芳香族二塩基酸について

主として無水フタル酸・無水マレイン酸・
テレフタル酸等の業界事情

佐 久 山 滋*

Shigeru SAKUYAMA

I. はじめに

わが国で無水フタル酸が始めて工業的に生産されたのは昭和16年であり、当時の生産は数10トンを出ないものであった。それまで無水フタル酸は染料、顔料の原料としてわずかな量がドイツなどから輸入されていたに過ぎない。この時点における無水フタル酸工業化の完成は、その後のフタル酸業界の形成に対して歴史的意義を持つだけでなく、これに続いて酸化技術の発展に伴ってつぎつぎと工業化が達成されていった芳香族カルボン酸の工業的発展という見地からしても、重要な意味を持つものと考えられる。すなわち、一介の染料中間体に過ぎなかった無水フタル酸が、合成樹脂の原料として欠くことのできない地位を占め、わが国は世界有数の生産国となるに到ったのである。

無水フタル酸に続いて、ベンゼンの気相酸化による無水マレイン酸の工業化が達成された。無水マレイン酸は、現在世界的な過剰設備のために市況が低迷が続いているが、このような過剰設備をもたらした原因は、無水マレイン酸が合成原料として興味深い性質を持つものであり、その生産についても近代的な量産技術確立の対象として取り組むに十分なものであることによるかもしれない。

無水マレイン酸の技術的水準が欧米のそれと比肩し得るようになったのは昭和30年を過ぎてからのことと思われるが、その頃からわが国の化学工業も原料を石油源に求める傾向を示し始めている。やがてナフサ分解も開始され石油化学工業がスタートしたが、芳香族二塩基酸の分野においても、やはり石油源への転換が図られるようになった。たとえば無水フタル酸について、国内のナフタリン生産が鉄鋼業の操業度に依頼し、供給量に限度があるのに対して、無水フタル酸需要の伸びは非常に急激であったので、より潤沢な原料源である石油源にその

供給をおおがざるを得なくなった。すなわち、オルソキシレンへの原料転換がわが国のフタル酸工業の拡大発展に不可欠な手段と考えざるを得なくなったのである。まず原料オルソキシレンは米国に求めることによって解決できたが、他面オルソキシレンからの無水フタル酸技術の早期確立を迫られたのである。その結果、わが国は世界に先駆けてオルソキシレンを原料とする酸化技術を完成し、無水フタル酸工業は将来の発展を約束されることとなった。

また他方では、やはり原料を海外に求めたものであるが、パラキシレンよりのテレフタル酸製造が開始され、あるいは無水フタル酸の転移によるテレフタル酸製造法が開発されて、ポリエステル繊維の発展とともに重要な地位を占めつつある。わが国でも国産技術の開発も行なわれつつあるが、現在企業化されているものは、外国技術の導入あるいは外国特許の利用によるものである。とはいえノウハウ的要素の完成にわが国技術陣の貢献するところ大であると考えられ、これらが今日のテレフタル酸工業の発展を築いているともいえよう。

このように見ると芳香族二塩基酸の中にも、産業構造上大きな地位を占めるものが数多く、合成樹脂、合成繊維などの成長産業を背景として、今後の発展が期待されるものが多いが、その中でわれわれに関連の深い無水フタル酸、無水マレイン酸、テレフタル酸の最近の業界事情について、思いつくまま述べてみたい。

II. 無水フタル酸

1. 概況 無水フタル酸業界の現況を一言でいえば、37年後半から38年前半にかけての設備過剰による需給のアンバランスの苦境から脱して、前途に明るい兆しが現われた段階であろう。

無水フタル酸工業が高度の成長を遂げ得たのは、主要用途である可塑剤工業…塩化ビニル工業の飛躍的発展が大きな支柱となっているからである。しかし昭和37年

* 日本触媒化学工業株式会社(大阪市東区高麗橋5-1)

頃の経済不況とそれに基因する塩化ビニルの需要の伸び悩みに加えて、無水フタル酸業界での設備過剰によって競争が激化し、需給のアンバランスが顕在化しはじめ、37 年後半には採算的にもかなり深刻な事態まで陥っていた。けれども 38 年初頭を底として、塩ビ需要が好転しテレフタル酸用の需要増もあり、メーカー各社の協調努力もあって、需給バランスは回復に向い、価格の修正引上げも数次にわたって行なわれて採算悪化は是正されつつある。現在ではむしろ需給は逼迫の傾向にあるというのが適切かも知れない。

昭和 37 年のフタル酸不況は、主としてメーカー各社の先を争う増設と過当競争に原因があるのであって、需要の基調そのものには大幅な変化はなかったといえるが、無水フタル酸工業が過去のような高度成長期から成熟期へ移行しつつある段階であるといつてよいのではなかろうか。以下、用途別需要の動向と需給バランスの問題について簡単に触れて見たい。

表 1 無水フタル酸生産、需要実績

年	生 産	需 要
30	8,970	9,150
31	14,340	13,960
32	20,850	20,860
33	26,310	26,460
34	38,460	38,320
35	52,590	50,910
36	69,440	65,810
37	70,170	71,070
38	76,060	77,240

資料、通産省化学工業統計月報
単位：t、需要は出荷＋自家消費

2. 用途別需要の動向

i. 可塑剤……塩化ビニル 無水フタル酸の 50% 強はフタル酸系可塑剤に消費され、主として軟質電線用塩ビ製品に用いられている。他の用途の伸びによって全需要に対する可塑剤向けのウエイトが徐々に下がっているとはいえ、いぜんとして無水フタル酸需要の動向は塩ビ業界の好不況によって大きく左右される。昭和 36 年～37 年は塩ビ需要はやや不調であったが、38 年は全く好調に推移し、年間を通じて品不足の状態を呈していた。昨秋には在庫量が一週間分を割るというような極端な状態さえ生じたほどである。しかし懸案の塩ビ第三次増設も昨年 10 月ごろから各社引続き稼動を開始し、今春にはカーバイド法メーカーの増設が完了して、ようやく品不足も解消されつつある。EDC 法メーカーの増設は相当遅延しているが、今夏から年末にかけて逐次可動する予定である。

塩ビ業界の需要見通しは全く強気であり、38 年度推定実績 390,000 t に対し、39年度 490,000 t と 25% の伸びを見込んでいる。第三次増設完了後の塩ビ生産能力は年間 540,000 t になるが、すでに第四次増設が話題になり始めている状況である。

ii. 塗料…アルキッドおよびメラミン 無水フタル酸はフタル酸樹脂として、主としてアルキッド塗料およびメラミン塗料に用いられている。アルキッド塗料およびメラミン塗料は合成樹脂塗料の 60% を占めており、その伸長はいちじるしい。用途は車輛、電気機械、その他一般機械であるが、今後ともこれら需要部門の伸びに依じて相当の成長を遂げるであろう。

iii. 不飽和ポリエステル樹脂 不飽和ポリエステル樹脂は昭和 29 年に生産が開始されているが、昭和 31 年以後波板、ボタン、塗料向けの需要増加で飛躍的に伸び、さらに 35 年以後ボート、車輛用の FRP 部門とか化粧板用の需要開拓に力が注がれて、この分野でも近年相当の需要が出てきている。特に成型品は今後成型技術の改良、量産化が進めば大幅な伸びが期待できる。

iv. テレフタル酸 テレフタル酸原料として無水フタル酸を使用しているのはいわゆる第一ヘンケル法である。これに競合するプロセスとして、パラキシレンを原料とする SD 法、トルエンを原料とする第二ヘンケル法、グロススキンスキー法などがあり、これら原料およびそれにとりなうプロセス間の競合問題は無視できないが、無水フタル酸は今後とも十分な競争力を持つものであるといえよう。

(資料、化成工業協会)

図 1 無水フタル酸需要構成の変化

3. 需給のバランス 昭和 37 年の無水フタル酸不況は需給のアンバランスに起因するものであるが、根本的には新規メーカーの登場によって従来の複占体制が崩れたことに原因があろう。新規メーカーの進出は、既存メーカーとの間のシェア競争、価格競争を激化させ、その結果として出血価格にまで陥ることになった。

各社の先を争う増設競争の結果、一時無水フタル酸の

全国公称設備能力は月産 10,000 t を超えるといわれた時期があったが、実生産能力は現在でも約 8,000 t に過ぎない。このような公称能力と実生産能力とがかけ離れているのは、シェア競争の誤った結果にほかならない。公称生産能力の過大評価はムードとして需給のアンバランスをさらに拍車づけて、無水フタル酸価格急落の原因となっていた。

しかし現在では過剰の設備能力は需要の着実な伸長と老朽設備の休止によって吸収されており、昨年末ごろから需給は逆に逼迫に向いつつあり、増設の動きが出てきている。国際的に見ても、米国、西欧諸国ともに需給バランスが回復して品不足の傾向にあり、昨年後半あたりから価格修正が行なわれている。

以上のように需給情勢が好転しつつある現在にいえることは、過当競争によって受けた打撃を貴重な教訓として、今後メーカー各社の協調を望みたいということである。

III. 無水マレイン酸

i. 概況 無水マレイン酸業界は世界的に過剰生産の傾向にあり、米国においては年産能力 110,000 t に対して需要は 1962 年で 40,000 t、1966 年で 70,000 t と推定され、わが国においても生産は製造能力の 50~60% と低迷状態を続けている。したがって新規用途の開発が重要な課題となっており内外各社で合成ゴム、可塑剤、接着剤、合成皮革などの分野での研究が進められている。これらの新規需要および既存用途の伸長によって、近い将来無水マレイン酸市場も明るさを取り戻すものと期待される。

表 2 無水マレイン酸生産・出荷実績

年	生 産	出 荷
30	254	220
31	816	653
32	1,350	945
33	1,742	1,519
34	2,566	2,222
35	4,781	4,049
36	5,175	4,408
37	5,374	4,777
38	8,177	7,174

資料：化学工業統計月報
単位：t

ii. 需要の動向 無水マレイン酸の主たる用途としてポリエステル樹脂、紙サイズ剤、農薬、塩ビ安定剤などがあげられる。無水マレイン酸の約 50% を消費するポリエステル樹脂はマレイン酸市場の動向を左右するも

のとして注目されるが、無水フタル酸の項で述べたようにポリエステル樹脂の将来は大幅な伸長が期待できる。紙サイズ剤分野は無水マレイン酸の約 20% を消費しているが、製紙業界が従来の横ばい状態を脱して好転の兆を示しているので今後が期待される。農薬、塩ビ安定剤についても今後年間 20% 程度の着実な伸びが見込まれている。これらのほかに、リンゴ酸、医薬、塗料、界面活性剤、防湿セロハンなどにも無水マレイン酸が用いられるが、中でもリンゴ酸は清涼飲料用酸味剤の一つとして近年注目されており、無水マレイン酸の用途として主要な地位を占めつつある。

供給過剰状態の緩和を図るために新規用途の開発に力が注がれているが、たとえば General Aniline & Film 社で開発されたビニル エーテル との水溶性共重合体、Sinclair Chem 社のスチレンとの共重合物がすでに市場に出ており、イソシアネートとの反応による Du Pont 社の合成皮革は将来天然皮革工業の強敵になると期待されている。その他量的には少ないけれども、ブチルマレート、ジオクチルマレートが注目されており、今後のものとして反応性が大きく広範な用途が期待できるマレイン酸ホモポリマー、ポリブタジエンまたはポリイソプレンとの共重合による合成ゴムへの応用などの研究が進んでいる。

IV. テレフタル酸

最近のテレフタル酸需要は、供給先のポリエステル繊維の好況を反映してきわめて活況を呈しており、新增設計画が活発化している。ポリエステル繊維はすでに現在、わが国の合成繊維の中でナイロンにつぐ地位にまで成長しており、さらに今後一段の伸長が期待されているだけにテレフタル酸工業の見通しはきわめて明るい。たとえば昭和 38 年 8 月に実施した産業構造調査会繊維部会の昭和 42 年度における合成繊維の需要見通しは 485,000 t であり、仮にポリエステル繊維の合成繊維に

表 3 わが国合成繊維生産量

年	33	34	35	36	37	38
合繊名						
ナイロン	23,100	31,000	40,300	49,500	57,700	80,000
ポリエステル	3,000	13,900	22,400	37,300	46,800	62,200
アクリル	2,800	12,500	22,000	23,000	27,400	36,000
その他	17,500	23,400	33,300	43,200	50,800	60,900
計	46,400	80,800	118,000	153,000	182,700	239,200
合繊に占めるポリエステル割合	6.4%	17.2%	19.0%	24.4%	25.6%	26.0%

資料：通産省調査統計課
単位：t

表 4 テレフタル酸需給の推移

年	生 産	出 荷
33	1,730	890
34	11,490	11,040
35	25,160	24,830
36	37,640	36,330
37	46,720	46,240
38	55,590	53,280

資料：通産省化学統計年報および月報
単位：t

占める割合が 38 年度と変わらないものとすれば、昭和 42 年度のポリエステル繊維需要は実に 126,000 t に達する。

現在、わが国で工業化されているテレフタル酸製造法には、無水フタル酸の転位による第一ヘンケル法、トルエンから安息香酸を経てテレフタル酸に至る第二ヘンケル法、パラキシレンを空気酸化する SD 法の三者がある。このほか現在計画中のものとして、トルエンをクロルメチル化するグロススキンスキー法の技術導入がある。これらの各製法は技術的なおかなりの改良の余地があるが、出発原料のトルエン、パラキシレン、無水フタル酸がともに量産化によるコストダウンの可能性を多分に持っていることから、少なくとも價格的には、国際的にも十分競争しうようになると考えられる。

現在テレフタル酸の増設は、ポリエステル繊維メーカーの増設にテンポを合せて行なわれているが、ポリエステル繊維後発メーカーの倉敷レーヨン、日本レーヨン、東洋紡がそれぞれ当初 DMT (ジメチルテレフタレ

ート) を出発原料とすることから、テレフタル酸メーカーの DMT 増設も併せて行なわれている。DMT についてはこれまで帝人、東レとも外部購入のテレフタル酸を自社でエステル化していたが、本年に入ってからまず帝人がパラキシレンから直接 DMT を製造するハーキュレス法を採用して原料自給体制を整えたのをはじめ、既存のテレフタル酸メーカーも DMT 設備を建設あるいは計画しており、ポリエステル繊維後発メーカー向けの DMT 供給体制の確立を図っている。

一方、帝人、東レはテレフタル酸をエステル化せずに直接エチレングリコールを重合させるいわゆる直接重合法の研究を進め、最近工業化プラントを完成し、すでに一部稼動を開始している。直接重合法はエステル化工程が省かれるために、かなり大幅なコストダウンが可能となるが、従来のテレフタル酸に比べてはるかに高純度の品質が要求されるため、全面的に採用されるにはなお若干の時日を要するものと思われる。後発 3 社も第二期増設分から直接重合法の採用を検討していることを考えれば、現在の DMT 設備の増設は過渡的現象であり、テレフタル酸工業の今後の方向は、やはり直接重合用の高純度テレフタル酸の製造にあるといえよう。

以上、芳香族二塩基酸のうち、主要なものである無水フタル酸、無水マレイン酸、テレフタル酸について思いつくまま述べて見たが、読者諸氏の二塩基酸工業の現況把握の一助となれば幸いである。

(昭和 39 年 5 月 11 日受理)