

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7368928号
(P7368928)

(45)発行日 令和5年10月25日(2023.10.25)

(24)登録日 令和5年10月17日(2023.10.17)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 B 3/06 (2006.01) C 0 8 B 3/06

請求項の数 4 (全22頁)

(21)出願番号	特願2017-11241(P2017-11241)	(73)特許権者	000002901 株式会社ダイセル
(22)出願日	平成29年1月25日(2017.1.25)		大阪府大阪市北区大深町3番1号
(65)公開番号	特開2018-119051(P2018-119051 A)	(74)代理人	110000556 弁理士法人有古特許事務所
(43)公開日	平成30年8月2日(2018.8.2)	(72)発明者	鈴木 育浩 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株 式会社ダイセル内
審査請求日	令和1年11月13日(2019.11.13)	(72)発明者	芦田 裕也 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株 式会社ダイセル内
審査番号	不服2021-16038(P2021-16038/J 1)	(72)発明者	樋口 暁浩 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株 式会社ダイセル内
審判請求日	令和3年11月24日(2021.11.24)	合議体	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースアセテートおよび成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酢化度が5.2%以上5.6%以下であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が1.1.0%以下であり、重量平均分子量が100,000以上500,000以下であり、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnが2.15以上2.97以下であることを特徴とするセルロースアセテート。

【請求項2】

6%粘度が300 mPa・s以上2000 mPa・s以下であることを特徴とする、請求項1に記載のセルロースアセテート。

【請求項3】

構成糖分析において、グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合が9.7%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のセルロースアセテート。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロースアセテートを含有することを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースアセテートおよび成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

セルロースアセテートは、セルロース誘導体であるセルロースの有機酸エステルの一つであって、その用途は、衣料品繊維、タバコフィルター・チップ、プラスチック、フィルム、塗料、医薬品、食料、化粧品、建築用途など多岐にわたり、セルロース誘導体の中でも生産量が多く、工業的に重要なものである。

【0003】

代表的なセルロースアセテートの工業的製法としては無水酢酸を酢化剤、酢酸を希釈剤、硫酸を触媒とするいわゆる酢酸法が挙げられる。酢酸法の基本的工程は、(1) -セルロース含有率の比較的高いパルプ原料(溶解パルプ)を、離解・解砕後、酢酸を散布混合する前処理工程と、(2)無水酢酸、酢酸および酢化触媒(例えば硫酸)よりなる混酸で、(1)の前処理パルプを反応させる酢化工程と、(3)セルロースアセテートを加水分解して所望の酢化度のセルロースアセテートとする熟成工程と、(4)加水分解反応の終了したセルロースアセテートを反応溶液から沈澱分離、精製、安定化、乾燥する後処理工程より成る(特許文献1、非特許文献1)。

10

【0004】

以上のような方法で製造されるセルロースアセテートを素材として用い成形加工して得られる繊維、フィルム、プラスチックの色相は一般に若干の黄色を帯びており、要求される他の諸性質を満足していても外観に難があり、この点で商品価値の低下を招いている。

20

【0005】

それ故、セルロースアセテートの黄色性を低減するために白色顔料、蛍光増白剤、漂白剤、酸化防止剤を成形時に添加するなどの二次的な対応がなされているのが一般的である。例えば、タバコフィルターにおいては二酸化チタンなどの顔料を添加させることが一般的に行われている。かかる対応が本質的な解決策でないことは言うまでもなく、又、その効果にも限界がある。

【0006】

一方、黄色性を低減し、色相の優れたセルロースアセテートを直接得る試みも為されてきた。例えば、黄色性の主要因であると指摘されている木材パルプ中のヘミセルロース成分(非特許文献2、3)に対して、セルロースアセテート製造時に有機溶媒を添加することや(特許文献2)、二酸化セルロースを良好な溶解性を有する溶媒に一旦溶解した後、これを回収することで(特許文献3)、透明性に優れたセルロースアセテートを取得できることが開示されている。しかしながら、これらの技術は -セルロース含有率の低い低品位パルプを用いるときのみ効果を及ぼすものであって、 -セルロース含有率の高いパルプを用いる際は利用できない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開昭56-059801号公報

特開平06-157601号公報

特開平06-157602号公報

40

【非特許文献】

【0008】

【文献】Macromol. Symp. 2004, 208, 49-60

J. D. Wilson, R. S. Tabke, Tappi, 57, 77 (1974)

F. L. Wells, W. C. Shattner, A. Walker, Tappi, 46, 581 (1963)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 9 】

近年、セルロースアセテートの成形体に薄い色を付ける事が好まれるようになり、より高い透明性を生かしたファッション性が追求されるようになったことから、より高いレベルで黄色性を解決してより優れた色相を有する、透明性に優れたセルロースアセテートが求められている。しかしながら、従来の技術では、このような高い透明性を有するセルロースアセテートを得ることはできなかった。本発明の主たる目的は、透明性の優れたセルロースアセテートおよびその成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するために、本発明者らは、透明性の優れたセルロースアセテートを開発するべく、鋭意研究を行った。その結果、意外にもセルロースアセテートのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率を12%以下にすることで高品位木材パルプを用いるのみでは到達できない優れた透明性を持つセルロースアセテートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

10

【 0 0 1 1 】

本発明の第一は、酢化度が52%以上59%以下であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が12%以下であることを特徴とするセルロースアセテートに関する。

20

【 0 0 1 2 】

前記セルロースアセテートは、6%粘度が30 mPa・s以上200 mPa・s以下であってよい。

【 0 0 1 3 】

前記セルロースアセテートは、重量平均分子量が50,000以上500,000以下であってよい。

【 0 0 1 4 】

前記セルロースアセテートは、構成糖分析において、グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合が97%以上であってよい。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の第二は、前記セルロースアセテートを含有することを特徴とする成形体に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、優れた透明性を有するセルロースアセテートおよびその成形体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図1】セルロースアセテートの分子量分布の一例を示すグラフである。

40

【図2】セルロースアセテートのピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率とYI値との関係を示すグラフである。

【図3】セルロースアセテートのピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率と吸光度法色相との関係を示すグラフである。

【図4】成形体としたセルロースアセテートのピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率とYI値との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

以下、好ましい実施の形態の一例を具体的に説明する。本開示のセルロースアセテートは酢化度が52%以上59%以下であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによ

50

り測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が12%以下である。

【0019】

[酢化度]

本開示のセルロースアセテートの酢化度は、52%以上59%以下であるところ、酢化度の下限值としては、53%以上であることが好ましく、53.7%以上であることがより好ましく、54%以上であることがさらに好ましい。酢化度が52%未満であると、得られる成形体の寸法安定性、耐湿性、又は耐熱性などが低くなる。一方、酢化度の上限值としては、57%以下であることが好ましく、56%以下であることがより好ましく、55.5%以下であることがさらに好ましい。酢化度が59%を超えると、得られる成形体の強度に優れるが脆くなり、例えば、衣料用等の繊維材料、メガネやサングラスのフレーム等の成形品として用いる場合、これらの用途に適した伸度等のやわらかさを得るために可塑剤を大量に添加する必要性が生じ、ブリードアウトを生じる可能性が高くなる。

10

【0020】

ここで、酢化度とは、セルロース単位重量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセレート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

【0021】

なお、上記の測定法に準じて求めた酢化度を下記式でアセチル置換度に換算することができる。これは、最も一般的なセルロースアセテートの置換度の求め方である。下記式によれば、例えば、酢化度52%はアセチル置換度で2.21、酢化度59%はアセチル置換度で2.71となる。

20

$$DS = 162.14 \times AV \times 0.01 / (60.052 - 42.037 \times AV \times 0.01)$$

DS: アセチル置換度

AV: 酢化度(%)

【0022】

[ゲルパーミエーションクロマトグラフィー]

本開示のセルロースアセレートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が12%以下であるところ、その上限値は11.0%以下であることが好ましく、10.0%以下であることがより好ましく、9.0%以下であることがさらに好ましい。ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が12%を超えると、セルロースアセレートの黄色味が強くなる傾向がある。一方、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率の下限値は1.0%以上であることが好ましく、4.0%以上であることがより好ましく、6.0%以上であることがさらに好ましい。ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率を1.0%未満にしようとする、安定して製造することが難しくなる。また、4.0%未満とすると、色相の改善により得られる透明性が6.0%以上のものとそれほど異ならないにもかかわらず収率が低下する。

30

40

【0023】

ここで、低分子量成分とは、セルロースアセレートのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する成分をいう。ピークトップ分子量とは、示差屈折計による最大強度を有する分子量をいう。低分子量成分としては、例えば、当該セルロースアセレートの構成糖によるダイマー、トリマー、及びオリゴマー等の重合度の低い成分を挙げることができる。

【0024】

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布における全領域のピーク面積

50

に対するピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有するピーク面積の割合をいう。

【0025】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布（ゲルパーミエーションクロマトグラム）は、横軸に分子量、縦軸にRI（示差屈折計による強度）をとるものである。

【0026】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量及び分子量分布の測定方法としては、以下のものが挙げられる。すなわち、N-メチル-2-ピロリドンに0.1mol/LとなるようにLiBr（臭化リチウム）を添加した溶液（以下「溶液A」という）にセルロースアセテートを溶解した溶液を、カラム接続したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（本体：（株）島津製作所製 HPLC Prominence+解析プログラム：Lab Solutions Ver. 5.73）を用いて、55の温度でRI（示差屈折計）にて測定する。カラムは、ガードカラム（アジレント・テクノロジー（株）製 PolyPore GUARD サイズ50×7.5mm）と本カラム（前段カラム：アジレント・テクノロジー（株）製 PolyPore サイズ300×7.5mm、後段カラム：アジレント・テクノロジー（株）製 PolyPore サイズ300×7.5mm）から成る。また、使用（測定）条件は、移動相：溶液A、カラム温度：55

にて行う。尚、ポリマーの分子量及び分子量分布の算出には、アジレント・テクノロジー（株）製のポリメチルメタクリレート（M-M-10セット）の既知の分子量と該セルロースアセテートのGPC測定値（Retention Time）との関係を用いる。このようにして得られるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布（ゲルパーミエーションクロマトグラム）の一例を図1に示す。図1の横軸は、分子量、縦軸はRI（示差屈折計による強度）である。

【0027】

[6%粘度]

本開示のセルロースアセテートは6%粘度が30mPa・s以上200mPa・s以下であることが好ましい。また、6%粘度の下限値は40mPa・s以上であることがより好ましく、50mPa・s以上であることがさらに好ましく、60mPa・s以上であることが最も好ましい。6%粘度が30mPa・s未満であると、成形体を得ようとする場合に、射出成型における流動性が高すぎ金型から洩れ出る可能性が高くなる。一方、6%粘度の上限値は180mPa・s以下であることがより好ましく、160mPa・s以下であることがさらに好ましく、140mPa・s以下であることが最も好ましい。6%粘度が200mPa・sを超えると、成形体を得ようとする場合に、射出成型における流動性が低く成形体の表面平滑性が悪化する可能性がある。

【0028】

6%粘度は、セルロースアセテートの製造における後述の酢化工程およびケン化熟成工程における反応時間、触媒量、反応温度、反応濃度を適宜調整することにより調整することができる。

【0029】

ここで、6%粘度は、セルロースアセテートを95%アセトン水溶液に6wt/vol%となるよう溶解させ、オストワルド粘度計を用いた流化時間により求められるものである。

【0030】

[重量平均分子量]

本開示のセルロースアセテートは重量平均分子量が50,000以上500,000以下であることが好ましい。また、重量平均分子量の下限値は100,000以上であることがより好ましく、140,000以上であることがさらに好ましく、180,000以上であることが最も好ましい。重量平均分子量が50,000未満であると、射出成型における流動性が高すぎ金型から洩れ出る可能性が高くなる。一方、重量平均分子量の上限値は400,000以下であることがより好ましく、300,000以下であることが更

に好ましく、250,000以下であることが最も好ましい。重量平均分子量が500,000を超えると、射出成型における流動性が低く成形体の表面平滑性が悪化する可能性がある。

【0031】

ここで、重量平均分子量(Mw)とは個々の分子にその分子量を掛けて加重平均をとった値であり、GPCで測定する。なお、数平均分子量(Mn)は単純な1分子あたりの平均値であり、GPCで測定する。

【0032】

Mw/Mnの値が比較的大きい場合、つまり、分子量のばらつきが比較的大きい場合でも、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が12%以下とすることでYI値と吸光度法色相が低く、透明性が優れるセルロースアセテートを得ることができる。

10

【0033】

[構成糖比]

本開示のセルロースアセテートは構成糖分析において、グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合が97%以上であることが好ましく、97.5%以上であることがより好ましく、98.0%以上であることがさらに好ましく、98.5%以上であることが最も好ましい。グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合は97%未満であると、セルロースアセテートが黄色を帯びる傾向があるため望ましくない。

20

【0034】

構成糖分析におけるグルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合は以下の方法により求めることができる。

【0035】

セルロースアセテートを硫酸によって加水分解し、炭酸バリウムによって中和し、ろ紙およびイオン交換フィルターによってろ過した後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)法のうち、HPLC-CADによって得られたデータからグルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量を算出し、グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合を求めることができる。

【0036】

[セルロースアセテートの製造]

セルロースアセテートの製造方法について詳述する。本開示に係るセルロースアセテートの好ましい製造方法としては、原料セルロースに酢酸または1~10重量%の硫酸を含む酢酸(含硫酢酸)を一段または二段に分けて添加して前処理活性化する活性化工程(i)と、硫酸触媒の存在下で、前処理活性化したセルロースを酢化する酢化工程(ii)と、前記硫酸触媒を部分中和し、硫酸触媒(又は残存硫酸)の存在下で熟成するケン化熟成工程(iii)と、精製及び乾燥処理(iv)と、粉碎工程(v)と、セルロースアセテートに含まれる低分子量成分を低減する工程(vi)とを含む一連の工程を経ることが挙げられる。当該製造方法において、特に精製及び乾燥処理(iv)は、適宜その採否を選択できる、任意工程である。なお、一般的なセルロースアセテートの製造方法については、「木材化学」(上)(右田ら、共立出版(株)1968年発行、第180頁~第190頁)を参照できる。

30

40

【0037】

(原料セルロース)

本開示のセルロースアセテートの原料となるセルロース(パルプ)としては、木材パルプ(針葉樹パルプ、広葉樹パルプ)や綿花リントナーなどが使用できる。これらのセルロースは単独で又は二種以上組み合わせてもよく、例えば、針葉樹パルプと、綿花リントナー又は広葉樹パルプとを併用してもよい。

【0038】

リントナーパルプについて述べる。リントナーパルプは、セルロース純度が高く、着色成分

50

が少ないことから、成形品の透明度が高くなるため好ましい。

【0039】

次に、木材パルプについて述べる。木材パルプは、原料として安定供給できるため及びリントーに比ベコスト的に有利であるため好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹前加水分解クラフトパルプ等が挙げられる。また、木材パルプは、広葉樹前加水分解クラフトパルプ等を綿状に解砕した解砕パルプを用いることができる。解砕は、例えば、ディスクリファイナーを用いて行うことができる。

【0040】

また、原料セルロースのセルロース含量は、不溶解残渣を少なくし、成形品の透明性を損なわないため、90重量%以上であることが好ましく、92重量%以上であることがより好ましく、95重量%以上であることがさらに好ましく、97重量%以上であることが最も好ましい。

10

【0041】

原料セルロースがシート状の形態で供給されるなど、以降の工程で取扱いにくい場合は、原料セルロースを乾式で解砕処理する工程を経ることが好ましい。

【0042】

(活性化工程(i))

原料セルロースに酢酸または1~10重量%の硫酸を含む酢酸(含硫酢酸)を添加して前処理活性化する活性化工程(i)において、酢酸及び/または含硫酢酸は、原料セルロース100重量部に対して、好ましくは10~500重量部を添加することができる。また、セルロースに酢酸及び/または含硫酢酸を添加する方法としては、例えば、酢酸もしくは含硫酢酸を一段階で添加する方法、または、酢酸を添加して一定時間経過後、含硫酢酸を添加する方法、含硫酢酸を添加して一定時間経過後、酢酸を添加する方法等の酢酸または含硫酢酸を2段階以上に分割して添加する方法等が挙げられる。添加の具体的手段としては、噴霧してかき混ぜる方法が挙げられる。

20

【0043】

そして、前処理活性化は、セルロースに酢酸及び/または含硫酢酸を添加した後、17~40℃下で0.2~48時間静置する、または17~40℃下で0.1~24時間密閉及び攪拌すること等により行うことができる。

【0044】

(酢化工程(ii))

硫酸触媒の存在下で、前処理活性化したセルロースを酢化する酢化工程(ii)において、例えば、酢酸、無水酢酸、および硫酸からなる混合物に、前処理活性化したセルロースを添加すること、または前処理活性化したセルロースに、酢酸と無水酢酸の混合物および硫酸を添加すること等により酢化を開始することができる。

30

【0045】

また、これらの混合物には、酢酸と無水酢酸とが含まれていれば、特に限定されないが、酢酸と無水酢酸との割合としては、酢酸300~600重量部に対し、無水酢酸200~400重量部であることが好ましく、酢酸350~530重量部に対し、無水酢酸240~280重量部であることがより好ましい。

40

【0046】

酢化反応における、セルロース、酢酸と無水酢酸の混合物、および硫酸の割合としては、セルロース100重量部に対して、酢酸と無水酢酸の混合物は500~1,000重量部であることが好ましく、濃硫酸は5~15重量部であることが好ましく、7~13重量部であることがより好ましく、8~11重量部であることがさらに好ましい。

【0047】

酢化工程(ii)において、セルロースの酢化反応は、20~55℃下で酢化を開始した時から30分~36時間、攪拌することにより行うことができる。

【0048】

また、セルロースの酢化反応は、例えば、攪拌条件下、酢化を開始した時から5分~3

50

6時間要して20～55に昇温して行うこと、または、攪拌条件下、外部から反応系の内外には一切の熱は加えず行うことができる。酢化反応初期は固液不均一系での反応となり解重合反応を抑えつつ酢化反応を進ませ未反応物を減らすため可能な限り時間を掛けて昇温するのが良いが、生産性の観点からは、2時間以下、さらに1時間以下で昇温を行うことが好ましい。

【0049】

また、酢化反応にかかる時間（以下、酢化時間ともいう。）は、30～200分であることが望ましい。ここで、酢化時間とは、原料セルロースが反応系内に投入され、無水酢酸と反応を開始した時点から中和剤投入までの時間をいう。

【0050】

（ケン化熟成工程（iii））

前記硫酸触媒を部分中和し、硫酸触媒（又は残存硫酸）の存在下で熟成するケン化熟成工程（iii）において、前記酢化反応により、硫酸は硫酸エステルとしてセルロースに結合しているため、前記酢化反応終了後、熱安定性向上のためこの硫酸エステルをケン化して除去する。ケン化熟成に際して、酢化反応停止のために水、希酢酸、又は酢酸マグネシウム水溶液などの中和剤を添加する。そして、水を添加する場合、セルロースアセテートを含む反応混合物中に存在する無水酢酸と反応して酢酸を生成させ、ケン化熟成工程後のセルロースアセテートを含む反応混合物の水分量が酢酸に対し5～70mol%になるように添加することができる。5mol%未満であると、ケン化反応が進まず解重合が進み、低粘度のセルロースアセテートとなり、70mol%を超えると、酢化反応終了後のセルロースエステル（セルローストリアセテート）が析出しケン化熟成反応系から出るため、析出したセルロースエステルのケン化反応が進まなくなる。

【0051】

ここで、希酢酸とは、1～50重量%の酢酸水溶液をいう。また、酢酸マグネシウム水溶液は、5～30重量%であることが好ましい。

【0052】

なお、セルロースアセテートを含む反応混合物とは、セルロースアセテートを得るまでの各工程におけるセルロースアセテートを含む混合物のいずれも指す。

【0053】

また、セルロースアセテートを含む反応混合物における硫酸イオン濃度が高いと効率よく硫酸エステルを除去することができないため、酢酸マグネシウム等の酢酸のアルカリ土類金属塩の水溶液又は酢酸-水混合溶液を添加して不溶性の硫酸塩を形成させることにより、硫酸イオン濃度を低下させることが好ましい。セルロースアセテート100重量部（セルロース換算）に対し、セルロースアセテートを含む反応混合物の硫酸イオンを1～6重量部に調整することが好ましい。なお、例えば、セルロースアセテートを含む反応混合物に酢酸マグネシウムの酢酸-水混合溶液を添加することにより、酢化反応の停止とセルロースアセテート100重量部（セルロース換算）に対する硫酸イオンの重量比の低下とを同時に行うこともできる。

【0054】

ケン化熟成の時間（以下、熟成時間ともいう。）は、特に限定されないが、酢化度を52%以上59%以下に調整する場合、100～300分間行うことが好ましく、目的の酢化度とするためにはその時間を適宜調整すればよい。ここで、熟成時間は、中和剤の投入開始からケン化反応停止までの時間をいう。

【0055】

また、ケン化熟成は、好ましくは50～100、特に好ましくは70～90の熟成温度で20～120分間保持することにより行う。ここで、熟成温度とは、熟成時間における反応系内の温度をいう。

【0056】

ケン化熟成工程においては、水と無水酢酸との反応熱を利用することにより、反応系全体を均一でかつ適正な温度に保持することができるため、酢化度が高すぎるものや低すぎ

10

20

30

40

50

るものが生成することが防止される。

【0057】

(精製及び乾燥処理(i v))

精製及び乾燥処理(i v)のうち、精製は、セルロースアセテートを含む混合物と水、希酢酸、又は酢酸マグネシウム水溶液等の沈澱剤とを混合し、生成したセルロースアセテート(沈澱物)を分離して沈殿物を得、水洗により遊離の金属成分や硫酸成分などを除去することにより行うことができる。ここで、セルロースアセテートの沈殿物を得る際に用いる沈澱剤としては、水または希酢酸が好ましい。セルロースアセテートを含む反応混合物中の硫酸塩を溶解し、沈澱物として得られるセルロースアセテート中の硫酸塩を除去しやすいためである。

10

【0058】

特に、前記熟成反応の後(完全中和の後)、セルロースアセテートの熱安定性を高めるため、水洗に加えてさらに、必要に応じて安定剤として、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物、特に水酸化カルシウムなどのカルシウム化合物を添加してもよい。また、水洗の際に安定剤を用いてもよい。

【0059】

セルロースアセテートを含む反応混合物と沈澱剤を混合する具体的な手段としては、セルロースアセテートを含む反応混合物と沈澱剤とを業務用ミキサーを用いて攪拌する方法、またはセルロースアセテートを含む反応混合物に沈澱剤を添加し、二軸ニーダーを用いて練り込む方法などが挙げられる。例えば、業務用ミキサーを用いて攪拌する方法の場合、セルロースアセテートを含む反応混合物とセルロースアセテートを沈澱させるのに必要量の沈澱剤とを一度に混合し、攪拌する。二軸ニーダーを用いて練り込む方法の場合、沈澱剤を数回に分けてセルロースアセテートを含む反応混合物に添加することができるが、沈澱点を超える直前において、セルロースアセテートを含む反応混合物の0.5~2倍量の沈澱剤を一度に添加することが好ましい。

20

【0060】

セルロースアセテート(沈澱物)の分離は、沈澱剤の混合の後、ろ過、遠心分離などにより行うことが好ましい。

【0061】

精製及び乾燥処理(i v)のうち、乾燥は、その方法としては特に限定されず、公知のものを用いることができ、例えば、送風や減圧などの条件下乾燥を行うことができる。乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥が挙げられる。

30

【0062】

(粉碎工程(v))

粉碎工程(v)について、セルロースアセテートの沈殿物を粉碎する方法は限定されない。粉碎は、慣用の粉碎機、例えば、サンプルミル、ハンマーミル、ターボミル、アトマイザー、カッターミル、ビーズミル、ボールミル、ロールミル、ジェットミル、ピンミルなどを用いることができる。また、凍結粉碎、常温での乾式粉碎、または湿式粉碎でもよい。中でも、粉碎処理能力に優れることから、ハンマーミルまたはターボミルを用いることが好ましい。

40

【0063】

(低分子量成分を低減する工程(v i))

セルロースアセテートについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布において、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率を12%以下とするためには、セルロースアセテートに含まれる低分子量成分を低減する工程(v i)を経る必要がある。

【0064】

セルロースアセテートに黄色を帯びさせる原因となる着色物質としては、分子量の低いセルロースアセテートを含む多糖類のアセテート化合物が主なものであることを本発明者らは見出した。セルロースアセテートに含まれる低分子量成分を低減する工程(v i)は

50

、このような分子量の低い多糖類のアセテート化合物を低減しようとするものである。なお、このような分子量の低い多糖類のアセテート化合物の分子量としては、例えば、10,000程度のものが挙げられる。

【0065】

セルロースアセテートに含まれる低分子量成分を低減する工程(vi)において採用可能な方法は、低分子量成分と高分子量成分を分離することができれば、特に限定されるわけではないが、例えば、低分子量成分を溶出可能な溶媒で洗浄する方法(以下、「洗浄処理」と称する場合がある。)、液体クロマトグラフィーを利用する方法、及び低分子量成分を溶出可能な溶媒に溶解して希薄溶液とした上で逆浸透膜を利用して低分子量成分を除去する方法等を挙げることができる。なお、セルロースアセテートに含まれる低分子量成分を低減する工程(vi)に係るセルロースアセテートは、種々の形態、例えば、粉末状、粒状、繊維状、フレーク状などのいずれであってもよい。

10

【0066】

粉碎工程(v)後のセルロースを低分子量成分を溶出可能な溶媒で洗浄する方法について詳述する。この方法に用いる溶媒、つまり洗浄溶媒としては、セルロースアセテートを完全に溶解することなく、膨潤又は部分的に溶解する溶媒を使用することが好ましい。セルロースアセテートを膨潤又は部分的に溶解する溶媒は、低分子量成分を溶解・溶出可能な溶媒であればよく、ピークトップ分子量の1/4を超える分子量を有する高分子量成分を分画できる限り、溶媒に溶解する低分子量成分及び高分子量成分の割合は特に制限されない。セルロースアセテートの低分子量成分を除去し、高分子量成分を効率よく得るためには、常温(25)で、固形分濃度10重量%となるようにセルロースアセテートを溶媒に分散・溶解させたとき、溶媒に分散・溶解したセルロースアセテートのうち0.1~30重量%、好ましくは1~25重量%、さらに好ましくは1~15重量%を溶解する溶媒を用いるのが好ましい。0.1重量%未満であると、繰り返し洗浄しても低分子量成分を溶出できず、30重量%を超えると経済的でなく、収率が優れるなど工業的に効率よくセルロースアセテートを製造することが困難となる。

20

【0067】

このような洗浄溶媒の選択に際しては、溶解度パラメーターを参照できる(例えば、H. Burrell; Off. Dig., 29, 1069 (1957))。また、この溶解度パラメーターは、例えば、J. H. Hildebrand, R. L. Scott; "Solubility of Non-electrolytes" Chap. 20, Reinhold (1950)に記載されているように、下記式に従って求めることができる。

30

$$= (E/V)^{0.5}$$

〔式中、Eはモル蒸発熱(cal)を示し、Vは分子容(cc)を示す〕。

【0068】

選択可能な溶媒としては、以下のものが例示できる。アセトン(10.0)(括弧内は溶解度パラメーターの値、以下同じ)、メチルエチルケトン(9.3)、ジエチルケトン(8.8)、メチルイソブチルケトン(8.4)、ジイソプロピルケトン(8.0)、ジイソブチルケトン(7.8)などのケトン類;ジブチルエーテル(7.1)、ジオキサン(9.9)、テトラヒドロフラン(10.2)などのエーテル類;ギ酸(12.1)、酢酸(10.2)、プロピオン酸(9.9)、酪酸(10.5)などの有機酸;酢酸メチル(9.6)、酢酸エチル(9.1)、酢酸イソプロピル(8.4)、酢酸ブチル(8.5)、酢酸アミル(8.5)、酢酸セロソルブ(8.7)、プロピオン酸メチル(8.9)、プロピオン酸エチル(8.4)、乳酸エチル(10.0)などのエステル類;メチルセロソルブ(9.9)、エチルセロソルブ(10.5)、ブチルセロソルブ(8.9)、メチルセロソルブアセテート(9.2)、セロソルブアセテート(10.0)などのセロソルブ類;エチルカルピトール(9.6)、プロピルカルピトール、ブチルカルピトール(8.9)などのカルピトール類;クロロホルム(9.3)、ジクロロメタン(10.2)、ジクロロエタン(9.5)、四塩化炭素(8.6)などのハロゲン化炭化水素類;二

40

50

トロエタン(11.1)、ニトロプロパン(10.3)などのニトロ化合物；アセトニトリル(11.9)、N,N-ジメチルホルムアミド(12.1)、N,N-ジエチルホルムアミド(10.6)、ジメチルアセトアミド(10.8)、ジエチルアセトアミド(9.9)などの非プロトン性極性溶媒；及びこれらの混合溶媒など。

【0069】

低分子量成分を効率よく溶出するためには溶解度パラメーターは、7~12.5、8~12、8.5~11.5、9~11、9~10.5の順に好ましい。

【0070】

上記選択可能な溶媒とその他の溶媒を混合して混合溶媒として用いることもできる。この場合、上記選択可能な溶媒としては、溶解度パラメーターが7~12.5の溶媒を、その他の溶媒としては、溶解度パラメーターが14以上の溶媒を混合して用いることが好ましい。上記その他の溶媒として、水を用いる場合は、上記選択可能な溶媒として、親水性溶媒、特にアセトン、酢酸などの水溶性溶媒とともに用いることが好ましい。

10

【0071】

洗浄溶媒として上記選択可能な溶媒に、その他の溶媒のうち、例えば水及び/又はアルコール類などの貧溶媒を含む混合溶媒を用いると、セルロースアセテートの必要以上の溶解を抑えて、低分子量成分を選択的に溶出させることが可能となるため好ましい。貧溶媒の割合は、セルロースアセテートの低分子量成分を溶出可能な範囲で選択すればよいが、例えば、洗浄溶媒全体の5~95重量%、好ましくは、30~70重量%程度である。

【0072】

前記溶媒の使用量は、特に制限されず、広い範囲から選択でき、例えば、セルロースアセレート10重量部に対して、10重量部以上200重量部以下が好ましく、50重量部以上150重量部以下がより好ましい。

20

【0073】

洗浄処理の方法としては、例えば、前記洗浄溶媒中にセルロースアセテートを浸漬又は分散させる方法、前記洗浄溶媒をセルロースアセレートに湿潤又は含浸させた後、必要に応じて前記洗浄溶媒を追加して、ろ過及び遠心分離などにより溶媒とセルロースアセレートとを分離する方法などが挙げられる。また、必要に応じて、低分子量成分の溶出効率を高めるため、加温又は加熱下、例えば、30~溶媒沸点の範囲(例えば、40~90程度)で行ってもよい。

30

【0074】

溶媒による洗浄処理に供されたセルロースアセレートは、ろ過、遠心分離などにより分離され、乾燥される。乾燥は、その方法としては特に限定されず、公知のものを用いることができ、例えば、送風や減圧などの条件下乾燥を行うことができる。乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥が挙げられる。

【0075】

次に、液体クロマトグラフィーを利用する方法について詳述する。ポリマーの分子量分布を測定する手段として用いる公知の液体クロマトグラフィーを利用する方法、特に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を利用する方法が挙げられる。この方法は、ポリマーの希薄溶液をカラムに通すと分子量が大きいものほど充填剤(ゲル)の細孔にはまりづらくなるため、分子量が大きいものほど障害が少なく速くカラムを通過することを利用して分子量の高低によって分子を分離するものである、この性質を利用して所望する分子量領域のものを選択的に分集することができる。

40

【0076】

その他、低分子量成分を溶出可能な溶媒に溶解して希薄溶液とした上で逆浸透膜を利用して低分子成分を除去する方法が挙げられる。

【0077】

先述のとおり、セルロースアセレートに含まれる低分子量成分を低減する工程(vi)において採用可能な方法は、低分子量成分と高分子量成分を分離することができれば、特に限定されるわけではない。高分子化合物は多分散性を有しているため、高分子化合物を

50

分子量に応じて分別しようとする試みは高分子化合物の研究の歴史と同様の長い期間に渡って行われてきているものであり、それらの知見に基づく分集方法は本発明において全て適用することができる。

【 0 0 7 8 】

[成形体]

本開示のセルロースアセテートを含む成形体は、本開示のセルロースアセテートを成形することにより得られる。成形方法としては、射出成形、押出成形、真空成形、異型成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形、ガス注入成形等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

当該成形体の形状は特に制限されないが、例えば、ペレット、フィルム、シート、ファイバーなどであってよい。これらは、O A・家電機器分野、電気・電子分野、通信機器分野、サニタリー分野、自動車等の輸送車両分野、家具・建材等の住宅関連分野、雑貨分野等において適した形状である。

【 0 0 8 0 】

本開示のセルロースアセテートを含む成形体は、本開示のセルロースアセテートと可塑剤を混合、乾燥することにより、可塑剤が吸着したセルロースアセテートを用いて成形することにより製造してもよい。具体的には、例えば、可塑剤が吸着したセルロースアセテートを、一軸又は二軸押出機などの押出機で混練してペレットに調製する方法、加熱ロールやバンバリーミキサー等の混練機で溶融混練して調製する方法が挙げられる。また、ペレットに調製した後、例えば、T - ダイを装着した一軸または二軸押出機を用いて、再溶解し、フィルム等を成形してもよい。

【 0 0 8 1 】

本開示のセルロースアセテートに可塑剤を混合する場合、セルロースアセテートと可塑剤との混合は、遊星ミル、ヘンシェルミキサー、振動ミル、ボールミルなどの混合機により行うことができる。短時間で均質な混合分散が可能であるため、ヘンシェルミキサーを用いることが好ましい。また、混合の程度は特に限定されるものではないが、例えば、ヘンシェルミキサーの場合、好ましくは10分～1時間混合する。

【 0 0 8 2 】

また、セルロースアセテートと可塑剤の混合後、乾燥を行うことができる。乾燥方法としては、例えば、50～105℃で、1～48時間静置して乾燥する方法が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

可塑剤としては、例えば以下のものを挙げることができる。芳香族カルボン酸エステル [フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシルなどのフタル酸ジ C 1 - 12 アルキルエステル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸 C 1 - 6 アルコキシ C 1 - 12 アルキルエステル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸 C 1 - 12 アルキル・アリール - C 1 - 3 アルキルエステル、エチルフタリルエチレングリコレート、ブチルフタリルブチレングリコレートなどの C 1 - 6 アルキルフタリル C 2 - 4 アルキレングリコレート、トリメリット酸トリメチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ 2 - エチルヘキシルなどのトリメリット酸トリ C 1 - 12 アルキルエステル、ピロメリット酸テトラオクチルなどのピロメリット酸テトラ C 1 - 12 アルキルエステルなど] ; リン酸エステル [リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニルなど] ; 脂肪酸エステル [アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ブトキシエトキシエチル・ベンジル、アジピン酸ジブトキシエトキシエチルなどのアジピン酸エステル、アゼライン酸ジエチル、アゼライン酸ジブチル、アゼライン酸ジオクチルなどのアゼライン酸エステル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチルなどのセバシン酸エステル、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチルなど] ; 多価アルコール (グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) の低級脂肪酸エステル [トリアセチン、ジグリセリントトラアセテートなど] ; グリコー

10

20

30

40

50

ルエステル（ジプロピレングリコールジベンゾエートなど）；クエン酸エステル〔クエン酸アセチルトリブチルなど〕；アミド類〔N-ブチルベンゼンスルホンアミドなど〕；エステルオリゴマー（カプロラクトンオリゴマーなど）などを含有してもよい。これらの可塑剤は、単独でまたは二種以上組み合わせ使用してもよい。

【0084】

これらの可塑剤の中でも、セルロースアセテートと相溶性が良いため、フタル酸ジエチル、リン酸トリフェニルまたはトリアセチンを用いることが好ましい。

【0085】

本開示に係るセルロースアセテート100重量部に対し、これらの可塑剤を40重量部程度まで添加しても、成形体の製造工程通過性の低下が生じにくい。成形体の製造工程通過性の低下の例としては、例えば、セルロースアセテートの成形体製造工程において、可塑剤を添加したセルロースアセテートをホッパーを用いて押出機に送る場合に、ホッパー内でブリッジが生じること等が挙げられる。本開示に係るセルロースアセテート100重量部に対し、可塑剤の添加量は、20～40重量部が好ましく、24～36重量部がより好ましく、26～34重量部がさらに好ましい。可塑剤の添加量が、20重量部未満であると、成形体のスポット状の斑が生じやすくなり、40重量部を超えると、成形体の曲げ強さが低くなる。

【0086】

セルロースアセテートと可塑剤の混合時に、成形体の用途・仕様に応じ、慣用の添加剤として、例えば、他の安定化剤（例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐光安定剤など）；着色剤（染料、顔料など）；帯電防止剤；難燃助剤；滑剤；アンチブロッキング剤；分散剤；流動化剤；ドリッピング防止剤；抗菌剤などを含んでもよい。また、他のセルロースエステル（例えば、セルロースプロピオネート、セルロースブチレートなどの有機酸エステル、硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロースなどの無機酸エステル）や他の高分子などを併用してもよい。

【実施例】

【0087】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲が限定されるものではない。

【0088】

後述する実施例に記載の各物性は以下の方法で評価した。

【0089】

< 酢化度 >

セルロースアセテートの酢化度は、ASTM-D-817-91（セルロースアセテートなどの試験方法）における酢化度の測定方法により求めた。乾燥したセルロースアセテート1.9gを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒（容量比4：1）150mlに溶解した後、1N-水酸化ナトリウム水溶液30mlを添加し、25℃で2時間ケン化した。フェノールフタレインを指示薬として添加し、1N-硫酸（濃度ファクター：F）で過剰の水酸化ナトリウムを滴定した。また、上記と同様の方法でブランク試験を行い、下記式に従って酢化度を算出した。

$$\text{酢化度}(\%) = [6.5 \times (B - A) \times F] / W$$

（式中、Aは試料での1N-硫酸の滴定量（ml）、Bはブランク試験での1N-硫酸の滴定量（ml）、Fは1N-硫酸の濃度ファクター、Wは試料の重量を示す）。

【0090】

< 6%粘度 >

セルロースアセテートの6%粘度は、下記の方法で測定した。三角フラスコに乾燥試料3.00g、95%アセトン水溶液を39.90g入れ、密栓して約1.5時間攪拌した。その後、回転振盪機で約1時間振盪して完溶させた。得られた6wt/vol%の溶液を所定のオストワルド粘度計の標線まで移し、25±1℃で約15分間整温した。計時標線間の流下時間を測定し、次式（1）により6%粘度を算出した。

10

20

30

40

50

6 % 粘度 (m P a · s) = 流下時間 (s) × 粘度計係数 (1)

【 0 0 9 1 】

粘度計係数は、粘度計校正用標準液 [昭和石油社製、商品名「 J S - 2 0 0 」 (J I S Z 8 8 0 9 に準拠)] を用いて上記と同様の操作で流下時間を測定し、次式 (2) より求めた。

粘度計係数 = { 標準液絶対粘度 (m P a · s) × 溶液の密度 (0 . 8 2 7 g / c m ³) } / { 標準液の密度 (g / c m ³) × 標準液の流下秒数 (s) (2)

【 0 0 9 2 】

< 重量平均分子量 (M w)、数平均分子量 (M n)、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率 >

10

セルロースアセテートの重量平均分子量 (M w)、数平均分子量 (M n)、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率 (%) は、下記条件を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により求めた。

【 0 0 9 3 】

G P C 測定条件

ガードカラム : P o l y P o r e G U A R D サイズ 5 0 × 7 . 5 m m (アジレント・テクノロジー株式会社)

カラム : P o l y P o r e サイズ 3 0 0 × 7 . 5 m m × 2 本 (アジレント・テクノロジー株式会社)

溶離液 : N M P + 0 . 1 M L i B r

20

サンプル濃度 : 0 . 5 0 % w / v

注入量 : 5 0 μ L

カラム温度 : 5 5

流量 : 0 . 5 m L / m i n

検出器 : R I (示差屈折計)

装置 : H P L C P r o m i n e n c e + 解析プログラム L a b S o l u t i o n s V e r . 5 . 7 3 (株式会社島津製作所製)

標準試料 : ポリメチルメタクリレート (M - M - 1 0 セット) (アジレント・テクノロジー株式会社)

【 0 0 9 4 】

30

< 構成糖分析 >

セルロースアセテートを硫酸によって加水分解し、炭酸バリウムによって中和し、ろ紙およびイオン交換フィルターによってろ過した後、高速液体クロマトグラフィー (H P L C) 法のうち、H P L C - C A D (A g i l e n t 1 2 0 0 シリーズシステム) から得られたデータを用いて、グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量を算出し、グルコース、キシロースおよびマンノースのモル含量の和におけるグルコースのモル含量の割合を求めた。

【 0 0 9 5 】

H P L - C A D C 測定条件は、以下のとおりである。

カラム : A s a h i p a k N H 2 P - 5 0 4 E (4 . 6 m m I . D . × 2 5 0 m m)

40

ガードカラム : A s a h i p a k N H 2 P - 5 0 G 4 A (4 . 6 m m I . D . × 1 0 m m)

カラム温度 : 2 0

移動相 : 水 / アセトニトリル = 2 5 / 7 5 (v / v)

移動相流速 : 1 . 0 m L / m i n

【 0 0 9 6 】

検出器 : C o r o n a P l u s C A D 検出器 (E S A B i o s c i e n c e s 製)

窒素ガス圧力 : 3 5 p s i

ネブライザー : 3 0

【 0 0 9 7 】

50

< Y I 値 (イエローインデックス値) >

セルロースアセテートの Y I 値は、セルロースアセテート溶液の透過光における Y I 値を測定した。装置は日本電色工業製、商品名「 S p e c t r o C o l o r M e t e r S Q 2 0 0 0 」を用い、測定条件は測定径 3 0 m m、C 光源、2 ° 視野、E X C L U D E (正反射無し) を選択した。乾燥させたセルロースアセテート 1 2 g に、メタノール 8 . 8 g、及び塩化メチレン 7 9 . 2 g を加えて溶解させ、脱泡した溶液を 4 5 m m (L) × 4 5 m m (W) × 1 0 m m (D) ガラスセルに入れ Y I 値を測定した。Y I 値が小さいほどセルロースアセテートの黄色味が少なく、色相に優れることを意味する。

【 0 0 9 8 】

< 吸光度法色相 >

セルロースアセテート濃度既知の D M S O 溶液をサンプルとして調製し、波長 = 4 3 0 n m の吸光度および波長 7 4 0 n m の吸光度をそれぞれ測定して吸光度の差を求め、さらにセルロースアセテート濃度を 1 0 0 % 換算して得られた値を吸光度法色相とする。セルロースアセテートの吸光度法色相は、下記の方法で測定した。

【 0 0 9 9 】

(1) セルロースアセテートの含水率測定

赤外線水分計 (M E T T L E R T O L E D O H B 4 3) を用いて、セルロースアセテートの含水率を測定し、記録用紙に記録した。

【 0 1 0 0 】

(2) 吸光度の測定

まずサンプル調製を行った。1) 三角フラスコに D M S O 9 5 . 0 0 g を計量した。2) 三角フラスコにスターラー回転子を入れ、セロファン、シリコン栓をして攪拌した。3) セルロースアセテートサンプル 5 . 0 0 g を薬包紙等に計量し攪拌している三角フラスコ内に添加した。4) セロファン、シリコン栓をしてスターラーで 1 h r 攪拌した。5) 回転振盪機 (高速) で 2 h r 振盪した。6) 回転振盪機から取り外した後 3 0 分間静置し脱泡し、サンプルを調製した。

【 0 1 0 1 】

次に、吸光度の測定を行った。サンプル調製後直ちに、つまり回転振盪機から取り外した後 3 0 分間静置し脱泡した後直ちに、島津製作所社製 U V - 1 7 0 0 にて波長 = 4 3 0 n m および 7 4 0 n m の吸光度を測定した。具体的には、1) 測定する 3 0 分以上前に装置の電源を入れ、装置が安定化したことを確認した。2) 1 0 c m ガラスセルにレファレンス、ブランク液として D M S O を入れベースライン補正を行った。3) 三角フラスコ内のサンプルを気泡が発生しないように 1 0 c m ガラスセルに移した。4) 手前の測定側セルをサンプルが注入されたガラスセルに入れ替えた。5) スタートボタンを押して測定を開始した。6) 表示された測定結果を記録用紙に記録した。

【 0 1 0 2 】

(3) 吸光度法色相

以下の計算式で得られた数値をセルロースアセテートのその溶媒における「吸光度法色相」値とした。

吸光度法色相 ($c m^{-1}$) = 吸光度 (A - B) / セル厚 (c m) / セルロースアセテート濃度 (重量 %) × 1 0 0

吸光度 : 分光光度計 島津製作所社製 U V - 1 7 0 0

A : 4 3 0 n m の吸光度 (液の黄色味を測定)

B : 7 4 0 n m の吸光度 (液の濁りを測定 : ベースライン)

セルロースアセテート濃度 (重量 %) : 絶乾セルロースアセテート重量 (g) / セルロースアセテート溶液全体重量 (g) × 1 0 0

絶乾セルロースアセテート重量 (g) : セルロースアセテートの重量 (g) × (1 - 含水率 (%)) / 1 0 0

含水率 (%) : 上記赤外線水分計で測定した値

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

波長 430 nm における吸光度法色相は、その値が小さいほどセルロースアセテートの黄色味が少なく、色相に優れることを意味する。

【0104】

<セルロースアセテート成形体の Y I 値>

セルロースアセテート成形体の色相は、ASTM E 313 - 73 に準拠して、ペレットの反射光における Y I 値（イエローインデックス値）を測定して評価した。装置はコニカミノルタ社製分光測色計 CM - 5 を用い、測定条件は測定径 30 mm、D 65 光源、10° 視野、SCE を選択した。シャーレ測定用校正ガラス CM - A 212 を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックス CM - A 124 をかぶせてゼロ校正を行い、続いて内蔵の白色校正板を用いて白色校正を行った。白色校正板 CM - A 210 を用いて測定を行い、 L^* が 99.16 ± 0.05 、 a^* が -0.07 ± 0.02 、 b^* が 0.02 ± 0.01 、Y I が -0.02 ± 0.01 となることを確認した。ペレットの測定は、内径 30 mm、高さ 50 mm の円柱ガラス容器にペレットを 40 mm 程度の深さまで詰めて測定を行った。ガラス容器からペレットを取り出してから再度測定を行う操作を 2 回繰り返し、計 3 回の測定値の平均値を用いた。Y I 値が小さいほど成形体の黄色味が少なく、色相に優れることを意味する。

10

【0105】

<比較例 1>

セルロース含量 97.8 wt % の針葉樹サルファイトパルプをディスクリファイナーで綿状に解砕し、解砕パルプを得た。100 重量部の解砕パルプ（含水率 8 %）に 26.8 重量部の酢酸を噴霧し、良くかき混ぜた後、前処理として 60 時間静置し活性化した（活性化工程）。

20

【0106】

活性化したパルプを、323 重量部の酢酸、245 重量部の無水酢酸、13.1 重量部の硫酸からなる混合物に加えた。当該混合物は予め 5 に冷却しておいた。40 分を要して 5 から 40 の最高温度に調整し、パルプを混合物に加えた時点から 90 分間酢化した（酢化工程）。中和剤（24 % 酢酸マグネシウム水溶液）を、硫酸量（熟成硫酸量）が 2.5 重量部に調整されるように 3 分間かけて添加した。さらに、水を添加し、反応浴水分（熟成水分）濃度を 52 mol % とした後、反応浴を 65 分かけて 75 に昇温した。なお、熟成水分濃度は、反応浴水分の酢酸に対する割合をモル比で表わしたものに 100 を乗じて mol % で示した。その後、85 で 100 分間熟成を行ない、酢酸マグネシウムで硫酸を中和することで熟成を停止し、セルロースアセテートを含む反応混合物を得た（熟成工程）。

30

【0107】

得られたセルロースアセテートを含む反応混合物に希酢酸（10 wt %）を二軸ニーダーを用いて練り込み、練込沈澱方式でセルロースアセテートを沈澱させた。このとき、セルロースアセテートを含む反応混合物に対し、3 回に分け希酢酸を練り込んだ。セルロースアセテートを含む反応混合物に対し 1 回目に 0.4 倍量（重量比）の希酢酸（10 wt %）を練り込み反応混合物が均一になった後、2 回目に 0.5 倍量（重量比）、3 回目に 0.6 倍量（重量比）、合計で 1.5 倍量（重量比）を添加した。希酢酸（10 wt %）を 3 回目に 0.6 倍量（重量比）添加した際に沈澱が生じた。

40

【0108】

沈澱したセルロースアセテートを水洗し、希水酸化カルシウム水溶液（20 ppm）に浸漬した後、濾別し乾燥し、マキノ式粉砕機（榎野産業株式会社製、型番：DD - 2 - 3.7）を用いて粉砕した。粉砕条件は、回転速度 2450 rpm、スクリーン径 5.0 mm とした。

【0109】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ピークトップ分子量の 1/4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、Y I 値、吸光度法色相をそれぞれ測定した。結果は、表 1 に示し

50

た。

【 0 1 1 0 】

< 比較例 2 >

反応浴水分（熟成水分）濃度を 5 0 m o l % とし、8 5 で 1 1 0 分間熟成を行った点以外は、比較例 1 と同様にしてセルロースアセテートを得た。

【 0 1 1 1 】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（M n）、重量平均分子量（M w）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、Y I 値、吸光度法色相をそれぞれ測定した。結果は、表 1 に示した。

10

【 0 1 1 2 】

< 比較例 3 >

セルロース含量 9 8 . 0 w t % の針葉樹サルファイトパルプを使用した点以外は、比較例 1 と同様にしてセルロースアセテートを得た。

【 0 1 1 3 】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（M n）、重量平均分子量（M w）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、Y I 値、吸光度法色相を測定した。結果は、表 1 に示した。

【 0 1 1 4 】

< 比較例 4 >

8 5 で 1 1 0 分間熟成を行った点以外は、比較例 1 と同様にしてセルロースアセテートを得た。

20

【 0 1 1 5 】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（M n）、重量平均分子量（M w）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、Y I 値、吸光度法色相を測定した。結果は、表 1 に示した。

【 0 1 1 6 】

< 実施例 1 >

比較例 4 で得られたセルロースアセテート 1 0 重量部に 3 5 w t % 酢酸水溶液 9 0 重量部を加えた後、4 5 で 1 時間攪拌してセルロースアセテート溶液を得た。セルロースアセテート溶液を布バッグ（三栄化工株式会社製、ポリエステル 2 0 0 T）でろ過した後、ろ物を蒸留水 1 5 0 重量部で洗浄、遠心脱水（回転数 1 0 0 0 r p m、3 分間）した。その後、8 0 にて 1 2 時間乾燥しセルロースアセテートを取得した。

30

【 0 1 1 7 】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（M n）、重量平均分子量（M w）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、Y I 値、吸光度法色相を測定した。結果は、表 1 に示した。

【 0 1 1 8 】

< 実施例 2 >

比較例 4 で得られたセルロースアセテート 1 0 重量部に 5 0 w t % 酢酸水溶液 9 0 重量部を加えた後、4 5 で 1 時間攪拌しセルロースアセテート溶液を得た。セルロースアセテート溶液を布バッグ（三栄化工株式会社製、ポリエステル 2 0 0 T）でろ過した後、ろ物を蒸留水 1 5 0 重量部で洗浄、遠心脱水（回転数 1 0 0 0 r p m、3 分間）した。その後、1 0 0 にて 1 2 時間乾燥しセルロースアセテートを取得した。

40

【 0 1 1 9 】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（M n）、重量平均分子量（M w）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、Y I 値、吸光度法色相を測定した。結果は、表 1 に示した。

【 0 1 2 0 】

< 実施例 3 >

50

比較例 4 で得られたセルロースアセテート 10 重量部に 50 wt % アセトン酢酸溶液 90 重量部を加えた後、45 で 1 時間攪拌しセルロースアセテート溶液を得た。セルロースアセテート溶液を布バッグ（三栄化工株式会社製、ポリエステル 200 T）でろ過した後、ろ物を蒸留水 150 重量部で洗浄、遠心脱水（回転数 1000 rpm、3 分間）した。その後、80 にて 12 時間乾燥しセルロースアセテートを取得した。

【0121】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、YI 値、吸光度法色相を測定した。結果は、表 1 に示した。

【0122】

< 実施例 4 >

セルロース含量 98.4 wt % のコットンリンターパルプをディスクリファイナーで綿状に解砕した。100 重量部の解砕パルプ（含水率 8 %）に 15.4 重量部の酢酸を噴霧し、良くかき混ぜた後、前処理として 60 時間静置した後に、38.1 重量部の酢酸および 1.2 重量部の硫酸を噴霧し、良くかき混ぜた後 1 時間静置し活性化した（活性化工程）。

【0123】

活性化したパルプを、334 重量部の酢酸、241 重量部の無水酢酸、11.9 重量部の硫酸からなる混合物に加えた。当該混合物は予め 5 に冷却しておいた。45 分を要して 5 から 43 の最高温度に調整し、パルプを混合物に加えた時点から 110 分間酢化した（酢化工程）。中和剤（24 % 酢酸マグネシウム水溶液）を、硫酸量（熟成硫酸量）が 2.0 重量部に調整されるように 3 分間かけて添加した。さらに、水を添加し、反応浴水分（熟成水分）濃度を 52 mol % とした後、反応浴を 65 分かけて 75 に昇温した。なお、熟成水分濃度は、反応浴水分の酢酸に対する割合をモル比で表わしたものに 100 を乗じて mol % で示した。その後、85 で 100 分間熟成を行ない、酢酸マグネシウムで硫酸を中和することで熟成を停止し、セルロースアセテートを含む反応混合物を得た（熟成工程）。

【0124】

得られたセルロースアセテートを含む反応混合物に希酢酸（10 wt %）を二軸ニーダーを用いて練り込み、練込沈澱方式でセルロースアセテートを沈澱させた。このとき、セルロースアセテートを含む反応混合物に対し、3 回に分け希酢酸を練り込んだ。セルロースアセテートを含む反応混合物に対し 1 回目に 0.4 倍量（重量比）の希酢酸（10 wt %）を練り込み反応混合物が均一になった後、2 回目に 0.5 倍量（重量比）、3 回目に 0.6 倍量（重量比）、合計で 1.5 倍量（重量比）を添加した。希酢酸（10 wt %）を 3 回目に 0.6 倍量（重量比）添加した際に沈澱が生じた。

【0125】

沈澱したセルロースアセテートを水洗し、希水酸化カルシウム水溶液（20 ppm）に浸漬した後、濾別し乾燥し、マキノ式粉砕機（榎野産業株式会社製、型番：DD - 2 - 3.7）を用いて粉砕した。粉砕条件は、回転速度 2450 rpm、スクリーン径 5.0 mm とした。

【0126】

得られたセルロースアセテート 10 重量部に 50 wt % 酢酸水溶液 90 重量部を加えた後、45 で 1 時間攪拌してセルロースアセテート溶液を得た。セルロースアセテート溶液を布バッグ（三栄化工株式会社製、ポリエステル 200 T）でろ過した後、ろ物を蒸留水 150 重量部で洗浄、遠心脱水（回転数 1000 rpm、3 分間）した。その後、80 にて 12 時間乾燥しセルロースアセテートを取得した。

【0127】

得られたセルロースアセテートについて、酢化度、6 % 粘度、数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率、構成糖比、YI 値、吸光度法色相を測定した。結果は、表 1 に示した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

【 表 1 】

	酢化度 (%)	0%粘度 (mPa·s)	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	Mw/Mn	ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率(%)	構成糖比[moles]			YI値	吸光度法色相 (gm ⁻¹)
							グルコース	キシロース	マンノース		
比較例1	55.4	119	71172	235421	3.31	13.6	98.5	0.7	0.8	3.1	0.148
比較例2	55.4	113	77643	226566	2.92	12.8	98.5	0.7	0.8	4.1	0.144
比較例3	55.3	117	90343	233589	2.59	12.1	98.5	0.7	0.8	3.6	0.148
比較例4	55.2	114	78337	217196	2.77	12.1	98.5	0.7	0.8	3.3	0.137
実施例1	55.2	105	78521	206761	2.63	10.9	98.5	0.7	0.8	1.9	0.099
実施例2	55.2	67	74475	186296	2.50	9.7	98.5	0.7	0.8	2.2	0.095
実施例3	55.2	105	78855	234425	2.97	9.2	98.5	0.7	0.8	2.0	0.098
実施例4	55.2	118	105669	226901	2.15	8.2	99.8	0.2	0.0	1.3	0.052

10

20

30

40

【 0 1 2 9 】

また、実施例1～4と比較例1～4について、YI値とピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率の関係を図2に、吸光度法色相とピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率の関係を図3に示した。

【 0 1 3 0 】

実施例1～4と比較例1～4との対比から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおいて、ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が12%以下のセルロースアセテートはYI値と吸光度法色相が低く、透明性が優れることが

50

確認された。

【 0 1 3 1 】

< 比較例 5 >

比較例 4 で得られたセルロースアセテート 1 0 0 重量部と D E P (フタル酸ジエチル) 3 5 重量部をヘンシェルミキサーによって混合し、8 0 で 1 2 時間乾燥した後、二軸押出機 (シリンダー温度 : 2 0 0 、ダイス温度 : 2 2 0) に供給し、押し出してペレット化した。得られたペレットについて Y I 値を測定した。結果を表 2 に示した。

【 0 1 3 2 】

< 実施例 5 >

実施例 1 で得られたセルロースアセテート 1 0 0 重量部と D E P (フタル酸ジエチル) 3 5 重量部をヘンシェルミキサーによって混合し、8 0 で 1 2 時間乾燥した後、二軸押出機 (シリンダー温度 : 2 0 0 、ダイス温度 : 2 2 0) に供給し、押し出してペレット化した。得られたペレットについて Y I 値を測定した。結果を表 2 に示した。

10

【 0 1 3 3 】

< 実施例 6 >

実施例 3 で得られたセルロースアセテート 1 0 0 重量部と D E P (フタル酸ジエチル) 3 5 重量部をヘンシェルミキサーによって混合し、8 0 で 1 2 時間乾燥した後、二軸押出機 (シリンダー温度 : 2 0 0 、ダイス温度 : 2 2 0) に供給し、押し出してペレット化した。得られたペレットについて Y I 値を測定した。結果を表 2 に示した。

【 0 1 3 4 】

< 実施例 7 >

実施例 4 で得られたセルロースアセテート 1 0 0 重量部と D E P (フタル酸ジエチル) 3 5 重量部をヘンシェルミキサーによって混合し、8 0 で 1 2 時間乾燥した後、二軸押出機 (シリンダー温度 : 2 0 0 、ダイス温度 : 2 2 0) に供給し、押し出してペレット化した。得られたペレットについて Y I 値を測定した。結果を表 2 に示した。

20

【 0 1 3 5 】

【 表 2 】

	セルロースアセテート		セルロースアセテートの成形体
		ピークトップ分子量の1/4以下の分子量を有する低分子量成分の含有率(%)	YI値
比較例5	比較例4	12.1	37.5
実施例5	実施例1	10.9	30.4
実施例6	実施例3	9.2	17.9
実施例7	実施例4	8.2	12.6

30

【 0 1 3 6 】

また、実施例 5 ~ 7 と比較例 5 について、Y I 値とピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率の関係を図 4 に示した。

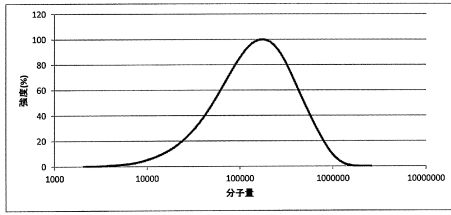
【 0 1 3 7 】

実施例 5 ~ 7 と比較例 5 との対比から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおいて、ピークトップ分子量の 1 / 4 以下の分子量を有する低分子量成分の含有率が 1 2 % 以下のセルロースアセテートより形成したペレットは Y I 値が低く、透明性が優れることが確認された。

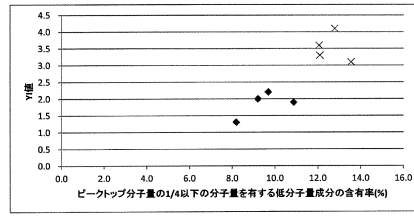
40

【図面】

【図 1】

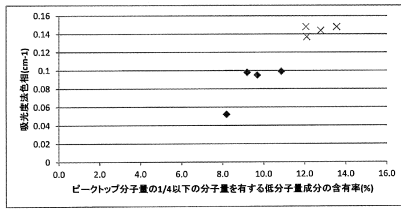


【図 2】

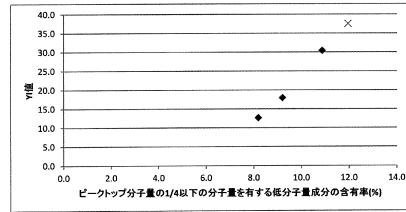


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

審判長 井上 典之

審判官 木村 敏康

審判官 齊藤 真由美

(56)参考文献 国際公開第2016/135778 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08B 3/06