(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4035181号

(P4035181)

(45)発行日　平成20年1月16日(2008.1.16)　(24)登録日　平成19年11月2日(2007.11.2)

(51)Int.Cl.			F I	
C08B	3/16	(2006.01)	C08B	3/16
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18
C08L	1/14	(2006.01)	C08L	1/14

請求項の数 3　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平8-216671
(22)出願日　平成8年7月30日(1996.7.30)
(65)公開番号　特開平10-45803
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成14年5月29日(2002.5.29)

前置審査

(73)特許権者　000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号　毎日インテシオ
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　首藤　勇一郎
兵庫県姫路市網干区新在家１３６５－２
(72)発明者　谷口　寛樹
兵庫県姫路市網干区津市場４０６－３

審査官　渕野　留香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セルロースの混合脂肪酸エステル、その溶液およびセルロースの混合脂肪酸エステルフイルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

セルロースの水酸基がアセチル基およびプロピオニル基で置換されているセルロースの混合脂肪酸エステルであって、アセチル基の置換度（ＤＳａｃ）とプロピオニル基の置換度（ＤＳｐｒ）とが、下記式（Ｉ）～（III)を満足し、７８０００乃至１２００００の数平均分子量を有することを特徴とするセルロースの混合脂肪酸エステル。

（Ｉ）　２．０＜ＤＳａｃ≦２．９５

（II）　０．０５＜ＤＳｐｒ≦０．３

（III）　２．６＜ＤＳａｃ＋ＤＳｐｒ≦３．０

【請求項２】

請求項１に記載のセルロースの混合脂肪酸エステルを有機溶媒に溶解して得られるセルロースの混合脂肪酸エステルの溶液。

【請求項３】

請求項２に記載のセルロースの混合脂肪酸エステルの溶液から形成したセルロースの混合脂肪酸エステルフイルム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースの混合脂肪酸エステル、その溶液およびセルロースの混合脂肪酸エステルフイルムに関する。

【０００２】
【従来の技術】
セルロースアセテート、特にセルローストリアセテートは、寸度安定性および耐熱性が優れているため、フイルムや繊維のようなプラスチック成形品の原料として広く用いられている。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成形品は、一般にセルロースアセテートの溶液（ドープ）またはセルロースアセテートの溶融物（メルト）から形成する。例えば、セルロースアセテートフイルムは、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（メルト）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。
【０００３】
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。すなわち、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。
【０００４】
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、以上の要求を全て満足する溶媒は、実質的にはメチレンクロリドに限られていた。言い換えると、メチレンクロリド以外の溶媒は、ほとんど実用化されていない。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。
一方、汎用の有機溶剤であるアセトン（沸点：５６℃）やメチルアセテート（沸点：５７℃）は、適度の沸点を有し、乾燥負荷も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、アセトンやメチルアセテートは、セルロースアセテートに対する溶解性が低い。特に置換度が２．８０（酢化度：６０．１％）以上のセルローストリアセテートは、アセトン中やメチルアセテート中では膨潤するだけで、ほとんど溶解しない。
【０００５】
Ｃ．Ｊ．Ｍａｌｍ他の論文（Ｉｎｄ．Ｅｎｉｇ．Ｃｈｅｍ．、４３巻、６８８頁、１９５１年）には、セルロースアセテートよりも、セルロースプロピオネートやセルロースブチレートの方が溶媒の選択の範囲が広いことが記載されている。セルロースプロピオネートやセルロースブチレートは、セルロースアセテートを溶解できないケトン類やエステル類にも溶解する。しかし、セルロースプロピオネートやセルロースブチレートから製造したフイルムは、機械的強度や耐久性がセルロースアセテートフイルムよりも劣っている。
また、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートのようなセルロースの混合脂肪酸エステルが市販されている。例えば、イーストマン・ケミカル社のカタログ（１９９４年）には、セルロースの混合脂肪酸エステルが多数記載されて

いる。それらの多くは、アセトンやメチルアセテートのような汎用の有機溶剤に溶解する。しかし、これらのセルロースの混合脂肪酸エステルから製造したフイルムも、機械的強度や耐久性が不充分であった。実際にも、これらの市販品は、高い機械的強度が要求される保護フイルムや写真感光材料支持体の用途ではなく、塗料用の原料として販売されている。

【０００６】

特表平６－５０１０４０号公報は、以上のような問題を有するソルベントキャスト法に代えて、メルトキャスト法を用いることを提案している。ただし、メルトキャスト法には、セルローストリアセテートの融点が分解温度よりも高いとの問題がある。すなわち、アセチル基の置換度が高いセルローストリアセテートは、加熱すると溶融する前に分解してしまう。この問題を解決するため、同公報記載の発明では、セルロースアセテート中のアセチル基の置換度を１．９乃至２．６に調節している。同公報には、さらにセルロースアセテートプロピオネートの開示もあり、プロピオニル基の置換度を０乃至０．９と規定している。具体的には、同公報の例Ｂに、アセチル基の置換度が１．９０、プロピオニル基の置換度が０．７１のセルロースアセテートプロピオネートが記載されている。また、同公報の例Ｃには、アセチル基の置換度が２．１０、プロピオニル基の置換度が０．５０のセルロースアセテートプロピオネートが記載されている。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、セルロースの混合脂肪酸エステルについて、研究を進めた。

セルロースアセテート、特にセルローストリアセテートを溶解できる有機溶媒の種類が少ない問題については、セルロースアセテートに代えて、セルロースの他の脂肪酸エステルまたはセルロースの混合脂肪酸エステルを使用することで解決できることが既に知られている（前述したＣ．Ｊ．Ｍａｌｍ他の論文やイーストマン・ケミカル社のカタログに記載）。しかし、これらのセルロースエステルは、セルローストリアセテートよりも物性が著しく劣っている。特表平６－５０１０４０号公報に記載されているセルロースの混合脂肪酸エステルも物性の点で問題があった。

本発明者がさらに研究を進めたところ、従来技術に記載されているセルロースの混合脂肪酸エステルは、結晶性が低いため、フイルム等に成形しても軟らかく、力学的強度が小さいことが判明した。

【０００８】

本発明の目的は、様々な種類の有機溶媒に溶解することが可能であり、かつセルローストリアセテートと同程度またはそれ以上の物性を有するセルロースの混合脂肪酸エステルを提供することである。

また本発明の目的は、力学的強度の大きい成形品を、簡単に成形することができるセルロースの混合脂肪酸エステルの溶液を提供することでもある。

さらに本発明の目的は、力学的強度が優れたセルロースの混合脂肪酸エステルフイルムを提供することでもある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、下記（１）、（２）により達成できることが判明した。

（１）セルロースの水酸基がアセチル基およびプロピオニル基で置換されているセルロースの混合脂肪酸エステルであって、下記式により定義する非晶度指数Ａｍの値が、０．４以下であることを特徴とするセルロースの混合脂肪酸エステル。

【００１０】

【数２】

$$Am=\frac{0.5\times\{I(2\theta=5^\circ)+I(2\theta=14.5^\circ)\}}{\sum_{i=1}^{n}Pi}$$

【００１１】

式中、Ｉ（２θ＝５°）およびＩ（２θ＝１４．５°）は、セルロースの混合脂肪酸エステルの溶液から厚さ１００μｍのフイルムを製造し、フイルムを２００℃の温度で６０分間熱処理してからＸ線回折した測定結果において、ブラッグ角２θが、それぞれ５°および１４．５°のときのＸ線散乱強度であり、ｎは、上記測定結果において、ブラッグ角２θ＝５°～１４．５°の範囲で観測されるＸ線散乱強度のピークの数であり、そしてＰｉは、上記測定結果において、ブラッグ角５°～１４．５°の範囲で観測されるｉ番目のピークのＸ線散乱強度である。

（２）非晶度指数Ａｍの値が０．０１乃至０．３である（１）に記載のセルロースの混合脂肪酸エステル。

【００１２】

上記（１）、（２）を実現するため、本発明はセルロースの水酸基がアセチル基およびプロピオニル基で置換されているセルロースの混合脂肪酸エステルであって、アセチル基の置換度（ＤＳａｃ）とプロピオニル基の置換度（ＤＳｐｒ）とが、下記式（Ｉ）～（III)を満足し、７８０００乃至１２００００の数平均分子量を有することを特徴とするセルロースの混合脂肪酸エステルを提供する。

（Ｉ）　２．０＜ＤＳａｃ≦２．９５

（II）　０．０５＜ＤＳｐｒ≦０．３

（III）　２．６＜ＤＳａｃ＋ＤＳｐｒ≦３．０

本発明は、上記のセルロースの混合脂肪酸エステルを有機溶媒に溶解して得られるセルロースの混合脂肪酸エステルの溶液も提供する。

また、本発明は上記のセルロースの混合脂肪酸エステルの溶液から形成したセルロースの混合脂肪酸エステルフイルムも提供する。

【００１３】

【発明の実施の形態】

［非晶度指数の定義］

本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルは、下記式により定義する非晶度指数Ａｍの値が、０．４以下であることを特徴とする。Ａｍの値は、０．０１乃至０．３であることがさらに好ましい。Ａｍの値が０．４以下の小さな値であることは、結晶性が高いことを意味する。本発明者の研究により、Ａｍの値が０．４を越えると、実質的に結晶性が失われ、フイルムのような成形品の機械的強度が充分に得られないことが判明した。

【００１４】

【数３】

$$Am=\frac{0.5\times\{I(2\theta=5^\circ)+I(2\theta=14.5^\circ)\}}{\sum_{i=1}^{n}Pi}$$

【００１５】

上記式において、式中、Ｉ（２θ＝５°）およびＩ（２θ＝１４．５°）は、セルロースの混合脂肪酸エステルの溶液から厚さ１００μｍのフイルムを製造し、フイルムを２００

℃の温度で６０分間熱処理してからＸ線回折した測定結果において、ブラッグ角２θが、それぞれ５°および１４．５°のときのＸ線散乱強度である。ｎは、上記測定結果において、ブラッグ角２θ＝５°～１４．５°の範囲で観測されるＸ線散乱強度のピークの数である。そしてＰｉは、上記測定結果において、ブラッグ角５°～１４．５°の範囲で観測されるｉ番目のピークのＸ線散乱強度である。

【００１６】

測定方法について、さらに具体的に説明する。

まず、セルロースの混合脂肪酸エステルの溶液を調製して、ソルベントキャスト法により厚さ１００μｍのフイルムを製造する。次に、フイルムを２００℃の温度で６０分間熱処理して、セルロースの混合脂肪酸エステルを結晶化させる。熱処理した試料フイルムを、アルミニウム製試料ホルダーに貼り付け、対称反射法により、Ｘ線回折強度曲線を得る。Ｘ線発生装置として回転対陰極型を、Ｘ線源としてＣｕのＫα線を用い、受光モノクロメーターで単色化し、管電圧４０ｋＶ、管電流３０ｍＡで操作する。測定ブラッグ角２θの範囲を５°から１４．５°までとし、ゴニオメーターの回転角速度を２°（２θ）／分とする。得られたＸ線回折曲線について、空気散乱、ローレンツ・偏光因子の補正等は特に行なわず、散乱強度は、強度曲線の揺らぎを平滑化して得られる曲線より求める。

Ｘ線回折強度曲線の解析については、後述する参考例１および比較例１について、図１および図２を引用しながら説明する。

【００１７】

［脂肪酸の混合比］

本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルは、アセチル基の置換度（ＤＳａｃ）とプロピオニル基の置換度（ＤＳｐｒ）とが、下記式（Ｉ）～（III)を満足することが好ましい。

（Ｉ）　２．０＜ＤＳａｃ≦２．９５

（II）０．０５＜ＤＳｐｒ≦０．３

（III）　２．６＜ＤＳａｃ＋ＤＳｐｒ≦３．０

上記式（Ｉ）～（III)に加えて、下記式（IV）を満足することがさらに好ましい。

（IV）　１．９＜ＤＳａｃ－ＤＳｐｒ

【００１８】

置換度は、セルロースの構成単位（β１→４グリコシド結合しているグルコース）に存在している三つの水酸基がエステル結合している割合を意味する。置換度は、セルロースの構成単位重量当りの結合脂肪酸量を測定して算出することができる。測定方法は、ＡＳＴＭ－Ｄ８１７－９１に準じて実施する。

置換度の規定について、図３を参照しながら説明する。

図３は、横軸をアセチル基の置換度（ＤＳａｃ）、縦軸をプロピオニル基の置換度（ＤＳｐｒ）とするグラフである。

縦線でハッチングした領域は、式（Ｉ）～（III)を満足する値の範囲に相当する。横線でハッチングした領域は、式（Ｉ）～（IV）を満足する値の範囲に相当する。なお、図３における１～４は、それぞれ実施例１～４で使用したセルロースの混合脂肪酸エステルを意味する。

【００１９】

本発明が規定する範囲よりも、アセチル基の置換度が低いか、プロピオニル基の置換度が高い値（図３でハッチングした領域よりも左側または上側の値）では、セルロースエステルの分子鎖の相互作用が弱くなり、製造するフイルムの機械的強度（弾性率、耐折強度）が低下する。また、本発明が規定する範囲よりも、アセチル基の置換度が高いか、プロピオニル基の置換度が低い値（図３でハッチングした領域よりも右側または下側の値）では、種々の有機溶媒中でのセルロースエステルの溶解度が低下する。

なお、アセチル基とプロピオニル基の置換度が上記規定の範囲内であれば、他のアシル基や無機酸のエステル基が結合してもよい。他のアシル基の例には、ブチリル基が含まれる。無機酸の例には、硝酸、硫酸およびリン酸が含まれる。

セルロースの混合脂肪酸エステルは、３５０乃至８００の重量平均重合度を有することが好ましく、３７０乃至６００の重量平均重合度を有することがさらに好ましい。

セルロースの混合脂肪酸エステルは、７８０００乃至１２００００の数平均分子量を有する。

【００２０】

［セルロースの混合脂肪酸エステルの合成方法］

セルロースの混合脂肪酸エステルは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸（例、酢酸）や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のような酸性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基およびプロピオニル基に対応する有機酸（酢酸、プロピオン酸）またはそれらの酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸）を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースエステルを合成する。

アセチル化剤とプロピオニル化剤の使用量は、合成するエステルが前述した置換度の範囲となるように調整する。反応溶媒の使用量は、セルロース１００重量部に対して、１００乃至１０００重量部であることが好ましく、２００乃至６００重量部であることがさらに好ましい。酸性触媒の試料量は、セルロース１００重量部に対して、０．１乃至２０重量部であることが好ましく、０．４乃至１０重量部であることがさらに好ましい。

【００２１】

反応温度は、１０乃至１２０℃であることが好ましく、２０乃至８０℃であることがさらに好ましい。なお、他のアシル化剤（例、ブチル化剤）やエステル化剤（例、硫酸エステル化剤）を併用してもよい。また、アシル化反応が終了してから、必要に応じて加水分解（ケン化）して、置換度を調整してもよい。

反応終了後、反応混合物（セルロースエステルドープ）を沈澱のような慣用の手段を用いて分離し、洗浄、乾燥することによりセルロースの混合脂肪酸エステル（セルロースアセテートプロピオネート）が得られる。

【００２２】

［セルロースエステル溶液］

セルロースの混合脂肪酸エステルを溶媒中に溶解して、セルロースエステル溶液を調製することができる。

溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられるれる。前述したように、本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルは、様々な種類の有機溶媒に溶解できるという効果を有する。その理由としては、ランダム共重合体効果により溶解度パラメーターが大きく変化することが考えられる。

本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルは、メチレンクロリド、ジクロロエタン、クロロホルムようなハロゲン原子を含む有機溶媒を使用しなくても溶液の調製が可能である。全溶媒中のハロゲン原子を含む有機溶媒の割合は、５重量％未満であることが好ましく、２重量％未満であることがさらに好ましい。

好ましい有機溶媒の例には、ケトン類（例、アセトン、メチルエチルケトン）、ニトロ化合物（例、ニトロメタン、ニトロエタン）、エステル類（例、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル）、アミド類（例、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン）、環状エーテル類（例、テトロヒドロフラン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン）、セロソルブ類（例、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート）、ニトリル類（例、アセトニトリル）およびスルホキシド類（例、ジメチルスルホキシド）が含まれる。本発明の混合脂肪酸エステルは、セルローストリアセテートに比較して、アセトンのようなケトン類と酢酸メチルのようなエステル類に対する溶解性が特に優れている。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。有機溶媒を併用する場合、上記のような溶媒に加えて、炭素原子数が１乃至４の低級アルコール（例、メタノール、ｎ－ブタノール）やシクロヘキサンを併用してもよい。

【００２３】
セルロースエステル溶液は、一般的なソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて調製することができる。
比較的低濃度の溶液は常温で攪拌することにより得ることができる。高濃度の溶液の場合は、加圧および加熱条件下で攪拌して調製することが好ましい。具体的には、セルロースの混合脂肪酸エステルと溶媒を加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は６０℃以上であり、好ましくは８０乃至１１０℃である。
各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。
【００２４】
加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。
容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。
容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。
調製する溶液中のセルロースの混合脂肪酸エステルの濃度は、溶液の用途に応じて決定する。溶液中の濃度は、一般に５乃至５０重量％であり、好ましくは１０乃至４０重量％である。
セルロースエステル溶液をフイルムの製造に使用する場合、溶液の粘度は１００００乃至１０００００００ｃＰの範囲であることが好ましい。
【００２５】
セルロースエステル溶液には、その用途に応じて、添加剤（例、可塑剤、無機粉体、安定剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線防止剤、難燃剤）を添加してもよい。
セルロースエステルの成形品には、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普通である。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およびトリクレジルホスフェートが含まれる。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、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートおよびジエチルヘキシルフタレートが含まれる。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およびクエン酸アセチルトリブチルが含まれる。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、トリアセチン、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。二種類以上の可塑剤を併用してもよい。
【００２６】
可塑剤の添加量は一般に、セルロースエステルに対して０．１乃至４０重量％の範囲である。
無機粉体としては、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンやアルミナが用いられる。
安定剤としては、アルカリ土類金属（例、カルシウム、マグネシウム）の塩やリン酸トリフェニルが用いられる。
【００２７】
［セルロースエステルフイルム］

セルロースエステルフイルムを、セルロースエステル溶液を用いてソルベントキャスト法により製造することができる。ソルベントキャスト法については、米国特許２３３６３１０号、同２３６７６０３号、同２４９２０７７号、同２４９２０７８号、同２６０７７０４号、同２７３９０６９号、同２７３９０７０号、英国特許６４０７３１号、同７３６８９２号の各明細書、特公昭４５－４５５４号、同４９－５６１４号、特開昭６０－１７６８３４号、同６０－２０３４３０号および同６２－１１５０３５号の各公報に記載がある。

一般的なソルベントキャスト法では、調製したセルロースエステル溶液（ドープ）を鏡面状態に仕上げた支持体（例、ドラム、バンド）上に流延し、乾燥してからフイルムを剥ぎ取る。

【００２８】

乾燥は、通常、常圧または減圧化で、２０乃至２５０℃（好ましくは３０乃至２００℃）の温度で行なうことができる。

フイルムの厚さは用途に応じて決定する。一般には、０．１乃至２５０μｍの厚さである。ＩＣマスクの保護に用いられる光学用薄膜では、一般に厚さが０．１乃至３μｍである。また、包装材用フイルムでは、一般に厚さが１０乃至５０μｍである。さらに、写真用や光学用のフイルムでは、一般に厚さが５０乃至２５０μｍである。

【００２９】

［その他のセルロースエステル成形品］

本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルから、セルロースエステル繊維を製造してもよい。セルロースエステル繊維は、慣用の方法、例えば、前記セルロースエステルの溶液（ドープ）から紡糸し、溶媒を除去することにより製造できる。溶媒の除去は、上記のフイルム製造と同じ乾燥条件で実施できる。セルロースエステル繊維の繊度は、１乃至１６デニールであることが好ましく、１乃至１０デニールであることがさらに好ましく、２乃至８デニールであることが最も好ましい。セルロースエステル繊維の断面形状については、特に制限はない。断面形状の例には、円形、楕円形、異形（例、Ｙ字状、Ｘ字状、Ｉ字状、Ｒ字状）や中空状が含まれる。

本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルから、さらに様々なセルロースエステル成形品を製造することができる。成形品の製造においては、セルロースエステルの溶液（ドープ）や溶融物（メルト）を用いる方法以外に、セルロースエステルの粒子を用いた押出成形や射出成形を採用してもよい。

【００３０】

成形品の製造では、本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルに加えて、他のセルロースエステルを併用してもよい。他のセルロースエステルには、有機酸エステル（例、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート）および無機酸エステル（例、硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース）が含まれる。

本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルを用いた成形品は、機械的な強度が高く、光学的特性も優れている。特に、動的粘弾性が優れている。例えば、セルロースエステルフイルムの複素弾性率および貯蔵弾性率としては、それぞれ２．８×10^9乃至８×10^9Ｐａ（好ましくは３×10^9乃至５×10^9Ｐａ）程度の値が得られる。また、損失正接（ｔａｎδ）は、０．０３４以下（通常は０．０２乃至０．０３４）の値が得られる。

上記の優れた物性のため、本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルは、物性に関する要求が厳しい写真用フイルムまたは光学用フイルム（例、偏光フイルム）の用途で用いると特に効果がある。

【００３１】

【実施例】

［参考例１］

セルロース３００ｇに酢酸８９６ｇとプロピオン酸２０３ｇを加え、５４℃で３０分間混合した。混合物を冷却した後、約－２０℃に冷却した無水酢酸４１９ｇ、無水プロピオン酸６２２ｇ、硫酸１０．６ｇおよびプロピオン酸６．３ｇを加えてエステル化を行なっ

た。エステル化における最高温度は４０℃に調節した。エステル化反応を１５５分間行なった後、反応停止剤として酢酸２９５ｇと水９８．５ｇの混合溶液を２０分間かけて添加して過剰の無水物を加水分解した。反応液の温度を６０℃に保ち、酢酸８８６ｇと水２９５ｇを加えた。１時間後、酢酸マグネシウム１７．０ｇを含む水溶液を加えて系内の硫酸を中和した。

得られたセルロースアセテートプロピオネートは、アセチル置換度（ＤＳａｃ）が２．３１、プロピオニル置換度（ＤＳｐｒ）が０．６１、重量平均重合度が５６０、数平均分子量が８８９００であった。

セルロースアセテートプロピオネートを常温で、アセトン、メチルアセテートおよびクロロホルムに、それぞれ溶解して溶液を作成した。セルロースアセテートプロピオネートは、いずれの有機溶媒にも１０重量％以上溶解した。

【００３２】

次に、セルロースアセテートプロピオネートをクロロホルムに溶解して、１０重量％の溶液を調製した。溶液をガラス板上にキャスティングし、一日風乾した後、製造したフイルム（厚さ：１００μｍ）を８０℃で４時間真空乾燥した。フイルムを２００℃で６０時間熱処理し、前述した方法でＸ線回折に供した。得られたＸ線回折図を図１として添付する。図１では、縦軸がＸ線散乱強度（Ｋｃｐｓ）、横軸がブラッグ角（２θ）を意味する。図１に示されるように、ブラッグ角２θ＝５°～１４．５°の範囲で、P_1、P_2およびP_3の三つのピークが観測された。前述した式により非晶度指数Ａｍを求めたところ、Ａｍ＝０．５×｛Ｉ（２θ＝５°）＋Ｉ（２θ＝１４．５°）｝÷（P_1＋P_2＋P_3）＝０．０８であった。

さらに、試料フイルム（厚さ：１００μｍ）を、幅２ｍｍ、長さ３５ｍｍの短冊状に切断し、両端を固定し、強制振動を加えることにより生じる歪と応力との関係から、複素弾性率、貯蔵弾性率および損失正接（ｔａｎδ）を求めた。測定には、固体自動的粘弾性測定装置（ＲＳＡ－II、レオメトリックス社）を用いた。測定は、温度２６℃、周波数１０Ｈｚの条件で行なった。

結果は第１表にまとめて示す。

【００３３】

［比較例１］

市販のセルロース混合エステル（セリドア^{TM}、バイエル社製、ＤＳａｃ：０．３２、ＤＳｐｒ：２．３２）をクロロホルムに溶解して、１０重量％溶液とし、ガラス板にキャスティングし、一日風乾した後、製造したフイルム（厚さ：１００μｍ）を８０℃で４時間真空乾燥した。フイルムを２００℃で６０時間熱処理し、前述した方法でＸ線回折に供した。得られたＸ線回折図を図２として添付する。図２では、縦軸がＸ線散乱強度（Ｋｃｐｓ）、横軸がブラッグ角（２θ）を意味する。

図２に示されるように、ブラッグ角２θ＝５°～１４．５°の範囲で、P_1の一つのピークが観測された。前述した式により非晶度指数Ａｍを求めたところ、Ａｍ＝０．５×｛Ｉ（２θ＝５°）＋Ｉ（２θ＝１４．５°）｝÷P_1＝０．５０であった。

さらに、参考例１と同様に、複素弾性率、貯蔵弾性率および損失正接（ｔａｎδ）を求めた。

結果は第１表にまとめて示す。

【００３４】

［参考例２］

セルロース３０３ｇに酢酸９０８ｇとプロピオン酸２００ｇを加え、５４℃で３０分間混合した。混合物を冷却した後、約－２０℃に冷却した無水酢酸７０１ｇ、無水プロピオン酸２７６ｇ、硫酸１０．６ｇおよびプロピオン酸６．３ｇを加えてエステル化を行なった。エステル化における最高温度は４０℃に調節した。エステル化反応を１５０分間行なった後、反応停止剤として酢酸２９５ｇと水９８．５ｇの混合溶液を２０分間かけて添加して過剰の無水物を加水分解した。反応液の温度を６０℃に保ち、酢酸８８６ｇと水２９５ｇを加えた。１時間後、酢酸マグネシウム１７．０ｇを含む水溶液を加えて系内の硫酸

を中和した。
得られたセルロースアセテートプロピオネートは、アセチル置換度が２．６０、プロピオニル置換度が０．３０、重量平均重合度が５２０、数平均分子量が７５８００であった。
セルロースアセテートプロピオネートを常温で、アセトン、メチルアセテートおよびクロロホルムに、それぞれ溶解して溶液を作成した。セルロースアセテートプロピオネートは、いずれの有機溶媒にも１０重量％以上溶解した。
参考例１と同様に、非晶度指数（Ａｍ）、複素弾性率、貯蔵弾性率および損失正接（ｔａｎδ）を求めた。
結果は第１表にまとめて示す。

【００３５】
［参考例３］
セルロース３０３ｇに酢酸８８１ｇとプロピオン酸２０３ｇを加え、５４℃で３０分間混合した。混合物を冷却した後、約－２０℃に冷却した無水酢酸６０５ｇ、無水プロピオン酸４００ｇ、硫酸１０．６ｇおよびプロピオン酸６．３ｇを加えてエステル化を行なった。エステル化における最高温度は４０℃に調節した。エステル化反応を１４０分間行なった後、反応停止剤として酢酸２９５ｇと水９８．５ｇの混合溶液を２０分間かけて添加して過剰の無水物を加水分解した。反応液の温度を８０℃に保ち、酢酸８８６ｇと水２９５ｇを加えた。４０分後、酢酸マグネシウム１７．０ｇを含む水溶液を加えて系内の硫酸を中和した。
得られたセルロースアセテートプロピオネートは、アセチル置換度が２．３８、プロピオニル置換度が０．３９、重量平均重合度が５４１、数平均分子量が８３８００であった。
セルロースアセテートプロピオネートを常温で、アセトン、メチルアセテートおよびクロロホルムに、それぞれ溶解して溶液を作成した。セルロースアセテートプロピオネートは、いずれの有機溶媒にも１０重量％以上溶解した。
参考例１と同様に、非晶度指数（Ａｍ）、複素弾性率、貯蔵弾性率および損失正接（ｔａｎδ）を求めた。
結果は第１表にまとめて示す。

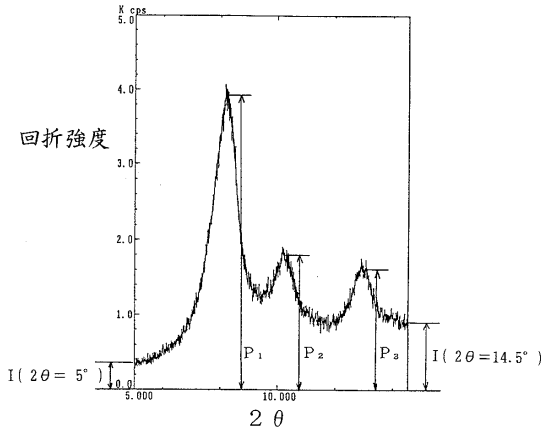
【００３６】
［実施例１］
セルロース３０１ｇに酢酸７５３ｇとプロピオン酸３３１ｇを加え、５４℃で３０分間混合した。混合物を冷却した後、約－２０℃に冷却した無水酢酸９１９ｇ、硫酸１０．６ｇおよびプロピオン酸６．３ｇを加えてエステル化を行なった。エステル化における最高温度は４０℃に調節した。エステル化反応を１４０分間行なった後、反応停止剤として酢酸２９５ｇと水９８．５ｇの混合溶液を２０分間かけて添加して過剰の無水物を加水分解した。反応液の温度を６０℃に保ち、酢酸８８６ｇと水２９５ｇを加えた。１時間後、酢酸マグネシウム１７．０ｇを含む水溶液を加えて系内の硫酸を中和した。
得られたセルロースアセテートプロピオネートは、アセチル置換度が２．７１、プロピオニル置換度が０．１７、重量平均重合度が６０２、数平均分子量が８３４００であった。
セルロースアセテートプロピオネートを常温で、アセトン、メチルアセテートおよびクロロホルムに、それぞれ溶解して溶液を作成した。セルロースアセテートプロピオネートは、いずれの有機溶媒にも１０重量％以上溶解した。
参考例１と同様に、非晶度指数（Ａｍ）、複素弾性率、貯蔵弾性率および損失正接（ｔａｎδ）を求めた。
結果は第１表にまとめて示す。

【００３７】
【表１】
第１表

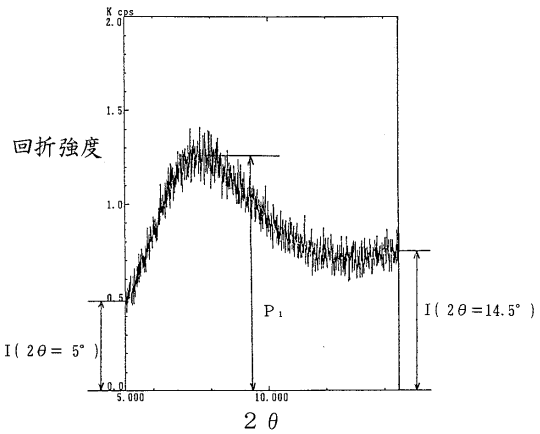
試料番号	置換度 DSac	置換度 DSpr	非晶度指数（Am）	弾性率（×10^9 Pa） 複素弾性	弾性率（×10^9 Pa） 貯蔵弾性	損失正接（tanδ）
参考例1	2.31	0.61	0.08	3.23	3.23	0.031
比較例1	0.32	2.32	0.50	2.56	2.56	0.036
参考例2	2.60	0.30	0.07	3.26	3.26	0.029
参考例3	2.38	0.39	0.10	3.24	3.24	0.031
実施例1	2.71	0.17	0.08	3.94	3.94	0.030

【００３８】
第１表に示される結果から明らかなように、実施例の混合脂肪酸エステルを用いて製造したフイルムは、比較例のフイルムと比較して、弾性率が高く、損失正接（ｔａｎδ）が低く硬い性質を示し、良好な機械的性質を有している。
【００３９】
【発明の効果】
本発明のセルロースの混合脂肪酸エステルは、汎用の非ハロゲン系有機溶媒に対して溶解しやすく、しかも結晶性が優れている。そのため、機械的特性および光学的特性が優れた成形品を、問題が少ないハロゲン系の溶媒を使用することなく製造することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　参考例１で製造したセルロースの混合脂肪酸エステルのＸ線回折図である。縦軸はＸ線散乱強度（Ｋｃｐｓ）、横軸はブラッグ角（２θ）を意味する。
【図２】　比較例１で製造したセルロースの混合脂肪酸エステルのＸ線回折図である。縦軸はＸ線散乱強度（Ｋｃｐｓ）、横軸はブラッグ角（２θ）を意味する。
【図３】　横軸をアセチル基の置換度（ＤＳａｃ）、縦軸をプロピオニル基の置換度（ＤＳｐｒ）とするグラフである。
【符号の説明】
１　参考例１で使用したセルロースの混合脂肪酸エステルの置換度
２　参考例２で使用したセルロースの混合脂肪酸エステルの置換度
３　参考例３で使用したセルロースの混合脂肪酸エステルの置換度
４　実施例１で使用したセルロースの混合脂肪酸エステルの置換度

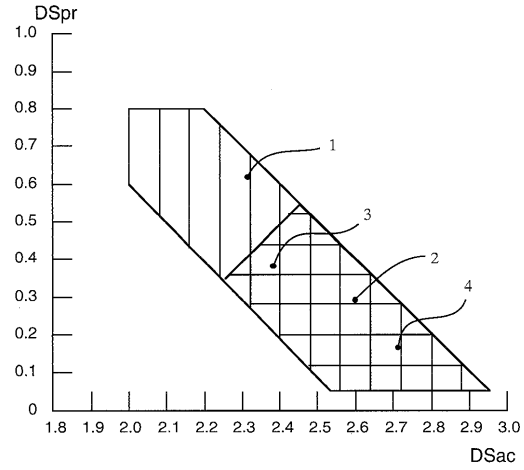
【図１】


K cps
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
回折強度
P₁
P₂
P₃
I(2θ= 5°)
I(2θ=14.5°)
5.000
10.000
2 θ

【図２】


K cps
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
回折強度
P₁
I(2θ= 5°)
I(2θ=14.5°)
5.000
10.000
2 θ

【図３】


DSpr
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
1.8 1.9 2.0 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.0
DSac
1
2
3
4

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－２３１７６１（ＪＰ，Ａ）
特表平０６－５０１０４０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０２２０８５６９（ＵＳ，Ａ）
英国特許第００５２８３７５（ＧＢ，Ｂ）