

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10768

(P2004-10768A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 212/14

C08J 5/18

D01F 1/10

// D01F 6/92

(C08F 212/14

F I

C08F 212/14

C08J 5/18 C E R

D01F 1/10

D01F 6/92 3 O 7 C

C08F 212/14

テーマコード (参考)

4 F O 7 1

4 J 1 O O

4 L O 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-166712 (P2002-166712)

(22) 出願日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 足立 眞哉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 中村 正孝

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA35 AA76 AF04Y AH19
BC01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子微粒子およびそれを含有する吸放湿性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 高温度での重合や溶融混練に耐えうる耐熱性を有し、かつ吸放湿性を有するポリエステルなどとの親和性の良好な高分子微粒子を提供する。

【解決手段】 200℃から400℃までの加熱重量減量率が5%以下で、かつ、20℃×65%RHでの吸湿率をA重量%、30℃×90%RHでの吸湿率をB重量%としたときのBとAの差が20重量%以上であり、一般式(1)で表される構造単位、一般式(2)で表される構造単位及び多官能性構造単位を少なくとも含有し、かつ、高分子微粒子全体に対して前記一般式(2)で表される構造単位が1～50重量%であることを特徴とする高分子微粒子を用いる。

一般式(1)

【特許請求の範囲】

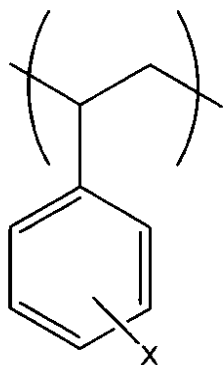
【請求項 1】

200℃から400℃までの加熱重量減量率が5%以下で、かつ、20℃×65%RHでの吸湿率をA重量%、30℃×90%RHでの吸湿率をB重量%としたときのBとAの差が20重量%以上であり、一般式(1)で表される構造単位、一般式(2)で表される構造単位及び多官能性構造単位を少なくとも含有し、かつ、高分子微粒子全体に対して前記一般式(2)で表される構造単位が1～50重量%であることを特徴とする高分子微粒子。

一般式(1)

【化 1】

10

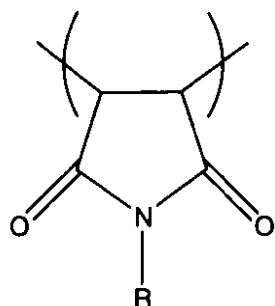


20

(式中Xは、COOMまたはSO₃Mを表し、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンまたは有機第四級アンモニウムイオンから選ばれる1価の陽イオン。)

一般式(2)

【化 2】



30

(式中Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびシクロアルキル基から選ばれる炭化水素基。)

【請求項 2】

メジアン粒子径が200nm以下で粒子径300nm以下の粒子頻度の積算が97%以上であることを特徴とする請求項1記載の高分子微粒子。

40

【請求項 3】

請求項1または2記載の高分子微粒子を含有することを特徴とする吸放湿性樹脂。

【請求項 4】

繊維状またはフィルム状に加工されたことを特徴とする請求項3記載の吸放湿性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、200℃以上の溶融混練や高温重合などの酸化条件下での耐久性に優れ、親水性の乏しい樹脂に吸放湿性を付与できる高分子微粒子に関するものである。

【0002】

50

【従来の技術】

従来、ポリエステル、ナイロン、スパンデックスに代表される合成繊維用の樹脂は、親水性官能基含有量が少なく吸湿性に乏しいため、種々の方法で吸放湿性の付与が検討されてきた。これは、これらの素材よりなる衣類を着用して運動した場合、発汗により生じた水蒸気が皮膚と衣類間に滞留したことが原因で生ずる蒸れ感を防ぐためである。

【0003】

吸放湿性能を高める技術として、合成繊維関係では、特開平9-41204号公報、特開平9-41221号公報等が開示があり、芯部を吸水樹脂、鞘部をポリアミドとする異型断面糸が提示されている。しかしながら、該繊維は洗濯時の水を吸収し、芯部樹脂の膨潤で糸割れを生じる問題がある。

10

【0004】

また、高吸水性高分子、例えばポリアクリル酸系ポリマー、ポリビニール系ポリマー微粒子、高吸水性ポリウレタンポリマー、ポリエチレングリコール等を疎水性樹脂に熔融混合や重合時添加する方法が多く検討されているが、粒子の耐熱性が不足していることから、熔融混練時や重合時などの長時間高温にさらされる場合、熱分解を起こし、着色や強度の劣化、繊維の場合は紡糸の安定性が損なわれるという大きな問題があった。

【0005】

また、多孔質シリカ等の無機微粒子で検討している例もあるが、有機マトリックスへ分散させる際、微粒子同士が凝集しやすく、目的の性能を得るためには大量に混合する必要があるが生じ、混合体の機械的特性が不十分となるなどの問題があった。また、その対策として各種表面処理などが検討されているが、微粒子の製造工程が増加しコストがあがるなどの問題がある。さらには、無機微粒子、有機微粒子に限らず、粒子径を微細化するためには、粉碎工程や、添加剤を加えた特殊な乳化重合などが必要でコストアップ、マトリックス樹脂の特性低下などの要因となっていた。

20

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上記課題を解決するために、200℃～400℃の高温重合や熔融混練に耐える耐熱性を有し、かつ吸放湿性を有しポリエステルなどの有機マトリックスとの親和性の良好な、粒子径の小さい高分子微粒子を提供することである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、以下の構成を見出すに至った。

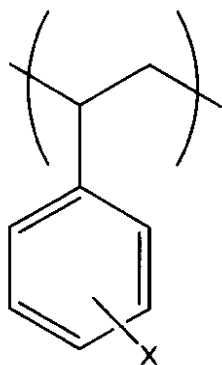
30

「200℃から400℃までの加熱重量減量率が5%以下で、かつ、20℃×65%RHでの吸湿率をA重量%、30℃×90%RHでの吸湿率をB重量%としたときのBとAの差が20重量%以上であり、一般式(1)で表される構造単位、一般式(2)で表される構造単位及び多官能性構造単位を少なくとも含有し、かつ、高分子微粒子全体に対して前記一般式(2)で表される構造単位が1～50重量%であることを特徴とする高分子微粒子。

一般式(1)

40

【0008】**【化3】**



10

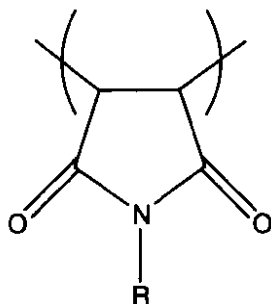
【0009】

(式中Xは、 COOM または SO_3M を表し、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンまたは有機第四級アンモニウムイオンから選ばれる1価の陽イオン。)

一般式(2)

【0010】

【化4】



20

【0011】

(式中Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびシクロアルキル基から選ばれる炭化水素基。)

30

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子微粒子は、前記の課題を解決するために、 200°C から 400°C まで加熱したときの加熱重量減量率が5%以下である必要がある。好ましくは、3重量%、更にこのましくは2重量%である。通常疎水性樹脂に微粒子を混合する場合、疎水性樹脂の軟化点または融点以上に加熱し機械的流動下で混合する場合と、樹脂の原料とともに重合時添加する方法を用いるが、その際、 200°C 以上の条件下で行われることが多い。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートなどのポリエステルは 200°C ～ 400°C の温度で熔融重合する場合が多い。いずれにしろ、 200°C から 400°C で5%を越える分解があると、劣化成分の影響でマトリックス樹脂の機械的強度に影響を及ぼしたり、着色が大きくなったりするので、できる限り熱分解しない方が好ましい。

40

【0013】

吸放湿特性としては、 200°C で真空乾燥を8時間行った時の重量を基準とし、 $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{RH}$ での吸湿率をA重量%、 $30^\circ\text{C} \times 90\% \text{RH}$ で24時間放置したときの吸湿率をB重量%としたときのBとAの差(吸湿率差)が20重量%以上である必要がある。好ましくは30重量%以上、更に好ましくは35重量%以上である。20重量%未満では疎水性が乏しい樹脂に吸放湿性を効率よく付与ができずに、大量に添加する必要が生じ、結果的にマトリックス樹脂の特性を損なうことがある。

【0014】

本発明の高分子微粒子は、吸放湿性と耐熱性を両立する成分として一般式(1)で表され

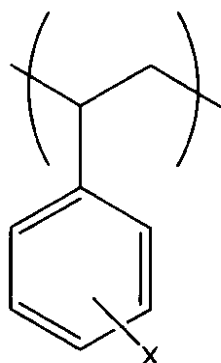
50

る構造単位を有することが必須である。

一般式 (1)

【0015】

【化5】



10

【0016】

(式中Xは、 COOM または SO_3M を表し、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンまたは有機第四級アンモニウムイオンから選ばれる1価の陽イオン。)

かかる構造単位を与える単量体の例としては、具体的には、p-スチレンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸カリウム、ビニル安息香酸、
20
ビニル安息香酸ナトリウム塩、ビニル安息香酸カリウム塩等があげられる。プロトン伝導性の付与を目的とする場合はp-スチレンスルホン酸が好ましい。

【0017】

一般式(1)で表される構造単位の含有量は望む粒子特性により適宜実験的に決められるが、20重量%以上、80重量%未満であることが好ましい。20重量%未満では吸湿性が不十分となりやすく、80重量%以上であると高分子微粒子の吸湿性が大きくなりすぎ、逆に乾燥しにくく、吸放湿性能が不十分となるおそれがある。すなわち、 $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{RH}$ での吸湿率をA重量%、 $30^\circ\text{C} \times 90\% \text{RH}$ での吸湿率をB重量%としたとき、Aの値が大きくなり、結果的にBとAの差(吸湿率差)が20重量%未満となる傾向がある。
30
また、吸湿時の膨潤による形態変化が大きく、他の樹脂に添加した場合は、マトリックス樹脂が変形したり、ひび割れたり、反ったりするため本発明の目的には不適當である。

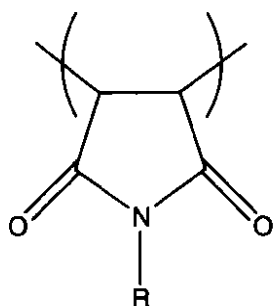
【0018】

本発明の高分子微粒子は、一般式(2)で表される構造単位を含むことが必須である。

一般式(2)

【0019】

【化6】



40

【0020】

(式中Rは、炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびシクロアルキル基から選ばれる炭化水素基。)

該構造単位を含む事で、耐熱性は良好なものとなり、また、吸湿による粒子の膨潤を防ぐ
50

効果を有し、親水性の乏しい樹脂に混合する場合に好適な粒子が得られる。

【0021】

さらに、一般式(1)で表される構造単位によって吸放湿性付与の作用が得られるが、一般式(2)で表される構造単位を併用することで、粒子径の微細化の寄与することを偶然にも見出すことができ、容易に粒子の微細化が可能となった。これは、一般式(1)で表される構造単位と一般式(2)で表される構造単位が共存する場合に見られる現象である。このような現象を生じる詳細な理由は不詳であるが、それぞれの構造単位単独の場合と比較して、一般式(1)の構造単位と一般式(2)で表される構造単位とを構成する単量体の重合速度が速く、微粒子に成長する核のような成分が重合初期の短時間により大量に発生するためであると推測される。

10

【0022】

一般式(2)の構造単位において、Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、オクタデシル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基などの分岐状アルキル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基など各種の例を挙げることができる。

【0023】

一般式(2)で表される構造単位を与える単量体の具体例としては、N-メチルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ο-メチルフェニルマレイミドマレイミド、N-m-メチルフェニルマレイミド、N-p-メチルフェニルマレイミド、N-ο-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-p-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-ο-メトキシフェニルマレイミド、N-m-メトキシフェニルマレイミド、N-p-メトキシフェニルマレイミド、N-ο-クロロフェニルマレイミド、N-m-クロロフェニルマレイミド、N-p-クロロフェニルマレイミド、N-ο-カルボキシフェニルマレイミド、N-m-カルボキシフェニルマレイミド、N-p-カルボキシフェニルマレイミド、N-ο-ニトロフェニルマレイミド、N-m-ニトロフェニルマレイミド、N-p-ニトロフェニルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミドなどが挙げられる。

20

30

【0024】

これらの単量体は、1種、あるいは2種以上の混合物として用いてもよい。また、前記マレイミド単量体の中でも、耐熱性、入手の容易さの点から、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミドが好ましい。

【0025】

一般式(2)で表される構造単位の含有量としては、1重量%以上、50重量%以下である。1重量%未満では、粒子同士の凝集により粒子径が大きくなりすぎたり、耐熱性が不十分となったりする。また、50重量%を越えると、吸放湿特性に悪影響をおよぼす。

【0026】

さらに、本発明の高分子微粒子は、親水性の乏しい樹脂に吸放湿性能を付与するのに好適であるが、水等の溶媒に溶解したり吸湿時の膨潤が大きいなどの形態変化が大きい場合は、吸放湿性を持続できなかつたり、マトリックス樹脂が変形したり、ひび割れたり、反ったりするため本発明の目的には不适当である。これらの現象を防止する観点から、一般式(2)で表される構造単位に加えて、多官能性構造単位を用いることが必要である。かかる多官能性構造単位は架橋などの作用を有して、フィルムや繊維などの製品性能として優れた製品を与える粒子を得ることができる。

40

【0027】

かかる多官能構造単位について説明する。すなわち、多官能性構造単位とは、一般式(1)で表される構造単位を与える成分および一般式(2)で表される構造単位を与える成分

50

と共重合等によって同一分子内に導入可能であり、かつ、2以上の部位によってそれがなされている構造単位である。すなわち、一の多官能性構造単位に着眼すれば、3以上の部位で一般式(1)ないし一般式(2)の構造単位が結合されている。例えば、不飽和官能基を2個以上有する単量体が挙げられ、共重合可能な不飽和官能基としては、ビニル基、メチルビニル基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などが挙げられ、共重合が可能な官能基であれば同じであっても異なっても構わない。

【0028】

以上のような多官能性構造単位を与える単量体として、好ましい具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ジ/トリ)(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ジ/トリ/テトラ)(メタ)アクリレートなどの多価アルコールのジ、トリ、テトラ(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール(平均分子量; 400)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(平均分子量; 600)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(平均分子量; 1000)ジ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(平均分子量; 1320)モノ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド30モル付加物のジ(メタ)アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ソルビトールエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールエチレンオキサイド付加物のテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールエチレンオキサイド付加物のペンタ(メタ)アクリレートおよびソルビトールエチレンオキサイド付加物のヘキサ(メタ)アクリレート等の水溶性ポリオキシエチレン系ポリエーテル類、o-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼンなどの芳香族多官能単量体、(メタ)アクリル酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステルなどのエステル類、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレートなどのジアリル化合物、ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエンなどのジエン類、ジクロロホスファゼンを原料として重合性多官能基を導入したホスファゼン骨格を有する単量体、トリアリルジイソシアヌレートなどの異原子環状骨格を有する多官能単量体、ビスマレイミド類などが挙げられる。以上の多官能性構造単位を与える単量体は1種、あるいは2種以上の混合物として用いてもよい。また、前記多官能性構造単位を与える単量体の中でも、耐熱性、マレイミド系単量体との重合性、粒子径の微細化の点から芳香族多官能単量体が好ましく、特にジビニルベンゼン類が好ましい。ジビニルベンゼンは各種異性体が混在していてもさしつかえない。

【0029】

多官能性構造単位は高分子微粒子の総重量に対して、1~50重量%であることが好ましい。1重量%未満の場合には、架橋度が不十分であり、耐水性、耐溶剤性などが不十分となる傾向にある。また、50重量%を越えると、吸放湿性が低下する傾向にある。好ましくは、5~30重量%が、耐熱性、耐水性および吸放湿性特性のバランスの点で良い。

【0030】

その他、本発明の高分子微粒子は本発明の目的を阻害しない範囲で、吸湿性付与成分として他の親水性ビニル単量体を使用可能である。具体的には、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基及びスルホン酸塩基から選ばれた少なくとも1種の基を有する親水性ビニル系単量体を用いるのが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホメチルスチレンおよびそれらのNa塩、Li塩、K塩等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、あるい

は2種以上を混合して用いることもできる。

【0031】

また、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基及びスルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基等は重合後に導入しても問題はなく、官能基の導入量や微粒子化の容易さの観点から重合前の単量体にこれらの基を導入するか重合後に導入するか実験的に選択できる。

【0032】

また、本発明の高分子微粒子は本発明の目的を阻害しない範囲でその他の成分を含むことが可能である。例えば、使用可能な単量体としては、芳香族ビニル単量体、オレフィン系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸およびそのエステル系単量体、多価カルボン酸無水物等が挙げられる。

10

【0033】

具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -エチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -エチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等のアクリル系単量体、無水マレイン酸などが挙げられる。これらの、重合可能な単量体は、1種、あるいは2種以上の混合物であっても良い。

【0034】

本発明の高分子微粒子の製造方法に関しては、特に制限はなく、通常公知の方法を用いることができ、例えば、ラジカル発生性開始剤の存在下、または非存在下に、前記の単量体混合物を所定の温度条件下に保つことによって重合することができる。重合方法としては、溶液重合、ソープフリーの析出重合、懸濁重合、乳化重合などが挙げられる。

20

【0035】

溶剤としても特に制限はなく、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、 n -プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、 N -メチル-2-ピロリドン等が単独あるいは複数混合して用いられる。

【0036】

ラジカル発生性開始剤としては、各種パーオキシド化合物、アゾ化合物、過酸化物、セリウムアンモニウム塩などが挙げられる。

30

【0037】

具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ] フォルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾニトリル化合物、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン) 二塩基酸塩などのアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 二塩基酸塩などの環状アゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}などのアゾアミド化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)などのアルキルアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、硫酸第2セリウムアンモニウム、硝酸第2セリウムアンモニウム等のセリウムアンモニウム塩などが挙げられる。重合条件や開始剤濃度は、使用する単量体、および開始剤の種類によって適宜、実験的に定められるべきである。

40

【0038】

本発明の高分子微粒子を有機マトリックスに分散することで吸放湿性を付与できるが、例

50

えばポリエステルなどの疎水性樹脂に混合することが効果的である。

【0039】

ここでいうポリエステルには、テレフタル酸を主たる酸成分とし、炭素原子数2-6のアルキレングリコール、すなわち、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のグリコール、好ましくは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のグリコールを、さらに特に好ましくは、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステル、またポリ乳酸、および乳酸と他のヒドロキシ酸の共重合体等が挙げられる。

【0040】

また、前記テレフタル酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、及び／又は、グリコール成分の一部を前記グリコール以外のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。ここで使用されるテレフタル酸以外の二官能性カルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の如き芳香族、脂肪族、脂環族の二官能性カルボン酸をあげることができる。また、前記グリコール以外のジオール化合物としては、例えば、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSの如き芳香族、脂肪族、脂環族のジオール化合物をあげることができる。

【0041】

このようなポリエステルは、通常公知の方法によって合成したものでよく、例えば、ポリエチレンテレフタレートについて説明すれば、通常、テレフタル酸とエチレングリコールとを、直接、エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、または、テレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させるかして、テレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させる第1段階の反応と、該第1段階の反応生成物を減圧下に加熱して所望の重合度となるまで重縮合反応させる第2段階の反応によって製造することができる。

【0042】

このようなポリエステルに本発明の高分子微粒子を添加する場合、分散性の観点から、エチレングリコールなどのグリコールスラリーとして重合時添加することが好適である。ポリエステルの重合は通常高温減圧下で行う場合が多く、乳化剤などの成分が含まれていると噴きこぼれの原因となる。そのため、このような場合は、ソープフリーの析出重合で合成した高分子微粒子のエチレングリコールスラリーが好適である。

【0043】

本発明の高分子微粒子は乾式で有機マトリックスと混合し吸放湿性を付与することもできる。樹脂と混合する際に使用する装置についても、特に制限はなく通常の装置でよく、例えば、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、レーディゲミキサー、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機などを

【0044】

粒子の形状については特に限定はなく、球状、顆粒状、造粒状、リン片状、不定形、多孔状、中空状等のいずれの形状であってもよく、目的によって決定する。

【0045】

本発明の高分子微粒子については、微粒子添加効果の向上、被分散体である有機マトリックスの特性低下防止などの観点から、体積基準のメジアン粒子径が200nm以下で粒子径300nm以下の粒子頻度の積算が97%以上であることが好ましい。メジアン粒子径が200nmを越えると有機マトリックスに分散した場合の均一分散性が不十分となり、混合体の機械的特性が低下する。また、300nm以上の粒子が3%を越えると、上記と

10

20

30

40

50

同様な問題に加え、例えば繊維用途などに使用する場合は、紡糸時の糸切れ等が発生したり、フィルム用途では表面の平滑性が損なわれたりする。

【0046】

体積基準のメジアン粒子径が200nm以下で粒子径300nm以下の粒子頻度の積算が97%以上は、乳化重合、懸濁重合、析出重合などの重合や、場合によっては機械的な粉碎を併用して得ることができるが、有機マトリックスと高温で混合する観点から、特に、乳化剤や添加剤を含まないソープフリーの析出重合が好ましい。

【0047】

なお、大粒子が好ましい用途の場合は、通常公知の方法で本発明の高分子粒子を造粒し所定の大きさの粒子として使用できる。

10

【0048】

なお、このような方法で得られる吸放湿性を付与された樹脂は、マット、カーテン、カーペット、壁紙等のインテリア用途、パジャマ、ガウン、シーツ、フTONの側地・中綿、タオルケット等の夜間のみ着用する寝装類、パンティーストッキング、靴下、タイツなどレッグ関連商品、ブリーフ、トランクス、肌着、ガードル、ブラジャー、など肌に直接装着するインナー類、セーター、ベスト、ブラウス等の中衣類、発汗の多いスキー、野球等各種スポーツ関連衣類、各種作業着類などに使用できる。

【0049】

また、吸放湿性が良好であり熱による酸化劣化が少ないことから、燃料電池等のイオン伝導性膜用途に使用できる。

20

【0050】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】

なお、実施例中における高分子微粒子の特性値の測定及び評価方法は下記によった。

(1) 加熱重量減量率：200℃で真空乾燥を8時間行った試料を使用し、セイコーインスツルメンツ(株)製“TG/DTA6200”により昇温速度10℃/分で30℃から420℃の範囲の減量率を空气中で測定し、200℃から400℃の範囲の重量減量率を求めた。

30

(2) 吸放湿性：吸湿率は微粒子を1g用い、(ポリマの場合、チップ1gを約2mm角の立方体状に裁断し、また繊維の場合には原糸または布帛1～3gを用い)、200℃で真空乾燥を8時間行った絶乾時の重量と20℃×65%RHあるいは30℃×90%RHの雰囲気下、恒温恒湿器(タバイ製PR-2G)中に24時間放置後の重量との重量変化から、20℃×65%RHおよび30℃×90%RHの吸湿率をそれぞれ次式で求めた。

吸湿率(%) = (吸湿後の重量 - 絶乾時の重量) / 絶乾時の重量 × 100

上記測定した20℃×65%RHおよび30℃×90%RHの条件での吸湿率(それぞれAおよびBとする)から下式で吸湿率差を求めた。

【0052】

吸湿率差(%) = B - A

40

吸湿率差は高いほどよく、その評価として吸湿率差 $\geq 20\%$ を良とする。

(3) 粒子径および粒子頻度の積算値：(株)堀場製作所社製 動的光散乱式粒度分布測定装置“LB-500”により粒子径を測定し、体積基準のメジアン粒子径で表した。粒子頻度の積算値も体積基準で表した。

【0053】

実施例1

攪拌機、還流冷却器、温度計を取り付けた反応容器にp-スチレンスルホン酸ナトリウムを55重量部、純水1000重量部、過硫酸カリウム2.5重量部投入し、攪拌して均一な水溶液とした。

【0054】

50

次に、別の容器で、イソプロピルアルコール 2000 重量部、ジビニルベンゼンを 10 重量部、N-シクロヘキシルマレイミドを 25 重量部、スチレンを 10 重量部混合し均一な溶液にした後、前記反応容器中に加え、攪拌して均一な混合溶液とした。

【0055】

次に、反応容器を 70℃に昇温し、100 rpm で攪拌しながら 5 時間重合した。室温に冷却後、ろ過により微粒子を回収し、純水、エタノール、純水の順で洗浄したのち、200℃で真空乾燥を行い、加熱重量減量率、吸放湿性を測定した。また、重合後の高分子分散液を一部採取し粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめた。

【0056】

実施例 2

N-シクロヘキシルマレイミドを N-フェニルマレイミドに代えた以外は実施例 1 と同様に重合し、加熱重量減量率、吸放湿性、粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめた。

【0057】

実施例 3

N-シクロヘキシルマレイミドを N-ベンジルマレイミドに代えた以外は実施例 1 と同様に重合し、加熱重量減量率、吸放湿性、粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめた。

【0058】

比較例 1

p-スチレンスルホン酸ナトリウムをビニルアルコールに代えた以外は実施例 1 と同様に重合を行い、加熱重量減量率、吸放湿性、粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめた。

【0059】

比較例 2

N-シクロヘキシルマレイミドを使用せず、また、p-スチレンスルホン酸ナトリウム 81 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様に重合を行い加熱重量減量率、吸放湿性、粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめたが、吸湿時の膨潤が大きく、形態変化が激しいため、親水性の乏しい樹脂などに混合する用途には不適であった。

【0060】

比較例 3

p-スチレンスルホン酸ナトリウムの使用量を 25 重量部、N-シクロヘキシルマレイミドの使用量を 55 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に重合を行い、加熱重量減量率、吸放湿性、粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめた。

【0061】

比較例 4

ジビニルベンゼンを使用せず、スチレン 20 重量部とした以外は実施例 1 と同様に重合を行ったが、吸湿時の膨潤が大きく、形態変化が激しいため、親水性の乏しい樹脂などに混合する用途には不適であった。

【0062】

実施例 4

実施例 1 の手順で、粒子を調製し、ついで 1 N 塩酸を 50 部加えて 1 時間攪拌処理した。加熱重量減量率、吸放湿性、粒子径を測定した。結果を表 1 にまとめた。

【0063】

実施例 5

実施例 1 で得た高分子微粒子にエチレングリコールを 500 部加え、水、イソプロアルコールをエバポレーターで留去し、エチレングリコールスラリー (A) を作成した。ゾル状態で粒子径を測定した結果、平均粒子径 160 nm であった。

【0064】

次にジメチルテレフタレート 100 重量部、エチレングリコール 60 重量部の混合物に、ジメチルテレフタレート量に対して酢酸マグネシウム 0.04 重量部を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。次いで、該エステル交換反応生成物に、ジメチルテレフタレート量に対して、リン酸トリメチル 0.020 重量部、酸化ゲルマニ

10

20

30

40

50

ウムを0.02重量部添加した後、エチレングリコールスラリー（A）を100重量部、30分かけて徐々に添加した。ついで、重縮合反応層に移行後、30rpmで攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐々に昇温すると共に、圧力を40Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻し重縮合反応を停止し、冷水にストランドを吐出、直ちにカッティングして高分子微粒子が分散されたポリエチレンテレフタレートペレットを得た。このペレットを用いプレッシャーメルター型の紡糸機にて溶解し、絶対濾過径10μmのステンレス製不織布フィルターによって濾過した後、孔数24の口金から吐出した。紡糸温度は295℃、吐出量は60g/分となるように調整した。吐出した糸条は、吐出後ユニフロ型のチムニーにて冷却・固化せしめ、さらに給油後交絡を付与し、引き取りローラーを介して巻き取り機で巻き取った。紡糸速度はいずれも5000m/分とした。この繊維の吸湿率差を測定したところ4.0%であり、吸放湿性を有していた。

10

【0065】

実施例6

実施例4で得た高分子微粒子にエチレングリコールを500部加え、水、イソプロアルコールをエバポレーターで留去し、エチレングリコールスラリー（B）を作成した。ゾル状態で粒子径を測定した結果、平均粒子径160nmであった。次に実施例5のエチレングリコールゾル（A）をエチレングリコールスラリー（B）に変更した以外は同様に実施し高分子微粒子が分散されたポリエチレンテレフタレートペレットを得た。次いで、このペレットを十分乾燥後、押出機に供給し、285℃で溶解し、T型口金からシート状に押し出して、30℃の冷却ドラムで冷却固化せしめ、未延伸フィルムを得た。次いで、未延伸フィルムを100℃で縦方向に3.0倍および横方向に3.0倍に同時に展張し、その後200℃で加熱処理を行って、総厚み50μmのフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの吸湿率差を測定したところ4.1%であり、吸放湿性を有していた。

20

【0066】

比較例5

高分子微粒子のエチレングリコールスラリー（A）を使用せずに実施例5と同様に重合して得られたポリエチレンテレフタレートの吸湿率差を測定したところ1.0%であり、吸放湿性は有していなかった。

【0067】

30

【表1】

	加熱減量率 (%)	吸放湿性 (%)	メディアン粒子径 (nm)	300nm以下の粒子頻度の積算 (%)
実施例1	1.6	30.2	160	100
実施例2	1.3	28.1	142	100
実施例3	1.3	28.6	155	100
実施例4	1.8	35.3	160	100
比較例1	30.2	20.0	1100	5
比較例2	1.8	25.0	250	80
比較例3	2.0	11.0	200	90

40

【0068】

【発明の効果】

本発明によれば、優れた吸放湿性、耐熱性を有する粒子径の小さい高分子微粒子、および該粒子を含む吸放湿性樹脂を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 222:40)

C 0 8 L 25:18

F I

C 0 8 F 222:40

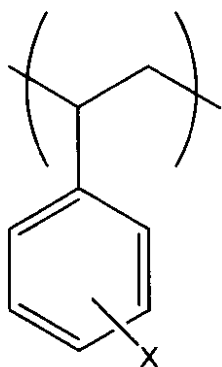
C 0 8 L 25:18

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4J100 AB07P AB16R AL62R AL63R AL66R AL67R AM45Q AM47Q AM48Q AM49Q
BA02R BA03Q BA03R BA05Q BA08R BA16P BA16Q BA17P BA41Q BA56P
BB01Q BC04Q BC45R CA05 CA23 DA37 EA11 JA00 JA11
4L035 BB31 BB34 BB40 EE05

【要約の続き】

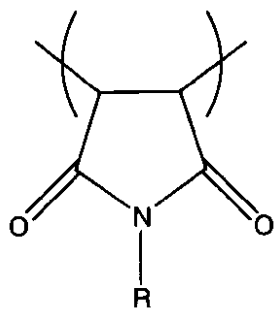
【化1】



(式中Xは、COOMまたはSO₃ Mを表し、Mは水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンまたは有機第四級アンモニウムイオンから選ばれる1価の陽イオン。)

一般式(2)

【化2】



(式中Rは、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびシクロアルキル基から選ばれる炭化水素基。)

【選択図】 なし