

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4375816号  
(P4375816)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 2 9 C</b>	<b>55/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 55/08
<b>C 0 8 J</b>	<b>5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 J 5/18 C E P
B 2 9 K	1/00	(2006.01)	B 2 9 K 1:00
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L 7:00

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-546402	(73) 特許権者	レンツィング アクチェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成10年4月24日(1998.4.24)		オーストリア国 アー—4860 レンツ
(65) 公表番号	特表2000-517262(P2000-517262A)		ィング ヴェルクシュトラーセ 2
(43) 公表日	平成12年12月26日(2000.12.26)	(74) 代理人	弁理士 中島 淳
(86) 国際出願番号	PCT/AT1998/000109		
(87) 国際公開番号	W01998/049224	(74) 代理人	弁理士 加藤 和詳
(87) 国際公開日	平成10年11月5日(1998.11.5)		
審査請求日	平成17年2月25日(2005.2.25)	(74) 代理人	弁理士 西元 勝一
(31) 優先権主張番号	A705/97	(72) 発明者	シュロスニクル、 クリスティアン
(32) 優先日	平成9年4月25日(1997.4.25)		オーストリア国 アー—4840 フェー
(33) 優先権主張国	オーストリア(AT)		クラブルク オベルシュタットグリース
(31) 優先権主張番号	A1797/97		5
(32) 優先日	平成9年10月23日(1997.10.23)		
(33) 優先権主張国	オーストリア(AT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース成形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースの第3アミンオキシド水性溶液を、長方形の押し出しギャップを有する押し出しノズルを用いてフィルムの形状に成形し、前記溶液を、エアギャップを介して沈殿浴に導き、これによって沈殿浴でセルロースの平フィルムを形成する、セルロースの平フィルムの製造方法であって、前記セルロースの平フィルムを沈殿浴後に洗浄し、洗浄後に横方向に延伸させることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記セルロースの平フィルムを、エアギャップにおいて0.2～5倍の範囲で長手方向に延伸させることを特徴とする、請求の範囲1に記載の方法。

【請求項 3】

前記洗浄後のセルロースの平フィルムを乾燥し、乾燥したセルロースの平フィルムを湿潤し延伸させることを特徴とする、請求の範囲1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記セルロースの平フィルムを最大3.5倍まで横方向に延伸させることを特徴とする、請求の範囲1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

N-メチルモルホリン-N-オキシドを第3アミンオキシドとして使用することを特徴とする、請求の範囲1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

10

20

セルロースの平フィルムを製造するための請求の範囲 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法であり、前記膜の透過度は、前記フィルムが沈殿浴に入った後の前記フィルムの横方向の延伸によって調節されることを特徴とする前記方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、セルロース成形体、特にセルロースの平フィルム及び平膜の形状のセルロース膜の製造方法に関する。この方法により、セルロースの第3アミノオキシド水性溶液は長方形の押し出しギャップを有する押し出しダイによってフィルム状に成形され、エアギャップを介して沈殿浴に導かれ、これによってセルロースの平フィルムが沈殿浴中で形成される。

第3アミノオキシドがセルロースを溶解する能力を有し、沈殿/再生の結果これらの溶液からファイバーなどのセルロース成形体を得ることができることは、US-A-2 179 181から既知である。この種の溶液の製造方法は、例えばEP-A-0 356 419から既知である。この公報によると、まず、セルロースの懸濁液が水性第3アミノオキシド中で調製される。アミノオキシドは最大40重量%の水を含有する。水性セルロース懸濁液はフィルム処理装置内の溶液中に移送される。

紡糸ノズルと沈殿浴との間にエアギャップを設け、ノズルにおける延伸を達成するセルロースファイバーの製造がDE-A-28 44 163から既知である。成形された紡糸溶液が水性沈殿浴と接触した後ではフィラメントの延伸はより難しくなるため、このノズル延伸は必要である。沈殿浴では、エアギャップで定められたファイバー構造が固定される。

更に、セルロース系の製造方法はDE-A-28 30 685から既知である。この方法により、セルロース溶液は温暖条件下で第3アミノオキシド中でフィラメントに形成され、フィラメントは空気中で冷却されて最終的に沈殿浴に導かれ、溶解したセルロースを沈殿させる。更に、紡糸したフィラメントの表面を水で湿らせて、付近のフィラメントにくっつく傾向を低減する。

平フィルムの製造方法がDE-A-195 15 137から既知であり、この方法により、まずリングノズルを用いてチューブ状フィルムが形成され、このフィルムは平フィルムに切断され、続いて洗浄及び乾燥が行われる。チューブ状フィルムを製造する際、押し出されたチューブはエアギャップにおいてその引抜き方向と横方向の双方に拡張される。これはチューブの内側において有効なガス圧力の結果生じるものである。この方法の不利な点は、使用される装置の設計が複雑であることと、チューブ状フィルムの洗浄及び乾燥工程が平フィルムよりも複雑なことにある。

また、セルロースのチューブ状フィルムの製造方法はUS-A-5 277 857及びEP-A-0 662 283から周知である。これらの既知の方法によると、セルロース溶液は環状押し出しギャップを有する押し出しノズルを介してチューブに形成され、このチューブは円筒状マンドレル上で延伸され、沈殿浴に導かれる。押し出されたチューブがマンドレルの表面にくっつかないように、マンドレルの表面は水膜で覆われており、これによってチューブの内側は固まり、円筒状マンドレルの上をスライドする。EP-A-0 662 283によると、チューブ状フィルムは洗浄後にガス中での吹き込みによって拡張される。

DE-C-44 21 482は、配向セルロースフィルムを製造するためのブロー成形方法を記載している。この方法により、セルロース溶液はフィルムブローイングノズル及びエアギャップを介して沈殿浴へ下方向に押し出される。ブロー成形されるフィルムの内側のガス圧力により、ブロー成形されるフィルムの搬送方向を横切る方向に延伸を行うことができ、長手方向及び横方向の機械的性質の関係を設定することができることが言及されている。

また、セルロースフィルム、特にチューブ状フィルムを製造する方法及び装置が、本出願人によるWO-A-95/07811からも既知である。この点において、溶解したセルロースは、加熱した溶液を押し出しの直後にガスの流れにさらすことにより、沈殿浴に搬送される前に冷却される。

配向セルロースフィルムの製造方法がWO-A-97/24215から既知であり、この方法ではセルロース溶液は溶液がくっつく延伸可能な表面に塗布され、次にこの拡張可能な表面を延伸させることによって溶液は延伸され、最後に沈殿される。

10

20

30

40

50

セルロースの平フィルムの製造方法が、本出願人によるEP-B-0 494 851から既知である。この方法において、セルロース溶液はノズル又はギャップを介して押圧され、エアギャップを介して導かれ、次に沈殿浴中で固められ、固められた平フィルムは長手方向に延伸される。

セルロース膜、特に平膜、即ち平フィルムからの膜の形状のものでは、膜の透過性は重要な特性である。ある種の分離作業を解決するためには、各々の分離作業に最適な透過性、孔サイズ及び孔構造を有する膜を選択することが重要である。

再生セルロースからなる、平フィルム、チューブ状フィルム又は中空系の形状の透析膜はしばらく前から知られている。これにより、セルロースの再生はクオクサム (cuoxam) 法、ビスコース法又は酢酸セルロースの加水分解によって生じることができる。使用される方法及び方法の条件により、異なる透析特性を有する膜が得られる。

例えば、US-4,354,938はビスコース法による透析膜の製造方法を記載している。この方法において、チューブ状に成形された膜は、乾燥前に空気で吹き込むことによって横方向に40~120%の間で延伸され、これにより長手方向及び横方向において等軸配向性を有する膜が形成される。乾燥した膜を湿潤状態で移動させる場合、このようにして製造された膜は長手方向及び横方向において0.5~10%縮む。限外ろ過値は、184  $\mu\text{m}$  ~ 45  $\mu\text{m}$ の湿潤厚さで2.5ml/m<sup>2</sup>.h.mm Hg ~ 5.2ml/m<sup>2</sup>.h.mm Hgの範囲にある。

シュタウデ (E. Staude) の「膜及び膜形成方法 ("membranes and membrane processes")」(1992、VCH Verlagsges.m.b.H.) の第19頁では、完成したセロファン膜の2軸延伸によって孔が拡大し、他方、1軸延伸によって有効孔径が減少することが記載されている。

しかしながら、ビスコース法が膜の性質を的確に定める能力は限られている。更に、この方法で蓄積する硫酸ナトリウム及び二硫化炭素などの化学物質の再生は非常に高価である。

本発明の目的は、機械的性質を改善したセルロースの平フィルムの製造方法を提供することである。更に、本発明の目的は平膜の形状であるセルロース膜の製造方法を提供することであり、これにより、達成すべき個々の分離作業のために最適にした透過性を有する膜を得ることができる。

この目的は、セルロースの平フィルム、及び平膜の形状であるセルロース膜の製造方法によって達成される。この方法により、セルロースの第3アミノキシド水性溶液は長方形の押し出しギャップを有する押し出しノズルを用いてフィルムの形状に成形され、この溶液はエアギャップを介して沈殿浴に導かれ、これによってセルロースの平フィルムは沈殿浴で形成される。本発明によると、セルロースの平フィルムは、沈殿浴に入った後に沈殿浴中に横方向に延伸される。従って、横方向の延伸は沈殿浴中か又は後で生じることができる。横方向の延伸とは、セルロースの平フィルムの幅方向の延伸であると理解される。

ビスコース法によって製造したセルロースフィルムは、再生後の成形が殆ど不可能であり、限られた範囲にしか横方向に延伸することができないことが既知である。驚くべきことに、本発明によると、請求の範囲1の総称に従ったアミノキシド法によって製造されたフィルムの場合、フィルム状の成形されたセルロース溶液を沈殿させた後でも横方向の延伸が可能であることがわかった。このようにして、機械的性質を改善したセルロースの平フィルムが得られる。従って、高価である、チューブ状に成形されたセルロース溶液のエアギャップでの吹き込みは不要である。

フィルムの横方向の延伸は、例えば熱可塑性フィルムで用いた方法 (例えば、the Handbook of Plastics Extrusion II, extrusion plants, Hanser-Verlag, 1986, 261-269に記載のもの) などの既知の方法に従って、例えばコンベヤベルトにより、又はベルトが異なる方向に導かれるという事実により、継ぎ目なしベルトの鎖にそれぞれ取り付けられるクランプ装置によって行うことができる。

セルロース溶液は、少なくとも40cmの長さの押し出しギャップを有する押し出しダイを用いて押し出されることが好ましい。しかし、セルロース溶液は40cm未満の長さを有する押し出しギャップから押し出されてもよく、これによって幅のより狭いフィルムが生じる。

本発明の方法の1つの好適な実施の形態によると、セルロースの平フィルムは、エアギャップにおいて0.2～5倍の範囲で長手方向に延伸されることが好ましい。

本発明の方法の更なる有利な実施の形態は、セルロースの平フィルムが沈殿後にまず洗浄され、洗浄の後に延伸されることを特徴とする。

驚くべきことに、本発明の方法を用いて製造されたセルロースの平フィルムは、洗浄された状態において、初めの幅の最大3.5倍まで横方向に延伸できることがわかった。

本発明の方法の更なる好適な実施の形態によると、セルロースの平フィルムはまず沈殿後に洗浄されて乾燥され、その後、乾燥したセルロースの平フィルムは、好ましくは水をスプレーすることによって湿潤され、延伸される。驚くべきことに、このように処理されたセルロースの平フィルムは、初めの幅の最大3.5倍まで横方向に延伸できることがわかった。

10

本発明の方法は、セルロースの平フィルムを初めの幅よりも最大3.5倍まで横方向に延伸させることにより、フィルムの機械的性質を長手方向及び横方向において広範囲に設定することができる、という利点を有する。

N-メチルモルホリン-N-オキシド(NMMO)を第3アミノオキシドとして用いることが好ましい。

本発明の方法の上記の利点は特に、本発明に従った平膜形状のセルロース膜の製造に適用する。

この点において、特に、フィルム状の成形された溶液がエアギャップで延伸される速度を選択することにより、膜の透過性、従ってその限外ろ過速度(UFR)にも影響を及ぼすことができる。この点において、延伸速度を遅くすると、膜の透過性及び限外ろ過速度が増加することがわかっている。対照的に、フィルムを沈殿浴に入れた後にフィルムを横方向に延伸させると膜の透過性は増加する。従って、フィルムの延伸速度及び横方向の延伸を選択することにより、膜の基本的な性質を調節することができる。

20

また、本発明は、本発明の方法によって製造されるセルロースの平フィルムを、包装材料、特に食料品用の包装材料、ゴミ袋及び買い物袋用の材料、農業用のフィルム、おむつ用のフィルム、構内の基礎、事務所用のフィルム、家庭用のフィルム又は物質の混合物を分離する膜として使用することに関する。

下記の実施例と共に、本発明をより詳しく説明する。使用されたセルロース溶液は、EP-A-0 356 419に記載の方法に従って製造された。全ての実施例において、セルロースの沈殿後にフィルムを洗浄し、グリセリンで処理し(乾燥したフィルムのグリセリン含有量は約15重量%)、最後にテンターわく上で乾燥させた。このテンターわくにおいて、フィルムを長手方向及び横方向で固定した。乾燥したフィルムを用いて、実施例に列挙される性質を測定した。引張強度(長手方向及び横方向)並びに長手方向及び横方向の伸び率をDIN 53457に従って測定した。

30

実施例において与えられる限外ろ過速度は、膜の面積及びテスト圧力に対する、単位時間当たり膜壁を通過する透過水の容量として定義される。

$$UFR = \frac{V}{t \cdot A \cdot p} \quad \frac{ml}{h \cdot m^2 \cdot mmHg}$$

40

V = 液体(透過水)の容量 [ ml ]

t = 時間 [ h ]

A = 膜の面積 [ m<sup>2</sup> ]

p = テスト圧力 [ mm Hg ]

拡散透過率の値は、ln(c<sub>t</sub>/c<sub>0</sub>)を時間に対しプロットすることによって得られる直線の増加分によって求められる。

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -\frac{A}{V} \cdot P_{diff} \cdot t$$

c<sub>0</sub> = 開始濃度

c<sub>t</sub> = 時間 t での濃度

50

$A$  = 膜の面積 [  $\text{cm}^2$  ]

$V$  = 透析の容積 [  $\text{cm}^3$  ]

$P_{\text{diff}}$  = 拡散透過率 [  $\text{cm} / \text{分}$  ]

$t$  = 時間 [ 分 ]

異なる膜を直接比較するために、全ての透過率を  $75 \mu\text{m}$  の湿潤厚さに換算した。即ち、平衡状態に達するための相当時間をこの厚さに規準化した。例えば、厚さ  $200 \mu\text{m}$  の膜を用いた場合、100時間後に NaCl - 透析の平衡状態に達した。これは、 $75 \mu\text{m}$  の厚さを有する膜では  $100 \times 75 / 200$  時間 = 37.5 時間に相当する。

#### 実施例 1 (比較)

温度が  $85^\circ\text{C}$  であり、セルロース 15.5 重量%、NMMO 74.5 重量% 及び水 10.0 重量% を含有するセルロース溶液を、長さ  $40 \text{cm}$  及び幅  $300 \mu\text{m}$  の押し出しギャップを有する長方形の押し出しノズルによって  $37.8 \text{kg} / \text{h}$  の処理速度で押し出し、 $20 \text{mm}$  のエアギャップを介して沈殿浴に入れた。沈殿浴は NMMO 80 重量% 及び水 20 重量% を含有した。

フィルム状の成形されたセルロース溶液が  $4.2 \text{m} / \text{分}$  の速度でノズルから現れ、現れた速度の 3 倍の速度で延伸された。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：  $32 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向)：  $177.1 \text{N} / \text{mm}^2$

引張強度 (横方向)：  $62.3 \text{N} / \text{mm}^2$

長手方向の伸び率： 15.6%

横方向の伸び率： 114.0%

UFR：  $3.5 \text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$

$P_{\text{diff}} \text{NaOH}$ ：  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{cm} / \text{分}$

$P_{\text{diff}} \text{NaCl}$ ：  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{cm} / \text{分}$

#### 実施例 2

乾燥前に平フィルムをテンターわく上で横方向に 50% 延伸させた以外は、手順は実施例 1 と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：  $21 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向)：  $194.0 \text{N} / \text{mm}^2$

引張強度 (横方向)：  $78.8 \text{N} / \text{mm}^2$

長手方向の伸び率： 17.5%

横方向の伸び率： 70.3%

UFR：  $4.5 \text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$

$P_{\text{diff}} \text{NaOH}$ ：  $2.6 \cdot 10^{-3} \text{cm} / \text{分}$

$P_{\text{diff}} \text{NaCl}$ ：  $2.3 \cdot 10^{-3} \text{cm} / \text{分}$

#### 実施例 3

乾燥前に平フィルムをテンターわく上で横方向に 75% 延伸させた以外は、手順は実施例 1 と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：  $18 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向)：  $177.3 \text{N} / \text{mm}^2$

引張強度 (横方向)：  $88.1 \text{N} / \text{mm}^2$

長手方向の伸び率： 17.5%

横方向の伸び率： 52.6%

UFR：  $4.5 \text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$

$P_{\text{diff}} \text{NaOH}$ ：  $2.8 \cdot 10^{-3} \text{cm} / \text{分}$

$P_{\text{diff}} \text{NaCl}$ ：  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{cm} / \text{分}$

#### 実施例 4

乾燥前に平フィルムをテンターわく上で横方向に 100% 延伸させた以外は、手順は実施例

10

20

30

40

50

1と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：	16 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	181.5 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	114.7 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	17.1%
横方向の伸び率：	37.2%
UFR：	5.1 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mm Hg
P <sub>diff</sub> NaOH：	3.2 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	2.9 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

10

#### 実施例 5

乾燥前に平フィルムをテントーわく上で横方向に125%延伸させた以外は、手順は実施例 1と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：	14 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	182.8 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	122.7 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	20.0%
横方向の伸び率：	36.8%
UFR：	5.3 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mm Hg
P <sub>diff</sub> NaOH：	3.1 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	2.8 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

20

#### 実施例 6

乾燥前に平フィルムをテントーわく上で横方向に175%延伸させた以外は、手順は実施例 1と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：	12 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	138.0 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	131.5 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	13.9%
横方向の伸び率：	27.9%
UFR：	5.5 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mm Hg
P <sub>diff</sub> NaOH：	3.1 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	3.1 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

30

#### 実施例 7（比較）

温度が110 °Cであり、セルロース15.0重量%、NMMO74.5重量%及び水10.5重量%を含有するセルロース溶液を、長さ40 cm及び幅300  $\mu$  mの押しギャップを有する長方形の押しノズルを用いて37.8 kg / hの処理速度で押し出し、20 mmのエアギャップを介して沈殿浴に入れた。沈殿浴はNMMO80重量%及び水20重量%を含有した。

フィルム状の成形されたセルロース溶液が4.2 m / 分の速度でノズルから現れ、同一速度で延伸された。これは、平フィルムがエアギャップにおいて長手方向に延伸されなかったことを意味する。

40

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ：	71 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	190.6 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	107.2 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	19.9%
横方向の伸び率：	70.3%
UFR：	5.6 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mm Hg
P <sub>diff</sub> NaOH：	5.2 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

50

$P_{diff} NaCl$  :  $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

#### 実施例 8

乾燥前に平フィルムをテンターわく上で横方向に100%延伸させた以外は、手順は実施例7と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ :  $36 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向) :  $185.0 \text{ N / mm}^2$

引張強度 (横方向) :  $169.1 \text{ N / mm}^2$

長手方向の伸び率 :  $26.6\%$

横方向の伸び率 :  $29.2\%$

UFR :  $5.9 \text{ ml / m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$

$P_{diff} NaOH$  :  $5.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

$P_{diff} NaCl$  :  $4.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

#### 実施例 9

乾燥前に平フィルムをテンターわく上で横方向に200%延伸させた以外は、手順は実施例7と同じであった。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ :  $24 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向) :  $139.6 \text{ N / mm}^2$

引張強度 (横方向) :  $179.3 \text{ N / mm}^2$

長手方向の伸び率 :  $36.2\%$

横方向の伸び率 :  $20.0\%$

UFR :  $6.2 \text{ ml / m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$

$P_{diff} NaOH$  :  $5.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

$P_{diff} NaCl$  :  $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

#### 実施例10 (比較)

温度が85 であり、セルローズ15.5重量%、NMMO74.5重量%及び水10.0重量%を含有するセルローズ溶液を、長さ40cm及び幅300 $\mu\text{m}$ の押しギャップを有する長方形の押しノズルによって37.8kg/hの処理速度で押し出し、20mmのエアギャップを介して沈殿浴に入れた。沈殿浴は、NMMO80重量%及び水20重量%を含有した。

フィルム状の成形されたセルローズ溶液が4.2m/分の速度でノズルから現れ、同一速度で延伸された。これは、平フィルムがエアギャップにおいて長手方向に延伸されなかったことを意味する。

得られた平フィルムは以下の性質を有した。

厚さ :  $67 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向) :  $224.4 \text{ N / mm}^2$

引張強度 (横方向) :  $165.1 \text{ N / mm}^2$

長手方向の伸び率 :  $25.6\%$

横方向の伸び率 :  $54.3\%$

UFR :  $5.5 \text{ ml / m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$

$P_{diff} NaOH$  :  $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

$P_{diff} NaCl$  :  $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm / 分}$

#### 実施例11

平フィルムをテンターわく上で乾燥させた後に再び湿潤し、テンターわく上で横方向に100%延伸させた以外は、手順は実施例10と同じであった。

得られた平フィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ :  $34 \mu\text{m}$

引張強度 (長手方向) :  $171.1 \text{ N / mm}^2$

引張強度 (横方向) :  $171.9 \text{ N / mm}^2$

長手方向の伸び率 :  $36.6\%$

横方向の伸び率：	40.1%
U F R：	$5.8 \text{ m l} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{m m H g}$
$P_{\text{diff}} \text{ N a O H}$ ：	$5.9 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$
$P_{\text{diff}} \text{ N a C l}$ ：	$4.4 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$

## 実施例12

平フィルムをテンターわく上で乾燥させた後に再び湿潤し、テンターわく上で横方向に20%延伸させた以外は、手順は実施例10と同じであった。

得られた平フィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	22 $\mu\text{m}$	
引張強度（長手方向）：	132.2 N / $\text{m m}^2$	10
引張強度（横方向）：	190.5 N / $\text{m m}^2$	
長手方向の伸び率：	34.4%	
横方向の伸び率：	31.8%	
U F R：	$6.0 \text{ m l} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{m m H g}$	
$P_{\text{diff}} \text{ N a O H}$ ：	$5.6 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$	
$P_{\text{diff}} \text{ N a C l}$ ：	$4.9 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$	

## 実施例13

温度が85 であり、セルロース15.0重量%、N M M O 74.5重量%及び水10.5重量%を含有するセルロース溶液を、長さ40 c m及び幅300  $\mu\text{m}$ の押し出しギャップを示す長方形の押し出しノズルによって37.8 k g / hの処理速度で押し出し、20 m mのエアギャップを介して沈殿浴に入れた。沈殿浴は、N M M O 80重量%及び水20重量%を含有した。

フィルム状の成形されたセルロース溶液が4.2 m / 分の速度でノズルから現れ、同一速度で延伸された。これは、平フィルムがエアギャップにおいて長手方向に延伸されなかったことを意味する。

乾燥した平フィルムを水中に2分間浸漬し、その後テンターわく上で横方向に25%延伸させた。

得られた平フィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	49 $\mu\text{m}$	
引張強度（長手方向）：	266.6 N / $\text{m m}^2$	
引張強度（横方向）：	163.1 N / $\text{m m}^2$	30
長手方向の伸び率：	20.2%	
横方向の伸び率：	61.3%	
U F R：	$5.5 \text{ m l} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{m m H g}$	
$P_{\text{diff}} \text{ N a O H}$ ：	$5.3 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$	
$P_{\text{diff}} \text{ N a C l}$ ：	$4.2 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$	

## 実施例14

水中に浸漬したフィルムをテンターわく上で横方向に75%延伸させた以外は、手順は実施例13と同じであった。

得られた平フィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	37 $\mu\text{m}$	40
引張強度（長手方向）：	244.4 N / $\text{m m}^2$	
引張強度（横方向）：	195.5 N / $\text{m m}^2$	
長手方向の伸び率：	24.9%	
横方向の伸び率：	37.5%	
U F R：	$5.6 \text{ m l} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{m m H g}$	
$P_{\text{diff}} \text{ N a O H}$ ：	$5.3 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$	
$P_{\text{diff}} \text{ N a C l}$ ：	$4.3 \cdot 10^{-3} \text{ c m} / \text{分}$	

## 実施例15

水中に浸漬した平フィルムをテンターわく上で横方向に100%延伸させた以外は、手順は実施例13と同じであった。

得られた平フィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	32 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	235.8 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	232.9 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	26.9%
横方向の伸び率：	35.1%
UFR：	5.8 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mm Hg
P <sub>diff</sub> NaOH：	5.7 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	4.5 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

#### 実施例16

水中に浸漬した平フィルムをテンターわく上で横方向に250%延伸させた以外は、手順は実施例13と同じであった。

得られた平フィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	18 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	187.6 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	265.2 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	38.0%
横方向の伸び率：	31.1%
UFR：	6.3 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mm Hg
P <sub>diff</sub> NaOH：	6 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	5.2 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

#### 実施例17（比較）

ビスコース法に従って製造したセロファンフィルムを湿潤し、テンターわく上で延伸させずに乾燥した。

得られたフィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	30 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	176.1 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	81.9 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	13.8%
横方向の伸び率：	31.8%

#### 実施例18（比較）

ビスコース法に従って製造したセロファンフィルムを湿潤し、テンターわく上で横方向に50%延伸させた。セロファンフィルムでは、フィルムが裂けることなく50%よりも大きな横方向の延伸を得ることができなかった。

得られたフィルムは、乾燥状態で以下の性質を有した。

厚さ：	21 $\mu$ m
引張強度（長手方向）：	159.0 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	113.1 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	12.8%
横方向の伸び率：	19.7%

#### 実施例19

温度が110 °Cであり、セルロース14.2重量%、NMMO76.2重量%及び水9.6重量%を含有するセルロース溶液を、長さ40 cm及び幅500  $\mu$  mの押出しギャップを示す縦型の押出しノズルによって75.6 kg / hの処理速度で押出し、3 cmのエアギャップを介して垂直下方向に送り、再生浴に入れた。再生浴は、水98重量%及びNMMO2重量%を含有した。フィルム状の成形されたセルロース溶液が5.0 m / 分の速度でノズルから現れ、その速度の3倍の速度で延伸され、沈殿浴中で横方向に50%延伸された。

得られた平フィルムは以下の性質を示した。

幅：	55.0 cm
厚さ：	33.0 $\mu$ m

10

20

30

40

50

引張強度（長手方向）：	151.3 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	135.6 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	16.4%
横方向の伸び率：	37.3%
UFR：	4.7 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mmHg
P <sub>diff</sub> NaOH：	2.6 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	2.4 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

## 実施例20

温度が85 °Cであり、セルロース14.2重量%、NMMO76.3重量%及び水9.5重量%を含有するセルロース溶液を、長さ40 cm及び幅500 μmの押出しギャップを有する縦型の押出しノズルによって75.6 kg / hの処理速度で押出し、1 cmのエアギャップを介して垂直下方向に送り、沈殿浴に入れた。沈殿浴は、水98重量%及びNMMO2重量%を含有した。

10

フィルム状の成形されたセルロース溶液が5.0 m / 分の速度でノズルから現れ、同じ速度で延伸された。沈殿浴に入れた後、平フィルムを横方向に100%延伸させた。

得られた平フィルムは以下の性質を示した。

幅：	74.0 cm
厚さ：	45.0 μm
引張強度（長手方向）：	119.1 N / mm <sup>2</sup>
引張強度（横方向）：	184.6 N / mm <sup>2</sup>
長手方向の伸び率：	42.0%
横方向の伸び率：	32.0%
UFR：	6.1 ml / $\frac{m^2}{h}$ . mmHg
P <sub>diff</sub> NaOH：	5.7 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分
P <sub>diff</sub> NaCl：	4.8 · 10 <sup>-3</sup> cm / 分

20

## フロントページの続き

- (72)発明者 グスパルティ、ペテル  
オーストリア国 アー 8071 グラムバッハ グリースバッハヴェーク16
- (72)発明者 カライトナー、ヨハン  
オーストリア国 アー 4861 シェールフリנק フィッシャーシュトラッセ 14
- (72)発明者 リードル、ゲロルト  
オーストリア国 アー 4870 プファフィンク シュタインベルク 1
- (72)発明者 シュバイガルト、アンドレアス  
オーストリア国 アー 4880 ザンクト ゲオルゲン パウジンゲルガッセ 9

審査官 川端 康之

- (56)参考文献 特開平04-308219(JP,A)  
特表2000-502622(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B29C 55/00 - 55/30  
C08J 5/18