(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3619592号
(P3619592)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08J 3/11　C08J 3/11 CEP
// C08L 1:00　C08L 1:00

請求項の数 10　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願平7-344617
(22)出願日　平成7年12月5日(1995.12.5)
(65)公開番号　特開平9-95538
(43)公開日　平成9年4月8日(1997.4.8)
審査請求日　平成14年10月17日(2002.10.17)
(31)優先権主張番号　特願平7-6682
(32)優先日　平成7年1月19日(1995.1.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-34974
(32)優先日　平成7年2月23日(1995.2.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-190024
(32)優先日　平成7年7月26日(1995.7.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(73)特許権者　000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町１番地
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　下田　一弘
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　村山　雅彦
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　セルロースアセテート溶液およびその調製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートが溶媒中に溶解しているセルロースアセテート溶液であって、該溶媒がハロゲン化炭化水素を実質的に含まない炭素原子数が４乃至１２のケトン類からなることを特徴とするセルロースアセテート溶液。
【請求項２】
さらに可塑剤を、セルロースアセテート１００重量部に対して０．１乃至２０重量部の量で溶解させる請求項１に記載のセルロースアセテート溶液。
【請求項３】
５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートが溶媒中に溶解しているセルロースアセテート溶液であって、該溶媒がハロゲン化炭化水素を実質的に含まない有機溶媒であり、かつ該有機溶媒が、炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれ、さらに炭素原子数が１乃至６のアルコール類を含むことを特徴とするセルロースアセテート溶液。
【請求項４】
有機溶媒が、２－メトキシエチルアセテート、シクロヘキサノン、エチルホルメートおよびメチルアセテートから選ばれる請求項３に記載のセルロースアセテート溶液。
【請求項５】
さらに可塑剤を、セルロースアセテート１００重量部に対して０．１乃至２０重量部の量

で溶解させる請求項３に記載のセルロースアセテート溶液。
【請求項６】
５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートが溶媒中に溶解しているセルロースアセテート溶液であって、該溶媒がハロゲン化炭化水素を実質的に含まない有機溶媒であり、かつ該有機溶媒が、炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれ、セルロースアセテートが、２５０乃至４００の粘度平均重合度を有することを特徴とするセルロースアセテート溶液。
【請求項７】
有機溶媒が、２－メトキシエチルアセテート、シクロヘキサノン、エチルホルメートおよびメチルアセテートから選ばれる請求項６に記載のセルロースアセテート溶液。
【請求項８】
有機溶媒がさらに炭素原子数が１乃至６のアルコール類を含む請求項６に記載のセルロースアセテート溶液。
【請求項９】
５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートおよび有機溶媒との混合物であって、ハロゲン化炭化水素を実質的に含まず、かつ該有機溶媒が炭素原子数が４乃至１２のケトン類からなる混合物を－１００乃至－１０℃に冷却する工程、および冷却した混合物を０乃至５０℃に加温して、有機溶媒中にセルロースアセテートを溶解する工程からなるセルロースアセテート溶液の調製方法。
【請求項１０】
５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートおよび有機溶媒との混合物であって、ハロゲン化炭化水素を実質的に含まず、かつ該有機溶媒が炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれ、さらに炭素原子数が１乃至６のアルコール類を含む混合物を－１００乃至－１０℃に冷却する工程、および冷却した混合物を０乃至５０℃に加温して、有機溶媒中にセルロースアセテートを溶解する工程からなるセルロースアセテート溶液の調製方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、セルロースアセテート溶液の調製方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
セルロースアセテートフイルムは、その強靭性と難燃性から各種の写真材料や光学材料に用いられている。セルロースアセテートフイルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースアセテートフイルムは、その光学的等方性から、近年市場の拡大している液晶表示装置にも用いられている。液晶表示装置における具体的な用途としては、偏光板の保護フイルムおよびカラーフィルターが代表的である。
セルロースアセテートの酢化度や重合度（粘度と相関関係あり）は、得られるフイルムの機械的強度や耐久性と密接な関係がある。酢化度や重合度が低下するにつれて、フイルムの弾性率、耐折強度、寸度安定性および耐湿熱性も低下する。写真用支持体や光学フイルムとして要求される品質を満足するためには、セルロースアセテートの酢化度は５８％以上（好ましくは５９％以上）が必要であるとされる。酢化度が５８％以上のセルロースアセテートは、一般にトリアセチルセルロース（ＴＡＣ）に分類される。重合度は、粘度平均重合度として２７０以上が好ましく、２９０以上がさらに好ましいと考えられている。
【０００３】
セルロースアセテートフイルムは、一般にソルベントキャスト法またはメルトキャスト法により製造する。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフイルムを形成する。メルトキャスト法では、セルロースアセテートを加熱により溶融したものを支持体上に流延し、冷却してフイルムを形成する。ソルベントキャスト法の方が、メルトキャスト法よりも平面性

の高い良好なフイルムを製造することができる。このため、実用的には、ソルベントキャスト法の方が普通に採用されている。
ソルベントキャスト法については、多くの文献に記載がある。最近のソルベントキャスト法では、ドープを支持体上へ流延してから、支持体上の成形フイルムを剥離するまでに要する時間を短縮して、製膜工程の生産性を向上させることが課題になっている。例えば、特公平５－１７８４４号公報には、高濃度ドープを冷却ドラム上に流延することにより、流延後、剥ぎ取りまでの時間を短縮することが提案されている。
【０００４】
ソルベントキャスト法に用いる溶媒は、単にセルロースアセテートを溶解することだけでなく、様々な条件が要求される。平面性に優れ、厚みの均一なフイルムを、経済的に効率よく製造するためには、適度な粘度とポリマー濃度を有する保存安定性に優れた溶液（ドープ）を調製する必要がある。ドープについては、ゲル化が容易であることや支持体からの剥離が容易であることも要求される。そのようなドープを調製するためは、溶媒の種類の選択が極めて重要である。溶媒については、蒸発が容易で、フイルム中の残留量が少ないことも要求される。
セルロースアセテートの溶媒として、様々な有機溶媒が提案されているが、実用化されている有機溶媒は、実質的にはメチレンクロリドに限られていた。
【０００５】
しかしながら、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素は、近年、地球環境保護の観点から、その使用は著しく規制される方向にある。また、メチレンクロリドは、低沸点（４１℃）であるため、製造工程において揮散しやすい。このため、作業環境においても問題である。これらの問題を防止するため、製造工程のクローズド化が行なわれているが、密閉するにしても技術的な限界がある。従って、メチレンクロリドの代替となるような、セルロースアセテートの溶媒を捜し求めることが急務となっている。
【０００６】
ところで、汎用の有機溶剤であるアセトン（沸点：５６℃）は、比較的低い沸点を有し、乾燥負荷がそれほど大きくない。また、人体や地球環境に対しても、塩素系有機溶剤に比べて問題が少ない。
しかし、アセトンは、セルロースアセテートに対する溶解性が低い。置換度２．７０（酢化度５８．８％）以下のセルロースアセテートに対しては、アセトンは若干の溶解性を示す。セルロースアセテートの置換度が２．７０を越えると、アセトンの溶解性がさらに低下する。置換度２．８０（酢化度６０．１％）以上のセルロースアセテートとなると、アセトンは膨潤作用を示すのみで溶解性を示さない。
【０００７】
Ｊ．Ｍ．Ｇ．Ｃｏｗｉｅ他の論文、Ｍａｋｒｏｍｏｌ，ｃｈｅｍ．，１４３巻、１０５頁（１９７１年）は、置換度２．８０（酢化度６０．１％）から置換度２．９０（酢化度６１．３％）のセルロースアセテートを、アセトン中で－８０℃から－７０℃に冷却した後、加温することにより、アセトン中にセルロースアセテートが０．５乃至５重量％に溶解している希薄溶液が得られたことを報告している。以下、このように、セルロースアセテートと有機溶媒との混合物を冷却して、溶液を得る方法を「冷却溶解法」と称する。
また、セルロースアセテートのアセトン中への溶解については、上出健二他の論文「三酢酸セルロースのアセトン溶液からの乾式紡糸」、繊維機械学会誌、３４巻、５７頁（１９８１年）にも記載がある。この論文は、その標題のように、冷却溶解法を紡糸方法の技術分野に適用したものである。論文では、得られる繊維の力学的性質、染色性や繊維の断面形状に留意しながら、冷却溶解法を検討している。この論文では、繊維の紡糸のために１０乃至２５重量％の濃度を有するセルロースアセテートの溶液を用いている。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
以上のように冷却溶解法を用いて、セルロースアセテートがアセトン中に溶解している溶液を調製することが可能になった。しかし、セルロースアセテートがアセトン中に溶解し

ている溶液は、安定性が乏しいとの問題がある。
溶液の安定性は、フイルムのような製品製造における重要な条件である。溶液の移送時に、配管中で未溶解物が発生したり、製造装置の保守管理のための停止期間中に凝固が起きることは避けねばならない。
セルロースアセテート（酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）を、アセトンを溶媒として冷却溶解法により調製した溶液について、セルロースアセテート濃度と溶液の保存温度との関係を図１に示す。図１に示すように実用的な保存温度範囲（－１０℃から３０℃）において、高温域でＬＣＳＴ型、低温域でＵＣＳＴ型の２つの相分離領域が認められた。この溶液を安定に保存するためには、図１に示す均一相領域の温度を維持する必要がある。この領域範囲を外れると、溶液は相分離によるゲル化を生じて乳白色の固体となる。

【０００９】
本発明の目的は、セルロースアセテートが、ハロゲン化炭化水素以外の有機溶媒に安定な状態で溶解している溶液を提供することである。
また本発明の目的は、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素系有機溶剤を使用せずに、安定なセルロースアセテート溶液を調製することでもある。
さらに本発明の目的は、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素系有機溶剤を使用せずに、優れたセルロースアセテートフイルムを製造することすることでもある。

【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明の目的は、下記（１）～（８）のセルロースアセテート溶液により達成された。
（１）５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートが溶媒中に溶解しているセルロースアセテート溶液であって、該溶媒がハロゲン化炭化水素を実質的に含まない炭素原子数が４乃至１２のケトン類からなることを特徴とするセルロースアセテート溶液。
（２）さらに可塑剤を、セルロースアセテート１００重量部に対して０．１乃至２０重量部の量で溶解させる（１）に記載のセルロースアセテート溶液。
（３）５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートが溶媒中に溶解しているセルロースアセテート溶液であって、該溶媒がハロゲン化炭化水素を実質的に含まない有機溶媒であり、かつ該有機溶媒が、炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれ、さらに炭素原子数が１乃至６のアルコール類を含むことを特徴とするセルロースアセテート溶液。
（４）有機溶媒が、２－メトキシエチルアセテート、シクロヘキサノン、エチルホルメートおよびメチルアセテートから選ばれる（３）に記載のセルロースアセテート溶液。
（５）さらに可塑剤を、セルロースアセテート１００重量部に対して０．１乃至２０重量部の量で溶解させる（３）に記載のセルロースアセテート溶液。
（６）５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートが溶媒中に溶解しているセルロースアセテート溶液であって、該溶媒がハロゲン化炭化水素を実質的に含まない有機溶媒であり、かつ該有機溶媒が、炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれ、セルロースアセテートが、２５０乃至４００の粘度平均重合度を有することを特徴とするセルロースアセテート溶液。
（７）有機溶媒が、２－メトキシエチルアセテート、シクロヘキサノン、エチルホルメートおよびメチルアセテートから選ばれる（６）に記載のセルロースアセテート溶液。
（８）有機溶媒がさらに炭素原子数が１乃至６のアルコール類を含む（６）に記載のセルロースアセテート溶液。

【００１１】
さらに本発明は、下記（９）、（１０）のセルロースアセテート溶液の調製方法も提供する。
（９）５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートおよび有機溶媒との混合物であって、ハロゲン化炭化水素を実質的に含まず、かつ該有機溶媒が炭素原

子数が４乃至１２のケトン類からなる混合物を－１００乃至－１０℃に冷却する工程、および冷却した混合物を０乃至５０℃に加温して、有機溶媒中にセルロースアセテートを溶解する工程からなるセルロースアセテート溶液の調製方法。
（１０）５８．０乃至６２．５％の平均酢化度を有するセルロースアセテートおよび有機溶媒との混合物であって、ハロゲン化炭化水素を実質的に含まず、かつ該有機溶媒が炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれ、さらに炭素原子数が１乃至６のアルコール類を含む混合物を－１００乃至－１０℃に冷却する工程、および冷却した混合物を０乃至５０℃に加温して、有機溶媒中にセルロースアセテートを溶解する工程からなるセルロースアセテート溶液の調製方法。

【００１２】

【発明の実施の形態】

［セルロースアセテート］

本発明に用いるセルロースアセテートは、平均酢化度（アセチル化度）が５８．０から６２．５％である。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（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。
このセルロースアセテートの酢化度の範囲は、前述したように、写真用支持体や光学フイルムとして要求される品質を満足するために必要とされる値である。また、酢化度が５８．０未満のセルロースアセテートは、本発明の冷却溶解法を用いなくても、アセトン中に溶解することができる。

【００１３】

セルロースアセテートは、綿花リンターまたは木材パルプから合成することができる。綿花リンターと木材パルプを混合して用いてもよい。一般に木材パルプから合成する方が、コストが低く経済的である。ただし、綿花リンターを混合することにより、剥ぎ取り時の負荷を軽減できる。また、綿花リンターを混合すると、短時間に製膜しても、フイルムの面状があまり悪化しない。
セルロースアセテートは、一般に、酢酸－無水酢酸－硫酸でセルロースを酢化して合成する。工業的には、メチレンクロリドを溶媒とするメチクロ法あるいはセルロースアセテートの非溶媒（例、ベンゼン、トルエン）を添加して繊維状で酢化する繊維状酢化法が用いられる。

【００１４】

セルロースアセテートの粘度平均重合度（ＤＰ）は、２５０以上であることが好ましく、２９０以上であることがさらに好ましい。重合度が２５０未満のセルロースアセテートでは、得られるフイルムの強度が悪化する。粘度平均重合度は、オストワルド粘度計にて測定したセルロースアセテートの固有粘度［η］から、下記の式により求める。
（１）　ＤＰ＝［η］／Ｋｍ
式中、［η］は、セルロースアセテートの固有粘度であり、Ｋｍは、定数6×10^{-4}である。

【００１５】

粘度平均重合度（ＤＰ）が２９０以上である場合、粘度平均重合度と落球式粘度法による濃厚溶液粘度（η）とが下記式（２）の関係を満足することが好ましい。

(2)

$$2.814\times\ln(DP)-11.753\leqq\ln(\eta)\leqq6.29\times\ln(DP)-31.469$$

式中、ＤＰは２９０以上の粘度平均重合度の値であり、ηは落球式粘度法における標線間の通過時間（秒）である。
上記式（２）は、本発明者が行なった実験のデータから、粘度平均重合度と濃厚溶液粘度をプロットし、その結果から算出したものである。粘度平均重合度が２９０以上のセルロースアセテートにおいては、一般に重合度が高くなると濃厚溶液の粘度が指数的に増加する。これに対して、上記式を満足するセルロースアセテートでは、粘度平均重合度に対す

る濃厚溶液粘度の増加が直線的である。言い換えると、高い粘度平均重合度を有するセルロースアセテートの場合は、上記式（１）を満足するように濃厚溶液粘度の増加を抑制することが好ましい。

【００１６】

また、本発明に使用するセルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるＭｗ／Ｍｎ（Ｍｗは重量平均分子量、Ｍｎは数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なＭｗ／Ｍｎの値としては、１．０乃至１．７であることが好ましく、１．３乃至１．６５であることがさらに好ましく、１．４乃至１．６であることが最も好ましい。Ｍｗ／Ｍｎの値が１．７を越えると、ドープ粘度が大きくなり過ぎて、フイルムの平面性が低下する場合がある。なお、Ｍｗ／Ｍｎの値が１．０乃至１．４の値のセルロースアセテートは、一般に製造が困難である。この範囲の値のセルロースアセテートを得ようとしても、実際には分子量が著しく低いものしか得られない。従って、そのようなセルロースアセテートから製造したフイルムは、分子量の低下によりフイルムの機械物性も低下する場合が多い。

【００１７】

セルロースアセテートの結晶化発熱量は、小さい値であることが好ましい。結晶化は発熱量が小さいことは、結晶化度が小さいことを意味する。具体的な結晶化発熱量（ΔＨｃ）は、５乃至１７Ｊ／ｇであることが好ましく、６乃至１６Ｊ／ｇであることがさらに好ましく、１０乃至１６Ｊ／ｇであることが最も好ましい。結晶化発熱量が１７Ｊ／ｇを越えると、フイルム中に多くの微結晶成分が存在することになる。微結晶があると、溶媒であるアセトンへの溶解性が低下する。また、得られた溶液（ドープ）の安定性も低く、再び微結晶が生じやすい。さらに、得られるフイルムの加工適性や光学特性も低下する。一方、結晶化発熱量が５Ｊ／ｇ未満であると、得られるフイルムの機械的強度が低下する。また、結晶化発熱量が低いと、ドープのゲル化に時間を要するとの問題もある。

【００１８】

低分子成分が少ないセルロースアセテートは、以上述べたような粘度平均重合度（ＤＰ）と濃厚溶液粘度（η）の関係、Ｍｗ／Ｍｎの分子量分布あるいは結晶化発熱量の範囲を、容易に満足することができる。

低分子成分が除去されると、平均分子量（重合度）が高くなるが、粘度は通常のセルロースアセテートよりも低くなる。従って、前記のＤＰとηの関係を満足することができる。また、低分子成分が除去されると、分子量の分布も均一になる。さらに、低分子成分は結晶化しやすいため、これを除去することにより、結晶化発熱量を低下させることができる。

低分子成分の少ないセルロースアセテートは、通常の方法で合成した（例えば、市販の）セルロースアセテートから低分子成分を除去することにより得ることができる。

【００１９】

低分子成分の除去は、セルロースアセテートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。有機溶媒の例としては、ケトン類（例、アセトン）、酢酸エステル類（例、メチルアセテート）およびセロソルブ類（例、メチルセロソルブ）が含まれる。本発明においては、ケトン類、特にアセトンを用いることが好ましい。

通常の方法により得られるセルロースアセテートを有機溶媒で一回洗浄すると、原料重量に対して１０乃至１５重量％程度の低分子セルロースアセテートが洗浄液中に除去される。洗浄後のセルロースアセテートに２回目の洗浄を実施すると、洗浄液中に除去される低分子セルロースアセテートは、一般に１０重量％以下になる。アセトン抽出分が１０重量％以下であれば、低分子成分が充分に少ないセルロースアセテートである。従って、通常は、一回の洗浄で低分子成分が充分に少ないセルロースアセテートが得られる。アセトン抽出分は、５重量％以下であることがさらに好ましい。

【００２０】

低分子成分の除去の効率を高めるために、洗浄前に、セルロースアセテートの粒子を粉砕あるいは篩にかけることで、粒子サイズを調節することが好ましい。具体的には、２０メ

ッシュを通過する粒子が７０％以上となるように調節することが好ましい。
洗浄方法としては、ソックスレー抽出法のような溶剤循環方式を採用することができる。また、通常の攪拌槽にて溶媒と共に攪拌し、溶媒と分離することにより洗浄を実施することもできる。なお、一回目の洗浄では、１０乃至１５％程度の低分子成分が溶媒中に溶解するため、液が粘稠になりやすい。このため、処理の操作を考慮し、溶媒に対するセルロースアセテートの割合は、１０重量％以下のすることが好ましい。

【００２１】

低分子成分の少ないセルロースアセテートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース１００重量部に対して１０乃至１５重量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲（比較的多量）にすると、分子量部分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアセテートを合成することができる。

【００２２】

［有機溶媒］

本発明では、セルロースアセテート溶液の調製に有機溶媒を使用する。この有機溶媒は、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素を実質的に含まない。「実質的に含まない」とは、有機溶媒中のハロゲン化炭化水素の割合が５重量％未満（好ましくは２重量％未満）であることを意味する。

有機溶媒は、炭素原子数が４乃至１２のケトン類および炭素原子数が３乃至１２のエステル類から選ばれる。

ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、－ＣＯ－および－ＣＯＯ－）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【００２３】

炭素原子数が４乃至１２のケトン類の例には、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が３乃至１２のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、２－エトキシエチルアセテート、２－メトキシエタノールおよび２－ブトキシエタノールが含まれる。

【００２４】

使用する有機溶媒は、平均酢化度が５８．０乃至６１．５％のセルロースアセテート（粘度平均重合度は、好ましくは２５０乃至４００）に対して、室温において限界膨潤作用を示すことが好ましい。膨潤とは、ある物質が液体を吸収することにより体積を増す現象を意味し、高分子物質には広く見られる現象である。ここで、膨潤がある程度まで進み、それ以上進まない場合を限界膨潤という。膨潤が際限なく進むと、結局、溶解して溶液となる。そのような溶解の過程における膨潤と区別するため、限界膨潤との用語を使用する。

一般に、溶媒がポリマーを膨潤するか溶解するか、すなわち溶媒の溶解力は、ポリマーと溶媒とを混合した場合の自由エネルギー変化である。さらに溶媒がポリマーを溶解する溶解力は、微分分子希釈自由エネルギー（ΔＦ）である。ΔＦは、ある濃度の無限量の溶液に１モルの溶媒を加えたときの自由エネルギー変化に相当する。ポリマー溶液では、ΔＦは一般に下記式（３）で表わされる。

(3)

$$\Delta F = RT\left[\ln(1-v) + (1-1/\phi)\,v + \chi v^2\right]$$

式中、Ｒは気体定数、Ｔは絶対温度、ｖはポリマーの容積分率、φはポリマーと溶媒分子の容積比、そしてχは相互作用係数である。

【００２５】

上記χの値が溶媒の溶解力を定量的に表わす。良溶媒では、この値が小となる。また、χは分子間力の強さを表現する凝集エネルギー密度と相関があり、その平方根が溶解度パラメーターである。溶解度パラメーターは、ポリマーの溶解力の指針とされる。
本発明に使用する有機溶媒は、１９．０乃至２０．０ＭＰａ$^{1/2}$ の溶解度パラメーターを有することが好ましい。溶解度パラメーターは、下記式（４）で定義される。

（4）

$$\delta = (E/v)^{1/2}$$

式中、δは溶解度パラメーター（ＭＰａ$^{1/2}$ ）であり、Ｅは蒸発エネルギー（Ｊ／モル）であり、そしてｖはモル容積（ｍｌ／モル、２０℃）である。
溶解度パラメーターが１９．０乃至２０．０ＭＰａ$^{1/2}$ である有機溶媒の例としては、メチルアセテート（１９．６ＭＰａ$^{1/2}$ ）、シクロヘキサノン（１９．７ＭＰａ$^{1/2}$ ）、エチルホルメート（１９．４ＭＰａ$^{1/2}$ ）および２－メチル－２－ブタノール（１９．０ＭＰ$^{1/2}$ ）を挙げることができる。
メチルアセテートが最も好ましい。

【００２６】

メチルアセテートは、アセトンに比べて冷却時のセルロースアセテートの溶解能力が高く、比較的高い冷却温度（－３０乃至－２０℃）でもセルロースアセテートを容易に溶解することができる。なお、アセトンは－５０乃至－３０℃程度の冷却温度が必要とされる。従って、メチルアセテートを用いると比較的簡単な冷却装置でも溶液の調製が可能である。
さらにメチルアセテートは、セルロースアセテートの冷却溶解後の溶媒和能力も大きいため、アセトンと比較して溶液の安定性が非常に高い。なお、メチルアセテートは、溶液の粘度が比較的高くなるとの欠点があるが、この欠点はメチルアセテートと他の有機溶媒を併用することがで簡単に解消できる。

【００２７】

本発明の有機溶媒に加えて、セルロースアセテートの良溶媒または貧溶媒を併用してもよい。
併用する良溶媒の例には、ニトロメタンが含まれる。良溶媒を併用すると、冷却溶解法における冷却温度を、比較的高い温度とすることができる。
併用する貧溶媒の沸点は６０℃以上であることが好ましい。好ましい貧溶媒は炭素原子数が１乃至６のアルコール類（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、ｔ－ブタノール、２－メチル－２－ブタノール、シクロヘキサノール）である。貧溶媒の添加により溶液の粘度が調整できる。また、貧溶媒を併用するとフイルムの乾燥も容易である。さらに貧溶媒には、溶液のゲル化温度を高くし、ゲル強度を大きくする作用もあり、それにより、フイルムを支持体からの剥ぎ取りを容易にする効果もある。フイルムの剥ぎ取りが容易であると、フイルムの製造時間を短縮することが可能になる。
本発明の有機溶媒と他の溶媒を併用する場合、混合溶媒中の本発明の有機溶媒の割合は、１０乃至９９．５重量％であることが好ましく、２０乃至９９重量％であることがより好ましく、４０乃至９８．５重量％であることがさらに好ましく、６０乃至９８重量％であることが最も好ましい。

【００２８】

［溶液調製（冷却溶解法）］
本発明では、冷却溶解法により、以上のような混合溶媒中にセルロースアセテートを溶解して、溶液（ドープ）を形成する。
溶液の調製においては、最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。この段階では、セルロースアセテートは、一般に有機溶媒中で膨潤するが溶解しない。なお、室温でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。セルロースアセテートの量

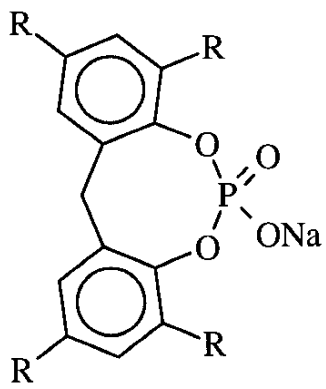
は、この混合物中に１０乃至４０重量％含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、１０乃至３０重量％であることがさらに好ましい。混合溶媒中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。
次に、混合物を－１００乃至－１０℃（好ましくは－８０乃至－１０℃、さらに好ましくは－５０乃至－２０℃、最も好ましくは－５０乃至－３０℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（－７５℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（－３０乃至－２０℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと混合溶媒の混合物は固化する。
【００２９】
さらに、これを０乃至５０℃に加温すると、混合溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。このようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は、冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。
冷却溶解方法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。
なお、セルロースアセテート（酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した２０重量％の溶液は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によると、３３℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス１０℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。
【００３０】
［フイルムの製造］
調製したセルロースエステル溶液は、フイルムの製造に用いることができる。具体的には、溶液をソルベントキャスト法におけるドープとして利用する。
ドープは、支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフイルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が１８乃至３５％となるように濃度を調整することが好ましい。支持体表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。支持体としては、ドラムまたはバンドが用いられる。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許２３３６３１０号、同２３６７６０３号、同２４９２０７８号、同２４９２９７７号、同２４９２９７８号、同２６０７７０４号、同２７３９０６９号、同２７３９０７０号、英国特許６４０７３１号、同７３６８９２号各明細書、特公昭４５－４５５４号、同４９－５６１４号、特開昭６０－１７６８３４号、同６０－２０３４３０号、同６２－１１５０３５号各公報に記載がある。
【００３１】
ドープは、表面温度が１０℃以下の支持体上に流延することが好ましい。流延した２秒上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフイルムを支持体から剥ぎ取り、さらに１００から１６０℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平５－１７８４４号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時の支持体表面温度においてドープがゲル化することが必要である。本発明に従い製造したドープは、この条件を満足する。
本発明に従い製造するフイルムの厚さは、５乃至５００μｍであることが好ましく、２０乃至２００μｍであることがさらに好ましく、６０乃至１２０μｍであることが最も好ましい。
【００３２】

［その他の添加剤］
セルロースアセテートフイルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（ＴＰＰ）およびトリクレジルホスフェート（ＴＣＰ）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（ＤＭＰ）、ジエチルフタレート（ＤＥＰ）、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）、ジオクチルフタレート、（ＤＯＰ）およびジエチルヘキシルフタレート（ＤＥＨＰ）が含まれる。クエン酸エステルの例には、クエン酸アセチルトリエチル（ＯＡＣＴＥ）およびクエン酸アセチルトリブチル（ＯＡＣＴＢ）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（ＤＭＰ、ＤＥＰ、ＤＢＰ、ＤＯＰ、ＤＥＨＰ）が好ましく用いられる。ＤＥＰが特に好ましい。

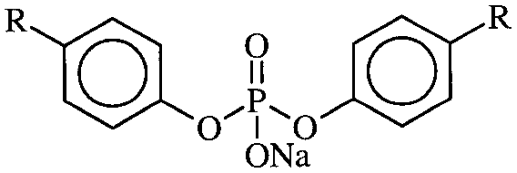
【００３３】
さらに、下記式（Ｉ）、（ＩＩ）または（ＩＩＩ）で示される化合物を添加してもよい。

【００３４】
【化１】

(I)

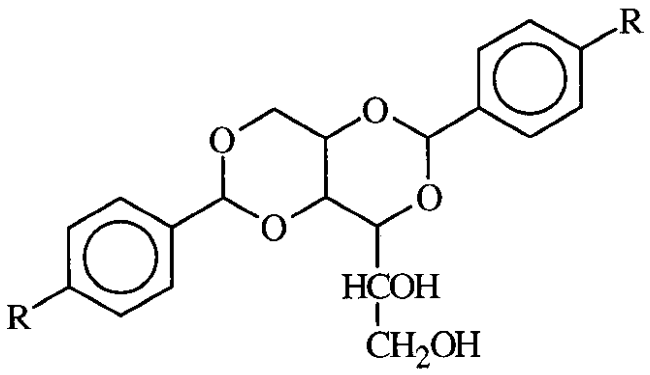


(II)



【００３５】
【化２】

(III)



【００３６】
式中、Ｒは、それぞれ炭素原子数が１乃至４のアルキル基である。
上記化合物は、一般に結晶核形成剤（核剤）として知られている。結晶核形成剤は、従来から、結晶性高分子（特にポリプロピレン）を溶融成型する場合に、その光学的性質、機械的性質、熱的性質や成型性の向上するための改質剤として使用されている。
本発明では、上記化合物を結晶核形成剤として使用するのではなく、ドープのゲル化温度を高くするために使用することができる。上記化合物は、その両親媒性のある化学構造から、セルロースアセテートとの相互作用を有する。一方、上記化合物の自己凝集作用がアセチルセルロースよりも高いため、結果としてアセチルセルロースの凝集を促し、ゲル化温度が高くなると考えられる。
上記化合物は、ドープの粘度を下げる効果がある。上記化合物は、有機溶媒とセルロースアセテートの水酸基との溶媒和を妨害するため、ポリマーの広がりを抑えるためであると考えられる。
【００３７】
上記式（Ｉ）、（ＩＩ）または（ＩＩＩ）で示される化合物の例には、リン酸２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム（アデカスタブＮＡ－１１、旭電化（株）製）、リン酸ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム（アデカスタブＮＡ－１０、旭電化（株）製）、ビス（ｐ－メチルベンジリデン）ソルビドール（ゲルオールＭＤ、新日本理化（株）製）およびビス（ｐ－エチルビンジリデン）ソルビトール（ＮＣ－４、三井東圧化学（株）製）が含まれる。
セルロースアセテートフイルムには、劣化防止剤（例、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤）や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平５－１９０７０７３号公報に記載がある。紫外線防止剤については、特開平７－１１０５６号公報に記載がある。
【００３８】
【実施例】
各実施例において、セルロースアセテート、溶液およびフイルムの化学的性質および物理的性質は、以下のように測定および算出した。
【００３９】
（１）セルロースアセテートの酢化度（％）
酸化度はケン化法により測定した。乾燥したセルロースアセテートを精秤し、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）に溶解した後、所定量の１Ｎ－水酸化ナトリウム水溶液を添加し、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、上記と同様の方法により、ブランクテストを行った。そして、下記式に従って酢化度（％）を算出した。

酢化度（％）＝（６．００５×（Ｂ－Ａ）×Ｆ）／Ｗ

式中、Ａは試料の滴定に要した１Ｎ－硫酸量（ｍｌ）、Ｂはブランクテストに要した１Ｎ－硫酸量（ｍｌ）、Ｆは１Ｎ－硫酸のファクター、Ｗは試料重量を示す。

【００４０】

（２）セルロースアセテートの平均分子量および分子量分布

ゲル濾過カラムに、屈折率、光散乱を検出する検出器を接続した高速液体クロマトグラフィーシステム（ＧＰＣ－ＬＡＬＬＳ）を用い測定した。測定条件は以下の通りである。

溶媒：　メチレンクロリド

カラム：　ＧＭＨ×１（東ソー（株）製）

試料濃度：　０．１Ｗ／ｖ％

流量：　１ｍｌ／ｍｉｎ

試料注入量：３００μｌ

標準試料：　ポリメタクリル酸メチル（Ｍｗ＝１８８，２００）

温度：　２３℃

【００４１】

（３）セルロースアセテートの粘度平均重合度（ＤＰ）

絶乾したセルロースアセテート約０．２ｇを精秤し、メチレンクロリド：エタノール＝９：１（重量比）の混合溶媒１００ｍｌに溶解した。これをオストワルド粘度計にて２５℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求めた。

$$\eta_{rel} = T / T_0$$

$$[\eta] = (1n\,\eta_{rel}) / C$$

$$DP = [\eta] / Km$$

Ｔ：　測定試料の落下秒数

T_0：溶剤単独の落下秒数

Ｃ：　濃度（ｇ／ｌ）

$Km : 6 \times 10^{-4}$

【００４２】

（４）セルロースアセテートの濃厚溶液粘度（η）

セルロースアセテートを１５重量％となるように、メチレンクロリド：メタノール＝８：２（重量比）の混合溶媒に溶解し、溶液を内径２．６ｃｍの粘度管に注入し、２５℃に調温後、溶液中に直径３．１５ｍｍ、０．１３５ｇの剛球を落下させて、間隔１０ｃｍの標線管を通過する時間（秒）を粘度とした。

【００４３】

（５）セルロースアセテートの結晶化発熱量（ΔＨｃ）

セルロースアセテートを、メチレンクロリド：エタノール＝９：１（重量比）の混合溶媒に溶解して、セルロースアセテート１５重量％のドープを調製した。ドープを不織布を用いて加圧濾過し、平滑なガラス板上にバーコーターを用いて流延した。一日風乾後、ガラス板から剥離して８０℃で４時間真空乾燥した。得られたフイルム試料１０ｍｇを標準アルミパンに詰め、熱補償型示差走査熱量計（ＤＳＣ）の試料台に載せた。溶融温度で短時間保持して、試料を溶融させた後、降温速度４℃／ｍｉｎで室温まで冷却して結晶化させた。

このようにして得られたＤＳＣ曲線の発熱ピーク面積から結晶化発熱量（ΔＨｃ）を求めた。ＤＳＣ測定は窒素雰囲気下で行ない、温度較正は、Ｉｎ（融点：１５６．６０℃）、Ｓｎ（融点：２３１．８８℃）の二点較正で、熱量較正は、Ｉｎ（融解熱量：２８．４５Ｊ／ｇ）の一点較正で、それぞれ行なった。また、結晶化温度の解析法は、ＪＩＳ－Ｋ－７１２１（１９８７）の規定に、結晶化発熱量の解析法は、ＪＩＳ－Ｋ－７１２２（１９８７）の規定に、それぞれ準拠した。

【００４４】

（６）セルロースアセテートのアセトン抽出分（％）
セルロースアセテートの重量（Ａ）を測定した後、１０倍重量のアセトン中、室温で３０分間攪拌した後、フィルターにて加圧濾過した。得られた濾液を乾燥し、固形分重量（Ｂ）を計量した。アセトン抽出分は、下記式により計算した。
アセトン抽出分＝（Ｂ÷Ａ）×１００
【００４５】
（７）溶液の粘度測定とゲル化の有無の判定
粘度計（ＨＡＡＫＥ社製）により、下記アンドレードの式における係数Ａの変化点を求めた。変化点と到達粘度からゲル化を判断した。
ローター：ｓｖ－ＤＩＮ
剪断速度：０．１（１／ｓｅｃ）
降温速度：０．５℃／ｍｉｎ
η＝Ａｅｘｐ（Ｂ／Ｔ）
式中、Ｔは測定温度、ＡおよびＢは、それぞれポリマーの状態により決まる任意の定数である。
ゲル化の有無は、係数Ａの変化点の有無（粘度と温度のグラフが屈曲点を有するか否か）で判断できる。
【００４６】
（８）フイルムの平衡水分率
温度２５℃、相対湿度６０％の条件以下でフイルムを２４時間放置した後、平衡に達した試料の水分量をカールフィッシャー法で測定した。得られた水分量（ｇ）を試料重量（ｇ）で除して、平衡水分率を算出した。
測定装置としては、三菱化学（株）製の水分測定装置ＣＡ－０３、同試料乾燥装置ＶＡ－０５を用いた。カールフィッシャー試薬としては、同社製のＡＫＳ、ＣＫＳを用いた。
【００４７】
（９）フイルムの引張試験
長さ１００ｍｍ、巾１０ｍｍの試料を、ＩＳＯ１１８４－１９８３の規格に従い、初期試料長５０ｍｍ、引張速度２０ｍｍ／ｍｉｎにて測定し、弾性率および破断伸度を求めた。
【００４８】
（１０）フイルムの引裂試験
５０ｍｎ×６４ｍｍに切りだした試料を、ＩＳＯ６３８３／２－１９８３の規格に従い、引裂に要した引裂荷重を求めた。
【００４９】
（１１）フイルムの耐折試験
１２０ｍｎに切りだした試料をＩＳＯ８７７６／２－１９８８の規格に従い、折り曲げよって切断するまでの往復回数を求めた。
【００５０】
（１２）フイルムの耐湿熱性
試料１ｇを折り畳んで１５ｍｌ容量のガラス瓶に入れ、温度９０℃、相対湿度１００％条件下で調湿した後、密閉した。これを９０℃で経時して２００時間後に取り出した。フイルムの状態を目視で確認し、以下の判定をした。
Ａ：特に異常が認められない
Ｂ：分解臭または分解による形状の変化が認められる
【００５１】
（１３）フイルムのレターデーション（Ｒｅ）値
エリプソメーター（偏光解析計ＡＥＰ－１００：島津製作所（株）製）を用いて、波長６３２．８ｎｍにおけるフイルム面に垂直方向から測定した正面レターデーション値を求めた。
【００５２】
（１４）フイルムのヘイズ

ヘイズ計（１００１ＤＰ型、日本電色工業（株）製）を用いて測定した。
【００５３】
（１６）フイルムの剥ぎ取り性
－５℃の支持体上にフイルム状にドープを流延し、支持体から剥ぎ取ったときのフイルムの性状を評価した。フイルムの剥ぎ取り性は以下の二段階に分類できた。
Ａ：２０秒以内で剥ぎ取りができるもの
Ｂ：６０秒以上経過しても剥げ残りがあるもの
【００５４】
（１７）溶液の安定性
対象とする溶媒８３重量部に対し１７重量部のセルロースエステル試料を投入し、常温（２３℃）で３時間攪拌した。得られた溶液またはスラリーの状態を、常温（２３℃）で静置保存したまま観察し、以下のＡ、ＢおよびＣの三段階で評価した。
Ａ：１０日間経時しても、透明性と均一性を保持し、良好な溶解性と溶液安定性を示す。
Ｂ：攪拌終了時には透明性と均一性を呈して良好な溶解性を示すが、一日経時すると相分離を生じ、不均一な状態となる。
Ｃ：攪拌終了直後から不均一なスラリーを形成し、透明性と均一性のある溶液状態を示さない。
【００５５】
［実施例１］
室温において、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部およびメチルアセテート４００重量部を混合した。混合物中のセルロースアセテートの割合は、２０重量％である。室温では、セルロースアセテートは溶解せずにメチルアセテート中で膨潤した。得られた膨潤混合物は、溶解せずにスラリーを形成していた。
次に、膨潤混合物を二重構造の容器に入れた。混合物をゆっくり攪拌しながら外側のジャケットに冷媒として水／エチレングリコール混合物を流し込んだ。これにより内側容器内の混合物を－３０℃まで冷却した。混合物が均一に冷却されて固化するまで（３０分間）、冷媒による冷却を継続した。
【００５６】
容器の外側のジャケット内の冷媒を除去し、代わりに温水をジャケットに流し込んだ。内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始した。このようにして、３０分間かけて室温まで加温した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全て混合溶媒中に溶解しており、均一なドープが得られた。
ドープを（７）の測定方法で、ゲル化の有無の判定したところ、低温でのゲル化が認められた。
以上のようにして、均一なドープが得られたが、念のためさらに、以上の冷却および加温の操作をもう一回繰り返した。
【００５７】
ドープを、有効長６ｍのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が１００μｍになるように流延した。バンド温度は０℃とした。乾燥のため、２秒風に当てた後、フイルムをバンドから剥ぎ取り、さらに１００℃で３分、１３０℃で５分、そして１６０℃で５分、フイルムの端部を固定しながら段階的に乾燥して、残りの溶剤を蒸発させた。このようにして、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００５８】
［実施例２］
有機溶媒をメチルアセテート４００重量部から、エチルホルメート４００重量部に変更した以外は、実施例１と同様に室温で膨潤混合物を調製した。得られた膨潤混合物は、いずれも溶解せずにスラリーを形成していた。
次に、膨潤混合物を実施例１と同様に冷却溶解法により処理してドープを形成した。

得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てエチルホルメート中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００５９】
［実施例３］
室温において、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部およびメチルアセテート４００重量部を混合した。混合物中のセルロースアセテートの割合は、２０重量％である。室温では、セルロースアセテートは溶解せずにメチルアセテート中で膨潤した。得られた膨潤混合物は、溶解せずにスラリーを形成していた。
有機溶媒をメチルアセテート４００重量部から、シクロヘキサノン１００重量部に変更した以外は、実施例１と同様に室温で膨潤混合物を調製した。得られた膨潤混合物は、いずれも溶解せずにスラリーを形成していた。
次に、膨潤混合物を実施例１と同様に冷却溶解法により処理してドープを形成した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てメチルアセテート中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００６０】
［参考例１］
室温において、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部および１，３－ジオキソラン４００重量部を混合した。混合物中のセルロースアセテートの割合は、２０重量％である。
混合物を室温で４時間攪拌したところ、セルロースアセテートは全て１，３－ジオキソラン中に溶解した。
別に混合物（セルロースアセテートの一部が溶解し、残りが膨潤している状態）を、実施例１と同様に冷却溶解法により処理してドープを形成した。得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全て１，３－ジオキソラン中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。冷却溶解法を用いると、室温で攪拌を継続する場合よりも短時間（１時間）で、セルロースアセテートを全て溶解することができた。
【００６１】
［参考例２］
室温において、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部および１，４－ジオキサン４００重量部を混合した。混合物中のセルロースアセテートの割合は、２０重量％である。
混合物を室温で５時間攪拌したところ、セルロースアセテートは全て１，４－ジオキサン中に溶解した。
別に混合物（セルロースアセテートの一部が溶解し、残りが膨潤している状態）を、実施例１と同様に冷却溶解法により処理してドープを形成した。得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全て１，４－ジオキサン中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。冷却溶解法を用いると、室温で攪拌を継続する場合よりも短時間（１時間）で、セルロースアセテートを全て溶解することができた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００６２】
［比較例１～６］
室温において、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部および第１表に示すアルコール類４００重量部を混合した。混合物中のセルロースアセテートの割合は、２０重量％である。セルロースアセテートは、いずれのアルコール類にも溶解せず、ほとんど膨潤もしなかった。

セルロースアセテートとアルコール類の混合物を実施例１と同様に冷却溶解法により処理したところ、セルロースアセテートは、いずれのアルコール類にも溶解せず、ほとんど膨潤もしなかった。
以上の実施例１～３、参考例１、２および比較例１～６の結果を下記第１表にまとめて示す。
【００６３】

第１表

有機溶媒の種類	沸点	溶解度パラメーター	溶解性 室温	溶解性 冷却
実施例１　メチルアセテート	５７．８℃	１９．６	膨潤	溶解
実施例２　エチルホルメート	５４．２℃	１９．４	膨潤	溶解
実施例３　シクロヘキサノン	１５５．７℃	１９．７	膨潤	溶解
参考例１　１，３－ジオキソラン	７４．５℃	２２．６	溶解	溶解
参考例２　１，４－ジオキサン	１０１．３℃	２０．５	溶解	溶解
比較例１　シクロヘキサノール	１６１．０℃	２０．８	なし	なし
比較例２　２－メチル－２－ブタノール	１０１．８℃	１９．０	なし	なし
比較例３　ｔ－ブタノール	８２．５℃	２０．７	なし	なし
比較例４　１－ブタノール	１１７．７℃	２３．４	なし	なし
比較例５　エタノール	７８．３℃	２５．８	なし	なし
比較例６　メタノール	６４．５℃	２９．５	なし	なし

【００６４】
［実施例６］
混合物の組成を、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部およびメチルアセテート３５０重量部に変更した以外は実施例１と同様にして、ドープを形成した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てメチルアセテート中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００６５】
［実施例７］
混合物の組成を、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部およびシクロヘキサノン４００重量部に変更し、さらに冷却温度を－７０℃に変更した以外は実施例１と同様にして、ドープを形成した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てシクロヘキサノン中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００６６】
［実施例８］
混合物の組成を、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部、エチルホルメート４００重量部に変更し、さらに冷媒としてメタノール／

ドライアイスを用い冷却温度を－７０℃に変更した以外は実施例１と同様にして、ドープを形成した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てエチルホルメート中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
以上の実施例６～８の結果を下記第２表にまとめて示す。
【００６７】
【表２】

第２表

	有機溶媒の種類	有機溶媒の使用量	溶解処理温度	有機溶媒溶解	低温ゲル化
実施例６	メチルアセテート	３５０重量部	－３０℃	溶解	有り
実施例７	シクロヘキサノン	４００重量部	－７０℃	溶解	有り
実施例８	エチルホルメート	４００重量部	－７０℃	溶解	有り

【００６８】
［実施例９］
平均酢化度：６０．２、粘度平均重合度：３２３のセルロースアセテートを用いた以外は、実施例１と同様にして、ドープを形成した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てメチルアセテート中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００６９】
［実施例１０］
平均酢化度：５９．５、粘度平均重合度：３９５のセルロースアセテートを用い、冷却温度を－２０℃に変更した以外は、実施例１と同様にして、ドープを形成した。
得られたドープを目視により観察したところ、セルロースアセテートが全てメチルアセテート中に溶解しており、均一なドープが得られた。また、低温でのゲル化も認められた。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
以上の実施例９および１０の結果を下記第３表にまとめて示す。
【００７０】
【表３】

第３表

	セルロースアセテート 酢化度	重合度	有機溶媒の種類	溶解処理温度	低温ゲル化
実施例９	６０．２	３２３	メチルアセテート	－３０℃	有り
実施例１０	５９．５	３９５	メチルアセテート	－２０℃	有り

【００７１】
［比較例７］
室温（２０℃）においてメチルアセテート４００重量部中に、平均酢化度６０．９％、粘度平均重合度２９９のセルロースアセテート１００重量部を混合した。得られた膨潤混合物は、溶解せずにスラリーを形成していた。
膨潤混合物を実施例１で用いた二重容器に投入した。混合物をゆっくり攪拌しながら、外側のジャケットに室温（２０℃）の水を流し込んだ。このようにして混合物を室温で３０分間攪拌を続けた。膨潤混合物は依然として、溶解せずにスラリーを形成していた。３０分間の攪拌操作をさらに３回繰り返したが、膨潤混合物は依然として、溶解せずにスラリーを形成していた。
【００７２】
［比較例８］
平均酢化度：５７．０、粘度平均重合度：２８０のセルロースアセテートを用いた以外は、比較例７と同様にして、室温において溶液の作成を試みたところ、セルロースアセテートをメチルアセテート中に溶解することができた。ドープを（７）の測定方法で、ゲル化の有無の判定したところ、低温でのゲル化は認められなかった。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造したところ、低温でのゲル化がないため、フイルムの乾燥がほぼ終了するまでフイルムを支持体から剥離することができなかった。また、乾燥工程の間、フイルムが支持体上に置かれているため、厚み方向にのみ収縮が生じ、平面方向に延伸したフイルムが得られた。このフイルムは、破断しやすく、物性強度が不充分であった。
以上の比較例７および８の結果を下記第４表にまとめて示す。
【００７３】
【表４】

第４表

	セルロースアセテート 酢化度	重合度	有機溶媒の種類	溶解処理温度	溶解性	低温ゲル化
比較例７	６０．９	２９９	メチルアセテート	２０℃	不溶	－
比較例８	５７．０	２８０	メチルアセテート	２０℃	溶解	なし

【００７４】
［実施例１１］

室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）１００重量部、メチルアセテート５２５重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例１と同様に、水／エチレングリコール系の冷媒（－３０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。
得られたドープについて、（７）の測定方法に従い、粘度とゲル化温度を測定したところ、粘度は９０Ｐａｓ（４０℃）、ゲル化温度は１１℃であった。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
【００７５】
［実施例１２］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）１００重量部、メチルアセテート５２５重量部、ジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部およびリン酸２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム（アデカスタブＮＡ－１１、旭電化（株）製）０．４重量部を混合した。
混合物を、実施例１と同様に、水／エチレングリコール系の冷媒（－３０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。
得られたドープについて、（７）の測定方法に従い、粘度とゲル化温度を測定したところ、粘度は８０Ｐａｓ（４０℃）、ゲル化温度は１５℃であった。
ドープを実施例１と同様に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。
実施例１１および１２の結果を下記第５表に示す。
第５表に示される結果から明らかなように、リン酸２，２’－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ナトリウム（ＮＡ－１１）を添加すると、ゲル化温度の上昇とドープ粘度の低下が認められる。
【００７６】
【表５】

第５表

	ドープ組成（重量部）				粘度（40℃）	ゲル化
	ＣＡ	メチルアセテート	ＤＥＰ	NA-11	Ｐａｓ	温度
実施例11	１００	５２５	１５	－	９０	１１℃
実施例12	１００	５２５	１５	０．４	８０	１５℃

（註）ＣＡ：セルロースアセテート（平均酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）

【００７７】
［実施例１３］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３２３）１００重量部、メチルアセテート４７０重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例８と同様に、メタノール／ドライアイス系の冷媒（－７０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。得られたドープの溶液としての安定性は良好であった。
ドープを実施例１と同様に支持体上に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。なお、フイルムの支持体からの剥ぎ取る前に、６０秒以上の乾燥が必要であった

。
【００７８】
［実施例１４］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３２３）１００重量部、メチルアセテート４００重量部、エタノール７０重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例８と同様に、メタノール／ドライアイス系の冷媒（－７０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。得られたドープの溶液としての安定性は良好であった。
ドープを実施例１と同様に支持体上に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。なお、フイルムの支持体からの剥ぎ取る前に、６０秒以上の乾燥が必要であった。
【００７９】
［実施例１５］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３２３）１００重量部、メチルアセテート３７５重量部、エタノール９５重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例８と同様に、メタノール／ドライアイス系の冷媒（－７０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。得られたドープの溶液としての安定性は良好であった。
ドープを実施例１と同様に支持体上に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。フイルムは、流延してから２０秒以内で支持体から剥ぎ取ることができた。
【００８０】
［比較例９］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３２３）１００重量部、アセトン４７０重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例８と同様に、メタノール／ドライアイス系の冷媒（－７０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。得られたドープは、溶液として安定であったが、安定性としては実施例１３～１５のドープよりも劣っていた。
ドープを実施例１と同様に支持体上に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。なお、フイルムの支持体からの剥ぎ取る前に、６０秒以上の乾燥が必要であった。
【００８１】
［比較例１０］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３２３）１００重量部、アセトン４００重量部、エタノール７０重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例８と同様に、メタノール／ドライアイス系の冷媒（－７０℃）を用いた冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。得られたドープは、溶液として不安定で、白濁が生じていた。
ドープを実施例１と同様に支持体上に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。なお、フイルムの支持体からの剥ぎ取る前に、６０秒以上の乾燥が必要であった。
【００８２】
［比較例１１］
室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３２３）１００重量部、アセトン３７５重量部、エタノール９５重量部およびジエチルフタレート（ＤＥＰ）１５重量部を混合した。
混合物を、実施例８と同様に、メタノール／ドライアイス系の冷媒（－７０℃）を用いた

冷却溶解法で処理して、ドープを形成した。得られたドープは、溶液として不安定で、白濁が生じていた。
ドープを実施例１と同様に支持体上に流延、乾燥し、セルロースアセテートフイルムを製造した。なお、フイルムの支持体からの剥ぎ取る前に、６０秒以上の乾燥が必要であった。
実施例１３～１５および比較例９～１１の結果を下記第６表に示す。
【００８３】
【表６】

第６表

	有機溶媒の種類	使用量（重量部）	溶液安定性	フイルム剥ぎ取り
実施例１３	メチルアセテート	４７０	A	B
実施例１４	メチルアセテート／エタノール	４００／７０	A	B
実施例１５	メチルアセテート／エタノール	３７５／９５	A	A
比較例９	アセトン	４７０	B	B
比較例１０	アセトン／エタノール	４００／７０	C	B
比較例１１	アセトン／エタノール	３７５／９５	C	B

【００８４】
（フイルムの評価）
実施例１１および実施例１２において得られたセルロースアセテートフイルムについて、前記の測定方法に従い、（８）平衡水分率の測定、（９）引張試験、（１０）引裂試験、（１１）耐折試験、（１２）耐湿熱性、（１３）レターデーション（Ｒｅ）値の測定および（１４）ヘイズの測定を行なった。
結果を下記第７表に示す。
第７表に示される結果は、本発明に従い製造したセルロースアセテートフイルムは、良好な物理的および化学的性質を有していることを示している。
【００８５】
【表７】

第７表

	(8) (%)	(9) (Kg/㎟)	(10) (kg)	(11) (回数)	(12)	(13) (nm)	(14) (%)
実施例11	1.7	295	25	146	A	2	0.4
実施例12	1.7	305	24	152	A	3	0.3

【００８６】

［実施例１６］
実施例１の混合物中のセルロースアセテートの割合を１８．５重量％に変更した以外は、実施例１と同様にして、冷却溶解法によりドープを形成した。さらに、得られたドープを用いて実施例１と同様にして、厚さが１００μｍのセルロースアセテートフイルムを製造した。
【００８７】
［実施例１７］
実施例１で用いたセルロースアセテート（平均酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）を、１０倍量のアセトン中、室温で３０分間攪拌し、脱液および乾燥させた。得られた（低分子成分を除去した）セルロースアセテート（平均酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：３２２）を用い、混合物中のセルロースアセテートの割合を１８．５重量％に変更した以外は、実施例１と同様にして、冷却溶解法によりドープを形成した。さらに、得られたドープを用いて実施例１と同様にして、厚さが１００μｍのセルロースアセテートフイルムを製造した。
【００８８】
［実施例１８］
セルロース１００重量部を、硫酸１１．７重量部、無水酢酸２６０重量部および酢酸４５０重量部を用いて、通常の方法によりエステル化および加水分解を行ない、平均酢化度：６０．２％、粘度平均重合度：３１３のセルロースアセテートを合成した。得られた（低分子成分の少ない）セルロースアセテートを用い、混合物中のセルロースアセテートの割合を１８．５重量％に変更した以外は、実施例１と同様にして、冷却溶解法によりドープを形成した。さらに、得られたドープを用いて実施例１と同様にして、厚さが１００μｍのセルロースアセテートフイルムを製造した。
【００８９】
［実施例１９］
平均酢化度：６１．７％、粘度平均重合度：２９１のセルロースアセテートをを用い、混合物中のセルロースアセテートの割合を１８．５重量％に変更した以外は、実施例１と同様にして、冷却溶解法によりドープを形成した。さらに、得られたドープを用いて実施例１と同様にして、厚さが１００μｍのセルロースアセテートフイルムを製造した。
【００９０】
［実施例２０］
実施例１６のドープの調製に用いたメチルアセテートに代えて、メチルアセテート／エタノール（混合比８７／１３）の混合溶媒を用い、混合物中のセルロースアセテートの割合を１７．５重量％に変更した以外は、実施例１６と同様にしてして、厚さが１００μｍのセルロースアセテートフイルムを製造した。
【００９１】
［実施例２１］
実施例１７のドープの調製に用いたメチルアセテートに代えて、メチルアセテート／エタノール（混合比８７／１３）の混合溶媒を用い、混合物中のセルロースアセテートの割合を１７．５重量％に変更した以外は、実施例１７と同様にしてして、厚さが１００μｍのセルロースアセテートフイルムを製造した。
【００９２】
（セルロースアセテートの評価）
実施例１６（実施例２０も同じ）、実施例１７（実施例２１も同じ）、実施例１８および実施例１９で用いたセルロースアセテートについて、前記の測定方法に従い、（１）酢化度、（２）分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、（３）粘度平均重合度（ＤＰ）、（４）濃厚溶液粘度（η：秒）、（５）結晶化発熱量（ΔＨｃ）および（６）アセトン抽出分を測定した。さらに（１５）として、（４）の粘度の結果から、ｌｎ（η）の実測値を計算した。別に、（３）の重合度の結果および前記（２）の式で定義する重合度と濃厚溶液粘度との関係から、ｌｎ（η）の好ましい値の下限（１６）と好ましい値の上限（１７）を求めた。

以上の結果を第８表に示す。

【００９３】

【表８】

第8表

評価項目	実施例１６	実施例１７	実施例１８	実施例１９
(1) %	６０．９	６０．９	６０．２	６１．７
(2)	２．７４	１．６０	１．５４	２．３４
(3)	２９９	３２２	３１３	２９１
(4) η：秒	８５．０	１０１．５	９２．７	１０７．８
(5) J／g	１７．５	１４．０	１３．５	１８．１
(6) %	１２．１	０．４	０．４	１２．１
(15)	４．３１	４．６２	４．５３	４．６８
(16)	４．２９	４．５０	４．４２	４．２１
(17)	４．４４	４．８５	４．６７	４．２２

【００９４】

さらに、実施例１６、１７、２０および２１で得られたドープを、４５℃の恒温槽に保存して経時変化を観察した。その結果、実施例１６および２０で得られたドープは、製造後長時間、均一な溶液相を保っていたが、９６時間保存後にセルロースアセテートの不溶化により相分離が生じた。これに対して、実施例１７および２１で得られたドープは、２４０時間保存しても、均一な溶液相を保っていた。

【００９５】

（フイルムの評価）

実施例１６～１８において得られたセルロースアセテートフイルムについて、前記の測定方法に従い、（９）引張試験（弾性率および破断伸度）、（１０）引裂試験、（１１）耐折試験、（１３）レターデーション（Ｒｅ）値の測定および（１４）ヘイズの測定を行なった。

結果を下記第９表に示す。

【００９６】

【表９】

第９表

	(9) 弾性率 (Kg/mm^2)	破断伸度 (ｋｇ)	(１０) 引裂強度 (g/f)	(１１) 耐折強度 (回数)	(１３) Ｒｅ値 (ｎｍ)	(１４) ヘイズ
実施例16	254/232	35/38	18.7/18.5	120/140	3	０．３
実施例17	228/219	27/31	16.5/26.1	157/168	3	０．４
実施例18	253/249	33/37	17.7/18.0	132/124	3	０．３

（註）２５４／２３２のような物性値は、フイルム流延方向／フイルム流延方向に対して垂直方向の物性値を意味する。

【００９７】

［実施例２２］

室温において、セルロースアセテート（平均酢化度：６０．９％、粘度平均重合度：２９９）１００重量部、メチルアセテート３８５重量部、トリフェニルホスフェート（ＴＰＰ）１５重量部を混合した。

混合物を実施例１１と同様に、水／エチレングリコール系の冷媒（－３０℃）を用いた冷却溶解方で処理して、ドープを形成した。

得られたドープについて、前記の測定方法に従い（８）平衡水分率の測定、（４）引張試験、（１０）引裂試験、（１１）耐折試験、（１２）耐湿熱性、（１３）レターデーション値の測定および（１４）ヘイズの測定を行なった。

結果を下記第１０表に示す。

第１０表に示される結果から明らかなように、本発明に従い製造したセルロースアセテートフイルムは、良好な物理的および化学的性質を有している。

【００９８】

【表１０】

第１０表

	(8) (%)	(9) (Kg/mm^2)	(１０) (ｋｇ)	(１１) (回数)	(１２)	(１３) (ｎｍ)	(１４) (%)
実施例22	１．６	３１０	１７	１６０	Ｂ	４０	１．４

【００９９】

さらに検討すると、実施例１９は、前記実施例１１および１２と比較すると、耐湿熱性（１２）の点で、性能が少し劣る。従って、特に耐湿熱性が要求される光学フイルムの用途においては、実施例１１および１２のフイルムを適用することが望ましい。

【０１００】

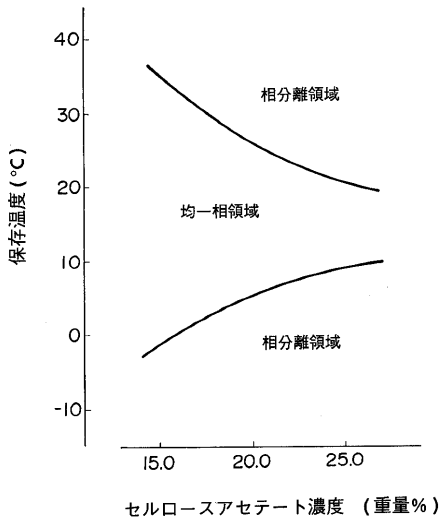
【発明の効果】

本発明に従うと、安定性が高いセルロースエステル溶液を得ることができる。また、本発明のセルロースエステル溶液は、粘度が低く、取り扱いが容易であるとの効果もある。さらに、本発明に従うと、メチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素系有機溶媒を使用しなくても、優れたセルロースアセテートフイルムを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】冷却溶解法によりセルロースアセテートをアセトン中に溶解した溶液について、濃度と保存温度との関係を示したグラフである。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　山崎　英数
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　柴田　徹
兵庫県姫路市城見台２丁目１１１１－２９０
(72)発明者　島本　周
兵庫県姫路市余部区上余部５００
(72)発明者　羽生　直人
兵庫県姫路市網干区新在家９４０衣掛寮
(72)発明者　武本　博之
兵庫県姫路市網干区新在家９４０衣掛寮

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開平０８－１４３７０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１７００７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08J　3/09-　3/11
C08J　5/18
C08L　1/10