

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08B 3/16

C08J 5/18



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97118011.3

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1098862C

[22] 申请日 1997.7.30 [21] 申请号 97118011.3

[30] 优先权

[32] 1996.7.30 [33] JP [31] 216671/1996

[71] 专利权人 大世吕化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 首藤勇一郎 谷口宽树

[56] 参考文献

GB528375A 1940.01.01

US2208569 1940.06.23

US2319051 1943.05.11

US5292876 1994.03.08

W09312467A 1993.06.24 G03F1/00

W09312467A 1993.06.24 G03F1/00

审查员 朱芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称 乙酸丙酸纤维素溶液以及乙酸丙酸纤维素薄膜

[57] 摘要

乙酸丙酸纤维素就是在其中纤维素中的羟基被乙酰基和丙酰基取代的纤维素酯。本发明中的乙酸丙酸纤维素具有无定形指数(A_m)不大于0.4。乙酸丙酸纤维素其有乙酰取代度(D_{Sac})和丙酰取代度(D_{Spr})优选满足式(I)至(III),更优选满足式(I)至(IV)。本发明也提供一种乙酸丙酸纤维素溶液和一种乙酸丙酸纤维素薄膜。(I) 2.0 < D_{Sac} ≤ 2.95 (II) 0.05 < D_{Spr} ≤ 0.8 (III) 2.6 < D_{Sac} + D_{Spr} ≤ 3.0 (IV) 1.9 < D_{Sac} - D_{Spr}

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 乙酸丙酸纤维素在选自酮、硝基化合物、酯、酰胺、环醚、溶剂、腈和亚砷有机溶剂中的溶液，其中所述有机溶剂基本上不含卤代烃，该卤代烃的量为不大于有机溶剂重量的 5%，所述溶液含有 5-50 重量% 的乙酸丙酸纤维素，其中乙酸丙酸纤维素具有的由下式 A_m 表示的无定形指数不大于 0.4，

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

式中 $I(2\theta = 5^\circ)$ 和 $I(2\theta = 14.5^\circ)$ 表示当由 2θ 表示的 Bragg 角分别为 5° 和 14.5° 时的 X-射线散射强度，它们是用乙酸丙酸纤维素溶液形成厚度为 $100\mu\text{m}$ 的薄膜，在 200°C 下处理该薄膜 60 分钟，然后测量薄膜的 X-射线衍射得到的； n 表示测量薄膜在由 2θ 表示的 Bragg 角为 5° 至 14.5° 范围内 X-射线散射强度曲线中观察到的峰的数量； P_i 表示测量薄膜在峰数为 i 时的 X-射线散射强度，其中乙酸丙酸纤维素具有满足式 (I) 至 (III) 的由 $DSac$ 表示的乙酰取代度和由 $DSpr$ 表示的丙酰取代度：

$$(I) 2.0 < DSac \leq 2.95$$

$$(II) 0.05 < DSpr \leq 0.8$$

$$(III) 2.6 < DSac + DSpr \leq 3.0.$$

2. 按权利要求 1 的溶液，其中所述溶液含有 10-40 重量% 的乙酸丙酸纤维素。

3. 按权利要求 1 的溶液，其中所述卤代烃的重量不大于有机溶剂的 3%。

4. 按权利要求 1 的溶液，其中有机溶剂选自酮和酯。

5. 按权利要求 1 的溶液，其中由 A_m 表示的无定形指数在 0.01 至 0.3 范围内。

6. 按权利要求 1 中的溶液，其中乙酸丙酸纤维素的重均聚合度在 350 至 800 范围内。

7. 按权利要求 1 中的溶液，其中乙酸丙酸纤维素的数均分子量在 70,

000 至 230, 000 范围内。

8. 按权利要求 1 的溶液, 其中由 DSac 表示的乙酰取代度和由 DSpr 表示的丙酰取代度还满足式 (IV):

$$(IV) 1.9 < DSac - DSpr.$$

9. 一种乙酸丙酸纤维素薄膜, 它由溶剂流延法用溶于选自酮、硝基化合物、酯、酰胺、环醚、溶纤剂、腈和亚砷有机溶剂中的乙酸丙酸纤维素溶液制备, 其中所述有机溶剂基本上不含卤代烃, 该卤代烃的量不大于有机溶剂重量的 5%, 所述溶液含有 5-50 重量%的乙酸丙酸纤维素, 其中乙酸丙酸纤维素具有的下式由 Am 表示的无定形指数不大于 0.4:

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

式中 $I(2\theta = 5^\circ)$ 和 $I(2\theta = 14.5^\circ)$ 表示当由 2θ 表示的 Bragg 角分别为 5° 和 14.5° 时的 X-射线散射强度, 它们是用乙酸丙酸纤维素溶液形成的厚度为 $100 \mu m$ 的薄膜, 在 $200^\circ C$ 下处理该薄膜 60 分钟, 然后测量薄膜的 X-射线衍射得到的; n 表示测量薄膜在由 2θ 表示的 Bragg 角为 5° 至 14.5° 范围内 X-射线散射强度曲线中观察到的峰的数量; P_i 表示测量薄膜在峰数为 i 时的 X-射线散射强度, 其中乙酸丙酸纤维素具有满足式 (I) 至 (III) 的由 DSac 表示的乙酰取代度和由 DSpr 表示的丙酰取代度:

$$(I) 2.0 < DSac \leq 2.95$$

$$(II) 0.05 < DSpr \leq 0.8$$

$$(III) 2.6 < DSac + DSpr \leq 3.0.$$

10. 按权利要求 9 的薄膜, 其中所述溶液含有 10-40 重量%的乙酸丙酸纤维素。

11. 按权利要求 9 的薄膜, 其中所述卤代烃的重量不大于有机溶剂的 3%。

12. 按权利要求 9 的薄膜, 其中有机溶剂选自酮和酯。

13. 按权利要求 9 的薄膜, 其中由 Am 表示的无定形指数在 0.01 至 0.3 范围内。

14. 按权利要求 9 的薄膜, 其中乙酸丙酸纤维素的重均聚合度在 350

至 800 范围内。

15. 按权利要求 9 中的薄膜, 其中乙酸丙酸纤维素的数均分子量在 70, 000 至 230, 000 范围内

16. 按权利要求 9 的薄膜, 其中由 DSac 表示的乙酰取代度和由 DSpr 表示的丙酰取代度还满足式 (IV):

$$(IV) 1.9 < DSac - DSpr.$$

乙酸丙酸纤维素： 溶液以及乙酸丙酸纤维素薄膜

5 本发明涉及乙酸丙酸纤维素，乙酸丙酸纤维素在有机溶剂中的溶液及乙酸丙酸纤维素薄膜。

因为乙酸纤维素具有优良的尺寸稳定性和耐热性，所以已用乙酸纤维素，特别地三乙酸纤维素制备各种塑料制品，如薄膜或纤维。乙酸纤维素薄膜是有代表性的照相载体（photographic support）。此外，乙酸纤维素薄膜具有光学各向同性。因此，该薄膜也在液晶显示装置中使用，从而拓宽了它的市场，乙酸纤维素薄膜在液晶显示装置中被用作偏振板或滤色镜的保护膜。

由用乙酸纤维素的溶液（称之为“涂布液”）或熔融液制备乙酸纤维素制品。例如，采用溶剂流延法或熔融流延法制备乙酸纤维素膜。溶剂流延法包括在载体上流延溶于溶剂中的乙酸纤维素溶液的步骤，以及蒸发溶剂以形成薄膜的步骤。

15 熔融流延法包括在加热下在载体上流延已熔化的乙酸纤维素的步骤，及其冷却以形成薄膜的步骤与熔融流延法相比，溶剂流延法能形成高度平坦性薄膜。因此，一般使用溶剂流延法来制备乙酸纤维素薄膜。

用于溶剂流延法的溶剂必须具有不仅能溶解乙酸纤维素而且能形成优良薄膜的作用。更详细地说，应适当调整溶液（涂布液）粘度和聚合物浓度以形成具有均匀厚度和平坦性薄膜。涂布液也应具有足够稳定性。另外，该涂布液应容易胶凝。所以，应容易从支承物上剥离所形成的薄膜。必须选择最适合的溶剂以满足这些需要。此外，溶剂应该如此容易蒸发以致几乎没有溶剂残留在薄膜中。

已建议用作乙酸纤维素溶剂的各种有机溶剂。然而，只有二氯甲烷满足所有上述要求。因此，除二氯甲烷以外的溶剂已不能实际使用。

25 但是，为了保护地球环境条件，最近已经分别限制使用卤代烃，如二氯甲烷。因为二氯甲烷沸点低（41℃），所以它在制备薄膜的工艺中易于蒸发。因此，二氯甲烷可能引起工作环境差的问题。所以，在封闭条件下进行该工艺。然而，对将二氯甲烷密封在封闭系统中有技术局限性。

还有，丙酮和乙酸甲酯广泛用作有机溶剂。丙酮和乙酸甲酯具有合适的沸点（分别为56℃和57℃）。蒸发丙酮和乙酸甲酯的工艺不需要大量的热能。另外，

7、一种溶于有机溶剂中乙酸丙酸纤维素的溶剂，其中乙酸丙酸纤维素具有在下式定义的无定形指数（ A_m ）不大于0.4：

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

5

式中 $I(2\theta = 5^\circ)$ 和 $I(2\theta = 14.5^\circ)$ 表示当Bragg角（ 2θ ）分别为 5° 和 14.5° 时的X-射线散射强度，它们是由从乙酸丙酸纤维素溶液形成的厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的薄膜，在 200°C 下处理该薄膜60分钟，然后测量薄膜的X-射线衍射得到的； n 表示测量薄膜在Bragg角（ 2θ ）为 5° 至 14.5° 范围内X-射线散射强度曲线中观察到的峰的数量；及 P_i 表示测量薄膜在峰数为 i 时的X-射线散射强度。

8、按权利要求7中的溶液，其中有机溶剂基本上不含卤代烃。

9、按权利要求7中的溶液，其中溶液含有乙酸丙酸纤维素在5至50wt%范围内。

10、一种乙酸丙酸纤维素薄膜，它由溶剂流延法用溶于有机溶剂中的乙酸丙酸纤维素溶液制备，其中乙酸丙酸纤维素具有在下式定义的无定形指数（ A_n ）不大于0.4：

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

20

式中 $I(2\theta = 5^\circ)$ 和 $I(2\theta = 14.5^\circ)$ 表示当Bragg角（ 2θ ）分别为 5° 和 14.5° 时的X-射线散射强度，它们是由从乙酸丙酸纤维素溶液形成的厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的薄膜，在 200°C 下处理该薄膜60分钟，然后测量薄膜的X-射线衍射得到的； n 表示测量薄膜在Bragg角（ 2θ ）为 5° 至 14.5° 范围内X-射线散射强度曲线中观察到的峰的数量；及 P_i 表示测量薄膜在峰数为 i 时的X-射线散射强度。

乙酸纤维素的物理性能的乙酸丙酸纤维素。

本发明的另一目的是提供一种能形成具有高机械强度产品的乙酸丙酸纤维素溶液。

本发明的又一目的是提供一种高机械强度的乙酸丙酸纤维素薄膜。

- 5 本发明提供具有在下式中定义的无定形指数 (Am) 不大于 0.4 的乙酸丙酸纤维素:

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

- 10 式中 $I(2\theta = 5^\circ)$ 和 $I(2\theta = 14.5^\circ)$ 表示当 Bragg 角 (2θ) 分别为 5° 和 14.5° 时的 X-射线散射强度, 它们是由从乙酸丙酸纤维素溶液形成的厚度为 $100 \mu m$ 的薄膜, 在 $200^\circ C$ 下处理该薄膜 60 分钟, 然后测量薄膜的 X-射线衍射得到的; n 表示测量薄膜在 Bragg 角 (2θ) 为 5° 至 14.5° 范围内 X-射线散射强度曲线中观察到的峰的数量; 及 Pi 表示测量薄膜在峰数为 i 时的 X-射线
- 15 散射强度。

本发明也提供具有满足式 (I) 至 (IV) 的乙酰取代度 (DSac) 和丙酰取代度 (DSpr) 的乙酸丙酸纤维素。

- (I) $2.0 < DSac \leq 2.95$
- (II) $0.05 < DSpr \leq 0.8$
- 20 (III) $2.6 < DSac + DSpr \leq 3.0$
- (IV) $1.9 < DSac - DSpr$

本发明还提供一种溶于有机溶剂中的乙酸丙酸纤维素溶液, 其中乙酸丙酸纤维素的无定形指数 (Am) 不大于 0.4。

- 25 本发明另外提供一种由溶剂流延法用溶于有机溶剂中的乙酸丙酸纤维素溶液制备的乙酸丙酸纤维素薄膜, 其中乙酸丙酸纤维素的无定形指数 (Am) 不大于 0.4。

本发明的乙酸丙酸纤维素可溶解于除了卤代烃以外广泛使用的有机溶剂。另外, 本发明的乙酸丙酸纤维素具有高结晶度。因而, 可不用卤代烃有机溶剂, 从乙酸丙酸纤维素制成优良物理和光性能的产品。

图的简要说明

图 1 是实施例 1 中所制备的薄膜的 X-射线散射图,其中纵坐标表示 X-射线散射强度 (Kcps),横坐标表示 Bragg 角 (2θ)。

图 2 是比较例 1 中所制备薄膜的 X-射线散射图,其中纵坐标代表 X-射线散射强度 (Kcps),横坐标代表 Bragg 角 (2θ)。

图 3 是在其中纵坐标表示丙酰取代度 (DSpr) 及横坐标表示乙酰取代度 (Dsac) 的图。

本发明的详细说明

[无定形指数的定义]

本发明的乙酸丙酸纤维素的特征在于无定形指数 (A_m) 不大于 0.4。以下式定义无定形指数 (A_m)。

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

在式中, $I(2\theta = 5^\circ)$ 和 $I(2\theta = 14.5^\circ)$ 表示当 Bragg 角分别为 5° 和 14.5° 时的 X-射线散射强度。X-射线散射强度是由从乙酸丙酸纤维素溶液形成的厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 的薄膜,在 200°C 下处理该薄膜 60 分钟,然后测量薄膜的 X-射线衍射得到的;在式中, n 表示测量薄膜在 Bragg 角 (2θ) 为 5° 至 14.5° 范围内 X-射线散射强度曲线中观察到的峰的数量; P_i 表示测量薄膜在峰数为 i 时的 X-射线散射强度。

更详细地叙述薄膜的测量。

首先,把乙酸丙酸纤维素溶解在溶剂中以得到溶液。按溶剂流延法用得到的乙酸丙酸纤维素溶液制备 $100\ \mu\text{m}$ 厚的薄膜。然后在 200°C 下处理薄膜 60 分钟以使乙酸丙酸纤维素结晶。使经热处理过的薄膜在铝样品折叠器上通过。由对称反射法得到薄膜的 X-射线的射强度曲线。X 射线发送器是旋转阳极型的,且 X-射线是 Cu 的 $K\alpha$ -射线。使 X-射线穿过单色机以便使用单色的 X-射线。在管电压力为 40KV 及管电流为 30mA 时进行操作。测量的 Bragg 角 (2θ) 在 5° 和 14.5° 范围内。测角器的旋转速度为每分钟 2° (2θ)。所得到的 X-射线衍射曲线没有经受对空气散射, Lorentz 极化或诸如此类的校正。使强度曲线中的波度平滑以得到散射强度。

将更详细地分别在实施例1和比较例1中参考图1和图2中叙述X-射线衍射强度曲线的分析。

[取代度]

- 5 乙酸丙酸纤维素优选具有满足式(I)至(III)的乙酰取代度(DSac)和丙酰取代度(DSpr)。

(I) $2.0 < \text{DSac} \leq 2.95$

(II) $0.05 < \text{DSpr} \leq 0.8$

(III) $2.6 < \text{DSac} + \text{DSpr} \leq 3.0$

- 10 乙酸丙酸纤维素更优选满足式(IV)及式(I)至(III)。

(IV) $1.9 < \text{DSac} - \text{DSpr}$

- 乙酸丙酸纤维素是纤维素酯，其中在每一个纤维素单元(与 β 1-4糖苷键结合的葡萄糖)中的三个羟基中的一些被乙酰和丙酰取代。取代度表示已被取代的基团与纤维素单元中的三个羟基的比例。取代度从结合的脂肪酸含量(基于一个
15 纤维素单元)计算，按ASTM D-817-91(乙酸纤维素等的测试方法)进行测量。

下面参考图3说明取代度。

图3是在其中纵坐标表示丙酰取代度(DSpr)及横坐标表示乙酰取代度(DSac)的图。

- 用垂直线画阴影线的面积表示满足式(I)至(III)的数值范围。用水平线
20 画阴影线的面积表示满足式(I)至(IV)的数值范围。在图3所示的数目1至4表示分别用于实施例1至4的乙酸丙酸纤维素。

- 如果乙酰取代度低于，或丙酰取代度高于本发明的范围的话(如果标绘的点排列在图3中用阴影线画的区域的左侧或上侧的话)，那么纤维素酯分子的相互作用如此弱以致降低了所形成薄膜的机械强度(弹性模量，折叠耐久性)。如果
25 乙酰取代度高于，或丙酰取代度低于本发明的范围的话(如果标绘的点排列在图3中用阴影线画的区域的右侧或下侧的话)，就减小了纤维素酯在各种有机溶剂中的溶解性。

- 无机酸的另外一个酰基或酯基可进一步附在乙酸丙酸纤维素上，只要乙酰和丙酰取代度包括在上述范围内。另外一个酰基的例子是丁酰。无机酸的例子包括
30 硝酸、硫酸和磷酸。

乙酸丙酸纤维素具有重均聚合度优选为 350 至 800, 更优选为 370 至 600。

乙酸丙酸纤维素具有数均分子量优选为 70, 000 至 230, 000, 更优选为 75, 000 至 230, 000, 最优选为 78, 000 至 120, 000。

[乙酸丙酸纤维素的合成]

- 5 可由用酸酐或酰氯作为酰化剂合成乙酸丙酸纤维素。在把酸酐用作酰化剂的情况下, 使用有机酸(例如乙酸)或二氯甲烷作为反应溶剂, 并使用酸性催化剂, 如硫酸。在把酰氯用作酰化剂的情况下, 使用碱性化合物作为催化剂。按照最常用的工业化合成方法, 相对于乙酰和丙酰基团, 用有机酸(乙酸, 丙酸)或其酸酐(乙酸酐, 丙酸酐)酯化纤维素, 以合成乙酸丙酸纤维素。
- 10 如此调整乙酰化剂和丙酰化剂的用量以使取代度包括在上述范围内。反应溶剂的用量优选为 100 至 1, 000 重量份, 更优选为 200 至 600 重量份, 基于 100 重量份的纤维素。酸性催化剂的用量优选在 0.1 至 20 重量份, 更优选在 0.4 至 10 重量份, 基于 100 重量份纤维素。

- 反应温度优选为 10 至 120℃, 更优选为 20 至 80℃。另外一种酰化剂(例如丁酰化剂)或酯化剂(例如硫酸酯化剂)可与上述试剂结合使用。如需要的话, 在完成酰化反应以后可以水解(皂化)乙酸丙酸纤维素以调整取代度。
- 15 在完成反应以后, 按照常用方法, 如沉淀法分离反应混合物(纤维素酯涂液)。水洗和干燥所分离的物料以获得乙酸丙酸纤维素。

[乙酸丙酸纤维素溶液]

- 20 使乙酸丙酸纤维素溶液溶解在溶剂中以制备溶液。
- 有机溶剂优于无机溶剂。本发明的乙酸丙酸纤维素在各种有机溶剂中是可溶的。因为由于无规聚合反应的效果改变了溶解度参数, 所以由本发明改进了溶解性。
- 不用卤代烃, 例如二氯甲烷、二氯乙烷和氯仿, 就能制备本发明的乙酸丙酸
- 25 纤维素溶液。卤代烃的用量优选不大于有机溶剂重量的 5%, 及更优选不大于有机溶剂重量的 3%。另外, 有机溶剂优选基本上不含卤代烃, 最优选完全不含卤代烃。
- 有机溶剂的例子包括酮类(例如丙酮, 甲乙酮), 硝基化合物(例如硝基甲烷, 硝基乙烷), 酯类(例如甲酸甲酯, 甲酸乙酯, 乙酸甲酯, 乙酸乙酯), 酰胺类(例如 N, N-二甲基甲酰胺, N-甲基吡咯烷酮), 环醚类(例如四氢呋喃,

1, 3-二噁烷, 1, 4-二噁烷, 1, 3-二氧戊环), 溶纤剂(例如甲基溶纤剂, 乙基溶纤剂, 甲基溶纤剂乙酸酯, 乙基溶纤剂乙酸酯), 腈类(例如乙腈)和亚砷类(例如二甲亚砷)。与三乙酸纤维素相比, 本发明的乙酸丙酸纤维素在诸如丙酮的酮类和诸如乙酸甲酯的酯类中具有特别高的溶解性。可以结合使用两种或更多种有机溶剂。具有 1 至 4 个碳原子的低级醇(例如甲醇、正丁醇)或环己酮可与上述有机溶剂结合使用。

以与常用溶剂流延法相同的方式制备纤维素酯溶液。可在制备乙酸丙酸纤维素中使用用于溶剂流延法的工艺和装置。

可在室温下由搅拌在溶剂中纤维素酯的方法制备较低浓度的溶液。优选由搅拌在溶剂中的纤维素酯, 同时在压力下加热制备较高浓度的溶液。更详细地说, 在耐压容器内放置乙酸丙酸纤维素, 并将其密封。然后在高于溶剂的沸点(在大气压下)的温度条件下搅拌混合物。如此调整压力以致溶剂不在容器中沸腾。加热温度通常不低于 60 °C, 优选为 80 至 110 °C。

在粗略混合溶液组份以后, 可将该混合物放置容器中。用另一种方法, 可将每一组份按次序分步投入容器内。搅拌装置优选安装在容器上。由加入非活泼气体, 例如氮气到容器内增加容器内的压力。由蒸发加热的溶剂的方法也可增加压力。此外, 在密闭容器以后, 可由压力把各种组份引入容器内。

加热装置优选排列在容器外面。例如可用加热装置给容器装套。另外, 平板加热器可安装在容器外面。使已加热的液体在包含在平板加热器中的管子内循环以加热容器。

优选将搅拌叶片安装在容器内以搅拌溶剂中的乙酸丙酸纤维素的混合物。优选调整叶片长度到几乎碰着容器的内壁。优选在搅拌叶片的末端处安装刮涂叶片, 以刮掉沿容器内壁形成的液膜。

测量仪, 例如温度计和压力计可安装在容器上。使各种成份在容器内的溶剂中溶解。在冷却所制备的溶液(涂液)以后, 从容器中排出溶液。用另一种方法, 可在把溶液从容器中排出以后冷却溶液。

根据溶液的用途确定溶液浓度。溶液包含乙酸丙酸纤维素含量通常在 5 至 50wt%范围内, 及优选在 10 至 40wt%范围内。

在使用溶液制备乙酸丙酸纤维素薄膜情况下, 溶液粘度优选在 10, 000 至 1, 000, 000cp 范围内。

其它添加剂（例如，增塑剂，无机粉末，稳定剂，着色剂，抗氧剂，抗静电剂、紫外线吸收剂，阻燃剂）可根据溶液用途加入到溶液中。

纤维素酯产品通常包含增塑剂以改进物理性能或增加干燥速度。磷酸酯或羧酸酯常用作增塑剂。磷酸酯的例子包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯。具有代表性
5 的羧酸酯增塑剂是邻苯二甲酸酯类和柠檬酸酯类。邻苯二甲酸酯类的例子包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二乙基己酯。柠檬酸酯类的例子包括柠檬酸乙酰三乙酯和柠檬酸乙酰三乙酯。其它羧酸酯类的例子包括油酸丁酯、甲基乙酰蓖麻醇酸酯、癸二酸二丁酯、甘油三乙酸酯、三甘醇二乙酸酯、三甘醇二丙酸酯和各种偏苯三酸酯。两种
10 或多种增塑剂可结合使用。

增塑剂用量通常基于乙酸丙酸纤维素的用量的 0.1 至 40wt%。

无机粉末的例子包括高岭土、滑石、硅藻土、石英、碳酸钙、硫酸钠、二氧化钛和矾土。

稳定剂的例子包括碱土金属盐（例如钙、镁）和磷酸三苯酯。

15 [乙酸丙酸纤维素薄膜]

可按溶剂流延法由用乙酸丙酸纤维素溶液制备乙酸丙酸纤维素薄膜。溶剂流延法叙述于 US2, 336, 310, US2, 367603, US2, 492077, US2, 492, 078, US2, 607, 704, US2, 739069, US2, 739, 070、英国专利 640, 731, 英国专利 736, 892, 日本专利公告昭 45 (1970)-4554, 20 昭 49 (1974)-5614, 日本专利临时公开昭 60 (1985)-176834, 昭 60 (1985)-203430 和昭 62 (1987)-115035。

按照常用溶剂流延法，把已制备的纤维素酯（涂液）流延在支承物上（例如鼓，带），并将其干燥。从支承物上剥离所形成的薄膜。支承物表面优选被抛光以给出镜面。

25 通常在 20 至 250 °C（优选在 30 至 200 °C）温度范围内，在大气压下或在减压下干燥薄膜。

根据薄膜用途确定薄膜的厚度。厚度通常在 0.1 至 250 μm 范围内。用于防护 IC 防护罩的光学薄的薄膜厚度通常为 0.1 至 3 μm 范围。精研薄膜厚度通常为 10 至 50 μm 范围。此外，照相或光学薄膜厚度通常为 50 至 250 μm。

30 [其它乙酸丙酸纤维素产品]

可从本发明的乙酸丙酸纤维素制备纤维素酯纤维。可按照常用方法,例如由从溶液(涂液)中拨丝纤维然后除去纤维中的溶剂的方法制备纤维素酯纤维。可用与上述干燥薄膜工艺相同的方法进行干燥纤维的工艺。纤维酯纤维厚度优选为1至16旦范围,更优选为1至10旦,最优选为2至8旦。对于纤维的截面形状5 没有特殊限制。截面形状的例子包括圆形、椭圆形、不规则形(例如字母Y、X、I或R形)和中空形。

可由用本发明的乙酸丙酸纤维素制备其它各种纤维素酯产品。不仅可用乙酸丙酸纤维素溶液(涂液)或熔体而且可用乙酸丙酸纤维素颗粒制备产品。按照挤出或注塑成型方法,可从乙酸丙酸纤维素颗粒制备产品。

10 在产品的制备中,可以与本发明的乙酸丙酸纤维素结合使用其它纤维素酯。其它纤维素酯的例子包括有机酸酯(例如,乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素)和无机酸酯(例如,硝酸纤维素、硫酸纤维素和磷酸纤维素)。

由用本发明乙酸丙酸纤维素制备的产品机械强度和光学性能优良。该产品特别具有优良的比密粘弹性。例如,本发明的薄膜通常具有 2.8×10^9 至 8×10^9 15 范围的(优选 3×10^9 至 5×10^9 范围的)复数模量或储能模量。此外,损耗角正切($\tan \delta$)一般不大于0.034(优选在0.02至0.034范围内)。

由于上述优良的物理性能,本发明乙酸丙酸纤维素能有益地用来制备严格需要优良物理性能的胶片或光学薄膜(例如极化胶膜)。

实施例 1

20 往300g纤维素中加入896g乙酸和203g丙酸。在54℃时搅拌混合物30分钟。在冷却混合物以后,把419g乙酸酐、622g丙酸酐、10.6g硫酸和6.3g丙酸(其中每一种都在约-20℃下预先冷却)加到混合物中以引发酯化反应。如此控制反应以致反应温度不高于40℃。在酯化反应继续155分钟以后,在20分钟内把295g乙酸和98.5g水的混合物(反应终止剂)加到反应混合物中以水解多余的酐。25 往反应混合物中,加入886g乙酸和295g水,同时保持混合物温度在60℃。1小时后,把含17.0g乙酸镁水溶液加入到混合物中以中和混合物中的硫酸。

所得乙酸丙酸纤维素具有乙酰取代度(DSac)为2.31和丙酰取代度(DSpr)为0.61。重均聚合度为560,数均分子量为88,900。

在室温下,将乙酸丙酸纤维素与丙酮、乙酸甲酯或氯仿混合。使乙酸丙酸纤维30 素溶解在每一种溶剂中以制得10wt%或更多的溶液。

将 10wt% 乙酸丙酸纤维素溶液涂覆在玻璃板上, 然后空气干燥 1 天。在真空下 80 °C 时干燥所形成的薄膜 (厚度 100 μm) 4 小时。在 200 °C 下加热薄膜 60 分钟, 并使其经受 X-射线衍射。所得 X-射线衍射示于图 1。在图 1 中, 纵坐标表示 X-射线散射强度 (Kcps) 及横坐标表示 Bragg 角 (2θ)。

- 5 如图 1 所示, 在 Bragg 角 (2θ) 为 5° 至 14.5° 范围内观察到三个峰 (P₁, P₂, P₃)。根据公式计算无定形指数 (Am)。

$$Am = 0.5 \times \{I(2\theta = 5^\circ) + I(2\theta = 14.5^\circ)\} \div (P_1 + P_2 + P_3) = 0.08$$

- 另外, 把样品薄膜 (厚度: 100 μm) 切成 2mm 宽及 35mm 长的小片。使小片的两个末端固定, 然后给小片施力振动以测量形变。从在应力和形变之间的关系中得到复数模量, 储能模量和损耗角正切 (tan δ)。用固态自动粘弹性测量仪 (RSA-II, Reometrix) 进行测量。在测量时, 频率在 26 °C 时为 10Hz。

结果列于表 1 中。

比较例 1

- 15 把商购的乙酸丙酸纤维素 (Cellidore, Bayer, D_{sac}:0.32, D_{spr}:2.32) 溶解在氯仿中以制备 10wt% 溶液。将溶液涂覆在玻璃板上, 然后空气干燥 1 天。在真空下 80 °C 时干燥所形成的薄膜 (厚度: 100 μm) 4 小时, 在 200 °C 下加热薄膜 60 分钟, 然后使其经受 X-射线衍射。所得 X-射线衍射示于图 2 中。在图 2 中, 纵坐标表示 X-射线散射强度 (Kcps) 及横坐标表示 Bragg 角 (2θ)。

- 20 如图 2 所示, 在 Bragg 角 (2θ) 为 5° 至 14.5 °C 范围内观察到 1 个峰 (P₁)。根据公式计算无定形指数 (Am)。

$$Am = 0.5 \times \{I(2\theta = 5^\circ) + I(2\theta = 14.5^\circ)\} \div P_1 = 0.5$$

另外, 以与实施例相同方式得到复数模量, 储能模量和损耗角正切 (tan δ)。

结果列于表 1 中。

- 25 实施例 2

- 把 908g 乙酸和 200g 丙酸加入到 303g 纤维素中。在 54 °C 时搅拌混合物 30 分钟。在冷却混合物以后, 把 701g 乙酸酐, 276g 丙酸酐、10.6g 硫酸和 6.3g 丙酸 (其中每一种都在约 -20 °C 下预先冷却) 加入到混合物中引发酯化反应。如此控制反应以致反应温度不高于 40 °C。在酯化反应继续 150 分钟以后, 在 20 分钟
- 30 内, 把 295g 乙酸和 98.5g 水的混合物 (反应终止剂) 加入到反应混合物中以水

解多余的酐。往反应混合物中,加入 886g 乙酸和 295g 水,同时保持混合物温度在 60 °C。1 小时后,将含 17.0g 乙酸镁的水溶液加入到混合物中以中和混合物中的硫酸。

所制乙酸丙酸纤维素具有乙酰取代度 (DSac) 为 2.60 及丙酰取代度 (DSpr) 为 0.30。重均聚合度为 520, 数均分子量为 75, 800。

在室温下将乙酸丙酸纤维素与丙酮、乙酸甲酯或氯仿混合。把乙酸丙酸纤维素溶解在每一种有机溶剂中以获得 10wt%或更高的溶液。

此外,以与实施例 1 相同的方式测量复数模量、储能模量和损耗角正切 (tan δ)。

其结果列于表 1 中。

实施例 3

往 303g 纤维素中加入 881g 乙酸和 203g 丙酸。在 54 °C 下搅拌混合物 30 分钟。在冷却混合物以后,把 605g 乙酸酐、400g 丙酸酐、10.6g 硫酸和 6.3g 丙酸 (其中每一种都在约-20 °C 下预先冷却) 加入到混合物中以引发酯化反应。如此控制反应以致反应温度不高于 40 °C。在酯化反应继续进行 140 分钟以后,在 20 分钟内将 295g 乙酸和 98.5g 水的混合物 (反应终止剂) 加入到反应混合物中以水解多余的酐。往反应混合物中加入 886g 乙酸和 295g 水,同时保持混合物温度在 80 °C 下。40 分钟后,加入含 17.0g 乙酸镁的水溶液到混合物中以中和混合物中的硫酸。

所制乙酸丙酸纤维素具有乙酰取代度 (DSac) 为 2.38 及丙酰取代度 (DSpr) 为 0.39 重均聚合度为 541, 及数均分子量为 83, 800。

在室温下,将乙酸丙酸纤维素与丙酮、乙酸甲酯或氯仿混合。使乙酸丙酸纤维素在每一种有机溶剂中溶解以得到 10wt%或更高的溶液。

此外,以与实施例 1 相同的方式得到复数模量、储能模量和损耗角正切 (tan δ)。

其结果列于表 1 中。

实施例 4

往 301g 纤维素中加入 753g 乙酸和 331g 丙酸。在 54 °C 下搅拌混合物 30 分钟。在冷却混合物以后,将 919g 乙酸酐、10.6g 硫酸和 6.3g 丙酸 (其中每一种都在约-20 °C 下预先冷却) 加入到混合物中以引发酯化反应。如此控制反应以致使

反应温度不高于 40℃。在酯化反应继续进行 140 分钟以后，把 295g 乙酸和 98.5g 水的混合物（反应终止剂）加入到反应混合物中 20 分钟以水解多余的酐。往反应混合物中加入 886g 乙酸和 295g 水，同时保持混合物温度在 80℃ 下。1 小时后，将含 17.0g 乙酸镁的水溶液加入到混合物中以中和混合物中的硫酸。

5 所制乙酸丙酸纤维素具有乙酰取代度 (DSac) 为 2.71 及丙酰取代度 (DSpr) 为 0.17。重均聚合度为 602，及数均分子量为 83,400。

在室温下使乙酸丙酸纤维素与丙酮、乙酸甲酯或氯仿混合。使乙酸丙酸纤维素溶解在每一种溶剂中以获得 10wt% 或更高的溶液。

另外，以与实施例 1 相同的方式获得复数模量、储能模量和损耗角正切 (tan
10 δ)。
其结果列于表 1 中。

表 1

样品 No.	取代度		无定形指数	弹性模量		损耗角正切 (tan δ)
	Dsac	DSpr		(× 10 ⁻⁹ Pa)		
				复数	储能	
实施例 1	2. 31	0. 61	0. 08	2. 23	3. 23	0. 031
比较例 1	0. 32	2. 32	0. 50	2. 56	2. 56	0. 036
实施例 2	2. 60	0. 30	0. 07	3. 26	3. 26	0. 029
实施例 3	2. 38	0. 39	0. 10	3. 24	3. 24	0. 031
实施例 4	2. 71	0. 17	0. 08	3. 94	3. 94	0. 030

从表 1 中所示结果可以明显看出，与比较样品薄膜相比，按本发明所制薄膜具有高弹性和低的损耗角正切 ($\tan \delta$)。结果表明按本发明所制薄膜硬，并具有
15 优良的机械性能。

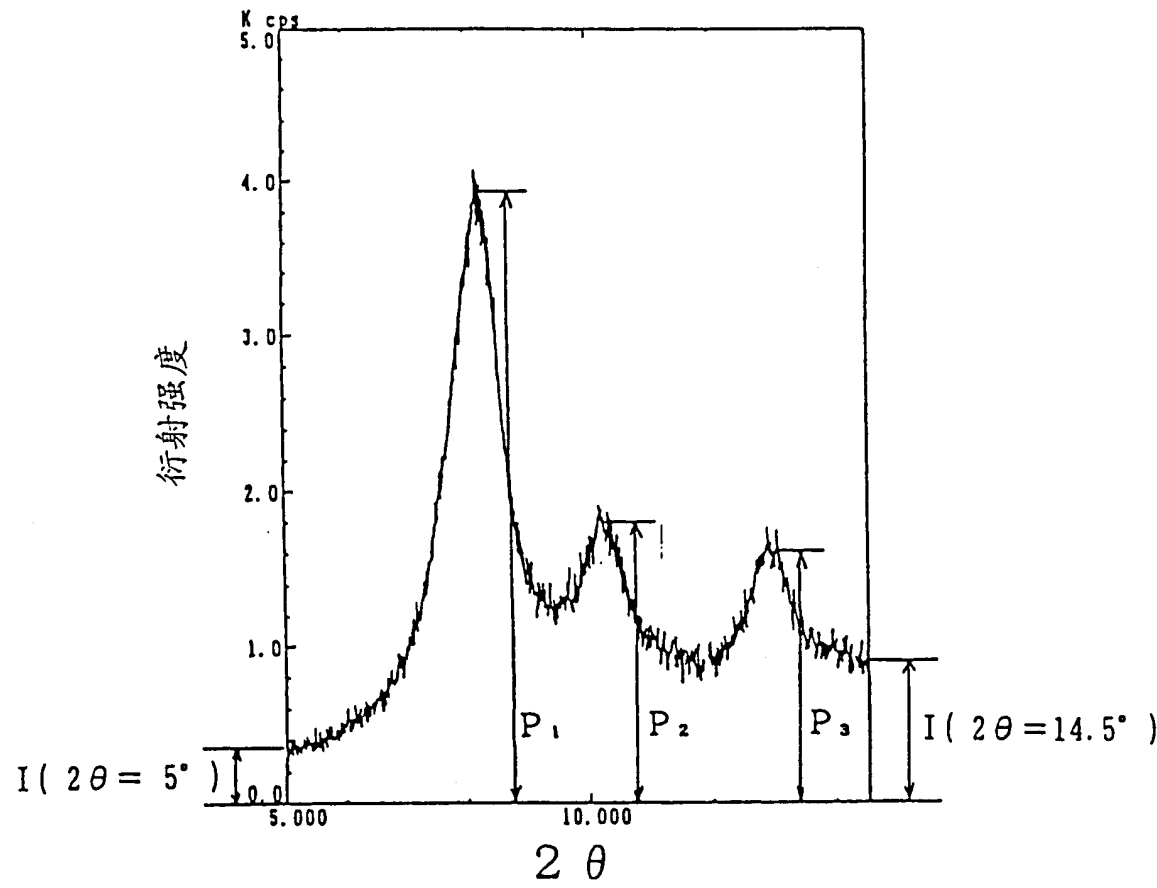


图 1

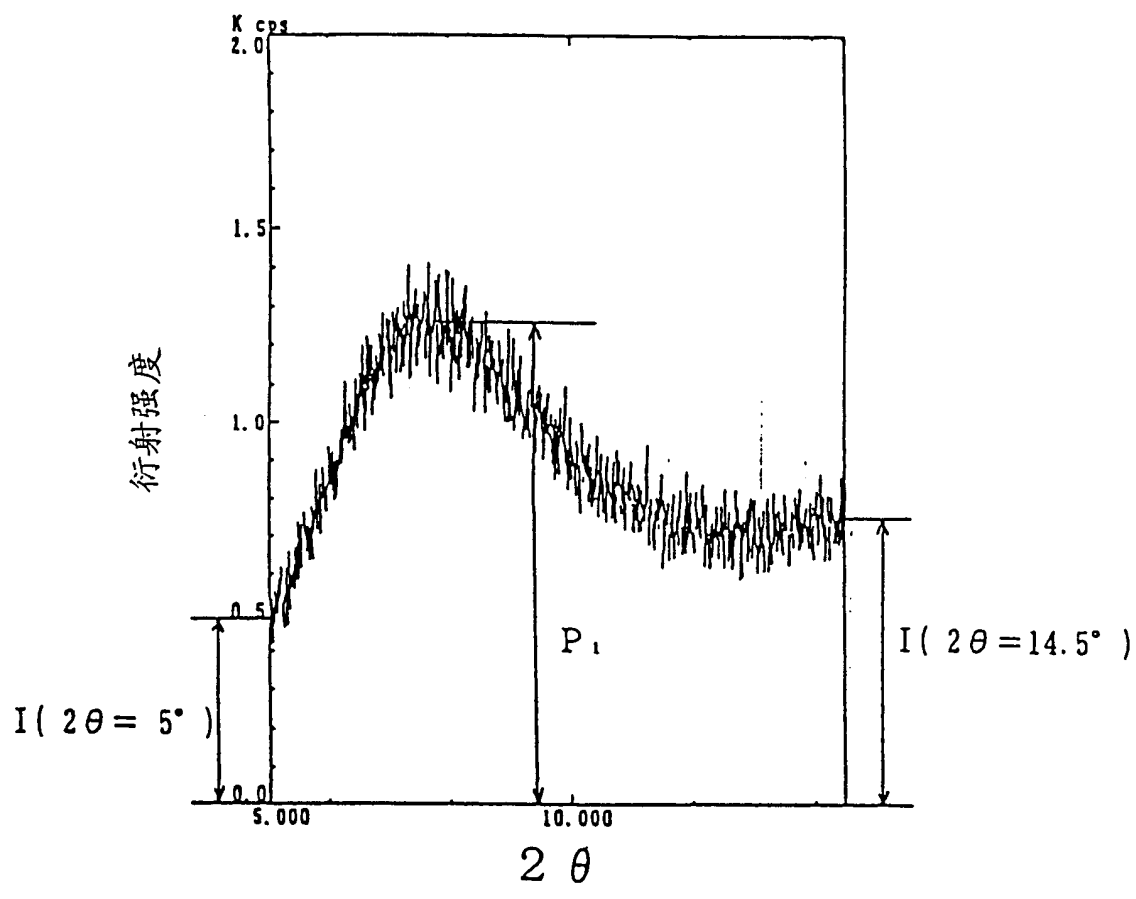


图 2

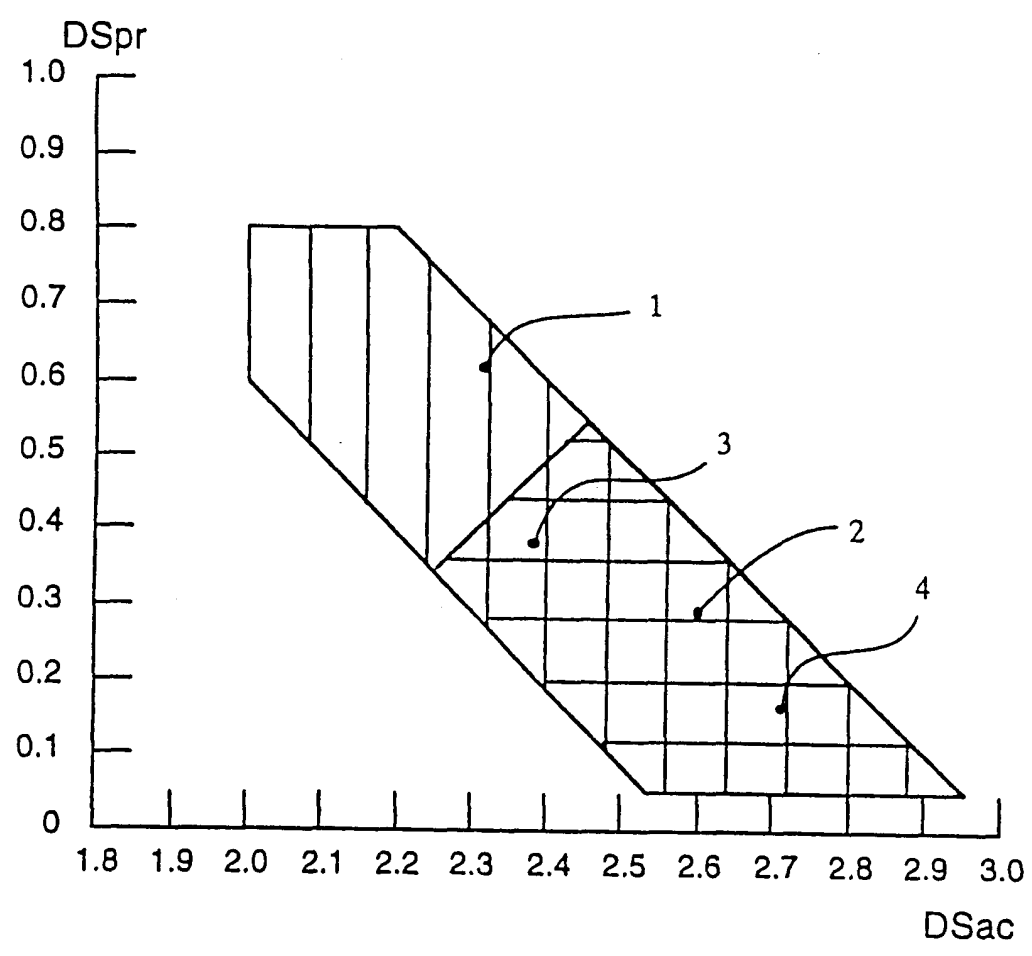


图 3