

セルロイドのお話

セルロイドハウス横浜館副館長

松尾 和彦

セルロイド産業文化研究会大阪代表

大井 瑛

2019年 2月19日

おもちゃ映画ミュージアム

セルロイド製品あれこれ



ボート
昭和初／奥飛騨おもちゃ博物館蔵



乳母車
昭和初／奥飛騨おもちゃ博物館蔵
ゼンマイ仕掛けで、動くとバラン
ルが回転する



セルロイド製犬猫子
昭和初／奥飛騨おもちゃ博物館蔵
古くから子供の魔除けのまじない
に使われた犬猫子がモチーフ



小便小僧
昭和初／奥飛騨おもちゃ博物館蔵



製猫とアヒル
昭和初／奥飛騨おもちゃ博物館蔵



二福神
昭和初／奥飛騨おもちゃ博物館蔵

セルロイド製品





セルロイドとは

- ・何時発明された
1868年(明治元年)
- ・誰が発明した
アメリカ人ジョン・ウィスレイ・ハイアット
- ・発明の経緯は
当時流行していたビリヤードボールに使う象牙が不足していて代替物質の発明が危急の課題だった
- ・原材料は何か
硝化綿・樟脳・エチルアルコール・染顔料によって作られている
- ・日本には何時もたらされた
1877年(明治10年)神戸の外国人居留地22番館が最初である



John W. Hyatt – inventor of Celluloid,
father of the modern plastics industry



最初のセルロイド製品

1. 1868年にアメリカで象牙の代用品としてビリヤードボール用に開発されたセルロイドは、その後カラー、入れ歯、コルセットなどとして利用されました。
2. 日本では1877年(明治10年)にアメリカから輸入された6.6センチ四方のセルロイドを25円で購入した業者が、模造珊瑚珠に加工して一個3円で売り出しました。

※当時の物価は

- ・米10kg当り40～50銭
- ・蕎麦一杯8厘
- ・アンパン一個5厘
- ・大工の手間賃が一日50銭
- ・教員の初任給が5円

かなり高価なものでした。

日本でのセルロイド生産

日本での本格的な生産は1908年(明治41年)に堺セルロイド、日本セルロイド人造絹糸の両社が設立されてからです。

1. 最盛期は

- ・戦前の1934年(昭和9年)～1940年(昭和15年)で、毎年世界全体での生産の約40%にあたる10,000トン以上を生産しました。
- ・戦後は1951年(昭和26年)～1957年(昭和32年)が最盛期で6,000～8,000トンを生産しました。

2. 現在は

- ・日本国内での生産は1995年(平成7年)を最後に打ち切られています。但し今でも年に30トン程度の需要があり主に中国から輸入しています。

セルロイドの用途はどのようなものだった

頭髮用品	櫛類、ヘアーブラシ、ヘアーピン、その他頭飾り品
化粧用品	石鹸箱、コンパクト、パフ入れ、クリーム入れ、鏡枠
装身具	眼鏡枠、腕輪、詰襟カラー、ボタン
履物	靴踵、靴ベラ、下駄貼り
文房具	万年筆、ペン軸、ペン先、筆箱、計算尺、定規類、下敷き、ソロバン
日用品	歯ブラシ、傘の柄、湯桶、洗面器、裁縫箱、定期入れ、ナイフ柄
玩具	人形、風車、お面、ガラガラ、オルゴール、メリーゴーランド
運動具	卓球ボール、スキーソール、ゴルフクラブのネックソケット
楽器	ギターピック、ギターの胴、ドラム胴、三味線バチ、琴爪、琴柱
車両部品	自転車チェーンカバー、ハンドル、風防、方向指示器
医薬用品	眼帯、浣腸器、コルセット、義肢、義足
工業用品	バッテリーケース、目盛り板、印刷用文字盤、秤量皿
その他	名札、印鑑、置物、根付、パチンコ化粧板など約25,000種にのぼる 今でも万年筆、玩具などが作られています

セルロイドは何故燃えやすいか

セルロイドが燃えやすいのは材料の一つが可燃性物質の硝化綿だからです。

工業用硝化綿 $[C_6H_7O_2(OH)_{3x}(ONO_2)]_n$ のN%

N%	応用部門	溶剤
12.5～13.5	火薬	アセトン
11.8～12.4	フィルム、ラッカー、人絹、凝革	エタノール、メタノール、酢酸エチル、酢酸メチル、アセトン
11.2～11.7	フィルム	同上
10.7～11.1	セルロイド	同上

このようにN%が高くなると火薬となります。このようなことが燃えやすい要因です。

セルロイドはどのような条件下で燃え出すか

セルロイドは危険物取扱法では第五類とされています。

どのような条件下で燃え出すのでしょうか。

JIS-6701による規定では以下のようになっています。

発火点:170℃以上 耐熱度:7分以上

セルロイドが燃えやすいのは事実ですがガソリンやアセトンのように引火することはあり得ません。

引火、発火、着火

- ・引火:ガソリン、アセトンなどが気化しているときに火源があると燃え出す
- ・発火:一定温度以上が継続すると燃え出す。火源は必要ない
- ・着火:火源と直接接することによって燃え出す

セルロイドが原因とされた事故事例

・1932年12月16日	日本橋白木屋の火災	火元が玩具売り場だった	電球を取り換えているときに火花が散ってクリスマス飾りのモールに燃え移った セルロイドは延焼要因ではあるが出火原因ではない
・1951年6月3日	近江絹糸彦根工場の災	映画上映中の火災だった	不慣れな素人が操作していた 消防署への通報が2時間後だった
・1956年9月	大阪のキャバレー火災	焼け跡にセルロイドの荷物札があった	もし出火原因だったら燃え尽きているはずである

これらは何れもセルロイドが出火原因ではないのに、原因としたのは保険がおりるようにするためと、現場の人間に責任が及ばないようにするためにセルロイド犯人説を採ったものである。

セルロイドが原因の火災事故はあったか

- ・戦後の1952年における火災統計件数は

火災総数: 22,000件(1日約60件)

内セルロイド関連: 57件(週に1件)

- ・もし本当にセルロイドが自然発火するような危険物だったら毎日火災が起きているはずです。

また眼鏡が原因となった火災はないし、万年筆などセルロイドの文房具、歯ブラシ、石鹸箱、櫛などがタバコなどの火気により着火して火災が起きたという事例や、自然発火した例は全くありません。

- ・製品を作るときの切削くずなどを袋に入れ、風通しの悪い場所に置いていた時に発火した例はありますが、それは極めて特殊な例です。

セルロイドが危険とされた要因

- ・1954年(昭和29年)にニューヨークの消防署が日本製のセルロイド玩具は危険なものであるから輸入を制限するように言った。
- ・するとトーマス・レイン下院議員が「日本の燃えやすいセルロイド玩具の輸入を禁止すべきである」と米国関税当局と商務省に要請を行い可燃性物資法案を提出しました。
この法案は一度も審議されることなく廃案となりましたが、
- ・伊勢丹が広告を出したことで百貨店から消えました。
実はレイン議員は塩化ビニール業界の利益代表でありセルロイドの駆逐を狙っていたようです。



セルロイド玩具を締出す新聞広告

セルロイドハウス横浜館

セルロイドを一堂に展示する施設が2005年(平成17年)3月に開館したセルロイドハウス横浜館です。セルロイド製品、金型、書籍など約10万点を所蔵しています。中でも先ほど紹介しましたグリーティングカードにつきましては世界でも有数のコレクションです。



横浜館館長(岩井薫生)



大阪セルロイド会館

地下鉄今里駅の近くにある大阪セルロイド会館は、かつて櫛会館と呼ばれた建物で国の登録有形文化財にも指定されている。セルロイド産業文化研究会はこの建物に事務所を構えていますので近くにお越しの際にはご来館ください。

北館全景



南館全景



セルロイド会館銘板



横浜館の紹介

1. セルロイドハウス横浜権

横浜市港北区高田東1-20

電話: 045(549)6260

<http://www.celluloidhouse.com>

2. セルロイド産業文化研究会大阪

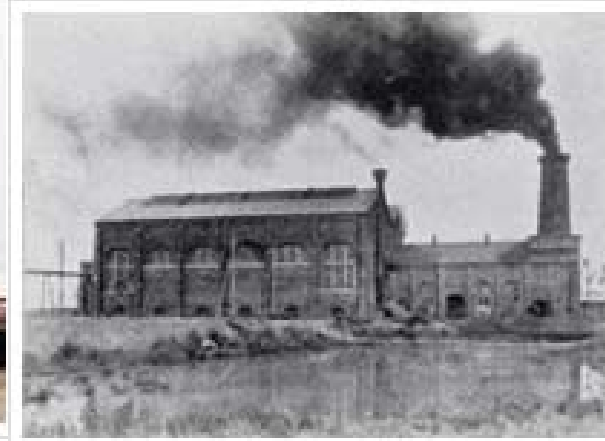
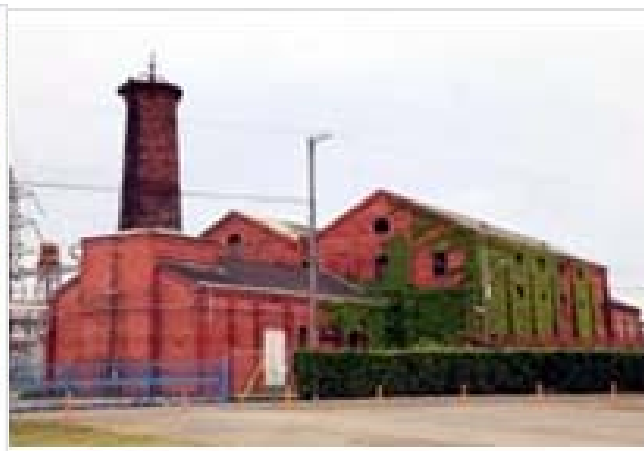
大阪市東成区大今里西2-5-12

(大阪セルロイド会館210号室)

電話: 06(6977)1300

化学遺産第009号

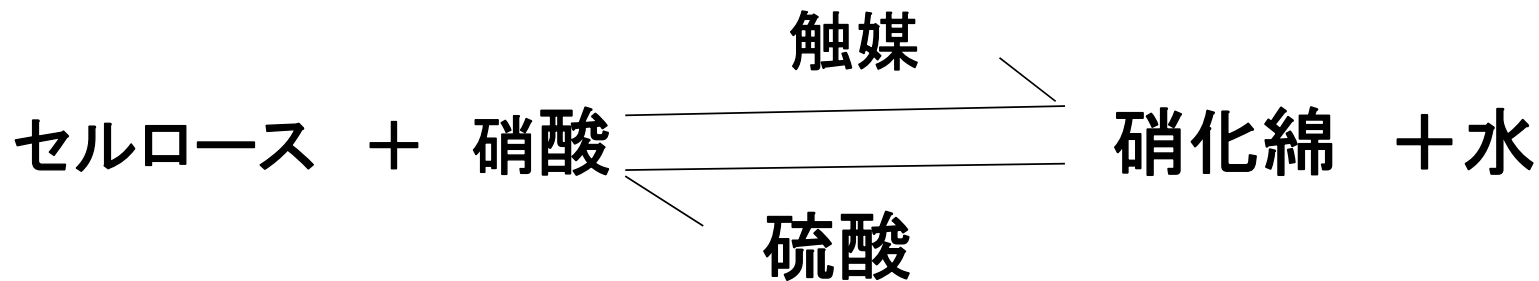
日本化学会の化学遺産委員会は日本の科学において特に貴重な資料を遺産として認定しています。現在まで46件認定されていますが、2011年(平成23年)に認定された第009号がセルロイド工業の発祥を示す建物及び資料となっています。



セルロイドの劣化

セルロイドは劣化していくと発火の危険性が増します。

正反応(エステル化)



逆反応(加水分解)

- ・水分すなわち湿度により反応が左向きものになります。
この時に発生した硝酸により酸性になると劣化していく。
- ・この反応は発熱反応であるので加速され更に硝酸が発生します。
この繰り返しにより劣化が進みます。

セルロイドの劣化現象と対策

劣 化	現 象	状 況	対 策
1)分解初期現象	・製品の変色	・着色剤の退色	・出来れば焼却
		・部分的な色褪せの場合	・劣化の評価
2)分解中期現象	・臭気の発生	・酸っぱい臭気	
		・ツーンとした刺激臭が有る	・焼却処分
	・表面の汗	・表面がべたついたり、	・劣化の評価
		・汗をかいている場合	
3)分解後期現象	・表面のひび	・表面にクラックやひび割れ	・即焼却
		・現象が有る場合	

セルロイドの劣化現象と対策

劣 化	現 象	状 況	対 策
1)分解初期現象	・製品の変色	・着色剤の退色	・出来れば焼却
		・部分的な色褪せの場合	・劣化の評価
2)分解中期現象	・臭気の発生	・酸っぱい臭気	
		・ツーンとした刺激臭が有る	・焼却処分
	・表面の汗	・表面がべたついたり、	・劣化の評価
		・汗をかいている場合	
3)分解後期現象	・表面のひび	・表面にクラックやひび割れ	・即焼却
		・現象が有る場合	

硝酸纖維素の安全性

フィルム用硝化綿(N=11.8%)の分解の緩和時間の関係
(ただし便宜上3%減量を生ずるに要する時間)

温度 ℃	緩和時間	
	日	年
0	3.89×10^6	10,700
10	6.61×10^5	1,810
20	1.32×10^5	362
30	2.88×10^4	79
40	6.61×10^3	18
50	1.90×10^3	5
60	5.01×10^2	1

セルロイドの保存

項 目		管 理 条 件
保管環境	温 度	・30℃以下で保管してください (最適条件:20℃)
	湿 度	・通風(換気)の良い場所で湿気少ない場所 (理想的には40%以下)
	保 管	・製品を重ねたり、密封容器等での保管をしない ・他の危険物と一緒に保管しない ・金属との接触を避ける ・発火しても他に延焼しないように保管してください
	照 明	・直射日光が当たる場所を避ける ・照明器具の間近に置かない
	火 気	・保管場所での喫煙等の火気厳禁 ・コンセントなど電気火花発生する側を避ける ・暖房機器などの側に置かない

セルロイドの手入れ方法

項 目		作 業 条 件
手入れ方法	汚 れ	・柔らかい布やウェットティシュペーパーで拭く ・中性洗剤を薄めた水溶液で洗い、落とした後は良く水洗し、風通しの良い日陰で乾燥してください。
	薬品付着	・酸、アルカリ等が付着した時は、すぐに水洗する。 ・有機溶剤の場合は慌てて拭き取らないで様子を見て火気に注意して常温で風乾をする。 ・ベンジン等の溶剤やクリーナー等のワックスは絶対に使用しないで下さい。セルロイドを溶かしてしまい、大切な品物を損なうことがあります。

＊補修をする場合はセルロイド横浜館に問い合わせをして下さい。

セルロイドの廃棄処分

手 順	方 法	注意事項
処理方法	・焼却処理をして下さい	・土中に埋めないで下さい ・一般廃棄ゴミに混入しないで下さい
準 備	・屋外で十分な空地を確保する	・複数の人で行う
	・消火用の水を準備する	・出きるだけ多く
	・20リットル缶(1斗缶)	・焼却用容器
焼 却	・1回に30g程度の量 ・20リットル缶に入れて	・火勢が強いので注意してください ・周辺への引火、延焼に注意して、 ・火傷などに気をつける

映画フィルムの保存

素 材	種 類	温度(℃)	湿度(%)
ナイトレートフィルム (硝化綿)	白黒フィルム	10 以下	20～50
	カラーフィルム	0 以下	20～30
トリアセテートフィルム (酢酸綿)		20 以下	20～50

* 参考文献記録映画保存センター、映像保存協会資料

1. 繊維素系プラスチック

- ・繊維素 $C_6H_7O_2(OH)_3$
- ・硝酸セルロース(セルロイド) $C_6H_7O_2(OH)(ONO)_2$
- ・酢酸セルロース(樹脂用) $C_6H_7O_2(OH)(OCOCH)_2$
(フィルム用) $C_6H_7O_2(OCOH)_3$

2. 石油系プラスチック

- ・ポリエチレン(PE) $CH_2=CH_2$
- ・ポリプロピレン(PP) $CH_2-CH=CH_2$

2019/1/24

2019/2/22

セルロイドとフィルムの原料

1. セルロイド

- ・硝化綿
- ・(硝化度10.7～11.2)
- ・可塑剤(樟脳)
- ・アルコール

2. 映画フィルム

- ・酢酸綿
- ・(トリアセテート)
- ・可塑剤(THP)
- ・メチレンクロライド

3. 生地・ベース製造方法

- ・圧縮加工
- ・流延加工



2019



2019/2/22



2019/2/22



2019/2/22



2019/2/22



2019/2/22





2019/2/22







2019/2/22

ご清聴ありがとうございました

本日は沢山の方々にお集まりいただき、またご清聴していただきありがとうございました。

今回の講演につきましてのご質問、また調査・研究等の御依頼がありましたら遠慮なくご相談ください。

なお今回の講演はセルロイドハウス産業文化研究会公認のものであり内容につきましての権利等は当会に属しますので無断借用等は、なさらないようにお願いいたします。

写真につきましては2コマ目を除いて総てセルロイドハウス横浜館に於いて撮影されました所蔵品ですので、興味を持たれましたら是非ご来館ください。