

セルロイド用セルローズ原料の検討

佐藤 功

セルロイドの主原料であるセルローズは原則としてリントーを精製して使用されていた。しかし、他の原料が使用されていた時代もあった。これを時系列的に調査し、その要因を検討した。

状況は企業ごとに異なるため、まず企業史を調査し、主要各社の状況を把握した。これを縦覧して我が国セルロイドのセルローズ源の調達の変遷を明らかにした。加えて、このような経緯をたどった要因を考察した。

1. 各社のセルローズ原料調達状況

閲覧可能な社史や先行調査文献から企業別にセルローズ源に関する記述を抜き出した。調査対象企業は「情報の得やすさ」なので、セルロイド産業全体を代表しているものではない。また、事業が計画され、工場が建設され実際に稼働し製品が出荷されるまでには数年の時間を要す。このため、どの時点で実際の調達が始まったかを把握することは難しい。先行調査でも2、3年の違いがある。以下のリストは極力実態に即したつもりだが年代にはこのような特質があり、おおよその時期を示していることはご理解いただきたい。

(1) 大日本セルロイド、堺工場、網干工場（ダイセル）⁽¹⁾

- M43 (1910) 薄葉紙購入(王子製紙、東洋製紙)
- T8 (1919) 薄葉紙を堺で内製、
- S8 (1933) 製紙工程を網干に移管(富士フィルム向け印画紙生産のため)
- S11 (1936) ボロ高騰のため、天津でリントーを内製する。以降木浦、満州などにリントー工場を設置した。
内製リントー処理のため網干にリントー精製工程設置を設置した。
- S12 (1937) 純綿禁止令が発令され内地産ボロが使用できなくなる。
- S24 (1949) 製紙工場稼働

(2) 滝川セルロイド（タキロン）⁽²⁾

- T2 (1913) 薄葉紙購入
- S22(1947) 紙内製開始
工程図を見ると地球釜、漂白、製紙、乾燥を備えており、原料は粗リントーを使用していることが分かる。

(3) 大成化工⁽³⁾

- T9 (1920) 硝化綿創業以来、薄葉紙を購入(大平製紙、阿波製紙ほか)して使用していた。

(4) 筒中セルロイド⁽⁴⁾

- S4(1929) 硝化綿の生産を開始するが原料は薄葉紙を購入していた。

(5) 田島化工 (太平化学製品) ^(5、6)

T5(1916) ツボ式硝化でコロジオンを生産

S13(1938) 硝化綿生産開始

S24(1949) セルロイド生産開始 (リントーパルプ、木材パルプ)

(6) 日窒火薬 (旭化成) ⁽⁷⁾

S9(1934) 火薬用硝化綿製造開始、リントー使用 ⁽⁸⁾

S11(1936) チッソロイド生産開始 (王子製紙から薄葉紙購入)

S13(1938) 薄葉紙内製

2. セルローズ源の推移

明治20年(1887)ごろ、セルロイドの用途が拡大し、輸入生地を加工していた業者が生地の生産を試みた例がある。この時代は十分な知見がなく、カメ(身近にある耐酸性の容器は陶製のカメくらいしかなかった)にボロや古紙(江戸時代から日本は古着、反故紙の再利用が行われていた)を入れ、硝酸と硫酸を加えて攪拌する程度だった。セルローズ源としてリントーは知られていなかったし、入手は難しかった。生産された量が少なかったので量的にもボロ回収ルートでまかなえた。

明治40年(1907)ころに大きな変化があった。三井、三菱両財閥がセルロイド工場を建設し、外人技術者を招聘した。また、台湾総督府が樟腦の活用を促すため、海外技術書「セルロイド製法」を明治41年(1908)に翻訳出版した。この時期建設された工場ではセルローズ源は薄葉紙形態で使用しており、薄葉紙を製紙会社から購入した。製紙会社にとってセルロイド用薄葉紙は「特殊紙」であり小規模生産だった。このため蒸煮缶も地球釜と称されるごく小型のもので、小回りを利かせ、需要ごとの要求性能を満たす原料配合をし、蒸煮、精製条件を変えていた。当初は従来から使われていたボロ、紡績会社から出る落綿などが中心だったが、量的な拡大が進むとリントーも使用され始めたことが推察できる。もちろん木材パルプへの切り替えは絶えず念頭にあったが品質が確保できずセルロイドには使用できなかった。

セルロイドの生産が軌道に乗ると薄葉紙の内製化が始まる。大日本セルロイドは大正8年に堺で製紙を開始している。

昭和9年(1934)に日窒火薬は別途企業化していたベンベルグの知見からリントーの使用を始めている。

時代が下って、世界恐慌を切り抜けたころ、世界的なセルローズ源の不足が起きた。これは各地で起きた紛争や軍備拡張で火薬用の硝化綿需要が伸びたためだ。これに対処するため大日本セルロイドは昭和11年(1936)に中国天津にリントー工場を設け、リントー自給体制を構築した。ここで得られる粗リントーを精製するため網干に精製工程が設けられ、セルローズ源の一貫生産体制が完成した。

我が国セルロイド産業でのセルローズ源の変遷をまとめると表1(次頁)のようになる。

表1 セルロイド用セルローズ源調達法の推移

	生産形態	セルローズ源	
～M40 (1907)	手工業	ボロ、紡績くずなど	
M41 (1908) ～	近代工業生産	薄葉紙を購入	(製紙会社が調達)
T8 (1919) ～		薄葉紙内製	精製リントー
S9 (1934) ～		一貫生産	粗リントー

各社それぞれの事業展開に合わせた調達法が選ばれていた。滝川が一貫体制を完成させたのは昭和22年(1947)だ。田島、大成、筒中は薄葉紙での購入を続けていた。日室火薬はセルロイド(チッソロイド)参入前に硝化綿事業などを手掛けており、傘下に製紙、リントー精製機能を持っていたので立ち上げの一時期、王子製紙から薄葉紙を調達した以外は粗リントーからの一貫生産だった。

3. セルローズ源選定の諸要因^(9, 10)

(1) 木材パルプ指向

リントーは木材パルプに比べ高価なうえ、供給が不安定なため木材パルプへの変換意向が絶えずあった。特に薄葉紙を納入していた製紙会社はセルローズ源に関する多様な情報を持っていたため、この傾向は強かった。

現にビスコースレーヨン、酢酸セルローズ(アセテート)はほぼ完全に木材パルプに転換した。ニトロセルローズでも塗料用、火薬等、木材パルプが使われている分野がある。

ビスコース用木材パルプは溶解パルプ(DPと略記)と言われ、 α セルローズ率が高く、重合度も高い。セルローズ分の高い針葉樹をサルファイド法(SP)でパルプ化し、精製工程で α セルローズ割合を高めたものだ。

木材パルプを使用したセルロイドは強度など物性が劣り、黄変しやすいと言われている。また、にごりがあり透明用途では使えなかった。硝化反応が進みにくいとの課題があり、これらが解決できなかった。強度は重合度、黄変は残留リグニン、にごりは残留ヘミセルローズ、 β セルローズが原因だと見られる。

セルロイドでは原料形態が薄葉紙の時代が長く続いた。これは硝化反応の均一性が損なわれるといわれているが、よくわからない。結晶化度、結晶サイズなど二次構造の影響も考えられる。そもそも硝化反応は固(セルローズ)液(硝酸)反応なので不均一になりやすい。リントーの場合も必ず薄葉紙を細かく刻んで投入されていたので、固/液反応をより均一に起こさせるため微妙な要件があったことが推察される。

(2) ボロ回避指向

手工業時代は古衣料、古綿が主要な原料だったことが推定できる。日本では江戸時代から古衣料の再生、古綿の打ち直しが広く行われていた。また、庶民の衣料の大部分が木綿、麻でありほとんどがセルローズ系だったので異材料の混入リスクは小さかった。ただし、脱色がうまくできなかったため、ボロの中から白木綿のみを目視、手作業で選別していた。

工業化が進み紡績・レーヨン事業が勃興すると混紡の問題が出てくる。混紡技術の向上によりボロ選別が困難になった。特に戦時体制に入り「純綿禁止令」が出てレーヨン（ α 率が低く、低重合度）混紡が義務つけられるとボロはセルロイド原料に使えなくなった。

（３）先行事業、併営事業の影響

大日本セルロイドは写真フィルム事業の一環として印画紙用紙生産する機会にセルロイド用薄葉紙製紙工程を内製化した。

田島化工は祖業がコロジオン（硝化綿溶液）であり、溶液粘度が低いほど好ましいこともあり、リンターへのこだわりは薄かった。

日窒火薬は綿火薬から出発した。銅安法人絹（ベンベルグ）、薄葉紙（ダイナマイト包装用、レーヨン精錬用）製造部門を社内に保有しておりセルローズ源、処理法に関する知見が豊富だった。このため、当初から粗リンターを原料とし、薄葉紙内製が可能だった。

この他、塗料原料、フィルム、酢酸セルローズなど成形材料としてのセルロイド以外の分野はセルロイド原料に対する要求特性が異なる。これらを併営する機会にセルローズ源の見直しが行われた可能性がある。今後この視点から調査を進めたい。

（４）社会的要因

a. 戦争

最も影響されるのは戦争だ。第一次世界大戦では交戦国のセルロイド工場が綿火薬生産に動員され、セルロイド不足、セルローズ源不足を招いた。戦場から離れていた日本はこれを補充する役を担った。

日本が軍拡に走り、日中戦争を経て太平洋戦争までの間は日本のセルロイド工場が綿火薬に転換したため、セルロイド生産が制約を受けた。

棉栽培、綿紡績産業は世界中で行われているが、リントのみを使用しリンターを利用していない地域がまだ多い。セルローズ源が不足するとリンター収集地域の拡大によって需要を補ってきた。日中戦争時に大日本セルロイドが中国などで粗リンター生産に乗り出したのはその例だ。

b. 産業構造⁽¹¹⁾

セルロイド用の主要セルローズ源だったリンターは綿紡績業の廃棄物であり、リンター生産時には食用油を併産する。綿栽培地、そして紡績工場や搾油工場、さらには繊維製品や食用油の消費地は同一地域にあるわけではない、これらが存在し、かつ流通システムで結ばれていることがリンター生産の前提条件になる。

セルロイド産業発祥の地、アメリカではいずれの要素も国内に存在したため、セルローズ源としてリンターが位置づけられたとも見ることが出来る。それ以外の地域では意図的に創業したり、結び付けたりする必要があった。戦後日本でも綿実油の生産が始まり、国産リンターが生産されるようになった。⁽¹¹⁾

製紙業の役割も大きい。セルロイド工場の多くが製紙会社から薄葉紙として購入していた。製紙会社はいわばセルローズのプロだ。特に日本は和紙の伝統があり、紙幣、証券、障壁用書道用など繊維長の長いセルローズに対する要請が強かった。これに応えるために古

衣料、リントーパルプ（アメリカでは精製リントーが流通していた）活用技術を保有しており、セルロイド産業の要請にこたえることが出来た。

c. リサイクルシステム

先に述べたように、加工職人がセルロイド生地生産を試みていたころセルローズ源は古衣料由来のリントーが利用できた。日本は江戸時代から繊維のリサイクルが日常生活の中でごく普通に行われていた。これが彼らのセルローズ源になった。しかし、近代工場が発足し、量的拡大が進むとこのルートでの調達が進まなくなり、海外からの知見もあり、リントーシフトが徐々に起きた。

4. まとめと展望

セルロイドの主原料はセルローズ、樟脳、硝酸だ。このうち、樟脳は台湾経営と深くかかわっていたため、関心が高く、様々な形で考察されている。硝酸は硝石法からアンモニア酸化法への転換があったが、無機化学品なので品質的な問題は少ないため、肥料産業などと同時期にコスト原理で転換された。

これに対し、セルローズ源は木材パルプ主流の時代になっても品質的な課題があり、リントーを使い続けた。また、原料調達を製紙会社に依存している面があり、この分野は調査が遅れている。

本論ではセルローズ源の変遷を諸先輩の研究成果、社史などを調査した。わからないことが多く調査テーマを増やしてしまったかもしれない。さらに検討を続けてゆきたい。

5. 参考文献

- (1) 大日本セルロイド株式会社史
- (2) タキロンの歩み I セルロイドの時代
- (3) 大成化工のあゆみ 1925-2003
- (4) 筒中 50 年の歩み
- (5) 太平化学製品株式会社五十年史
- (6) セルロイド工業 太平化学製品株式会社
- (7) 旭化成 80 年史
- (8) 旭化成火薬 30 年史 (S38)
- (9) 硝化棉工業会四十年誌 (H10)
- (10) セルロイドと高分子プラスチック産業～栄枯盛衰のドラマ～岩井薫生

Polyfile 2013.3P12-

- (11) セルロイドハウス横浜館、セルロイドサロン No.262 ([salon262j.pdf](#))