接 着 剤 工 業 の 展 望

中 尾 一 宗*

Kazumune NAKAO*

I. は し が き

戦前の接着剤は、若干の尿素樹脂、フェノール樹脂などを除いては、大部分がにかわ、デンプン、タンパク、天然ゴム、天然樹脂、アラビヤゴムなどの天然物であり、工業用としてはほとんど問題にならなかった。戦後20年、今日に見るごとく、合成接着剤は爆発的生長をとげ、すべての工業においてきわめて重要な役割を果たしている。爆発的生長の主な原動力として次の3つが上げられる。(1)、合成高分子工業の質、量、両面における革命的発展と価格の低下。(2)、新製品開発競争。(3)、生産の合理化。今後、これらの原動力が消滅しない限り(当分の間はますます強化されることであろう)、接着剤もまた急速な生長を続けるに相違ない。接着剤の質はますます向上し、大量に生産され、価格は低下を続けることであろう。技術の進歩が余りにも烈しいため、専業中小企業はしだいに圧迫され、兼業大メーカーが著しく伸張することであろう。大企業の系列化、技術提携、専門別合併、業務提携が進められることであろう。

次にわが国における発展の歴史をたどってみよう。昭和31年、高分子学会の中に、接着科学委員会が組織された。昭和33年に、同委員会により、“接着-理論と応用”が刊行された。昭和32年に、高分子刊行会より、雑誌、“接着”が発行された。わが国の接着剤、および接着製品の生産高が飛躍的に増大し始めたのは、この頃からである。昭和36年には接着技術協会(接着文献集発行)、続いて39年には、全国団体として日本接着協会(日本接着協会誌発行)が生れ、業界の発展を著しく刺激した。41年6月には、日本接着剤工業会が組織され、ここによりやく、接着剤工業の発展も軌道に乗った感がある。

II. 接着剤工業の現状と将来

わが国では、今ようやく、工業会が設立されたところ

* 大阪府立工業奨励館接着センター(大阪市西区江ノ子島上ノ町)

* Industrial Research Institute of Osaka Pref., (Kamino-cho, Enokojima, Nishi-ku, Osaka, Japan)

で、通産省による尿素、メラミン、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を除いては、接着剤に関する信頼すべき統計は全くない。ほとんどすべての天然、および合成の樹脂、ゴムの何割かが、溶液、エマルジョン、ラテックス、固形(熱溶融)の形で、接着剤として使用されている。したがって、それぞれのポリマーの何割が接着剤として使用されたか、また、何割が自家消費され、何割が市販されたか、正確な数字は不明である。全く頼りない話であるが、以下、具体的な数字なしで話を進めることにする。

わが国では、まだ、デキストリン、デンプン、にかわ、天然ゴムなどの天然物が工業的に大量に使用されている。しかし、最近の工業用接着剤の著しい生長の主力になっているのは、合成接着剤である。熱硬化性樹脂の中、尿素、メラミン、フェノールの伸長が著しいのは、特に合板工業の目覚ましい発展による。米国と比べて、日本の場合、特に尿素的生産高が大きいのは、合板の接着剤の主力となっているからである。(表1¹⁾、表2²⁾、表3³⁾、表4⁴⁾、表5⁵⁾)。エポキシは量としてははるかに少

表1 接着剤の生産高 (米国)¹⁾

接 着 剤	1958		1954	
	100 万 ポンド	%	100 万 ポンド	%
動物膠	159	10.0	151	11.5
タンパク(カゼイン、大豆、血液、アルブミン)	129	8.0	57	4.4
植物性接着剤(デキストリン、デンプン)	200	12.5	245	18.8
ラッカーベース	8	0.5	13	1.0
合成樹脂	400	25.0	225	17.3
内訳 { フェノール樹脂	210	13.1	110	8.5
ビニル系樹脂	60	3.8	29	2.2
尿素、メラミン	134	8.1	86	6.6
ゴム+合成樹脂	78	4.9	—	—
天然樹脂	23	1.4	26	2.0
樹脂液	3	0.2	12	0.9
ゴムセメント	390	24.3	300	23.0
セラミック	37	2.3	127	9.7
その他	175	10.9	150	11.5
合 計	1,600	100%	1,300	100%

表2 米国における接着剤の消費量 (1960)²⁾

接 着 剤	1000 t	円/kg	億円	%/価格	%/数量
デンプン, デキストリン	261	55.8	145	9.1	26.8
大豆タンパク	38	80	30.6	1.9	3.9
動物にかわ	45	65.7	70	4.4	4.6
血 粉	25	93.6	24.4	1.5	2.6
カゼイン	5	144	7.2	0.5	0.5
アミノ樹脂	71	119	84.6	5.3	7.3
フェノール樹脂	115	221	254	16.0	11.8
エポキシ樹脂	2	585	11.7	0.7	0.2
ゴ ム	95	715	680	42.7	9.8
ポリサルファイド	5	720	36	2.2	0.5
ポリ酢酸ビニル	36	280	101	6.3	3.7
天然樹脂	5	180	9	0.6	0.5
炭化水素樹脂	16	118	18.9	1.2	1.6
セルロース誘導体	2	315	6.3	0.4	0.2
アスファルト	182	19.8	36	2.3	18.7
シリケート	52	26.1	13.5	0.8	5.4
その他	18	360	64.8	4.1	1.9
合 計	1000	162	1,620	100.0	100.0

表3 米国における接着剤の用途 (1960)²⁾

	1000 t	円/kg	億円	%/価格	%/数量
壁 紙	143	63	90	5.6	14.6
包 装	57	63	36	2.3	5.8
製袋, 封筒	32	61	19.8	1.2	3.3
ガムテープ, ラベル, 切手	29	61	18	1.1	3.0
段ボール	50	64.8	32.4	2.0	5.1
紙管, 紙筒	32	61	19.8	1.2	3.3
粘着テープ	23	625	144	8.9	2.3
製 本	27	159	43.2	2.7	2.7
合 板	122	147	180	11.2	12.4
パーティクルボード	20	234	46.8	2.9	2.0
ハードボード	6	180	10.8	0.7	0.6
木材工業	5	180	9	0.6	0.5
家具工業	11	196	21.6	1.3	1.1
各種の木製品	5	144	7.2	0.4	0.5
自動車	30	360	108.0	6.7	3.1
タイヤコード	10	212	21.2	1.6	1.0
研磨材料	7	205	14.4	0.9	0.7
金 属	2	720	14.4	0.9	0.2
靴, 革製品	18	600	108.0	6.7	1.8
建設工業	259	108	281.0	17.5	26.4
家庭用	15	137.0	205.0	12.8	1.5
不織布	15	156	23.4	1.4	1.5
その他	64	236	151.0	9.4	6.6
合 計	1000	162	1,620	100	100

表4 合成樹脂接着剤の生産高 (米国, ドライレジン, トン) ³⁾

合 成 樹 脂 接 着 剤	1962	1963	1964
フェノール系合計	77,000	97,000	111,000
内訳 { ラミネート	42,300	48,300	53,000
合 板	19,500	34,000	42,800
その他の接着剤	15,200	14,700	16,100

合 成 樹 脂 接 着 剤	1962	1963	1964
ユリア系合計	87,500	97,000	110,560
ラミネート	16,600	12,400	17,000
合 板	40,500	50,600	50,600
パーティクルボード	25,800	27,100	35,600
その他の接着剤	4,600	6,900	7,360
エポキシ系	4,100	5,340	5,750
ポリ酢酸ビニル系	—	38,600	41,800

表5 日本における接着剤の生産高 (単位, トン)⁴⁾

接 着 剤	昭 和 32 年	34 年	36 年	38 年	39 年
フェノール樹脂	1,240	2,347	5,565	8,411	9,836
尿素樹脂	37,483	55,836	81,392	119,389	144,153
メラミン樹脂	3,116	2,238	4,083	6,271	11,796
ポリビニルアルコール	207	469	1,141	1,861	2,167
ポリ酢酸ビニル	1,730	3,589	7,341	8,736	9,230
エポキシ樹脂	—	—	240	235	300
タンパク	20,810	19,855	18,665	12,883	10,930

ない。熱可塑性樹脂の中では、最近、アクリル系が急速に伸びているが、主力はポリ酢酸ビニルである。接着剤の大部分は、エマルジョンの形で使用される。酢ビエマルジョン系接着剤は十数年前に製造が開始されてより、中小企業の手により急速な成長をとげたが、数年前より、大企業により次々に外国技術の導入による大量生産が行われ、混乱状態となり、価格は暴落、40年にはほとんどのメーカーが原価を割った。41年には酢ビモノマーの不足が深刻な問題となった。日本と米国との接着剤の著しい相違は、米国ではゴム系接着剤の使用がきわめて大きいことである(表1)。たとえば、米国(1958年)では、ゴム系接着剤はゴムセメント、約20万トン、樹脂配合ゴム、約4万トン計24万トンに達する。これらの主力は、ネオプレン、天然ゴム、再生ゴム、ニトリルゴムなどと考えられるが、1958年当時 には、わが国には、ネオプレン、ニトリルゴムの工場はなく、接着剤用としてわずかに年2,000~3,000トンの合成ゴムが輸入されていたにすぎない。その後、クロロプレン、ニトリルゴムが相次いで国産化されるにおよび、ゴム系接着剤が急速な勢いで伸びてきた。その他、テープ、ラベルの発展に伴い、粘着剤が急速に伸びた。最近では、シアノアクリレート(瞬間接着剤)、テトラエチレングリコールジメタクリレート(嫌気性接着剤)などのモノマー型接着剤が注目を浴びている。米国では包装関係にぼう大なホットメルト接着剤が使用されていると伝えられているが、わが国でもようやく、41年からホットメルトがスタートし、将来を期待されている。

米国では、接着剤の用途の主力は、建築、自動車、包装、木材、ゴム、航空機、宇宙開発工業などである。わが国の工業生産の目標が米国に追つき、追越すことにあるとすれば、米国における接着剤工業の実態は、今後のわが国の接着剤工業の進むべき道の1つの指針となるであろう。現在、わが国の接着剤の柱は木材（合板、二次加工、建材、家具など）、建築、自動車であろう。木材の接着では、量、質とも、日本の方が米国より上であろう。建築においても、新しい接着剤の利用（たとえばシリコン、ポリウレタン）という点を除けば、日本の技術はかなり進歩している。日本の自動車工業は年々異常な発展をとげ、今や世界第3位になった。乗用車には、各種の接着剤が数10kg使用される。自動車の増産が続く限り、接着剤の需要も増大を続けるであろう。包装に関しては、米国における技術の進歩は著しい。電気関係でもぼう大な接着剤が使用されているが、米国では新しく開発されたポリマーが次々に接着剤、塗料として投入されている。日本では新しいポリマーの開発が米国より数年はおくれるため、どうしても後を追わざるを得ない。さて最大の問題点は、日本には、航空機工業と、宇宙開発工業がないことである。米国では、新しい接着剤、最も強力な接着剤が、航空機と宇宙開発のため、次々に開発され、大量に使用されている。これらの工業においては、接着剤に最も苛酷な条件が課せられる。宇宙開発においては、(+) 5,000°C から極低温に耐えねばならない。航空機においては、くり返し引張、圧縮、曲げ、衝撃、はくり、割裂、さらに(+) 200°C から(−) 50°C に耐えねばならない。ビスによる接合は材料の疲労破壊を早める。また、超音速航空機にとっては、ビスの頭はスピード低下の因となる。かくして、航空機の接合組立ては、ビスと接着剤の併用、さらに、ビスなしで接着剤による接合へと向っている。たとえば、英国のジェット機、“コメット”は接着剤で接合された最初のジェット機である。米国の B-58 超音速爆撃機には、約 900 ポンドの接着剤が使用されている。これらの工業は、大半が政府関連事業のため、接着剤の価格は問題にならない。ぼう大な研究費が投下されている。かくして、航空機用にきわめて強力な混合系構造接着剤（熱硬化樹脂と熱可塑性樹脂、またはゴムとの混合）が続々開発され、きわめて多数の商品が市販されている。しかし、日本ではまだこの型の接着剤は皆無に等しい。“YS-11”の製作においても、輸入接着剤が使用された。また、宇宙開発のため、ポリベンジイミダゾール（融点 500°C）を始めとして、次々に新しい型の耐熱構造接着剤が開発されているが、日本ではまだ試作の段階で、輸入に頼るより方法

がない。米国では、旺盛な航空機工業の需要に支えられて、混合系構造接着剤が大量に、きわめて低価格で市販されている。これらのメーカーは数10社に達している。これらは、さらに自動車、車両、機械金属工業に進出している。現在、米国の自動車においては、今までのビス、ネジ、溶接、ハンダに代り、すでに1台約15kgの航空機用構造接着剤が使用されている。これらの混合系構造接着剤、または新しい型の耐熱構造接着剤がわが国でも大量に低価格で生産される時代がくれば、自動車、造船、車両、機械金属、橋梁工業において、生産ラインの革命が起ることであろう。これらの接着剤はすでに、航空機工業、電気工業へ輸入され始めている。自動車会社、クライスラーは接着剤専門会社を持ち、自動車、航空機関係の接着剤の先頭を走っている。Narmco は航空機と宇宙開発専門の接着剤メーカーである。Bloomington Rubber Co. はエポキシナイロン接着剤の開発により、航空機用接着剤専門メーカーとして注目を浴びている。これらの接着剤の生産と需要は日本ではほとんど零に近い。最近、二三のメーカーにより少量作られ始めた。接着剤にとっては全く処女地で、現在、将来の需要予想は不可能である。需要は開拓如何による。すでに英国では、鉄橋がボルトなしで接着剤によって作られ、ドイツではレールが枕木に大釘ではなく接着剤によって支えられている。日本では、この分野は処女地であるだけに、将来性のある分野と言えよう。昭和41年をスタートの年として、わが国でも、構造接着剤の開発と応用が今後積極的に推進されるべきであろう。

さて、次に、接着剤と、接着技術の進歩について、最近の状況を簡単にお伝えしたい。なにしろ、すべてのポリマーが接着剤として使用され、すべての工業材料が、すべての産業で接着され、使用されているので、個々の接着剤、技術、製品についてのべることは紙数の関係上、不可能である。ごく概略だけを紹介する。

III. 接着剤の進歩

1. 熱硬化性樹脂 表6に尿素樹脂、表7にメラミン樹脂、表8にフェノール樹脂の生産高と用途を示す。表9に木材用、表10に合板用接着剤を示す。表11、12にエポキシ樹脂の生産高と用途を示す。わが国で作られているのは、チッソノックスを除いては、従来のビスフェノールA型である。最近、次々と新しい型のエポキシが開発されている。チッソノックスは反応性希釈剤として使用でき、耐熱性が大きい。Shell でも多数の反応性希釈剤が開発された。Food Machinery Chem. の Oxiron (エポキシ化ポリブタジエン) は柔軟性が特長

表 6 尿素樹脂生産高

(単位, トン)

用 途	昭和35年	36 年	37 年	38 年	39 年
成 形	38,446	46,806	50,470	54,158	60,110
接 着	65,661	81,392	99,026	119,888	144,189
繊維加工	19,170	21,839	22,809	26,878	27,511
紙 加 工	3,040	3,492	4,221	5,421	6,838
そ の 他	1,587	1,967	2,132	2,884	2,313
合 計	127,904	155,496	178,658	209,229	241,815

表 7 メラミン樹脂

(単位, トン)

用 途	昭和35年	36 年	37 年	38 年	39 年	40 年
成 形	535	813	1,726	2,086	2,200	2,398
塗 料	3,303	4,254	4,654	5,998	6,617	6,498
繊維加工	1,345	1,644	1,836	3,379	2,582	2,406
紙 加 工	845	1,052	1,169	1,103	1,368	1,653
化粧板	2,998	4,999	5,816	9,369	11,796	12,341
接着剤その他	2,500	4,088	6,314	7,040	9,260	18,828
合 計	11,526	16,850	21,515	27,975	33,823	44,124

表 8 フェノール樹脂の生産高

(単位, トン)

用 途	昭和35年	36 年	37 年	38 年	39 年	40 年
成 形	18,774	21,506	21,004	22,648	24,672	22,599
積 層	12,857	17,248	16,322	19,622	22,131	22,452
シエルモド	3,281	4,572	4,886	5,811	6,808	8,586
木材加工	—	—	—	2,694	2,925	3,441
総生産高	42,803	55,621	56,205	65,065	77,622	76,622

表 9 昭和40年, 木材用接着剤

(通産省生産統計)

接 着 剤	生産高 (トン)	39年比	出 荷 (トン)	自家消費 (トン)	生産額 万円	円/kg	41 年 生 高産 (予 想) トン
フェノール樹脂	4,019	40.4%増	3,813	124	35,319	74	5,172
ユリヤ樹脂	153,803	5.1%増	124,588	29,026	526,104	42	172,848
メラミン樹脂	21,080	89.2%増	17,819	3,160	89,447	50	24,804
タンバク	8,217	11%減	8,150	—	56,908	70	7,452

表 10 合板用接着剤 (農林省統計調査部) (単位, トン)

	昭和37年	38 年	39 年	40 年	41 年 (予想)
尿 素 樹 脂	87,907	109,754	133,332	148,471	156,756
フェノール樹脂	2,194	1,800	1,438	861	2,028
メラミン樹脂	5,423	7,213	10,938	13,580	13,992
動植物系接着剤	1,966	1,913	1,291	1,096	1,044
その他の接着剤	1,088	1,673	4,168	4,927	6,108
増 量 剤	39,254	44,137	49,807	50,515	—

表 11 国産エポキシ樹脂

	生産高 昭和40年	能力, トン
三菱油化→シエル日本支社(エビコート)80% →チバ日本支社(アラルタイト)20%	6,000	7,500 (40年)
チッソ(チッソノックス)—U.C.C.(Unox)		
旭電化		4,000 (43年)
旭チバ(Dow, 旭化成, チバ, 旭ダウ)		

表 12 エポキシ樹脂の用途 (単位, トン)

	昭和36年	37 年	38 年
塗料, ライニング	1,160	1,350	1,900
注型(電気工業)	710	1,080	1,200
工 具	160	250	300
構造, 建築材料	68	200	250
接着剤	320	400	450
安定剤(PVC, その他)	480	520	600
研磨剤, その他	90	150	200
計	2,988	4,000	4,900

である。Dow の DEN 438 はエポキシノボラックで、260°C に耐える。Shell のエポソ 1031 は 500°F に耐える。Dow の DER 542 はブロム変性型で、耐熱性、耐燃性が高い。Shell の TPE ポリマー、エポノール 55, U.C.C. の Phenoxy はビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって得られる長鎖直鎖状ポリマー(重合度 50~100)で、熱可塑性樹脂である。

不飽和ポリエステルはエポキシと同様、常温硬化接着剤としても用いられるが、化粧板用の需要がきわめて大きい。その他、化粧板用に、最近、ジアリルフタレート樹脂、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンなどが進出してきた。

イソシアネートはゴム系接着剤の常温加硫にとってきわめて重要である。最近、ポリウレタンが接着剤、シーラントとして進出している。ポリウレタンのシーリング材は天候に対し極めて強い。現在日本では、2液タイプしか市販されていないが、米国ではすでに1液タイプが市販されている。1液タイプが開発されれば、需要は増大するであろう。最近日本でも1液タイプが現れた。

41年ドイツ、デグサ社の技術導入により、三菱レーヨンよりポリエステル・アクリレートが発売された。これは従来の不飽和ポリエステルのごとく、触媒、硬化剤の添加により常温で硬化する。今後、エポキシと競合するものと思われる。このタイプのものは、住友化学でも自社技術により開発され、42年には発売されるだろう。

2. 熱可塑性樹脂 表 13, 14 に酢酸ビニルモノマーの生産高を示す。表 15 に、ポリ酢酸ビニルの用途を示す。酢ビ系接着剤の最近の主な進歩としては次が上げ

表 13 酢酸ビニルモノマーの生産高 (単位, トン)

	酢酸ビニル モノマー	ポリビニル アルコール	ポリビニル ホルマール	ポリビニル ブチラール
昭和35年	71,575	28,116	330	273
36	108,031	42,161	407	340
37	125,399	55,546	341	422
38	146,836	61,196	435	504
39	164,779	69,339	452	555
40	190,442	81,547	358	579

表 14 酢酸ビニルモノマー生産高 (単位, トン)

	昭和40年	昭和42年 以降計画	備 考
日 本 合 成	54,000	62,400	カーバイド-アセチレン-アセトアルデヒド
電 気 化 学	36,000	48,000	"
昭 和 電 工	9,600		"
倉敷レイヨン	54,000		"
信越化学	7,200		"
日本カーバイト	6,000		"
新 日 産	6,000		"
水島合成化学 (日本合成-三 菱化成)		50,000 (43年)	エチレン-アセトアル デヒド
三井石油化学 (I.C.I.)		50,000 (申請中)	エチレン法
徳山石油化学 (昭和電工-I. C.I.)		30,000 (42年)	エチレン法
住友化学-ダイ セル(ヘキスト)		36,000	エチレン法

昭和40年	全生産高	200,000トン	内訳	ポバール用	58,572トン
	販売高	94,530 "		輸 出 用	2,847 "
				市 販	32,758 "
	ポバール用	81,547 "			

表 15 日米における酢酸ビニルの用途 (1964)

用 途	米 国 (t)	日 本 ¹⁾ (t)
接 着 剤	41,800 ²⁾	20,867
塗 料	46,800	
織 維 ・ 加 工	16,800	
紙 加 工	13,600	
チューインガム	—	3,300
塩化ビニル共重合	—	4,245
輸 出	—	2,285
そ の 他	7,700	2,764
合 計	126,700	33,525

註 1) ポリビニルアルコール用, 145,740 t

2) 90% がエマルジョン

られる。アクリル酸エステル共重合による内部可塑性, メタクリル酸メチル共重合, またはグラフトによる耐熱性, 耐水性向上, アクリル酸, クロトン酸共重合による熱硬化型, および粉末エマルジョンの開発, PVA を使用しない乳化重合。用途は家具木工, 繊維, 紙が圧倒的に多い。表 13, 16 にポリビニルアルコール (PVA) の

表 16 ポリビニルアルコールの用途

(昭和41年, 86,400トン)

用	途	年, トン
ビニロン用		49,128
輸	出	5,553
その他		25,000
内訳	繊維加工	35%
	紙加工	20%
	接着剤	10%
	乳化剤	10%
	フィルム	10%
	その他	15%

生産高, 用途を示す。接着剤としての特長は紙用の再湿糊で, ガムテープ, 封筒, 壁紙などに使用される。米国では, 安全性のため, 自動車のガラスは, ポリビニルブチラールで接着した合せガラスを使用することが法律で規定されているが, 日本では法律がないため, ポリビニルブチラールの接着剤としての需要は小さい。米国への輸出車には採用されている。輸出の増大に伴い, また41年より某自動車メーカーが安全ガラスの採用に踏み切ったため (1社だけ), ブチラールの需要が伸び始めた。ブチラール, またはホルマールとフェノール樹脂, またはエポキシ樹脂混合構造接着剤は航空機の接着に使用されているが, 日本ではブレーキシュー用 (日清紡績), ハニカム用 (大日本インキ) として若干作られている。

表 17, 18 にアクリル酸エステルモノマーの生産高と用途を示す。アクリル系接着剤には熱可塑性と熱硬化型とあるが, 繊維の接着剤として著しく伸びた。塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体が主として軟質塩化ビニル用接着剤として大量に使用されている (表 19)。ポリビニルエーテルはテープ, ラベル用の感圧接着剤として若干使用されている。一時, 国産されていたが, 現在は中止されている。ポリビニルピロリドンは水溶性で, 耐熱性が高く, 塩化ビニルをよく接着する。若干輸入されているが, 日本でも企業化を検討中である。塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸 3 元共重合体は, 塩ビ-鋼板の接着剤として知られる。後塩素化ポリ塩化ビニルが, ドイツとソ連で塩化ビニルの接着剤として使用され, 日本にも輸入されている。ナイロンとエポキシ, またフェノール樹脂を混合したものは, 航空機用接着剤としてきわめて重要である。日本にはないが, 東芝, その他で検討されている。メトキシメチル化ナイロンはナイロンの接着剤に使用される。ポリアミドはエポキシ樹脂の硬化剤と, ホットメルト接着剤がある。大日本インキで自社技術により作られていたが, 第一工業製薬が米国 General Mill の技術により工場建設中である。飽和ポリエステルには

表 17 アクリル酸エステル・モノマー

	昭和40年			増設計画 (トン)	備 考	単価, 円/kg
	能力(トン)	需 要 (トン)	稼 動 率			
東亜合成	16,800			20,000 (42年)	カーバイド-アセチレン (改良レッベ法)	240円
三菱油化(東海瓦斯化成)	6,000			6,000	プロピレン-アクロレイン (仏ユージン法)	
日本触媒				6,000 (42年)	プロピレンの酸化	180円
合 計	22,800	14,000	44%	32,000		

その他(計画中を含む): 日本瓦斯化学, 三菱レーヨン(U.C.C) 日本化薬(プロピレン法), 旭化成, 住友化学, 昭和電工, 東洋高圧, 三井石油化学, ダイセル

表 18 昭和40年, アクリル酸エステル・モノマーの用途

用 途	年, トン
繊維用(アクリル繊維の改質)	6,000
溶液重合	1,200
エマルジョン(共重合, その他)	6,000

表 19 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の用途

紙ワニス	30%
接 着 剤	25%
塗 料	10%
防湿セロハン	} 35%
アルミ箔(ヒートシール用)	

{ 溶液重合体, 月, 450 トン
粉末 月, 200 トン(内, 輸入 80 トン)

フィルム型と, ペレット状の接着剤がある。世界長が Goodyear (Videne) の技術により, ポリディーン(フィルム)を発売している。昭和40年に, 東洋紡績がペレット型のものを発売した。最近, 最も注目されているのは, エチレン-酢酸ビニル共重合体である。これはデュポンで開発され(Elvax), 37年に輸入され, 三井石油とデュポンとの合併会社, 三井ポリケミカルによって国産化された(エバレックス)。日本合成では大垣に中間プラントを完成, 水島で生産開始準備中である。東洋曹達, 出光興産, 徳山曹達もまた日本ポリケミカルを設立生産準備中である。なぜ注目されているか。これは現在すでに, 各種のポリマーとのブレンド用に注目されているが, 接着剤としては今後大発展するであろうホットメルト接着剤の本命と目されているからである。現在日本のホットメルト接着剤の主材はほとんど, エルパックスである。さらに耐水, ヒートシール性紙コーティングとして注目されている。酢酸ビニルの製法がエチレン法に転換すると, 装置産業のため, 大量に安価なエチレン-酢酸ビニル共重合体が提供されることであろう。さらに, デュポンではエマルジョンが作られているが, これは将来ポリ酢酸ビニルエマルジョン, およびゴムラテックスにとって非常な脅威になることであろう。

3. ゴム 天然ゴムはラテックス, 溶液として接着剤として広く使用されている。テープ用の感圧接着剤の主力は天然ゴムである。塩素化, 環化ゴムは金属とゴムの重要な接着剤である。再生ゴムの用途も広い。SBR テラックスはカーベットのバックコーティングに大量に使用される。スチレン-ブタジエン-ビニルピリジン3元共重合体はナイロンタイヤコードとゴムとの接着には必需品である。クロロプレン(表20)はゴム系接着剤の

表 20 クロロプレン生産高

	昭和40年	昭和41年以降	備 考
	能力, トン	増設後	
昭和電工(昭和ネオプレン)	12,000	16,000	カーバイド法
電気化学	13,000	16,000	"
電気化学(ブタジエン法)	中間プラント		

消費 { 内需 15,000 トン
輸出 10,000 トン

クロロプレン系接着剤 14,000 トン(41年予想)

本命である。国産化により, 万能接着剤としてあらゆる分野に急速に伸び, 酢ビエマルジョンの強敵となっている。ネオプレンのため, 靴の大部分は糸逢いから接着へ変った。ケミカルシューズ, サンドルははがれることがなくなった。ニトリルゴムは, 国産化されてより, 塩化ビニル用接着剤として伸びている。ニトリルゴム-フェノール樹脂混合タイプは構造接着剤として重要である。日本ではセメダイン, 横浜ゴムなどにおいて, 自動車のブレーキシュー用に作られている。ポリイソブチレン, ブチルゴムは粘着剤として, テープ, ラベルに用いられる。コーキングの用途も大きい。ポリサルファイド(チオコール)はエポキシの硬化剤として重要であるが, 最近, 建築のシーリング材として伸びている。しかし, 今後はシリコン, ポリウレタンにおさることであろう。2液性と, 臭いことが欠点になっている。合成ゴムラテックスが最近, 大企業によって大量生産されるようになった。これは繊維, 紙の分野に進出しているが, 低価

格のため、酢ビエマルジョン、アクリルエマルジョンの強敵となっている（表 21）。シリコン接着剤には各種のものがある。シリコン RTV（室温硬化ゴム）は短時間なら3,000～5,000°C に耐えるため、宇宙開発でシ

表 21 合成ゴムラテックスの用途（昭和40年）

ゴ	ム	工	業	3,695	トン
建	築	資	材	501	
織	維	加	工	6,847	
塗			料	421	
接			着	225	
プ	ラ	ス	チ	1,401	
ラ	ス	チ	ク	2,793	
ス	チ	ク	ス		
他			出		
輪					
計				16,835	

ーラントとして使用されている。日本でも、建築のシーラントとして、Dow Corning と G.E. の輸入品、信越化学の国産品が 39 年頃より使用されるようになった。天候に対して極めて安定なため、コーキング材は将来はシリコンとポリウレタンの競争になるだろう（表 22）。また、シリコン RTV は 200°C まで常用できる。耐熱性粘着剤がシリコンで作られている。このテープは

表 22 昭和40年、シール材（日本シーリング協会）月間 kg（年間、合計、3,404 トン）

種 類	建築土木	船舶	自動車	電 気	航空機	計	比率
油 性	238,000	—	6,700	—	—	244,700	89.5%
ポリサル	21,100	4,000	400	700	1,800	28,400	9.1%
ファイド							
ブチルゴム	4,500	400	1,600	—	—	6,500	1.3%
シリコン	3,800	—	—	300	—	4,100	0.1%
計	267,400	4,800	8,100	1,000	1,800	283,700	100%
比 率	94.3%	3.1%	1.7%	0.3%	0.6%	100%	

200°C まで使用できる（普通の粘着テープは 100°C 以下で駄目になる）。各種のシリコン・プライマーが U.C. C. から輸入され、信越化学から国産品が市販されている。41 年富士高分子により、酢酸の発生しない RTV が開発された。

4. モノマー型接着剤 今まで上げた接着剤はすべてポリマーである。モノマーを使用、接着工程中に重合、固化する方法は、すでに以前から歯科でメチルメタクリレートが使用されていたが、1958 年、イーストマンコダック社のシアノアクリレート（イーストマン

910）の開発により脚光を浴びることになった。シアノアクリレートは空気中の水の触媒作用により、1～2 分で重合固化する。日本では住友化学、東亜合成により国産化され、数社から販売されている。テトラエチレンジリコール・ジメタクリレート系接着剤は酸素の存在により安定で、酸素の発散により重合固化する。ネジのシールに使用される。G.E. により開発され、Loctite Corp で製造され、“ロックタイト”として39年頃輸入された。最近、東邦化成、鐘紡、住友化学で国産化された。

5. 混合系構造接着剤 熱硬化性樹脂（フェノールかエポキシ）とゴム（シリコンかニトリルゴム）または熱可塑樹脂（ナイロン、ブチラール、ホルマール）を組合せたものが、現在の米国の航空機用接着剤の主力である。日本には、フェノール-ニトリルゴム（プレーキシュー用）、フェノール-ブチラール（プレーキシュー用、ハニカム用）、エポキシ-ブチラール（ハニカム用）だけしかない。今後の開発が最も望まれる分野である。この型の接着剤の製法、性質については、特許だけで研究報告は皆無に近い。

6. 新しい耐熱性構造接着剤 ポリベンズイミダゾールは Narmco から“Imidite”として発売され、輸入されている。最近、Narmco から技術提携の話が持込まれている。デュポンでポリイミドが開発されたが、日立化成でポリイミドアミドが作られた。Westinghouse の Doryl (Diphenyloxide) が41年に三菱電機により国産化された。

（付記 各種の表は引用文献以外は、通産省、農林省の統計、または各種の新聞の記事から作成した）

（昭和41年12月24日受理）

文 献

- 1) M.V. Donnelly, G.E. Osburn, “*Handbook of Adhesives*” (Editor: I. Skeist), p. 14 (1962) Reinhold Publishing Corp. New York
- 2) I. Skeist, *Adhesion* 9 7/8, 3/4 (1965); 沖津, 接着科学の進歩講演会要旨 p. 119 (1966) 日本接着協会
- 3) *Modern Plastics* 42 5 (1965); 沖津, 同上
- 4) 大阪ケミカルマーケティングセンター, “接着剤の実態調査” p. 115 (1966)
- 5) 沖津, 接着科学の進歩講演会要旨 p. 128 (1966) 日本接着協会