである。そのためアルキル基に塩素やフッ素原子または他の極性基を導入したり、特殊な添加剤を加えてその油性を改良しようとする研究が従来から行われている。

D.C 社や G.E 社からクロルフェニル基をその化学構造に含むシリコン油が市販されているが、これらのものは現在最も油性の改善されたものと思われる。しかし価格も相当高くなるので、軍用とか特殊用途に少量用いられる程度に止まると考えられる。安価で油性の秀れたシリコン油の出現はわれわれ関係者の長年の希望であるが、現況は未だしの感が深い。

シアノアルキルシリコン油が数年前 G.E 社から市販されたが、耐油性および高周波特性が改良された製品である由。やはり価格が高いのが難であろう。

3. シリコンワニス シリコンワニスには現在各種電気絶縁用としてコイル含浸用、クロス用、ガラス積層用、マイカ接着用など各種のものがある。これらはいずれも溶剤に希釈して市販されているが、最近ではビニル基を導入したシロキサンを有機過酸化化物で加硫する無溶剤ワニスが目立っている。溶剤が全くないので、複雑な絶縁構造を有するコイルの処理が可能であり低圧で積層板を作ることもし得る。しかしこの種ワニスは未だ高価のため十分応用されるまでには至っていない模様である。

このように無溶剤ワニスの価格の値下げであるとか、従来の一般シリコンワニスの焼付温度の低下、耐溶剤性の改良など未だ未解決の問題は数多い。

シリコンワニスは電気絶縁用以外に耐熱塗料用としても広く使用されている。この方面の需要はガストーブや電気ストーブなどの暖房機具の伸びとともに、かなりの伸長を示している。

一方前記シリコンワニスの欠点——主として加工面と価格面——を他の樹脂との共重合によって解決しようとする試みも数多くなされている。

特にフェノール樹脂との共重合物は自由に成型が可能で機械的性能も電気的性能も優秀でフェノール樹脂の一つの欠点である耐水性もいちじるしく改善されている。耐熱性もきわめて良好で今後の応用分野の発展が期待されている。

III. シリコンの将来

シリコンの原料であるケイ素は資源的に無尽蔵であり、しかも原子価が炭素と同一である。これらの観点から炭素化合物同様におびただしい数のシリコン化合物

の合成が可能であろう。したがって何十年か将来には、Beilstein の有機化学書と並んで有機ケイ素化合物の Beilstein が発刊されるかも知れない。その一つの可能性が前記したように Carbon Functional Silicones の豊庫に秘められている。これら一連の新らしい化合物の将来性は洋々たるものであり、現在シリコン製品の種々なる欠点も、これら Variety に富むシリコン新化合物の掌中にありといえるかも知れない。

また現在市販のシリコン製品の主鎖はすべて -Si-O-Si- で示されるシロキサンであるがこれらの外に将来は次に示すような種々の結合を有するシリコン化合物も市場に出現する可能性も考えられる。

さらに他の種々なポリマーとの共重合またはブレンド

品も数多く考究されるので将来まだまだ多様性の発展が期待される。

おわりに

限られた紙数でこの複雑多様なシリコン工業のすべてを記し尽すことはできないが、簡単にシリコン工業最近の動向を概観した。

シリコン工業は冒頭に述べたように漸く壮年期にさしかかったものと考えられるがその将来性は非常に春秋に富む樹脂であり、やがて百花繚礼の春の到来も近いであろう。

一方 diphenylether 型の Doryl と称するシリコンに匹敵する耐熱性ポリマーが着々と米国において開発されつつあるのでシリコンの強敵としてその動向も厳に見守らねばならぬであろう。最後に前記欧米各国の生産数量は全く筆者の推定であることはお断りして擱筆する。

(昭和 38 年 1 月 23 日受理)

「有機化合物合成法」原稿募集についてのお知らせ

かねてから当協会が編集、発行いたしております「有機化合物合成法」の原稿を下記により広く募集いたします。有機化合物の合成についてのデータをお持ちのかたはこの際ふるってご投稿ください。

はじめに化合物の名と、その合成方法の概要（反応式でもよい、収率を入れること）をハガキに書いて当協会内「有機化合物合成法」出版委員会あてお送りください。重複をしらべたうえ原稿用紙をお送りいたします。

執筆についてお願い

1. ある特定の有機化合物をとりあげ、これを 1 項目としてその合成法をくわしく記載すること（具体的な執筆要項は「合成法」第 13 集もしくは第 14 集の巻頭に記載されておりますからご参照ください。

2. とりあげるべき合成法としては、なんらかの意味で特徴をもっていること（たとえば収率がよいとか、ひじょうに純粋なものが得られるとか、操作がかんたんであるとか、あるいは原料がきわめて入手しやすいとか）、実験室でまちがいがなく、そのまま操作できることが確実

ならば、既刊の成書あるいは報告書にある方法をもとにして、あるいは少し改良して、それをくわしく述べてもさしつかえない。

3. 合成法にかぎらず、工業製品の実験室的な精製法（たとえば *m*-キシレンの精製法）、あるいは天然物の分離精製法でもさしつかえない。

4. すでに本書に採用されている項目は第 14 集巻末に記載されてあります。