



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117321172 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280035806.7

(22) 申请日 2022.05.19

(30) 优先权数据

2021-086448 2021.05.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020862 2022.05.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244848 JA 2022.11.24

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 上田纮平 松井博一 金坂将

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

G09K 5/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书73页

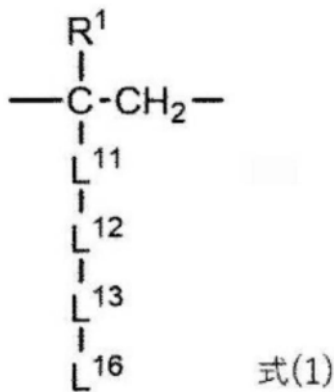
(54) 发明名称

蓄热组合物

(57) 摘要

一种蓄热组合物,其包含化合物L和聚合物1,上述蓄热组合物在10~60℃的范围的熔融焓为30J/g以上,聚合物1与化合物L的 ΔHSP 为3.5以下,化合物L在0~100℃的范围的熔融焓为30J/g以上,(b1)化合物L的分子量为290~2000g/mol,和/或(b2)化合物L的运动的活化能为20kJ/mol以上。

1. 一种蓄热组合物,其包含化合物L和聚合物1,
所述蓄热组合物在10°C ~ 60°C的范围的熔融焓为30J/g以上,
聚合物1与化合物L的 ΔH_{SP} 为3.5以下,
化合物L在0°C ~ 100°C的范围的熔融焓为30J/g以上,
(b1) 化合物L的分子量为290g/mol ~ 2000g/mol,和/或 (b2) 化合物L的运动的活化能为20kJ/mol以上。
2. 根据权利要求1所述的蓄热组合物,其满足要件 (b2)。
3. 根据权利要求1所述的蓄热组合物,其满足要件 (b1)。
4. 根据权利要求1所述的蓄热组合物,其满足要件 (b1) 和 (b2) 这两者。
5. 根据权利要求1 ~ 4中任一项所述的蓄热组合物,其中,化合物L具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基。
6. 根据权利要求1 ~ 5中任一项所述的蓄热组合物,其中,化合物L具有 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基。
7. 根据权利要求1 ~ 6中任一项所述的蓄热组合物,其中,化合物L为饱和脂肪酸酯、饱和醚或饱和烃。
8. 根据权利要求1 ~ 7中任一项所述的蓄热组合物,其中,化合物L为饱和脂肪酸酯或饱和醚。
9. 根据权利要求1 ~ 8中任一项所述的蓄热组合物,其中,聚合物1在10°C ~ 60°C的范围的熔融焓为30J/g以上。
10. 根据权利要求1 ~ 9中任一项所述的蓄热组合物,其中,聚合物1为具有式(1)所示的结构单元B的聚合物,



- 式(1)中,
- R^1 表示氢原子或甲基,
- L^{11} 表示单键、-CO-O-、-O-CO-、或-O- ,
- L^{12} 表示单键、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH(OH)-CH₂-、或-CH₂-CH(CH₂OH)- ,
- L^{13} 表示单键、-CO-O-、-O-CO-、-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CO-NH-CO-、-NH-CO-NH-、-NH-、或-N(CH₃)- ,
- L^{16} 表示 $C_{14\sim 30}$ 的烷基,
- 需要说明的是, L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 的横写的化学式各自的左侧对应于式(1)的上侧即聚合物的主链侧,其右侧对应于式(1)的下侧即聚合物的侧链的末端侧。

11. 根据权利要求10所述的蓄热组合物,其中,聚合物1具有来自乙烯的结构单元A。

蓄热组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄热组合物。

背景技术

[0002] 随着近来的舒适意向的增大,开发了使用各种热功能原材料的纤维制品、建筑材料。

[0003] 作为热功能原材料,在专利文献1中记载了聚合物相变材料(高分子蓄热材)。以往还已知石蜡等低分子蓄热材。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2013-525518号

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本申请的目的在于,提供低分子蓄热材不易渗出(渗出至表面)的新的蓄热组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明涉及以下内容,但并不限于此。

[0011] [发明1]

[0012] 一种蓄热组合物,其包含化合物L和聚合物1,

[0013] 上述蓄热组合物在 $10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的范围的熔融焓为 30J/g 以上,

[0014] 聚合物1与化合物L的 ΔHSP 为 3.5 以下,

[0015] 化合物L在 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围的熔融焓为 30J/g 以上,

[0016] (b1) 化合物L的分子量为 $290 \sim 2000\text{g/mol}$,和/或 (b2) 化合物L的运动的活化能为 20kJ/mol 以上。

[0017] [发明2]

[0018] 根据发明1中记载的蓄热组合物,其满足要件 (b2)。

[0019] [发明3]

[0020] 根据发明1中记载的蓄热组合物,其满足要件 (b1)。

[0021] [发明4]

[0022] 根据发明1中记载的蓄热组合物,其满足要件 (b1) 和 (b2) 这两者。

[0023] [发明5]

[0024] 根据发明1~4中任一项记载的蓄热组合物,其中,化合物L具有 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的烷基。

[0025] [发明6]

[0026] 根据发明1~5中任一项记载的蓄热组合物,其中,化合物L具有 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的直链烷基。

[0027] [发明7]

[0028] 根据发明1~6中任一项记载的蓄热组合物,其中,化合物L为饱和脂肪酸酯、饱和醚或饱和烃。

[0029] [发明8]

[0030] 根据发明1~7中任一项记载的蓄热组合物,其中,化合物L为饱和脂肪酸酯或饱和醚。

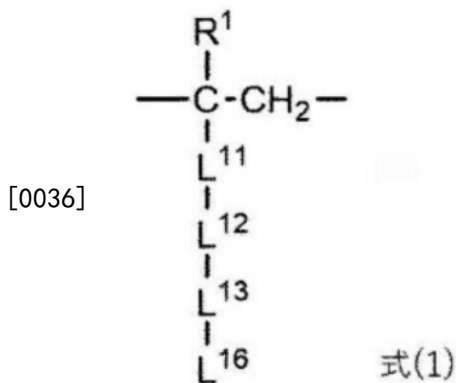
[0031] [发明9]

[0032] 根据发明1~8中任一项记载的蓄热组合物,其中,聚合物1在10~60℃的范围的熔融焓为30J/g以上。

[0033] [发明10]

[0034] 根据发明1~9中任一项记载的蓄热组合物,其中,聚合物1为具有式(1)所示的结构单元B的聚合物,

[0035] [化学式1]



[0037] 式(1)中,

[0038] R^1 表示氢原子或甲基,

[0039] L^{11} 表示单键、-CO-O-、-O-CO-、或-O-、

[0040] L^{12} 表示单键、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH(OH)-CH₂-、或-CH₂-CH(CH₂OH)-、

[0041] L^{13} 表示单键、-CO-O-、-O-CO-、-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CO-NH-CO-、-NH-CO-NH-、-NH-、或-N(CH₃)-、

[0042] L^{16} 表示C_{14~30}的烷基,

[0043] 需要说明的是, L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 的横写的化学式各自的左侧对应于式(1)的上侧(聚合物的主链侧),其右侧对应于式(1)的下侧(聚合物的侧链的末端侧)。

[0044] [发明11]

[0045] 根据发明10中记载的蓄热组合物,其中,聚合物1具有来自乙烯的结构单元A。

[0046] [发明12]

[0047] 根据发明10或11中记载的蓄热组合物,其具有选自式(2)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元中的至少1种的结构单元C,

[0048] [化学式2]

3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99%或100%)。此外,还特别地公开了由上述记载的2个R数定义的任意的数值范围。

[0071] 表示数值范围的“下限~上限”的记载表示“下限以上且上限以下”,“上限~下限”的记载表示“上限以下且下限以上”。即,这些记载表示包含下限和上限的数值范围,但在一个方式中,也可以排除上限和下限中的一者或两者,即,“下限~上限”也可以表示“大于下限且上限以下”、“下限以上且小于上限”、或“大于下限且小于上限”。同样地,“xx以上”可以表示“大于xx”,“xx以下”可以表示“小于xx”。

[0072] 以下,对本发明的几个实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限定于以下的实施方式。

[0073] 本发明的蓄热组合物(以下,有时也称为“蓄热组合物E”)包含后述的化合物L和后述的聚合物1。关于详细情况,在后文叙述。

[0074] 化合物L

[0075] 化合物L在0~100℃的范围的熔融焓(ΔH_m)为30J/g以上,优选为100J/g以上,更优选为130J/g以上,进一步优选为200J/g以上。在一个方式中,化合物L在10~60℃的 ΔH_m 为30J/g以上,优选为100J/g以上,更优选为130J/g以上,进一步优选为200J/g以上。上述 ΔH_m 根据实施例记载的方法进行测定。

[0076] 化合物L满足以下的要件(b1)和(b2)中的至少1个,优选满足这两者。

[0077] (b1) 化合物L的分子量为290~2000g/mol。如果化合物L的分子量为2000以下,则可以在分子中包含一个或多个结构单元(重复单元)的化合物。化合物L的分子量优选为290~1000,更优选为290~600。化合物L例如可以为二聚体等“聚合物”。

[0078] (b2) 化合物L的运动的活化能为20kJ/mol以上。

[0079] 在一个方式中,在渗出发生时的化合物L的运动的容易性与熔融状态下的运动的活化能相关。熔融状态下的运动的活化能可以在比化合物L的熔点高10℃以上的温度下测定。例如,在化合物L的熔点为58℃的情况下,在作为显示熔融状态的温度的70℃、80℃、90℃、100℃的各温度下测定纵向弛豫时间T1,将所得到的T1绘制成阿伦尼乌斯图,由此能够测定化合物L的熔融状态下的运动的活化能。

[0080] 化合物L的熔融状态下的运动的活化能反映蓄热组合物中的化合物L的运动的容易性。数值越大,表示越难以渗出。在化合物L满足要件(b2)的情况下,化合物L的运动的活化能优选为21kJ/mol以上。运动的活化能根据实施例记载的方法进行测定。

[0081] 化合物L的运动的活化能越大,意味着化合物L越难以运动。然而,如果数值过大,则可能在混炼时难以成为均匀的组成。因此,化合物L的活化能优选为30kJ/mol以下,更优选为28kJ/mol以下,进一步优选为26kJ/mol以下。

[0082] 运动的活化能反映分子的旋转运动、平移运动。为了增大运动的活化能,可以通过使用容易引起平移运动被抑制那样的缠绕的大分子、具有支链的分子来增大活化能。另外,通过使用容易引起氢键的羟基、酯基之类的具有极性的结构,能够控制运动的活化能。

[0083] 在一个方式中,化合物L在0~100℃的范围内具有熔融峰温度(最高结晶转变温度),该熔融峰温度优选为10~80℃,更优选为10~60℃的范围内。

[0084] 作为化合物L,例如可举出有机系低分子量物质。作为有机系低分子量物质,可举出链烷烃、长链脂肪酸、长链醇、长链脂肪酸酯、糖醇等。它们可以封入到有机微胶囊中,也

可以通过凝胶化剂固定,还可以封入到塑料等容器中。

[0085] 化合物L优选具有 $C_{14\sim 30}$ (碳原子数14~30)的烷基。作为 $C_{14\sim 30}$ 的烷基,可举出 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基和 $C_{14\sim 30}$ 的支链烷基,优选为 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基,更优选为 $C_{14\sim 24}$ 的直链烷基,进一步优选为 $C_{16\sim 22}$ 的直链烷基。

[0086] 作为上述 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基,例如可举出正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、正二十一烷基、正二十二烷基、正二十三烷基、正二十四烷基、正二十五烷基、正二十六烷基、正二十七烷基、正二十八烷基、正二十九烷基和正三十烷基。

[0087] 作为上述 $C_{14\sim 30}$ 的支链烷基,例如可举出异十四烷基、异十五烷基、异十六烷基、异十七烷基、异十八烷基、异十九烷基、异二十烷基、异二十一烷基、异二十二烷基、异二十三烷基、异二十四烷基、异二十五烷基、异二十六烷基、异二十七烷基、异二十八烷基、异二十九烷基和异三十烷基。

[0088] 化合物L可以为选自烃、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、脂肪族醚、脂肪族酮、脂肪族醇、脂肪族酰胺中的至少1种的蓄热物质。此外,化合物L可以为选自上述化合物中的2种以上的化合物(可以为相同种类,也可以为不同种类)的混合物。

[0089] 上述烃优选为直链饱和烃、直链不饱和烃、支链饱和烃或支链不饱和烃,特别优选为直链饱和烃。作为直链饱和烃,例如可举出正十四烷、正十五烷、正十六烷、正十七烷、正十八烷、正十九烷、正二十烷、正二十一烷、正二十二烷、正二十三烷、正二十四烷、正二十五烷、正二十六烷、正二十七烷、正二十八烷、正二十九烷、正三十烷等。另外,烃包括各种链烷烃化合物。

[0090] 上述脂肪酸优选为直链饱和脂肪酸、直链不饱和脂肪酸、支链饱和脂肪酸或支链不饱和脂肪酸,特别优选为直链饱和脂肪酸。作为直链饱和脂肪酸,例如可举出正十四烷酸、正十六烷酸、正十八烷酸、正二十烷酸、正二十一烷酸、正二十二烷酸、正二十三烷酸、正二十四烷酸、正二十五烷酸、正二十六烷酸、正二十七烷酸、正二十八烷酸、正二十九烷酸、正三十烷酸等。

[0091] 作为上述脂肪酸盐,例如可举出上述脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐等。

[0092] 上述脂肪酸酯优选为直链饱和脂肪酸酯、直链不饱和脂肪酸酯、支链饱和脂肪酸酯或支链不饱和脂肪酸酯,特别优选为直链饱和脂肪酸酯。作为直链饱和脂肪酸酯,例如可举出以下:

[0093] 正甲酸十四烷基酯、正甲酸十六烷基酯、正甲酸十八烷基酯、正甲酸二十烷基酯、正甲酸二十二烷基酯、正甲酸二十四烷基酯、正甲酸二十六烷基酯、正甲酸二十八烷基酯、正甲酸三十烷基酯;

[0094] 正乙酸十四烷基酯、正乙酸十六烷基酯、正乙酸十八烷基酯、正乙酸二十烷基酯、正乙酸二十二烷基酯、正乙酸二十四烷基酯、正乙酸二十六烷基酯、正乙酸二十八烷基酯、正乙酸三十烷基酯;

[0095] 正丙酸十四烷基酯、正丙酸十六烷基酯、正丙酸十八烷基酯、正丙酸二十烷基酯、正丙酸二十二烷基酯、正丙酸二十四烷基酯、正丙酸二十六烷基酯、正丙酸二十八烷基酯、正丙酸三十烷基酯;

[0096] 正丁酸十四烷基酯、正丁酸十六烷基酯、正丁酸十八烷基酯、正丁酸二十烷基酯、

正丁酸二十二烷基酯、正丁酸二十四烷基酯、正丁酸二十六烷基酯、正丁酸二十八烷基酯、正丁酸三十烷基酯；

[0097] 正戊酸十四烷基酯、正戊酸十六烷基酯、正戊酸十八烷基酯、正戊酸二十烷基酯、正戊酸二十二烷基酯、正戊酸二十四烷基酯、正戊酸二十六烷基酯、正戊酸二十八烷基酯、正戊酸三十烷基酯；

[0098] 正己酸十四烷基酯、正己酸十六烷基酯、正己酸十八烷基酯、正己酸二十烷基酯、正己酸二十二烷基酯、正己酸二十四烷基酯、正己酸二十六烷基酯、正己酸二十八烷基酯、正己酸三十烷基酯；

[0099] 正庚酸十四烷基酯、正庚酸十六烷基酯、正庚酸十八烷基酯、正庚酸二十烷基酯、正庚酸二十二烷基酯、正庚酸二十四烷基酯、正庚酸二十六烷基酯、正庚酸二十八烷基酯、正庚酸三十烷基酯；

[0100] 正辛酸十四烷基酯、正辛酸十六烷基酯、正辛酸十八烷基酯、正辛酸二十烷基酯、正辛酸二十二烷基酯、正辛酸二十四烷基酯、正辛酸二十六烷基酯、正辛酸二十八烷基酯、正辛酸三十烷基酯；

[0101] 正壬酸十四烷基酯、正壬酸十六烷基酯、正壬酸十八烷基酯、正壬酸二十烷基酯、正壬酸二十二烷基酯、正壬酸二十四烷基酯、正壬酸二十六烷基酯、正壬酸二十八烷基酯、正壬酸三十烷基酯；

[0102] 正癸酸十四烷基酯、正癸酸十六烷基酯、正癸酸十八烷基酯、正癸酸二十烷基酯、正癸酸二十二烷基酯、正癸酸二十四烷基酯、正癸酸二十六烷基酯、正癸酸二十八烷基酯、正癸酸三十烷基酯；

[0103] 正十二烷酸十四烷基酯、正十二烷酸十六烷基酯、正十二烷酸十八烷基酯、正十二烷酸二十烷基酯、正十二烷酸二十二烷基酯、正十二烷酸二十四烷基酯、正十二烷酸二十六烷基酯、正十二烷酸二十八烷基酯、正十二烷酸三十烷基酯；

[0104] 正十四烷酸甲酯、正十四烷酸乙酯、正十四烷酸丙酯、正十四烷酸丁酯、正十四烷酸戊酯、正十四烷酸己酯、正十四烷酸庚酯、正十四烷酸辛酯、正十四烷酸壬酯、正十四烷酸癸酯、正十四烷酸十二烷基酯、正十六烷酸十四烷基酯、正十四烷酸十六烷基酯、正十四烷酸十八烷基酯、正十四烷酸二十烷基酯、正十四烷酸二十二烷基酯、正十四烷酸二十四烷基酯、正十四烷酸二十六烷基酯、正十四烷酸二十八烷基酯、正十四烷酸三十烷基酯；

[0105] 正十六烷酸甲酯、正十六烷酸乙酯、正十六烷酸丙酯、正十六烷酸丁酯、正十六烷酸戊酯、正十六烷酸己酯、正十六烷酸庚酯、正十六烷酸辛酯、正十六烷酸壬酯、正十六烷酸癸酯、正十六烷酸十二烷基酯、正十六烷酸十四烷基酯、正十六烷酸十六烷基酯、正十六烷酸十八烷基酯、正十六烷酸二十烷基酯、正十六烷酸二十二烷基酯、正十六烷酸二十四烷基酯、正十六烷酸二十六烷基酯、正十六烷酸二十八烷基酯、正十六烷酸三十烷基酯；

[0106] 正十八烷酸甲酯、正十八烷酸乙酯、正十八烷酸丙酯、正十八烷酸丁酯、正十八烷酸戊酯、正十八烷酸己酯、正十八烷酸庚酯、正十八烷酸辛酯、正十八烷酸壬酯、正十八烷酸癸酯、正十八烷酸十二烷基酯、正十八烷酸十四烷基酯、正十八烷酸十六烷基酯、正十八烷酸十八烷基酯、正十八烷酸二十烷基酯、正十八烷酸二十二烷基酯、正十八烷酸二十四烷基酯、正十八烷酸二十六烷基酯、正十八烷酸二十八烷基酯、正十八烷酸三十烷基酯；

[0107] 正二十烷酸甲酯、正二十烷酸乙酯、正二十烷酸丙酯、正二十烷酸丁酯、正二十烷

酸戊酯、正二十烷酸己酯、正二十烷酸庚酯、正二十烷酸辛酯、正二十烷酸壬酯、正二十烷酸癸酯、正二十烷酸十二烷基酯、正二十烷酸十四烷基酯、正二十烷酸十六烷基酯、正二十烷酸十八烷基酯、正二十烷酸二十烷基酯、正二十烷酸二十二烷基酯、正二十烷酸二十四烷基酯、正二十烷酸二十六烷基酯、正二十烷酸二十八烷基酯、正二十烷酸三十烷基酯；

[0108] 正二十二烷酸甲酯、正二十二烷酸乙酯、正二十二烷酸丙酯、正二十二烷酸丁酯、正二十二烷酸戊酯、正二十二烷酸己酯、正二十二烷酸庚酯、正二十二烷酸辛酯、正二十二烷酸壬酯、正二十二烷酸癸酯、正二十二烷酸十二烷基酯、正二十二烷酸十四烷基酯、正二十二烷酸十六烷基酯、正二十二烷酸十八烷基酯、正二十二烷酸二十烷基酯、正二十二烷酸二十二烷基酯、正二十二烷酸二十四烷基酯、正二十二烷酸二十六烷基酯、正二十二烷酸二十八烷基酯、正二十二烷酸三十烷基酯；

[0109] 正二十四烷酸甲酯、正二十四烷酸乙酯、正二十四烷酸丙酯、正二十四烷酸丁酯、正二十四烷酸戊酯、正二十四烷酸己酯、正二十四烷酸庚酯、正二十四烷酸辛酯、正二十四烷酸壬酯、正二十四烷酸癸酯、正二十四烷酸十二烷基酯、正二十四烷酸十四烷基酯、正二十四烷酸十六烷基酯、正二十四烷酸十八烷基酯、正二十四烷酸二十烷基酯、正二十四烷酸二十二烷基酯、正二十四烷酸二十四烷基酯、正二十四烷酸二十六烷基酯、正二十四烷酸二十八烷基酯、正二十四烷酸三十烷基酯；

[0110] 正二十六烷酸甲酯、正二十六烷酸乙酯、正二十六烷酸丙酯、正二十六烷酸丁酯、正二十六烷酸戊酯、正二十六烷酸己酯、正二十六烷酸庚酯、正二十六烷酸辛酯、正二十六烷酸壬酯、正二十六烷酸癸酯、正二十六烷酸十二烷基酯、正二十六烷酸十四烷基酯、正二十六烷酸十六烷基酯、正二十六烷酸十八烷基酯、正二十六烷酸二十烷基酯、正二十六烷酸二十二烷基酯、正二十六烷酸二十四烷基酯、正二十六烷酸二十六烷基酯、正二十六烷酸二十八烷基酯、正二十六烷酸三十烷基酯；

[0111] 正二十八烷酸甲酯、正二十八烷酸乙酯、正二十八烷酸丙酯、正二十八烷酸丁酯、正二十八烷酸戊酯、正二十八烷酸己酯、正二十八烷酸庚酯、正二十八烷酸辛酯、正二十八烷酸壬酯、正二十八烷酸癸酯、正二十八烷酸十二烷基酯、正二十八烷酸十四烷基酯、正二十八烷酸十六烷基酯、正二十八烷酸十八烷基酯、正二十八烷酸二十烷基酯、正二十八烷酸二十二烷基酯、正二十八烷酸二十四烷基酯、正二十八烷酸二十六烷基酯、正二十八烷酸二十八烷基酯、正二十八烷酸三十烷基酯；

[0112] 正三十烷酸甲酯、正三十烷酸乙酯、正三十烷酸丙酯、正三十烷酸丁酯、正三十烷酸戊酯、正三十烷酸己酯、正三十烷酸庚酯、正三十烷酸辛酯、正三十烷酸壬酯、正三十烷酸癸酯、正三十烷酸十二烷基酯、正三十烷酸十四烷基酯、正三十烷酸十六烷基酯、正三十烷酸十八烷基酯、正三十烷酸二十烷基酯、正三十烷酸二十二烷基酯、正三十烷酸二十四烷基酯、正三十烷酸二十六烷基酯、正三十烷酸二十八烷基酯、正三十烷酸三十烷基酯。

[0113] 另外,也可以是如三酰甘油那样多个脂肪酸酯键合而成的化合物。

[0114] 上述脂肪族醚优选为直链饱和脂肪族醚、直链不饱和脂肪族醚、支链饱和脂肪族醚或支链不饱和脂肪族醚,特别优选为直链饱和脂肪族醚。作为直链饱和脂肪族醚,例如可举出以下:

[0115] 正十四烷基甲基醚、正十四烷基乙基醚、正十四烷基丙基醚、正十四烷基丁基醚、正十四烷基戊基醚、正十四烷基己基醚、正十四烷基庚基醚、正十四烷基辛基醚、正十四烷

基壬基醚、正十四烷基癸基醚、正十四烷基十二烷基醚、正双十四烷基醚、正十四烷基十六烷基醚、正十四烷基十八烷基醚、正十四烷基二十烷基醚、正十四烷基二十二烷基醚、正十四烷基二十四烷基醚、正十四烷基二十六烷基醚、正十四烷基二十八烷基醚、正十四烷基三十烷基醚；

[0116] 正十六烷基甲基醚、正十六烷基乙基醚、正十六烷基丙基醚、正十六烷基丁基醚、正十六烷基戊基醚、正十六烷基己基醚、正十六烷基庚基醚、正十六烷基辛基醚、正十六烷基壬基醚、正十六烷基癸基醚、正十六烷基十二烷基醚、正双十六烷基醚、正十六烷基十八烷基醚、正十六烷基二十烷基醚、正十六烷基二十二烷基醚、正十六烷基二十四烷基醚、正十六烷基二十六烷基醚、正十六烷基二十八烷基醚、正十六烷基三十烷基醚；

[0117] 正十八烷基甲基醚、正十八烷基乙基醚、正十八烷基丙基醚、正十八烷基丁基醚、正十八烷基戊基醚、正十八烷基己基醚、正十八烷基庚基醚、正十八烷基辛基醚、正十八烷基壬基醚、正十八烷基癸基醚、正十八烷基十二烷基醚、正双十八烷基醚、正十八烷基二十烷基醚、正十八烷基二十二烷基醚、正十八烷基二十四烷基醚、正十八烷基二十六烷基醚、正十八烷基二十八烷基醚、正十八烷基三十烷基醚；

[0118] 正二十烷基甲基醚、正二十烷基乙基醚、正二十烷基丙基醚、正二十烷基丁基醚、正二十烷基戊基醚、正二十烷基己基醚、正二十烷基庚基醚、正二十烷基辛基醚、正二十烷基壬基醚、正二十烷基癸基醚、正二十烷基十二烷基醚、正双二十烷基醚、正二十烷基二十二烷基醚、正二十烷基二十四烷基醚、正二十烷基二十六烷基醚、正二十烷基二十八烷基醚、正二十烷基三十烷基醚；

[0119] 正二十二烷基甲基醚、正二十二烷基乙基醚、正二十二烷基丙基醚、正二十二烷基丁基醚、正二十二烷基戊基醚、正二十二烷基己基醚、正二十二烷基庚基醚、正二十二烷基辛基醚、正二十二烷基壬基醚、正二十二烷基癸基醚、正二十二烷基十二烷基醚、正双二十二烷基醚、正二十二烷基二十四烷基醚、正二十二烷基二十六烷基醚、正二十二烷基二十八烷基醚、正二十二烷基三十烷基醚；

[0120] 正二十四烷基甲基醚、正二十四烷基乙基醚、正二十四烷基丙基醚、正二十四烷基丁基醚、正二十四烷基戊基醚、正二十四烷基己基醚、正二十四烷基庚基醚、正二十四烷基辛基醚、正二十四烷基壬基醚、正二十四烷基癸基醚、正二十四烷基十二烷基醚、正双二十四烷基醚、正二十四烷基二十六烷基醚、正二十四烷基二十八烷基醚、正二十四烷基三十烷基醚；

[0121] 正二十六烷基甲基醚、正二十六烷基乙基醚、正二十六烷基丙基醚、正二十六烷基丁基醚、正二十六烷基戊基醚、正二十六烷基己基醚、正二十六烷基庚基醚、正二十六烷基辛基醚、正二十六烷基壬基醚、正二十六烷基癸基醚、正二十六烷基十二烷基醚、正双二十六烷基醚、正二十六烷基二十八烷基醚、正二十六烷基三十烷基醚；

[0122] 正二十八烷基甲基醚、正二十八烷基乙基醚、正二十八烷基丙基醚、正二十八烷基丁基醚、正二十八烷基戊基醚、正二十八烷基己基醚、正二十八烷基庚基醚、正二十八烷基辛基醚、正二十八烷基壬基醚、正二十八烷基癸基醚、正二十八烷基十二烷基醚、正双二十八烷基醚、正二十八烷基三十烷基醚；

[0123] 正三十烷基甲基醚、正三十烷基乙基醚、正三十烷基丙基醚、正三十烷基丁基醚、正三十烷基戊基醚、正三十烷基己基醚、正三十烷基庚基醚、正三十烷基辛基醚、正三十烷

基壬基醚、正三十烷基癸基醚、正三十烷基十二烷基醚、正双三十烷基醚。

[0124] 上述脂肪族酮优选为直链饱和脂肪族酮、直链不饱和脂肪族酮、支链饱和脂肪族酮或支链不饱和脂肪族酮,特别优选为直链饱和脂肪族酮。作为直链饱和脂肪族酮,例如可举出以下:

[0125] 正十四烷基甲基酮、正十四烷基乙基酮、正十四烷基丙基酮、正十四烷基丁基酮、正十四烷基戊基酮、正十四烷基己基酮、正十四烷基庚基酮、正十四烷基辛基酮、正十四烷基壬基酮、正十四烷基癸基酮、正十四烷基十二烷基酮、正双十四烷基酮、正十四烷基十六烷基酮、正十四烷基十八烷基酮、正十四烷基二十烷基酮、正十四烷基二十二烷基酮、正十四烷基二十四烷基酮、正十四烷基二十六烷基酮、正十四烷基二十八烷基酮、正十四烷基三十烷基酮;

[0126] 正十六烷基甲基酮、正十六烷基乙基酮、正十六烷基丙基酮、正十六烷基丁基酮、正十六烷基戊基酮、正十六烷基己基酮、正十六烷基庚基酮、正十六烷基辛基酮、正十六烷基壬基酮、正十六烷基癸基酮、正十六烷基十二烷基酮、正双十六烷基酮、正十六烷基十八烷基酮、正十六烷基二十烷基酮、正十六烷基二十二烷基酮、正十六烷基二十四烷基酮、正十六烷基二十六烷基酮、正十六烷基二十八烷基酮、正十六烷基三十烷基酮;

[0127] 正十八烷基甲基酮、正十八烷基乙基酮、正十八烷基丙基酮、正十八烷基丁基酮、正十八烷基戊基酮、正十八烷基己基酮、正十八烷基庚基酮、正十八烷基辛基酮、正十八烷基壬基酮、正十八烷基癸基酮、正十八烷基十二烷基酮、正双十八烷基酮、正十八烷基二十烷基酮、正十八烷基二十二烷基酮、正十八烷基二十四烷基酮、正十八烷基二十六烷基酮、正十八烷基二十八烷基酮、正十八烷基三十烷基酮;

[0128] 正二十烷基甲基酮、正二十烷基乙基酮、正二十烷基丙基酮、正二十烷基丁基酮、正二十烷基戊基酮、正二十烷基己基酮、正二十烷基庚基酮、正二十烷基辛基酮、正二十烷基壬基酮、正二十烷基癸基酮、正二十烷基十二烷基酮、正双二十烷基酮、正二十烷基二十二烷基酮、正二十烷基二十四烷基酮、正二十烷基二十六烷基酮、正二十烷基二十八烷基酮、正二十烷基三十烷基酮;

[0129] 正二十二烷基甲基酮、正二十二烷基乙基酮、正二十二烷基丙基酮、正二十二烷基丁基酮、正二十二烷基戊基酮、正二十二烷基己基酮、正二十二烷基庚基酮、正二十二烷基辛基酮、正二十二烷基壬基酮、正二十二烷基癸基酮、正二十二烷基十二烷基酮、正双二十二烷基酮、正二十二烷基二十四烷基酮、正二十二烷基二十六烷基酮、正二十二烷基二十八烷基酮、正二十二烷基三十烷基酮;

[0130] 正二十四烷基甲基酮、正二十四烷基乙基酮、正二十四烷基丙基酮、正二十四烷基丁基酮、正二十四烷基戊基酮、正二十四烷基己基酮、正二十四烷基庚基酮、正二十四烷基辛基酮、正二十四烷基壬基酮、正二十四烷基癸基酮、正二十四烷基十二烷基酮、正双二十四烷基酮、正二十四烷基二十六烷基酮、正二十四烷基二十八烷基酮、正二十四烷基三十烷基酮;

[0131] 正二十六烷基甲基酮、正二十六烷基乙基酮、正二十六烷基丙基酮、正二十六烷基丁基酮、正二十六烷基戊基酮、正二十六烷基己基酮、正二十六烷基庚基酮、正二十六烷基辛基酮、正二十六烷基壬基酮、正二十六烷基癸基酮、正二十六烷基十二烷基酮、正双二十六烷基酮、正二十六烷基二十八烷基酮、正二十六烷基三十烷基酮;

[0132] 正二十八烷基甲基酮、正二十八烷基乙基酮、正二十八烷基丙基酮、正二十八烷基丁基酮、正二十八烷基戊基酮、正二十八烷基己基酮、正二十八烷基庚基酮、正二十八烷基辛基酮、正二十八烷基壬基酮、正二十八烷基癸基酮、正二十八烷基十二烷基酮、正双二十八烷基酮、正二十八烷基三十烷基酮；

[0133] 正三十烷基甲基酮、正三十烷基乙基酮、正三十烷基丙基酮、正三十烷基丁基酮、正三十烷基戊基酮、正三十烷基己基酮、正三十烷基庚基酮、正三十烷基辛基酮、正三十烷基壬基酮、正三十烷基癸基酮、正三十烷基十二烷基酮、正双三十烷基酮。

[0134] 上述脂肪族醇优选为直链饱和脂肪族醇、直链不饱和脂肪族醇、支链饱和脂肪族醇、或支链不饱和脂肪族醇，特别优选为直链饱和脂肪族醇。作为直链饱和脂肪族醇，例如可举出正十四醇、正十五醇、正十六醇、正十七醇、正十八醇、正十九醇、正二十醇、正二十一醇、正二十二醇、正二十三醇、正二十四醇、正二十五醇、正二十六醇、正二十七醇、正二十八醇、正二十九醇、正三十醇等。

[0135] 上述脂肪族酰胺优选为直链饱和脂肪族酰胺、直链不饱和脂肪族酰胺、支链饱和脂肪族酰胺、或支链不饱和脂肪族酰胺，特别优选为直链饱和脂肪族酰胺。作为直链饱和脂肪族酰胺，例如可举出正十四烷基胺、正十五烷基胺、正十六烷基胺、正十七烷基胺、正十八烷基胺、正十九烷基胺、正二十烷基胺、正二十一烷基胺、正二十二烷基胺、正二十三烷基胺、正二十四烷基胺、正二十五烷基胺、正二十六烷基胺、正二十七烷基胺、正二十八烷基胺、正二十九烷基胺、正三十烷基胺。

[0136] 蓄热组合E可以包含2种以上的化合物L。

[0137] 在一个方式中，为了进一步抑制化合物L的渗出，化合物L可以以封入到微胶囊中的形态被含有在蓄热组合E中，也可以以填充于多孔性微粒的形态被含有在蓄热组合E中。

[0138] 在一个方式中，含有化合物L的微胶囊内包化合物L，且具有包含树脂的被膜作为外壳。作为形成该被膜的材料，可举出热塑性树脂或热固化性树脂。作为形成被膜的材料，具体而言，可举出三聚氰胺树脂、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂、尼龙树脂、烯烃树脂。形成被膜的材料优选为在制造包含含有化合物L的微胶囊和聚合物1的蓄热组合E时、或制造包含该蓄热组合E的成形体时不被破坏的树脂。在一个方式中，含有化合物L的微胶囊（以下，有时也称为一次粒子）的平均一次粒径优选为0.2~约1000 μm ，更优选为0.2~500 μm 。在另一方式中，平均一次粒径为0.2~50 μm 、更优选为0.2~10 μm 的上述微胶囊凝聚而形成二次粒子，该二次粒子的平均粒径（平均二次粒径）优选为10~约1000 μm ，更优选为50~500 μm 。作为含有作为化合物L的链烷烃类的微胶囊，例如可举出Micronal 5001X（BASF公司制）、RIKEN RESIN PMCD-25SP（三木理研工业株式会社制）等。

[0139] 在本说明书中，“多孔性微粒”是指具有从其表面贯通至内部的细孔的包含无机物质或有机物质的微粒。多孔性微粒可以是在其内部具有空洞的中空微粒，也可以是不具有空洞的微粒。作为包含无机物质的多孔性微粒，例如可举出包含二氧化硅、氧化铝等金属氧化物、硅酸钙、硅酸镁等硅酸盐、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐、磷酸镁、磷灰石等磷酸盐等的多孔性微粒。作为包含有机物质的多孔性微粒，可举出包含聚乙烯、聚氨酯等各种树脂的发泡体、膨胀石墨等。从机械强度和化学稳定性的观点出发，优选包含无机物质的多孔性微粒，另外，从市售有大量具有均匀粒径的微粒、容易获得的方面出发，更优选多孔性二氧化硅。

多孔性微粒的粒径优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 。

[0140] 在多孔性微粒为包含无机物质的多孔性微粒的情况下,多孔性微粒的表面可以被树脂层被覆。作为上述树脂层的树脂,例如可举出三聚氰胺树脂、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯树脂等各种反应性树脂、尼龙树脂、聚烯烃树脂等热塑性树脂。

[0141] 填充有化合物L的多孔性微粒可以是在多孔性微粒中导入成为化合物L的捕捉物质的成分、且化合物L被该捕捉物质捕捉而成的微粒。例如,在化合物L为链烷烃、多孔性微粒为二氧化硅的情况下,作为捕捉物质,可举出在对链烷烃具有亲和性的物质、例如聚异丁烯、聚氧丙烯、聚丙烯酸酯、聚醚多元醇和聚甲基丙烯酸酯等低聚物或聚合物上键合有对二氧化硅具有亲和性和反应性且作为相互键合的反应基团的反应性甲硅烷基的捕捉物质。

[0142] 聚合物1

[0143] 如上所述,聚合物1是在与化合物L的关系中聚合物1与化合物L的 ΔHSP 为3.5以下的聚合物。

[0144] 优选聚合物1具有超过2000的分子量。

[0145] 聚合物1(1种聚合物1或多种聚合物1的混合物)或后述的聚合物W在 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 的范围的熔融焓 ΔHm 优选为 30J/g 以上,更优选为 40J/g 以上,进一步优选为 50J/g 以上,更进一步优选为 60J/g 以上。另外,上述 ΔHm 通常为 200J/g 以下。上述 ΔHm 根据实施例中记载的方法进行测定。

[0146] 例如,通过调整聚合物1中的后述的结构单元B的数量和结构单元B的式(1)中的 L^6 的碳原子数,能够使 ΔHm 为上述的范围。其结果,能够调整蓄热组合物的蓄热性能等。

[0147] 优选聚合物1(1种聚合物1或多种聚合物1的混合物)或聚合物W在 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 的范围内具有熔融峰温度 T_m ,该 T_m 更优选在 $10 \sim 50^\circ\text{C}$ 的范围内,进一步优选在 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0148] 熔融峰温度是指对熔融曲线进行解析而得到的熔融峰的顶点的温度,按照实施例中记载的步骤得到。在存在多个熔融峰的情况下,将熔融吸热量最大的熔融峰的顶点的温度作为熔融峰温度。

[0149] 例如,通过调整聚合物1中的后述的结构单元B的数量和结构单元B的式(1)中的 L^6 的碳原子数,能够调整聚合物1的熔融峰温度。其结果,能够调整包含聚合物1的蓄热组合物的蓄热性能等。

[0150] 从进一步降低成形加工时的挤出负荷的观点出发,聚合物1(1种聚合物1或多种聚合物1的混合物)或聚合物W的流动的活化能 E_a 优选为 40kJ/mol 以上,更优选为 50kJ/mol 以上,进一步优选为 60kJ/mol 以上。另外,为了使通过挤出成形而得到的成形体的外观良好,优选为 100kJ/mol 以下,更优选为 90kJ/mol 以下,进一步优选为 80kJ/mol 以下。 E_a 的大小主要依赖于聚合物中的长链支链数。包含更多长链支链的聚合物的 E_a 更高。

[0151] 流动的活化能 E_a 通过以下所示的方法求出。首先,从 90°C 、 110°C 、 130°C 、 150°C 、 170°C 的温度中,对于包含 170°C 在内的3个以上的温度,测定各个温度 T (单位: $^\circ\text{C}$)下的聚合物1的熔融复数粘度-角频率曲线。上述熔融复数粘度-角频率曲线是以熔融复数粘度(单位: $\text{Pa} \cdot \text{秒}$)的对数为纵轴、以角频率(单位: rad/秒)的对数为横轴的双对数曲线。接下来,对于在 170°C 以外的各温度下测定的熔融复数粘度-角频率曲线,分别以与 170°C 下的熔融复数粘度-角频率曲线重合的方式将角频率设为 a_T 倍,将熔融复数粘度设为 $1/a_T$ 倍。 a_T 是以 170°C 以外的各温度下测定的熔融复数粘度-角频率曲线与 170°C 下的熔融复数粘度-角频

率曲线重合的方式适当确定的值。

[0152] 上述 a_T 通常被称为位移因子,是根据熔融复数粘度-角频率曲线的测定温度而不同的值。

[0153] 接下来,在各个温度 T 下,求出 $[\ln(a_T)]$ 和 $[1/(T+273.16)]$,将 $[\ln(a_T)]$ 和 $[1/(T+273.16)]$ 用下述(ii)式进行最小二乘法近似,求出表示式(ii)的直线的斜率 m 。将上述 m 代入到下述式(iii)中,求出 E_a 。

$$[0154] \quad \ln(a_T) = m(1/(T+273.16)) + n \quad (ii)$$

$$[0155] \quad E_a = |0.008314 \times m| \quad (iii)$$

[0156] a_T : 位移因子

[0157] E_a : 流动的活化能(单位:kJ/mol)

[0158] T : 温度(单位:°C)

[0159] 上述计算可以使用市售的计算软件,作为该计算软件,可举出TA Instruments公司制Ochestrator。

[0160] 上述方法基于以下的原理。

[0161] 已知在不同温度下测定的熔融复数粘度-角频率曲线(双对数曲线)通过将各温度的曲线分别水平移动规定量而与1条母曲线(有时也称为主曲线)重合,这被称为“温度-时间重合原理”。该水平移动量被称为位移因子,位移因子是依赖于温度的值,已知位移因子的温度依赖性由式(ii)和(iii)表示,式(ii)和(iii)被称为阿伦尼乌斯型方程式。

[0162] 将 $[\ln(a_T)]$ 和 $[1/(T+273.16)]$ 用上述(ii)式进行最小二乘法近似时的相关系数设为0.9以上。

[0163] 上述熔融复数粘度-角频率曲线的测定使用粘弹性测定装置(例如TA Instruments公司制ARES等),通常在几何形状:平行板、板直径:25mm、板间隔:1.2~2mm、应变:5%、角频率:0.1~100rad/秒的条件下进行。测定在氮气氛下进行。另外,在测定试样中优选预先配合适量(例如1000重量ppm)的抗氧化剂。

[0164] 就表示聚合物1的应变固化的强度的拉伸粘度非线性指数 k 而言,例如,从 T 模具膜加工时的缩颈小、所得到的膜的厚度不均小、在发泡成形时不易破泡这样的优异的成形性的观点出发,优选为0.85以上,更优选为0.90以上,进一步优选为0.95以上。聚合物的应变固化是指:在该聚合物施加应变时,在某个应变以上拉伸粘度急剧地增大。另外,从将聚合物1或包含该聚合物1的本发明的蓄热组合物成形为所期望的形状的容易性的观点出发,指数 k 优选为2.00以下,更优选为1.50以下,进一步优选为1.40以下,进一步更优选为1.30以下,特别优选为1.20以下。

[0165] 拉伸粘度非线性指数 k 通过以下所示的方法求出。

[0166] 求出在110°C的温度和1秒⁻¹的应变速度下将聚合物单轴拉伸时的伸长时间 t 处的粘度 $\eta_E 1(t)$ 以及在110°C的温度和0.1秒⁻¹的应变速度下将聚合物单轴拉伸时的伸长时间 t 处的粘度 $\eta_E 0.1(t)$ 。将任意的相同伸长时间 t 处的上述 $\eta_E 1(t)$ 和上述 $\eta_E 0.1(t)$ 代入到下述式中,求出 $\alpha(t)$ 。

$$[0167] \quad \alpha(t) = \eta_E 1(t) / \eta_E 0.1(t)$$

[0168] 将 $\alpha(t)$ 的对数($\ln(\alpha(t))$)相对于拉伸时间 t 进行绘图,在 t 为2.0秒~2.5秒的范围内,将 $\ln(\alpha(t))$ 和 t 按照下述式进行最小二乘法近似。表示下述式的直线的斜率的值为 k 。

[0169] $\ln(\alpha(t)) = kt$

[0170] 采用在按照上述式进行最小二乘法近似时使用的相关函数 r^2 为0.9以上时的 k 。

[0171] 上述单轴拉伸时的粘度的测定使用粘弹性测定装置(例如TA Instruments公司制ARES),在氮气氛下进行。

[0172] 在拉伸粘度测定中,具有长链支链的聚合物具有在高应变区域中拉伸粘度从线形区域偏移并急剧上升的性质、所谓的应变固化性。在具有应变固化性的聚合物的情况下,已知 $\alpha(t)$ 的对数($\ln(\alpha(t))$)与 $\ln(1/l_0)$ 成比例地增加(在此, l_0 和 l 分别为在拉伸时间0和 t 处的试样长度)[参考文献:小山清人,石塚修;纤维学会刊,37,T-258(1981)]。在无应变固化性的聚合物的情况下,对于任意的拉伸时间, $\alpha(t)$ 为1,将 $\alpha(t)$ 的对数($\ln(\alpha(t))$)相对于拉伸时间绘制的直线的斜率 k 为0。在具有应变固化性的聚合物的情况下,特别是在高应变区域中,该直线绘图的斜率 k 不为0。在本发明中,作为表示应变固化性的程度的参数,将非线性参数 $\alpha(t)$ 的对数($\ln(\alpha(t))$)相对于拉伸时间绘制的直线的斜率定义为 k 。

[0173] 在通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定本发明的聚合物1的聚苯乙烯换算重均分子量 M_w 时,通常流动相为邻二氯苯,测定温度为140℃。

[0174] 出于使聚合物1的成形加工性良好的原因,聚合物1优选包含来自乙烯的结构单元A。

[0175] 关于聚合物1,由下述式(i)定义的比A优选为0.95以下,更优选为0.90以下,进一步优选为0.80以下。

[0176] $A = \alpha_1 / \alpha_0$ (i)

[0177] 式(i)中, α_1 是通过如下方式得到的值:通过使用具备光散射检测器和粘度检测器的装置的凝胶渗透色谱法,测定聚合物的绝对分子量和特性粘度,以绝对分子量的对数为横轴,以特性粘度的对数为纵轴,对所测定的数据进行绘图,将绝对分子量的对数和特性粘度的对数在横轴为上述聚合物的重均分子量的对数以上且 z 均分子量的对数以下的范围内按照式(i-1)进行最小二乘法近似,求出式(i-1)所示的直线的斜率的值 α_1 。

[0178] $\log[\eta_1] = \alpha_1 \log M_1 + \log K_1$ (i-1)

[0179] 式(i-1)中, $[\eta_1]$ 表示聚合物的特性粘度(单位:d1/g), M_1 表示聚合物的绝对分子量, K_1 为常数。

[0180] α_0 是通过如下方式得到的值:通过使用具备光散射检测器和粘度检测器的装置的凝胶渗透色谱法,测定聚乙烯标准物质1475a(美国国立标准技术研究所制)的绝对分子量和特性粘度,以绝对分子量的对数为横轴,以特性粘度的对数为纵轴,对所测定的数据进行绘图,将绝对分子量的对数和特性粘度的对数在横轴为上述聚乙烯标准物质1475a的重均分子量的对数以上且 z 均分子量的对数以下的范围内按照式(i-2)进行最小二乘法近似,求出式(i-2)所示的直线的斜率的值 α_0 。

[0181] $\log[\eta_0] = \alpha_0 \log M_0 + \log K_0$ (i-2)

[0182] 式(i-2)中, $[\eta_0]$ 表示聚乙烯标准物质1475a的特性粘度(单位:d1/g), M_0 表示聚乙烯标准物质1475a的绝对分子量, K_0 为常数。

[0183] 需要说明的是,在基于凝胶渗透色谱法的聚合物和聚乙烯标准物质1475a的绝对分子量和特性粘度的测定中,流动相为邻二氯苯,测定温度为155℃。

[0184] 在利用光散射检测器得到的数据求出绝对分子量、并且利用粘度检测器求出特性

粘度 ($[\eta]$) 时, 利用Malvern公司的数据处理软件OmniSEC (注册商标) (版本4.7), 基于文献“Size Exclusion Chromatography, Springer(1999)”进行计算。

[0185] 上述聚乙烯标准物质1475a (美国国立标准技术研究所制) 为不含支链的高密度聚乙烯。

[0186] 上述式 (i-1) 和式 (i-2) 被称为表示聚合物的特性粘度与分子量的相关关系的Mark-Hauwink-Sakurada的式, α_1 越小, 则由支链结构所致的高分子链相互缠绕的数量越多。上述聚乙烯标准物质1475a不形成支链结构, 因此, 不会产生由支链结构所致的高分子链的相互缠绕。 α_1 相对于上述聚乙烯标准物质1475a的 α_0 之比即A越小, 则在聚合物中后述的结构单元A所形成的长链支链结构的量越多。

[0187] 通过使用具备光散射检测器的装置的凝胶渗透色谱法测定的聚合物1的重均分子量优选为10,000~1,000,000, 更优选为50,000~750,000, 进一步优选为100,000~500,000。

[0188] 需要说明的是, 在基于凝胶渗透色谱法的聚合物1的重均分子量的测定中, 流动相为邻二氯苯, 测定温度为155℃。

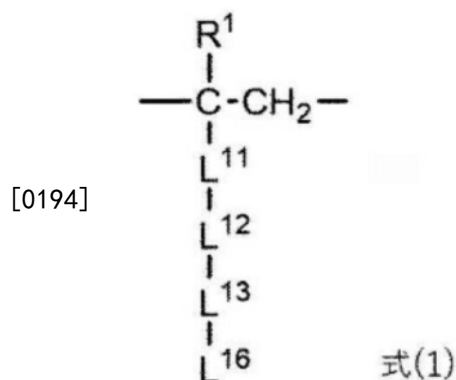
[0189] 聚合物1可举出在侧链具有可以分支、也可以被官能团取代的长链烷基或长链醚基的聚合物。作为聚合物, 没有特别限定, 例如可举出以在侧链具有可以分支、也可以被官能团取代的长链烷基或长链醚基的(甲基)丙烯酸酯为主成分的聚合物; 以在侧链具有可以分支、也可以被官能团取代的长链烷基或长链醚基的乙烯基酯主链为主成分的聚合物; 以在侧链具有可以分支、也可以被官能团取代的长链烷基或长链醚基的乙烯基醚主链为主成分的聚合物; 以在侧链具有可以分支、也可以被官能团取代的长链烷基或长链醚基的聚烯烃主链为主成分的聚合物等。作为侧链, 优选可以分支、也可以被官能团取代的长链烷基, 优选以(甲基)丙烯酸酯、聚烯烃主链为主成分的聚合物。作为聚合物1, 可举出日本特开2015-091903、W02016/098674、W02017/217419中记载的聚合物。

[0190] 可以将2种以上的上述聚合物1组合使用。蓄热组合物E和后述的本发明的复合体可以含有显热蓄热材。作为显热蓄热材, 可举出混凝土、碎石、铁、铜、钢、聚乙烯。

[0191] 作为聚合物1的一个方式, 可举出包含具有 C_{14-30} 的烷基的结构单元的聚合物。

[0192] 聚合物1优选具有下述式 (1) 所示的结构单元 (有时也称为结构单元B)。

[0193] [化学式4]



[0195] 式 (1) 中,

[0196] R^1 表示氢原子或甲基,

[0197] L^{11} 表示单键、-CO-O-、-O-CO-、或-O-,

[0198] L^{12} 表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 、

[0199] L^{13} 表示单键、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、或 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、

[0200] L^{16} 表示 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的烷基。需要说明的是, L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 的横写的化学式各自的左侧对应于式(1)的上侧(聚合物的主链侧),其右侧对应于式(1)的下侧(聚合物的侧链的末端侧)。

[0201] R^1 优选为氢原子。

[0202] L^{11} 优选为 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、或 $-\text{O}-$,更优选为 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、或 $-\text{O}-\text{CO}-$,进一步优选为 $-\text{CO}-\text{O}-$ 。

[0203] L^{12} 优选为单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,更优选为单键。

[0204] L^{13} 优选为单键、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、或 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$,更优选为单键。

[0205] 为了使包含聚合物1的组合物的成形加工性良好,式(1)中的 L^{16} 为 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的烷基。作为 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的烷基,可举出 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的直链烷基和 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的支链烷基。 L^6 优选为 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的直链烷基,更优选为 $\text{C}_{14\sim 24}$ 的直链烷基,进一步优选为 $\text{C}_{16\sim 22}$ 的直链烷基。

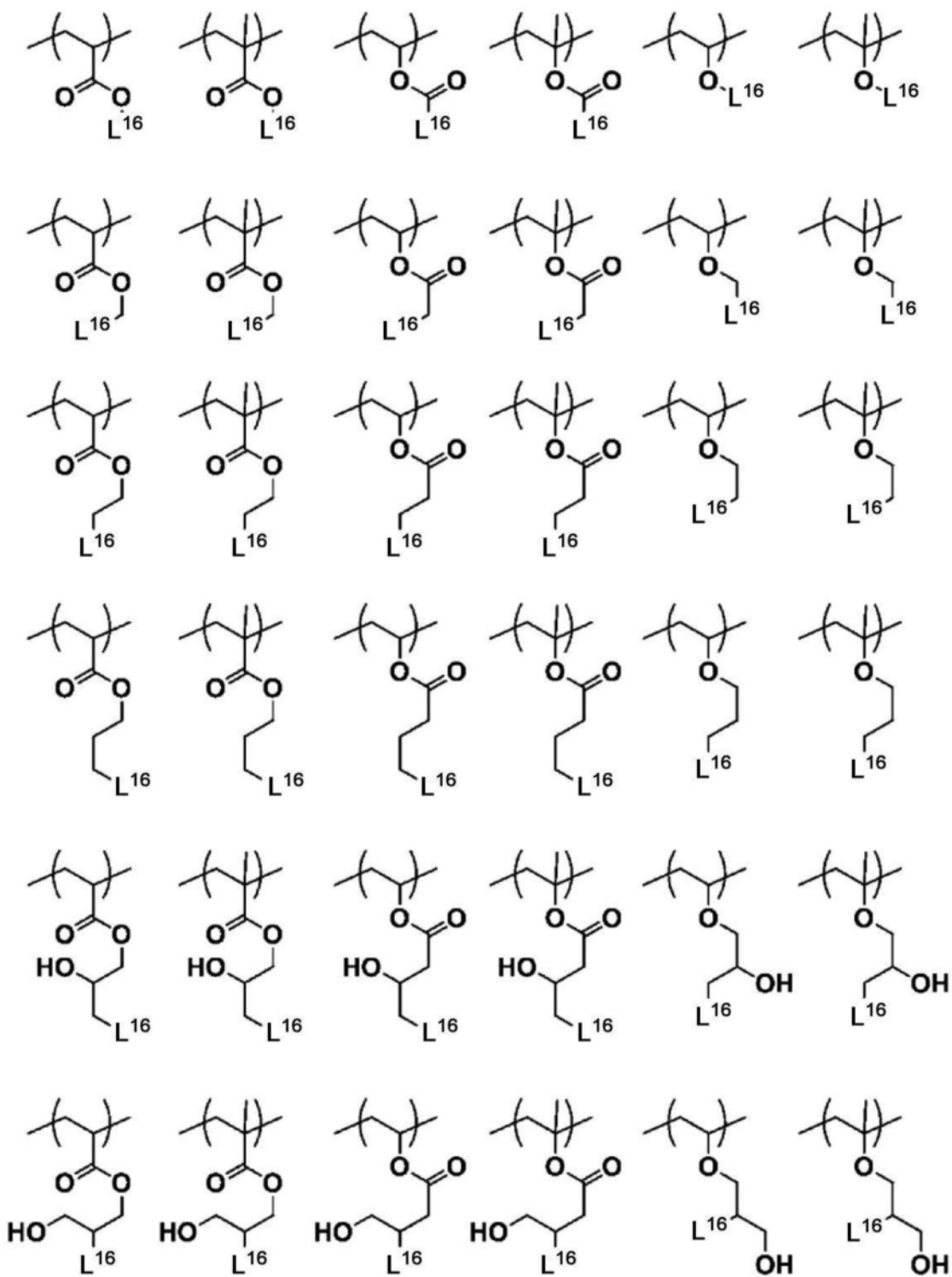
[0206] 作为上述 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的直链烷基,例如可举出正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、正二十一烷基、正二十二烷基、正二十三烷基、正二十四烷基、正二十五烷基、正二十六烷基、正二十七烷基、正二十八烷基、正二十九烷基和正三十烷基。

[0207] 作为上述 $\text{C}_{14\sim 30}$ 的支链烷基,例如可举出异十四烷基、异十五烷基、异十六烷基、异十七烷基、异十八烷基、异十九烷基、异二十烷基、异二十一烷基、异二十二烷基、异二十三烷基、异二十四烷基、异二十五烷基、异二十六烷基、异二十七烷基、异二十八烷基、异二十九烷基和异三十烷基。

[0208] 式(1)中的 R^1 、 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 的组合例如可举出以下的组合。

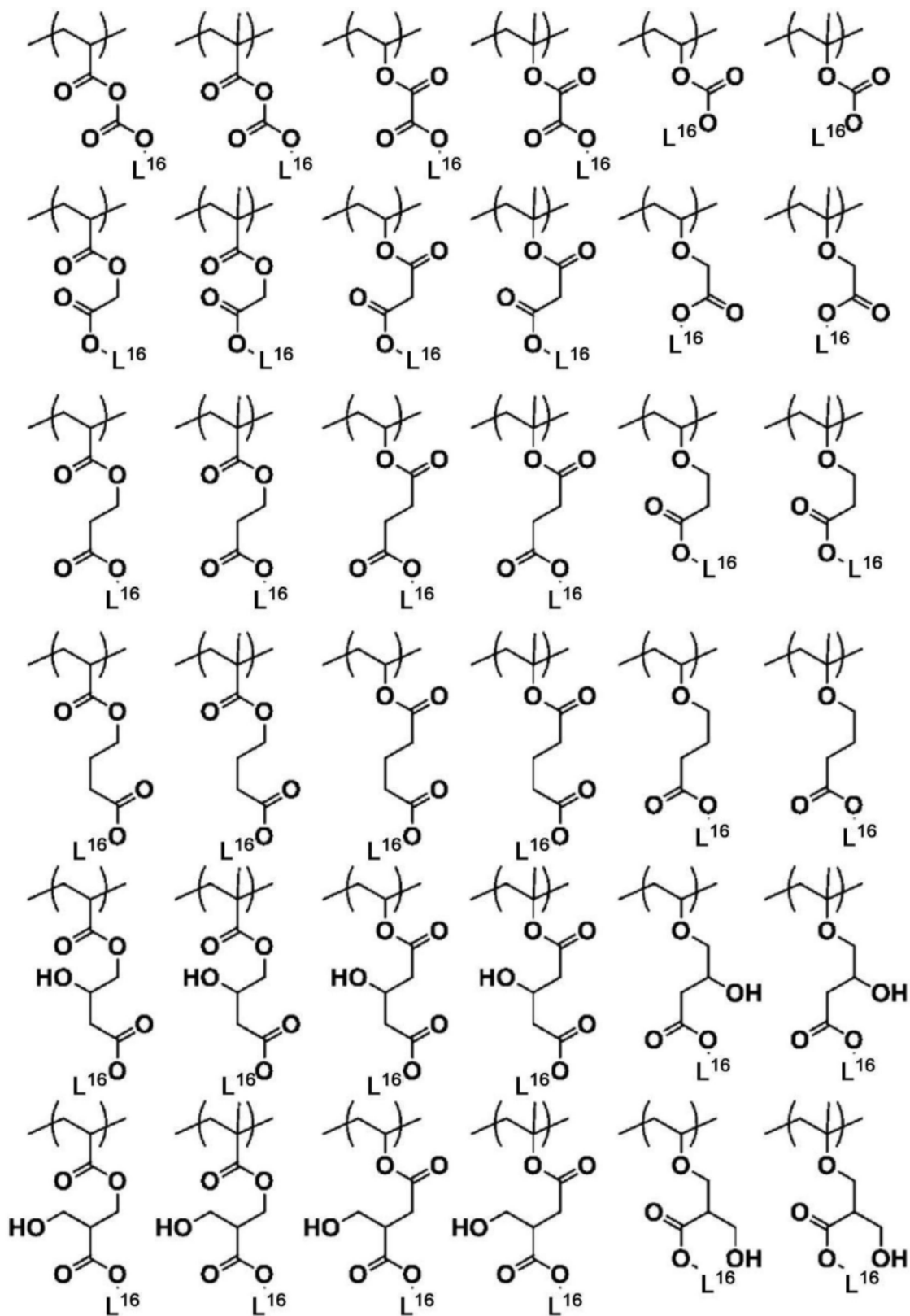
[0209] [化学式5]

[0210]



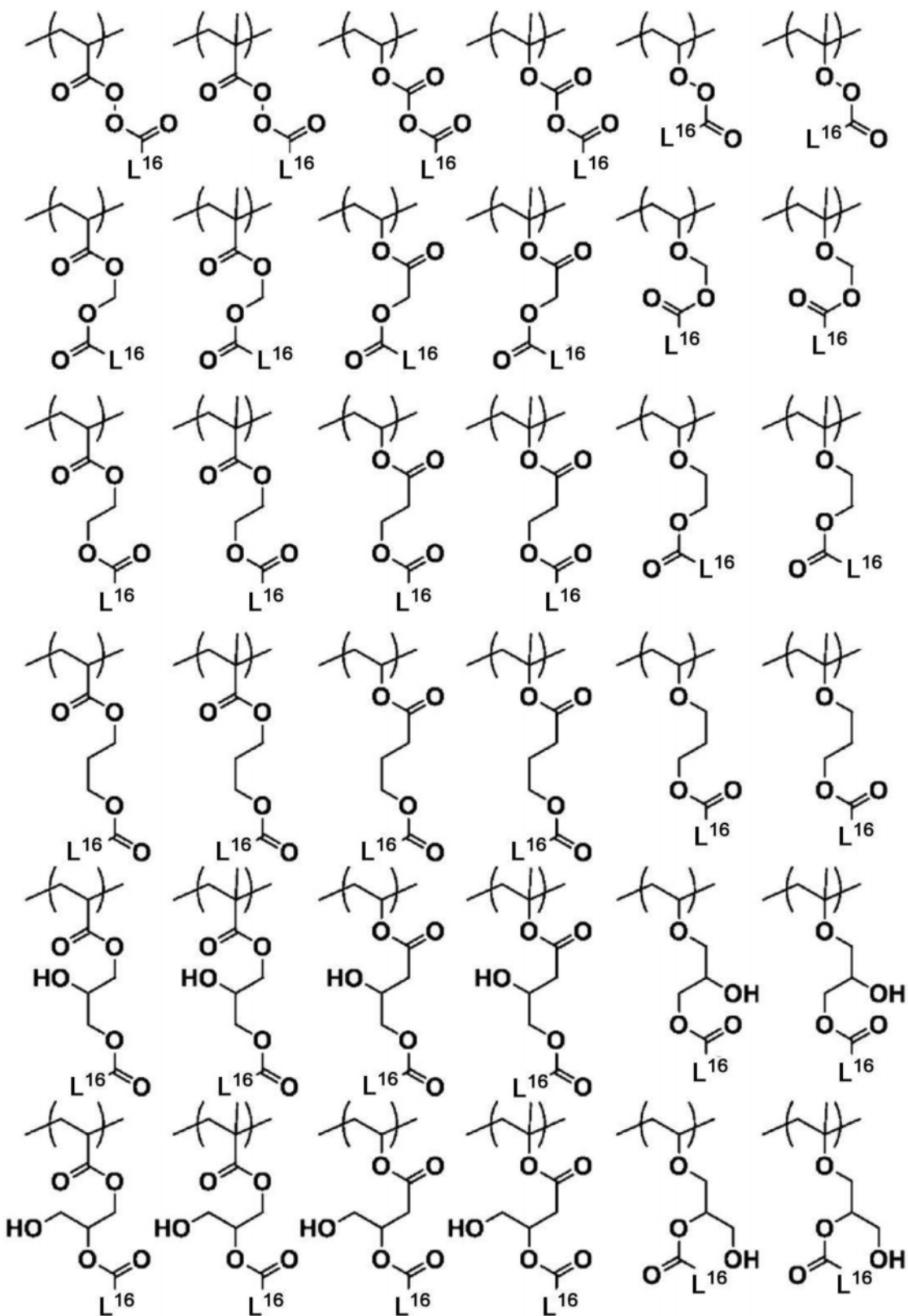
[0211] [化学式6]

[0212]

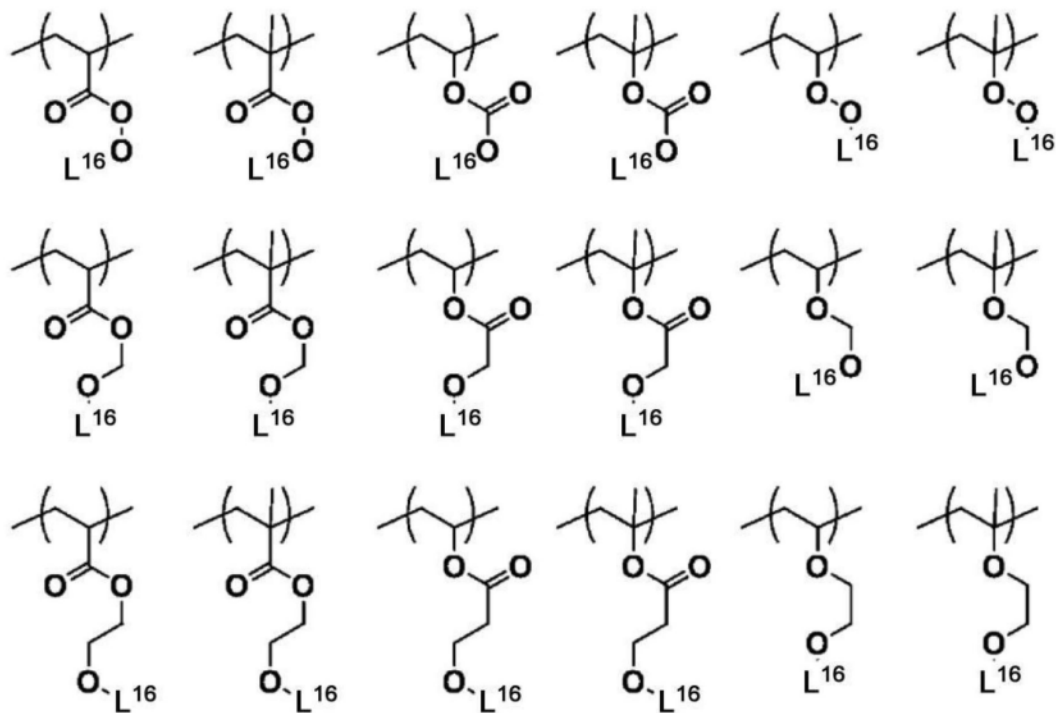


[0213] [化学式7]

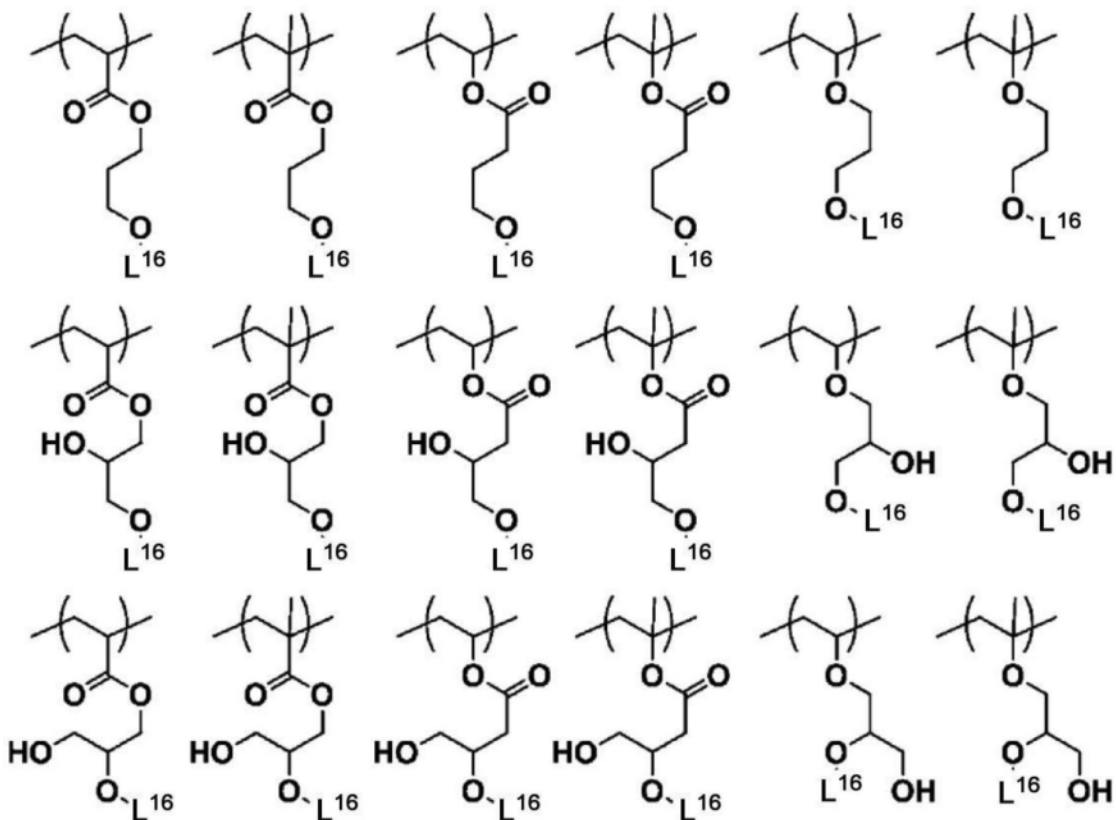
[0214]



[0215] [化学式8]

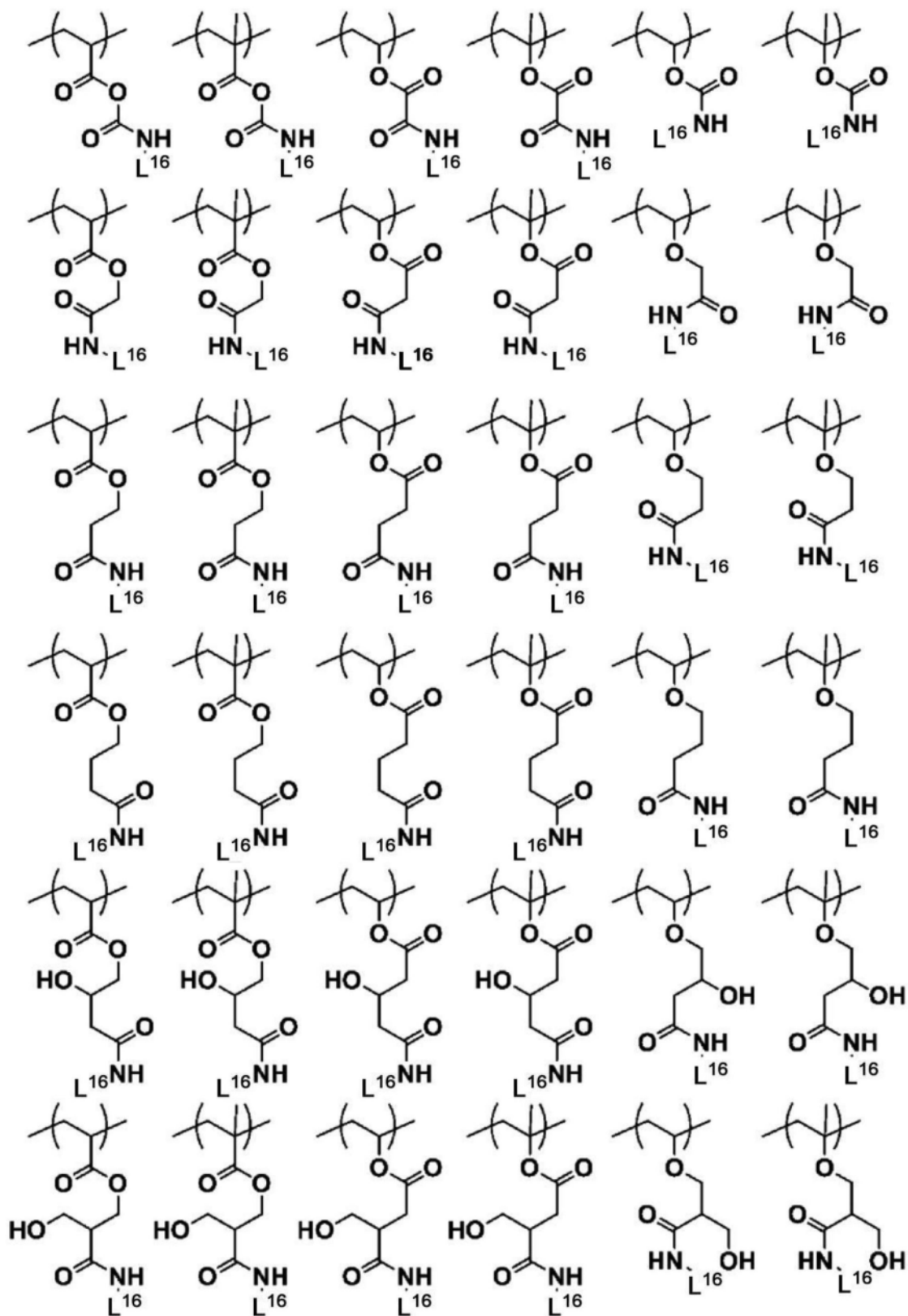


[0216]



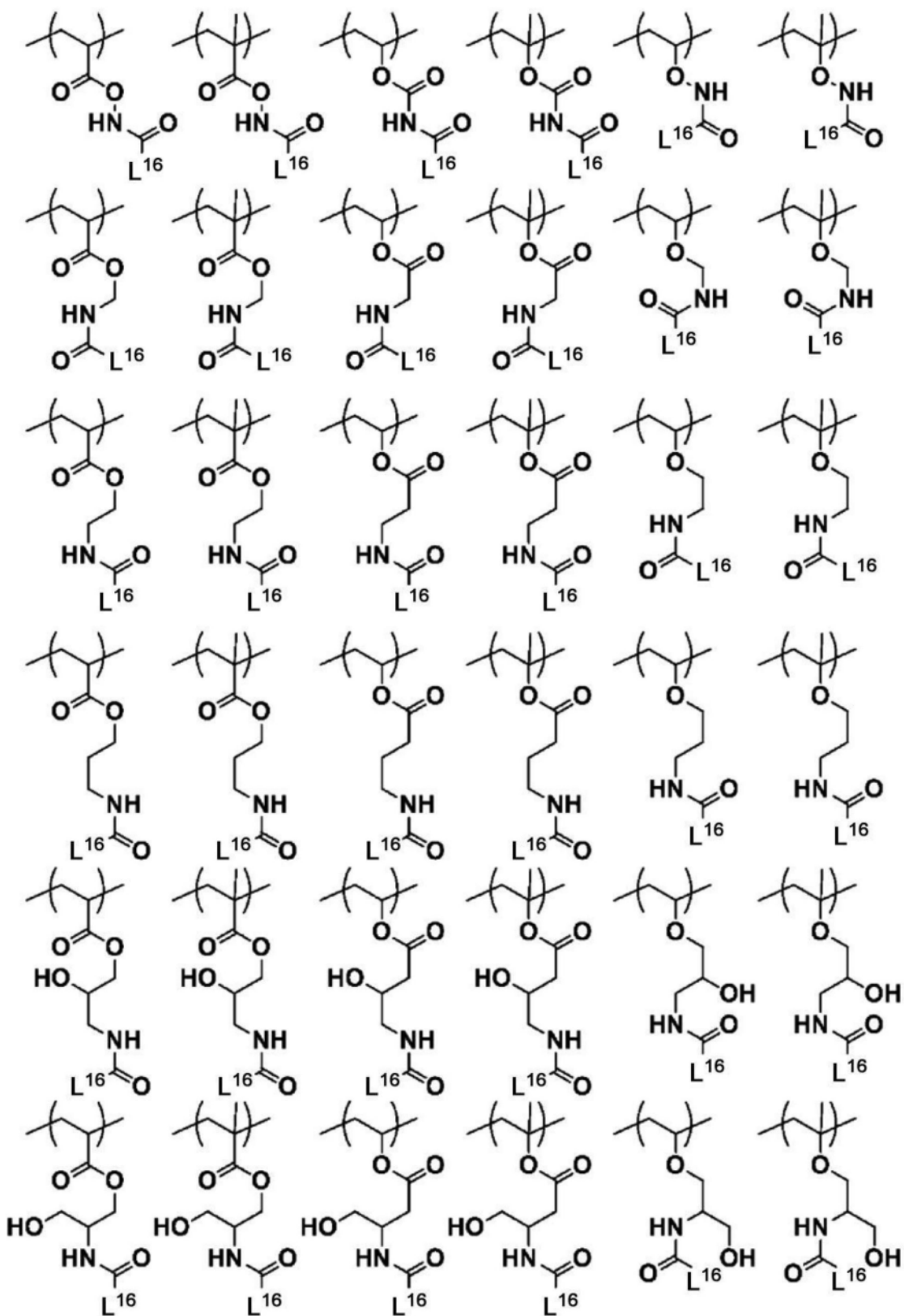
[0217] [化学式9]

[0218]



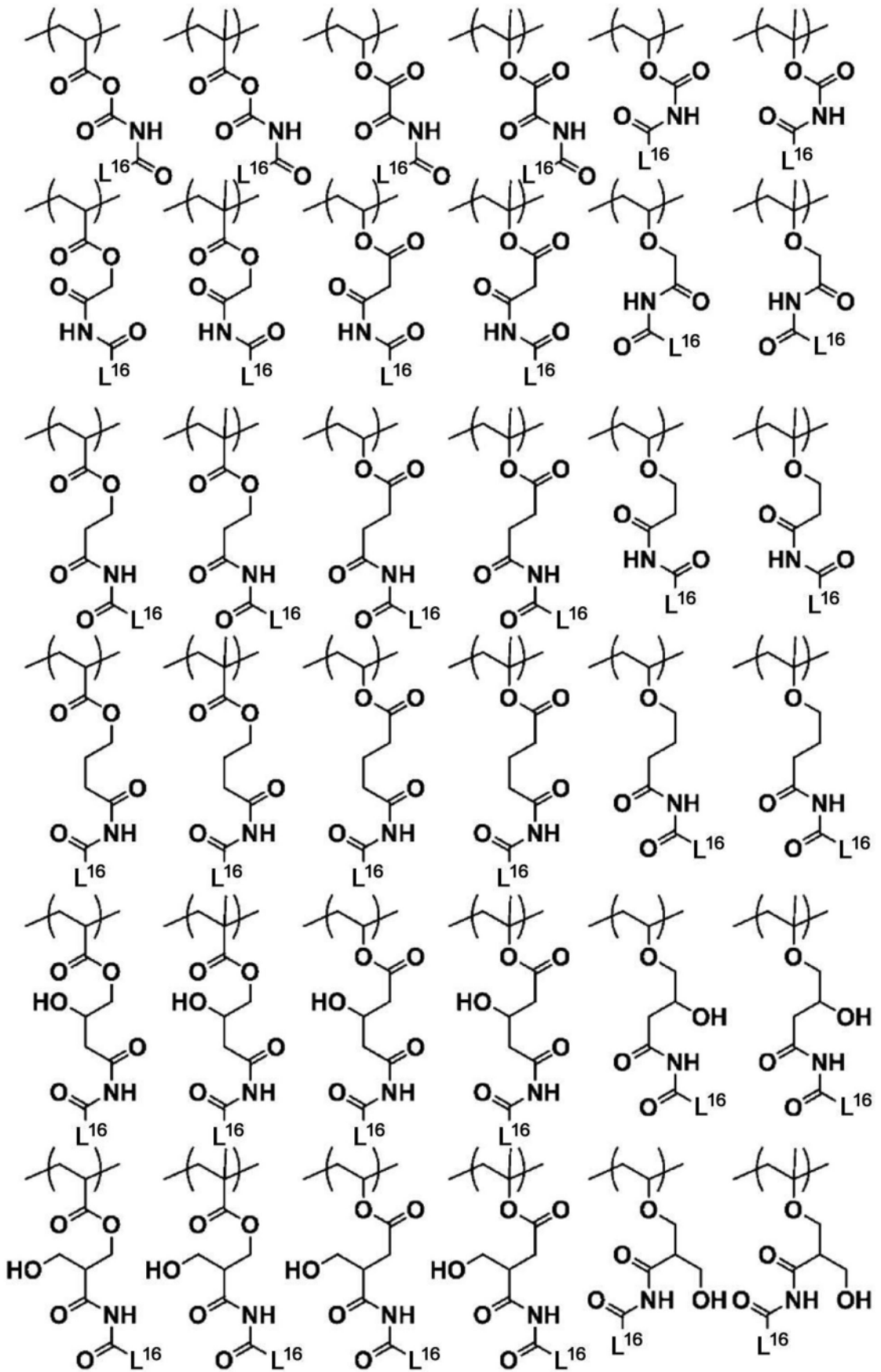
[0219] [化学式10]

[0220]



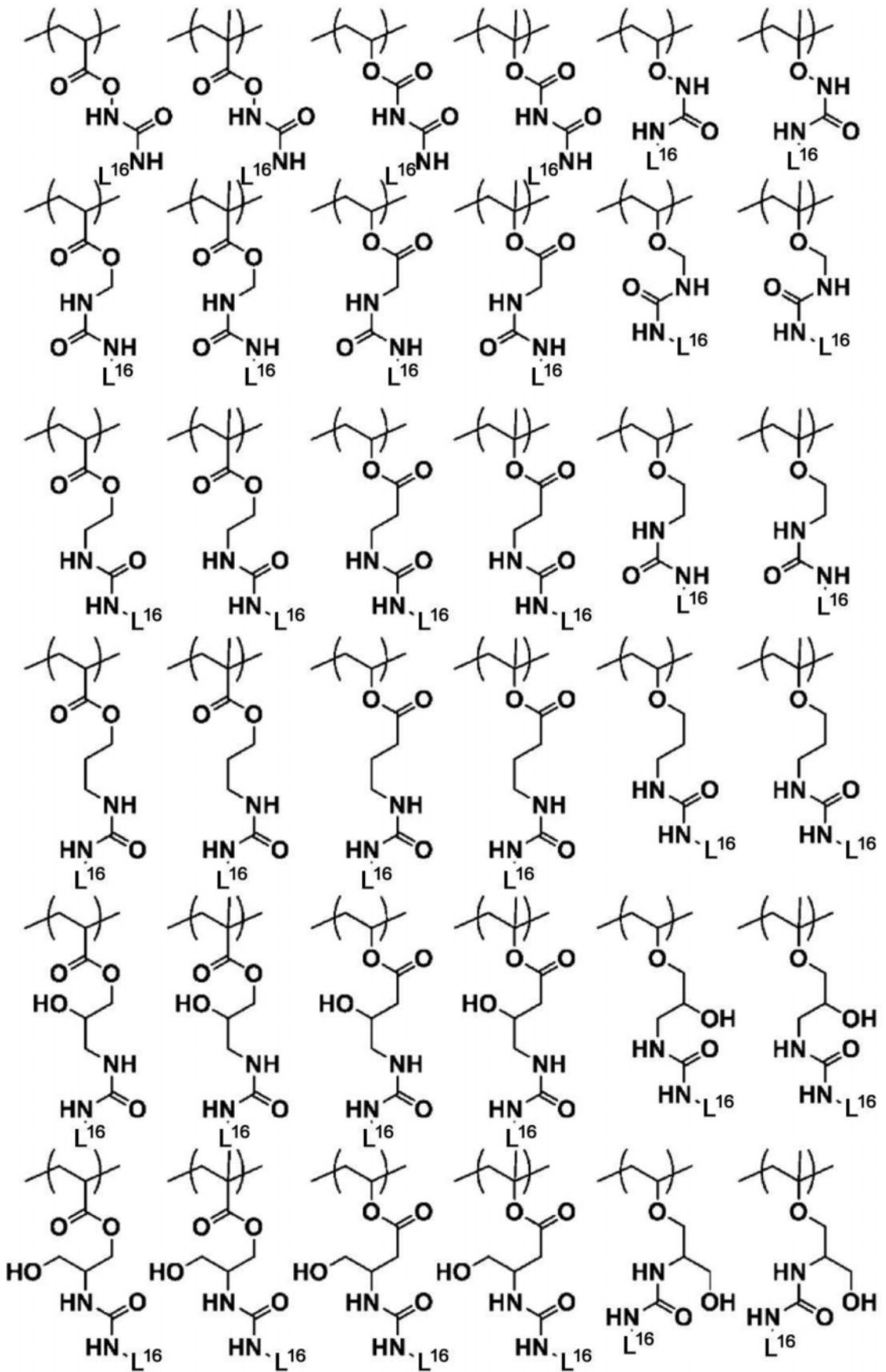
[0221] [化学式11]

[0222]

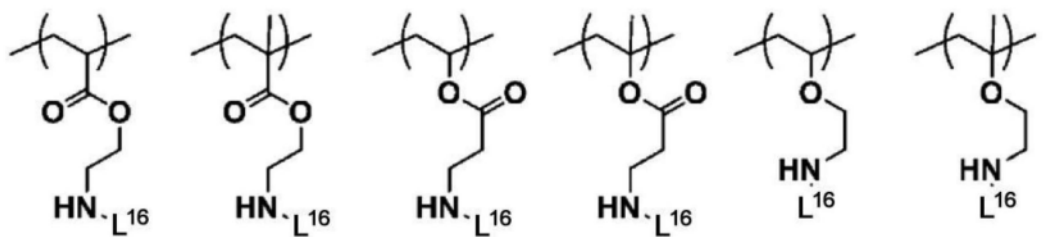
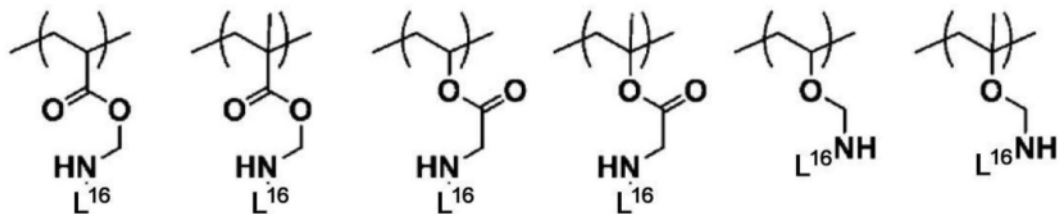
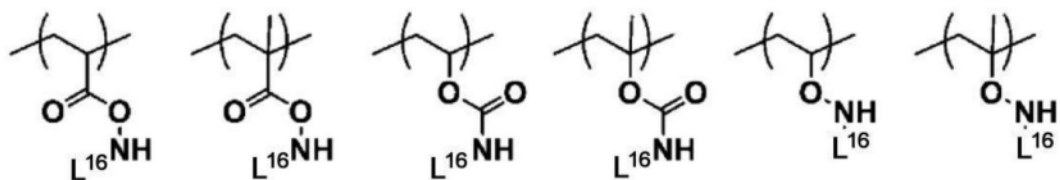


[0223] [化学式12]

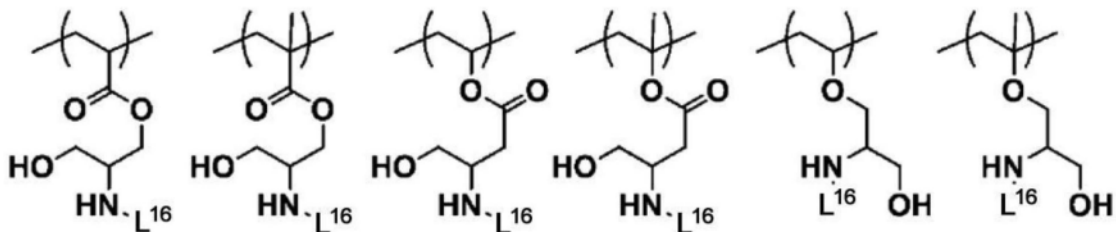
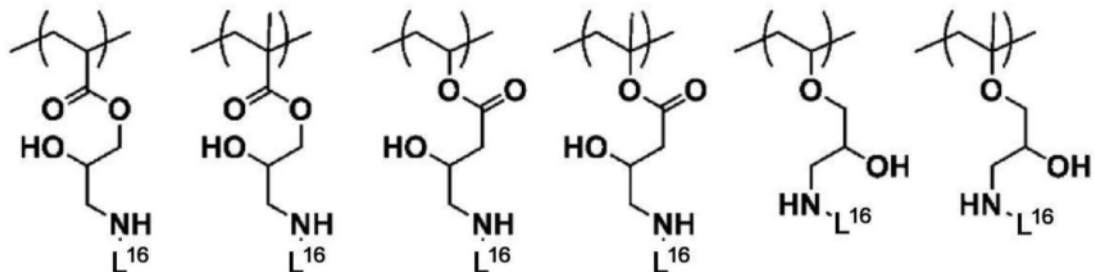
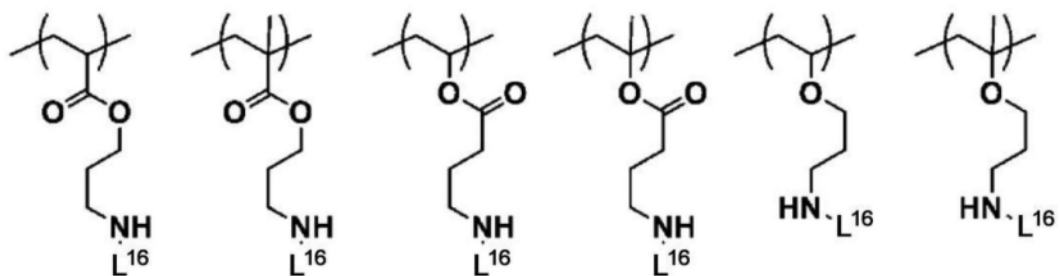
[0224]



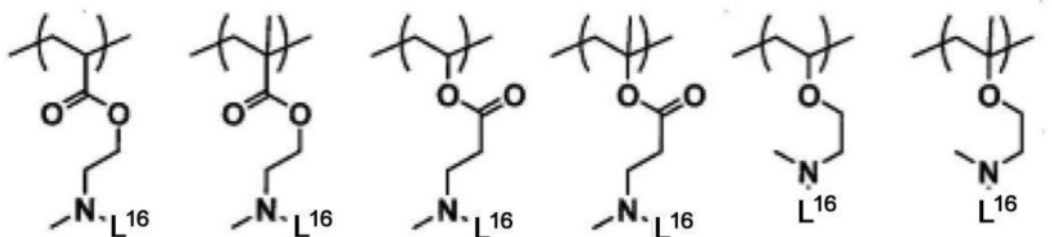
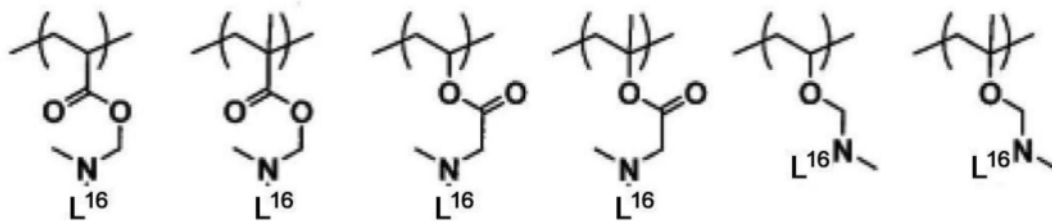
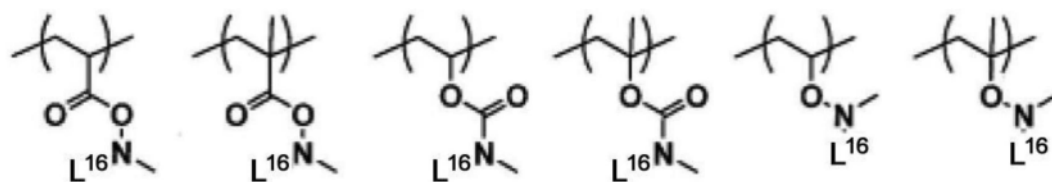
[0225] [化学式13]



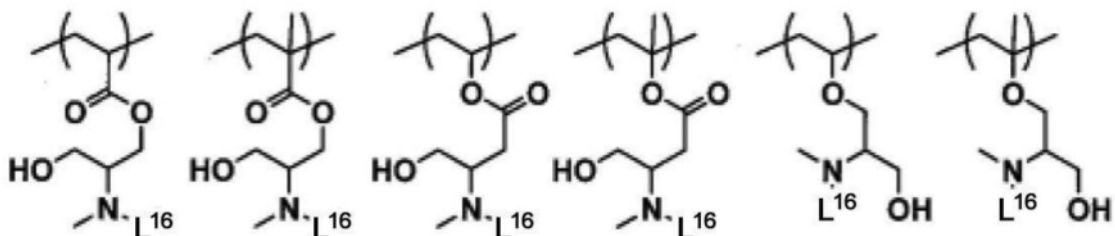
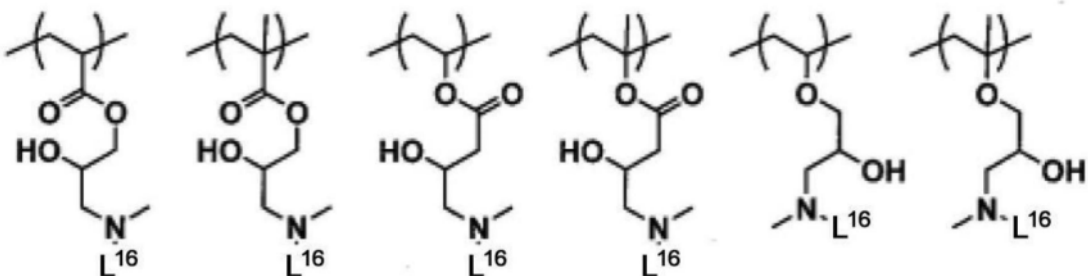
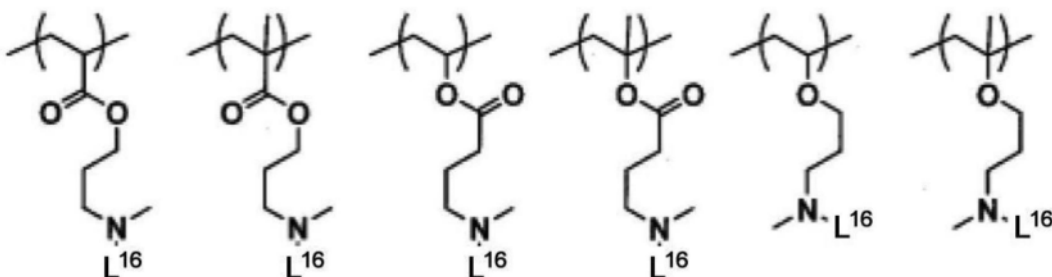
[0226]



[0227] [化学式14]

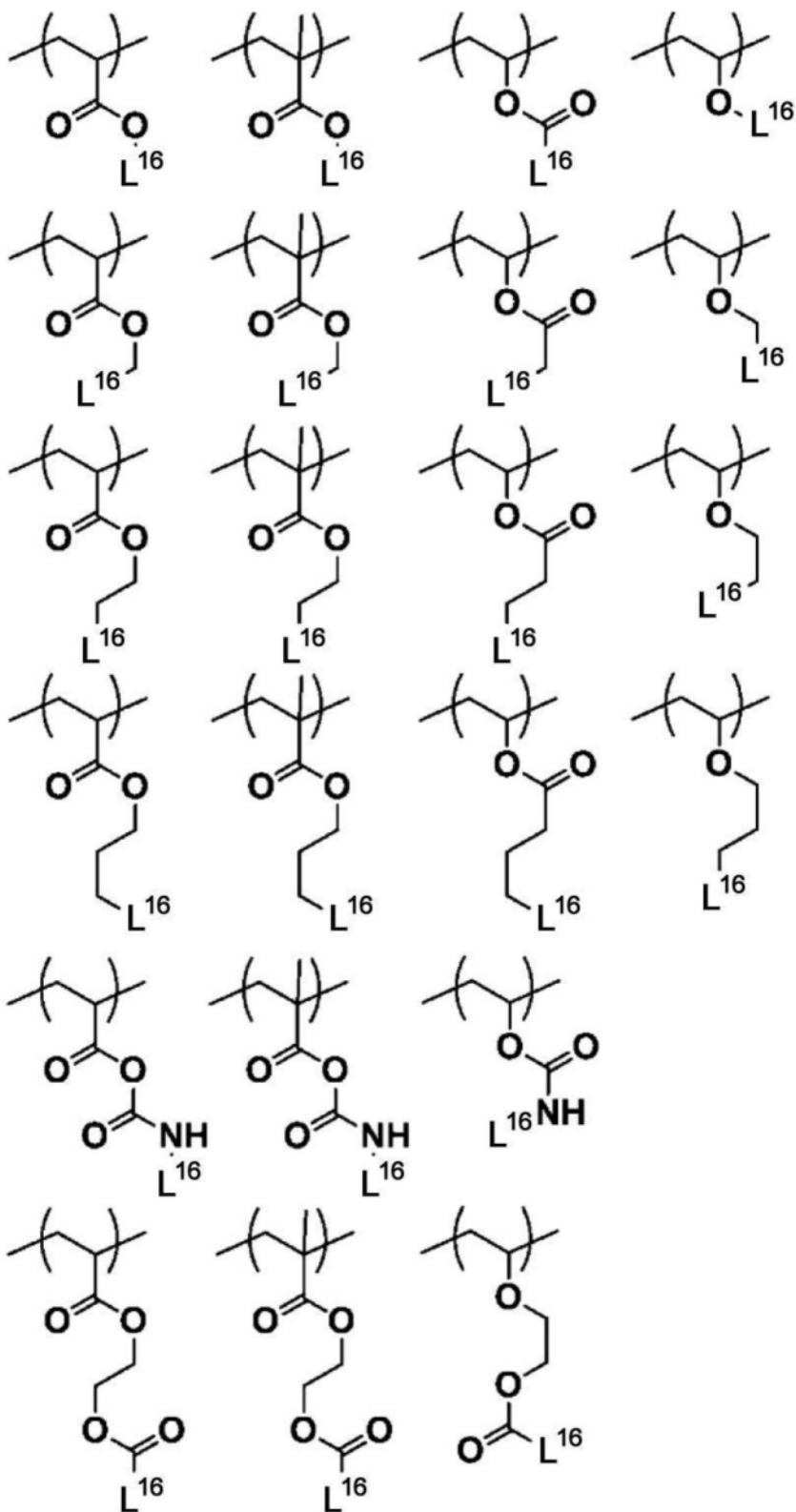


[0228]

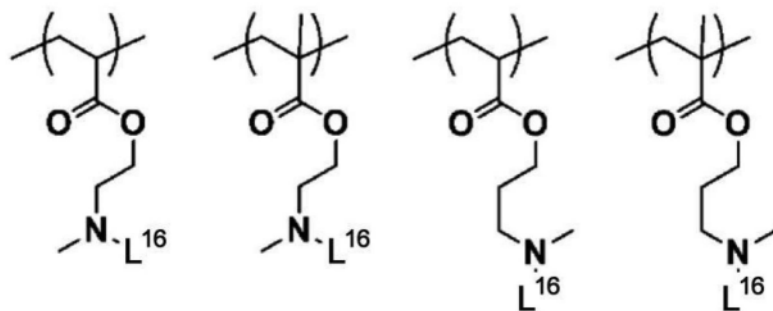
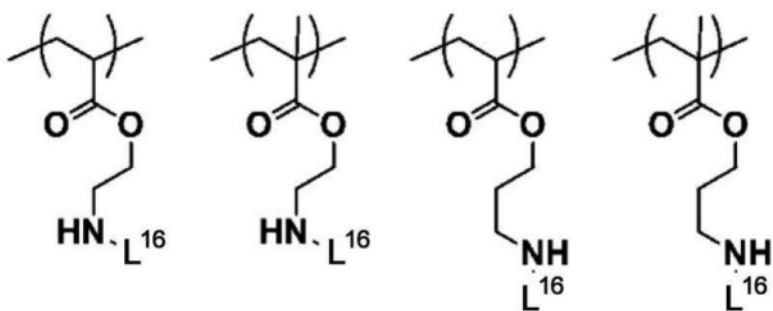
[0229] 式(1)中的 R^1 、 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 的组合优选为以下的组合。

[0230] [化学式15]

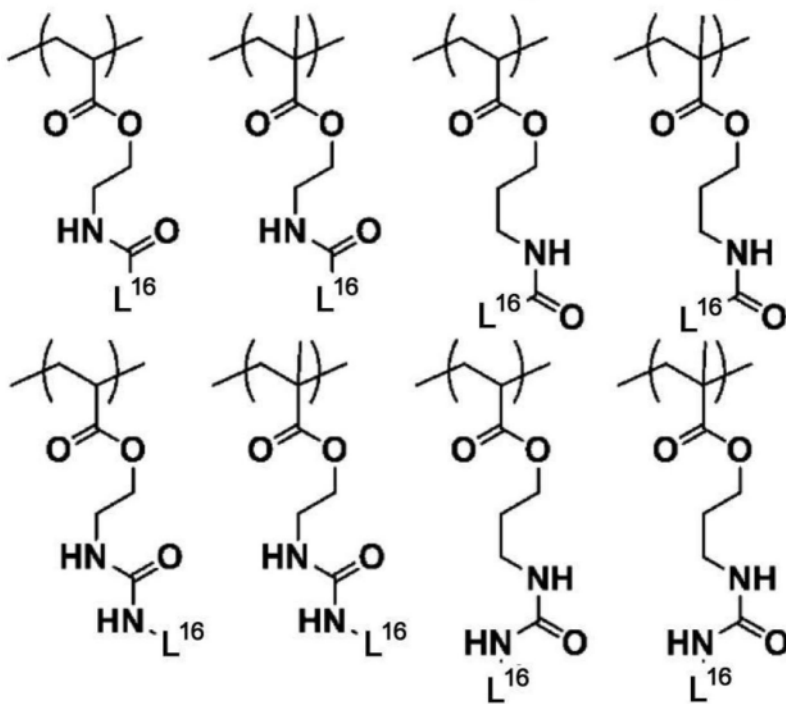
[0231]



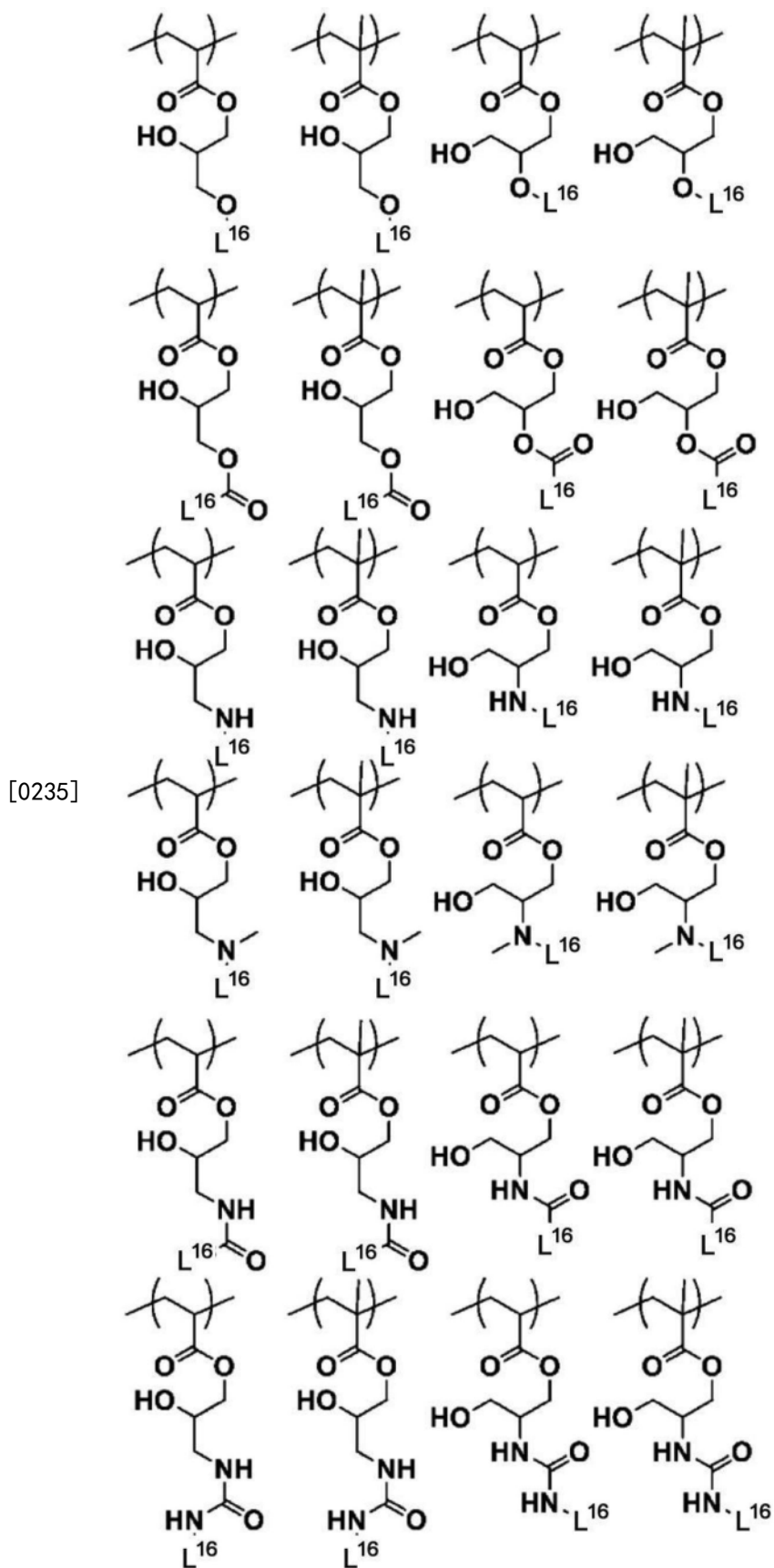
[0232] [化学式16]



[0233]



[0234] [化学式17]



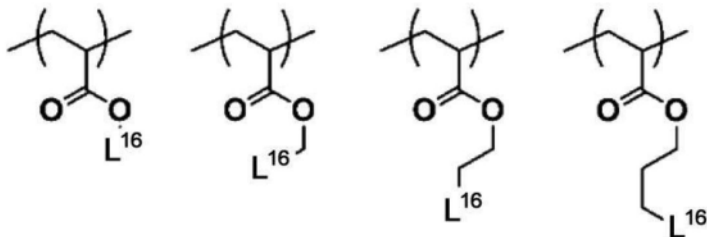
[0236] 作为式(1)中的R¹、L¹¹、L¹²、L¹³的组合,还优选以下的组合:

[0237] R¹为氢原子、L¹¹、L¹²和L¹³为单键、L¹⁶为C_{14~30}的烷基的组合;以及

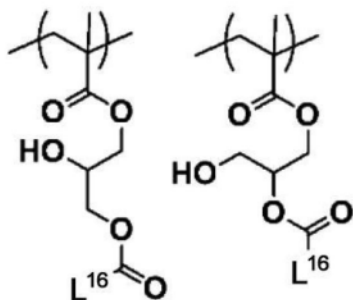
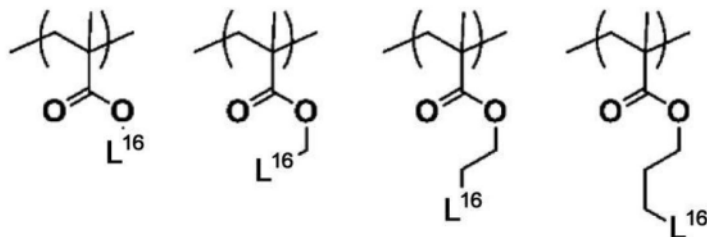
[0238] R^1 为氢原子或甲基, L^{11} 为-CO-O-、 L^2 和 L^3 为单键、 L^{16} 为 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的组合。

[0239] 式(1)中的 R^1 、 L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 的组合更优选为以下的组合。

[0240] [化学式18]



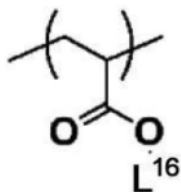
[0241]



[0242] 式(1)中的 R^1 、 L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 的组合进一步优选为以下的组合。

[0243] [化学式19]

[0244]



[0245] 上述结构单元B优选来自正十六碳烯、正十八碳烯、正二十碳烯、正二十二碳烯、正二十四碳烯、正二十六碳烯、正二十八碳烯、正三十碳烯、正三十二碳烯、丙烯酸正十四烷基酯、丙烯酸正十五烷基酯、丙烯酸正十六烷基酯、丙烯酸正十七烷基酯、丙烯酸正十八烷基酯、丙烯酸正十九烷基酯、丙烯酸正二十烷基酯、丙烯酸正二十一烷基酯、丙烯酸正二十二烷基酯、丙烯酸正二十三烷基酯、丙烯酸正二十四烷基酯、丙烯酸正二十五烷基酯、丙烯酸正二十六烷基酯、丙烯酸正二十七烷基酯、丙烯酸正二十八烷基酯、丙烯酸正二十九烷基酯、丙烯酸正三十烷基酯、甲基丙烯酸正十四烷基酯、甲基丙烯酸正十五烷基酯、甲基丙烯酸正十六烷基酯、甲基丙烯酸正十七烷基酯、甲基丙烯酸正十八烷基酯、甲基丙烯酸正十九烷基酯、甲基丙烯酸正二十烷基酯、甲基丙烯酸正二十一烷基酯、甲基丙烯酸正二十二烷基酯、甲基丙烯酸正二十三烷基酯、甲基丙烯酸正二十四烷基酯、甲基丙烯酸正二十五烷基酯、甲基丙烯酸正二十六烷基酯、甲基丙烯酸正二十七烷基酯、甲基丙烯酸正二十八烷基酯、甲基丙烯酸正二十九烷基酯、甲基丙烯酸正三十烷基酯、正十四烷酸乙烯酯、正十六烷

酸乙酯、正十八烷酸乙酯、正二十烷酸乙酯、正二十二烷酸乙酯、正十四烷基乙基醚、正十六烷基乙基醚、正十八烷基乙基醚、正二十烷基乙基醚、或正二十二烷基乙基醚。

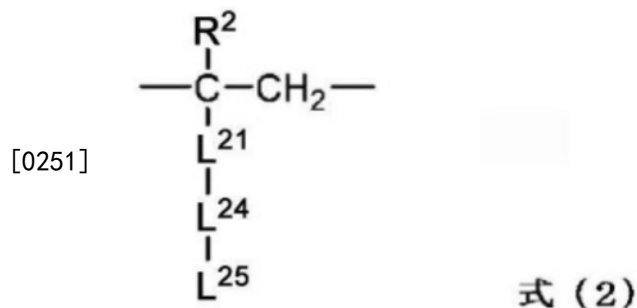
[0246] 聚合物1可以具有2种以上的上述结构单元B,例如可以是具有来自丙烯酸正十六烷基酯的结构单元和来自丙烯酸正十八烷基酯的结构单元的聚合物。

[0247] 为了使该聚合物1的熔融峰温度以上的、包含含有该聚合物1的组合物的成形体的形状保持性和包含该聚合物1的组合物的成形加工性良好,上述聚合物1优选为具有来自乙烯的结构单元(有时也称为结构单元A)的聚合物。上述结构单元A是通过将乙烯聚合而得到的结构单元,上述结构单元A可以在聚合物中形成支链结构。

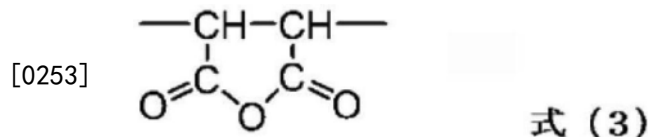
[0248] 聚合物1优选为具有式(1)所示的结构单元B和来自乙烯的结构单元A的聚合物。

[0249] 聚合物1可以具有选自下述式(2)所示的结构单元和下述式(3)所示的结构单元中的至少1种的结构单元(有时也称为结构单元C)。

[0250] [化学式20]



[0252] [化学式21]



[0254] 式(2)中,

[0255] R²表示氢原子或甲基,

[0256] L²¹表示单键、-CO-O-、-O-CO-、或-O-,

[0257] L²⁴表示C_{1~8}的亚烷基,

[0258] L²⁵表示氢原子、环氧基、-CH(OH)-CH₂OH、羧基、羟基、氨基、或C_{1~4}的烷基氨基。需要说明的是,L¹的化学结构的说明中的横写的化学式各自的左侧对应于式(2)的上侧(聚合物的主链侧),其右侧对应于式(2)的下侧(聚合物的侧链的末端侧)。

[0259] 式(2)中,R²优选为氢原子。

[0260] 式(2)中,L²¹优选为-CO-O-、-O-CO-、或-O-,更优选为-CO-O-、或-O-CO-,进一步优选为-CO-O-。

[0261] 式(2)中,关于作为L²⁴的C_{1~8}的亚烷基,例如可举出亚甲基、亚乙基、亚正丙基、1-甲基亚乙基、亚正丁基、1,2-二甲基亚乙基、1,1-二甲基亚乙基、2,2-二甲基亚乙基、亚正戊基、亚正己基、亚正庚基、亚正辛基和2-乙基亚正己基。

[0262] 式(2)中,L²⁴优选为亚甲基、亚乙基和亚正丙基,更优选为亚甲基。

[0263] 式(2)中,关于作为L²⁵的C_{1~4}的烷基氨基,例如可举出甲基氨基、乙基氨基、丙基氨

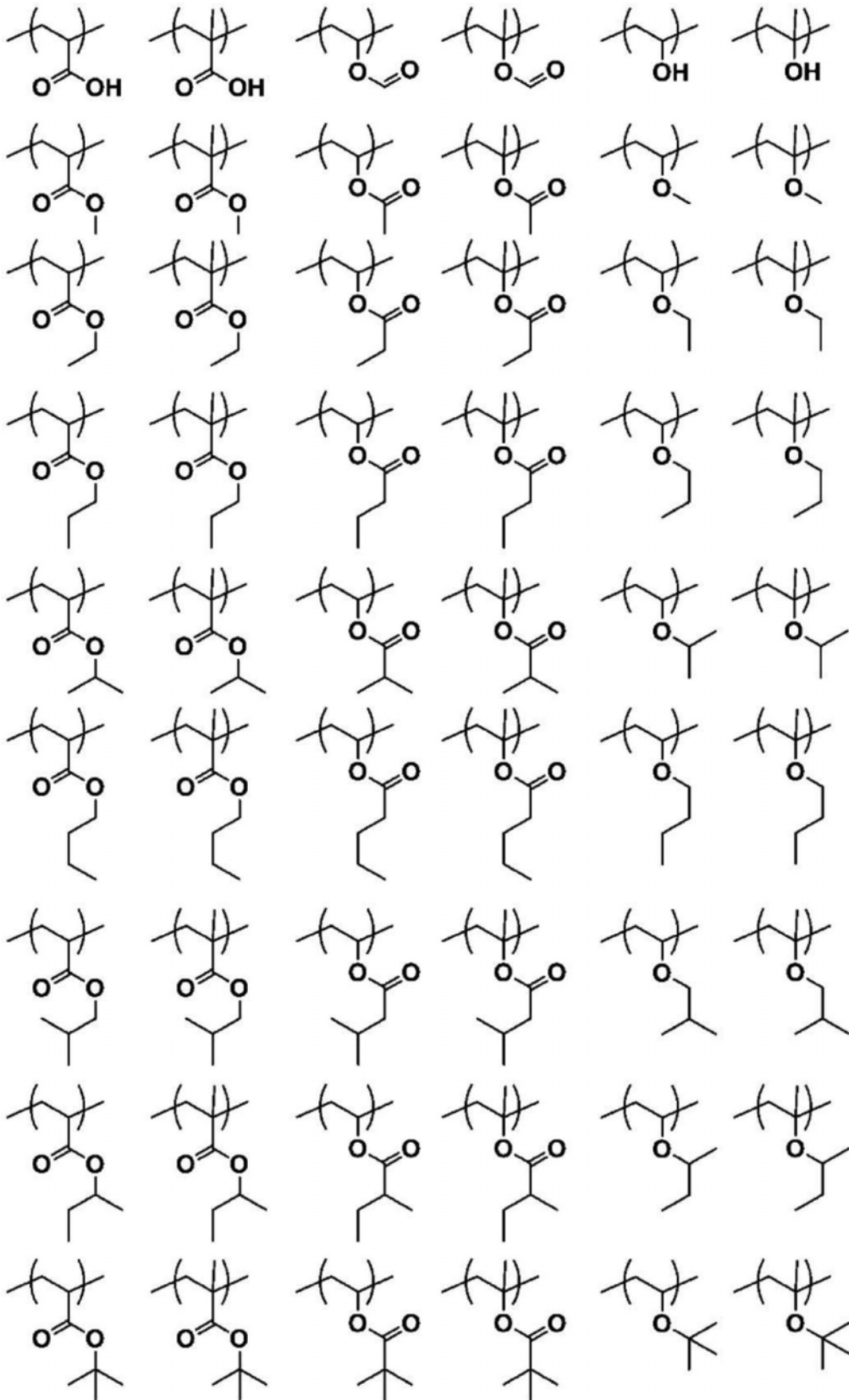
基、丁基氨基、二甲基氨基和二乙基氨基。

[0264] 式(2)中, L^{25} 优选为氢原子、环氧基、或 $CH(OH)-CH_2OH$, 更优选为氢原子。

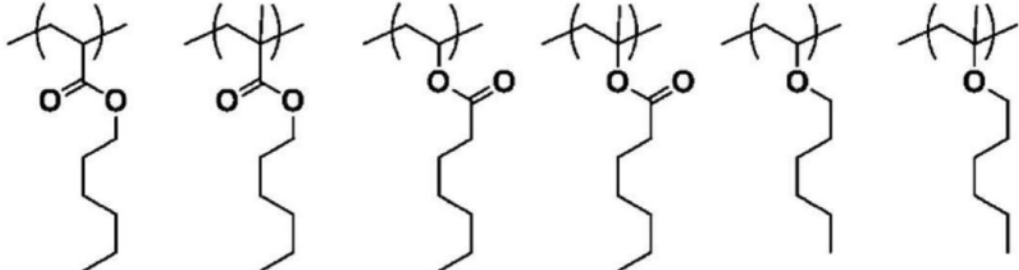
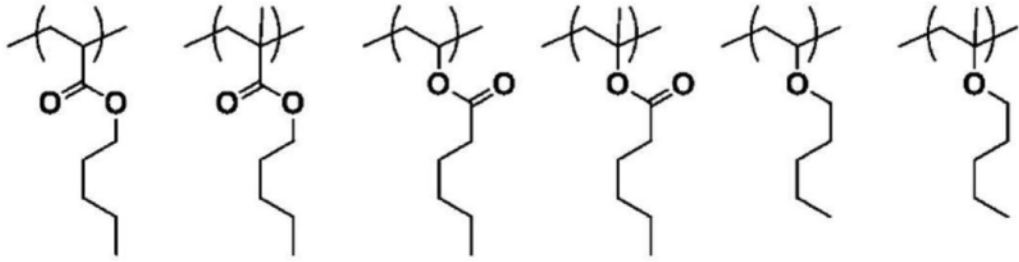
[0265] 式(2)中的 R^2 、 L^{21} 、 L^{24} 、 L^{25} 的组合例如可举出以下的组合。

[0266] [化学式22]

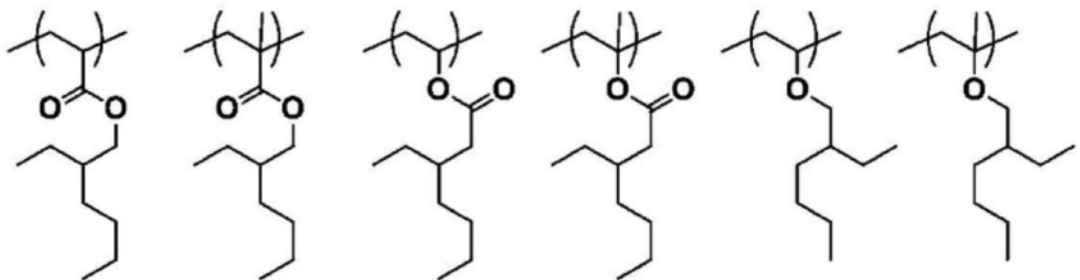
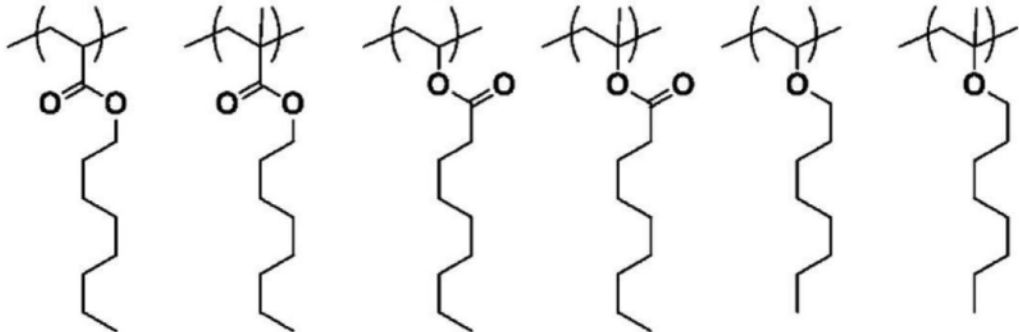
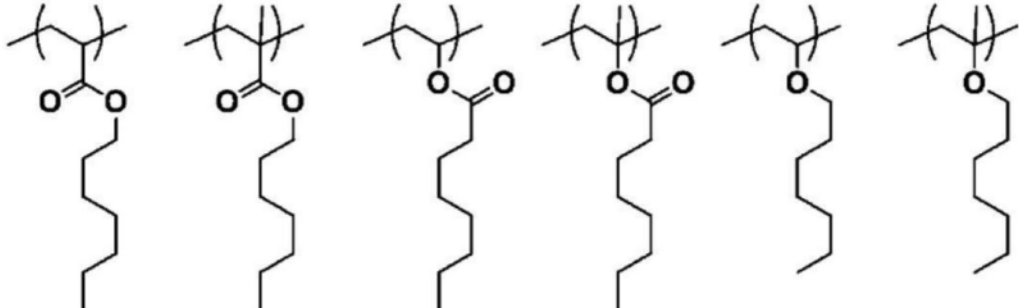
[0267]



[0268] [化学式23]

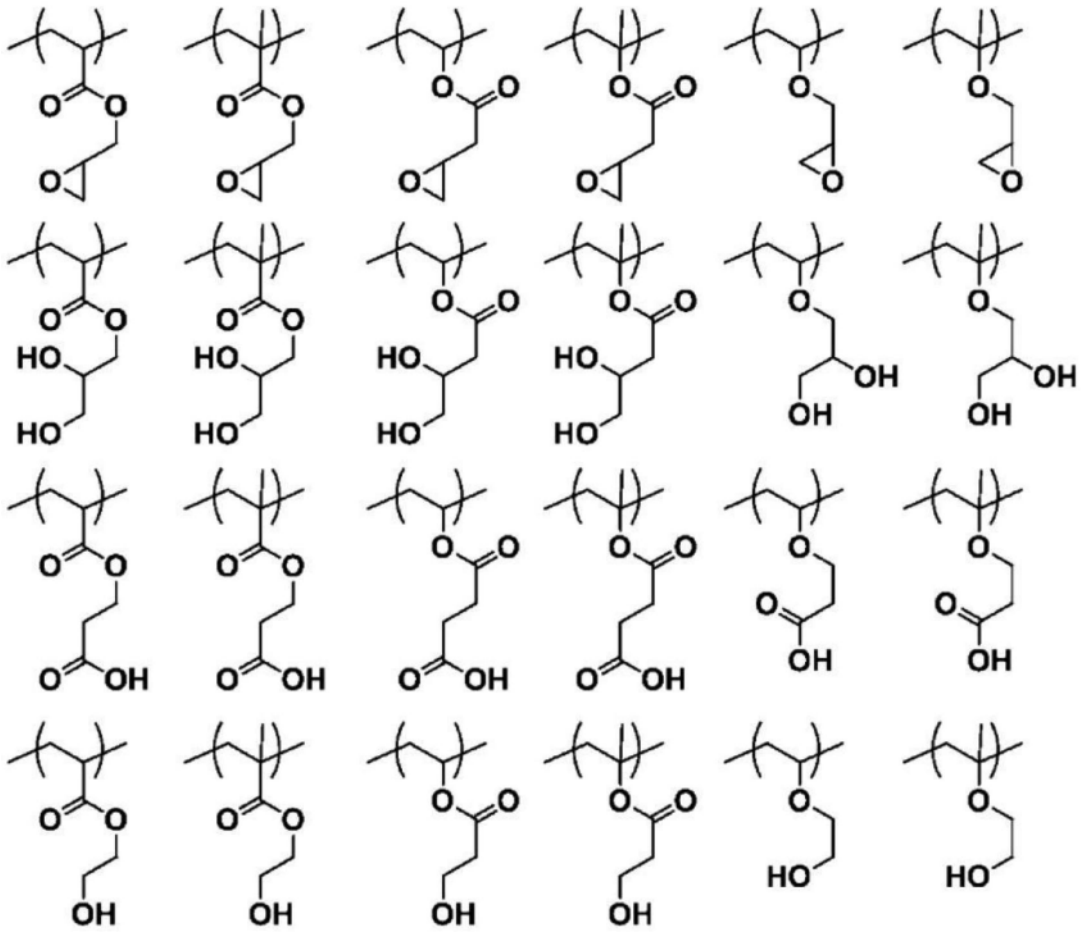


[0269]

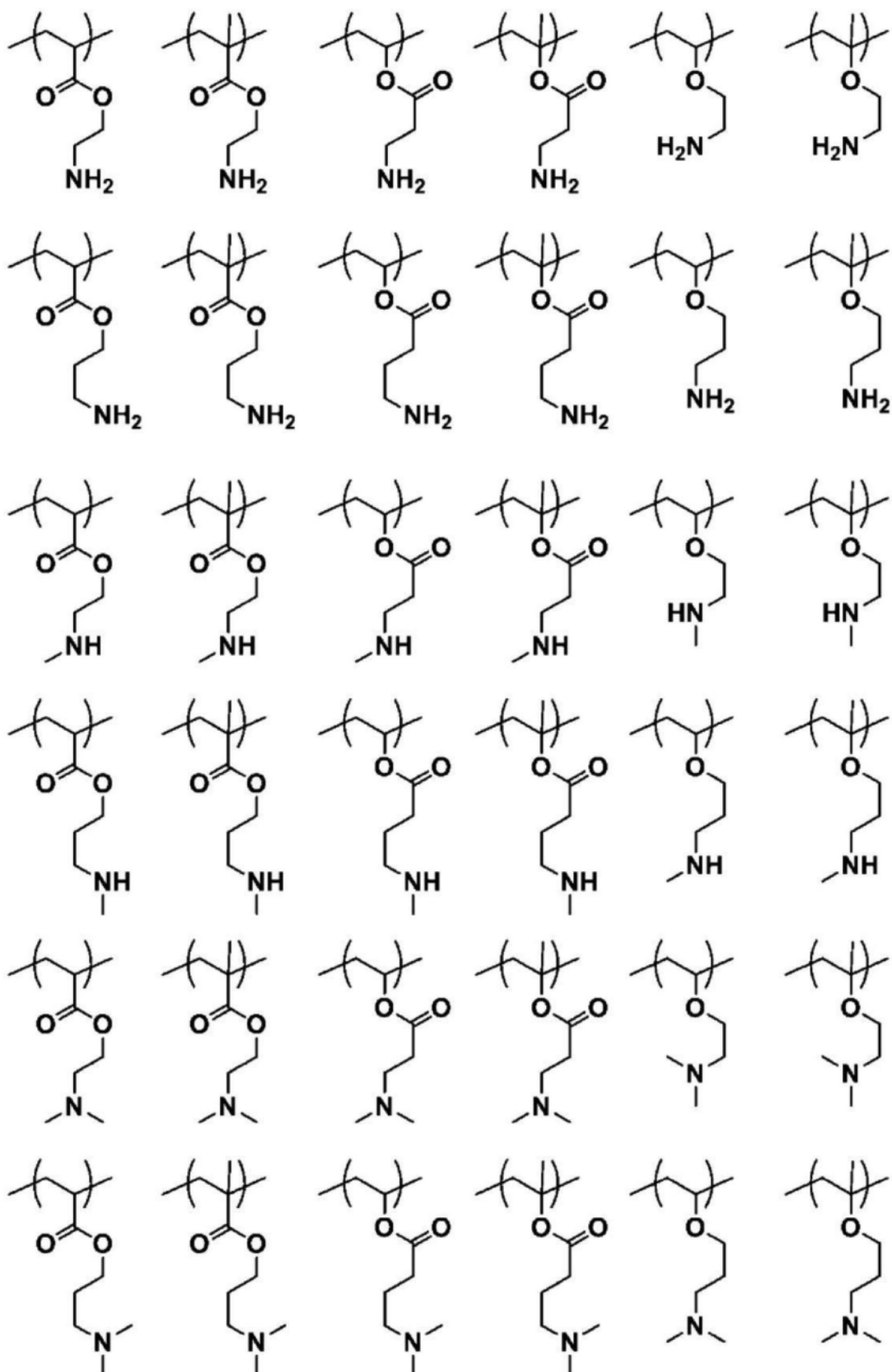


[0270] [化学式24]

[0271]

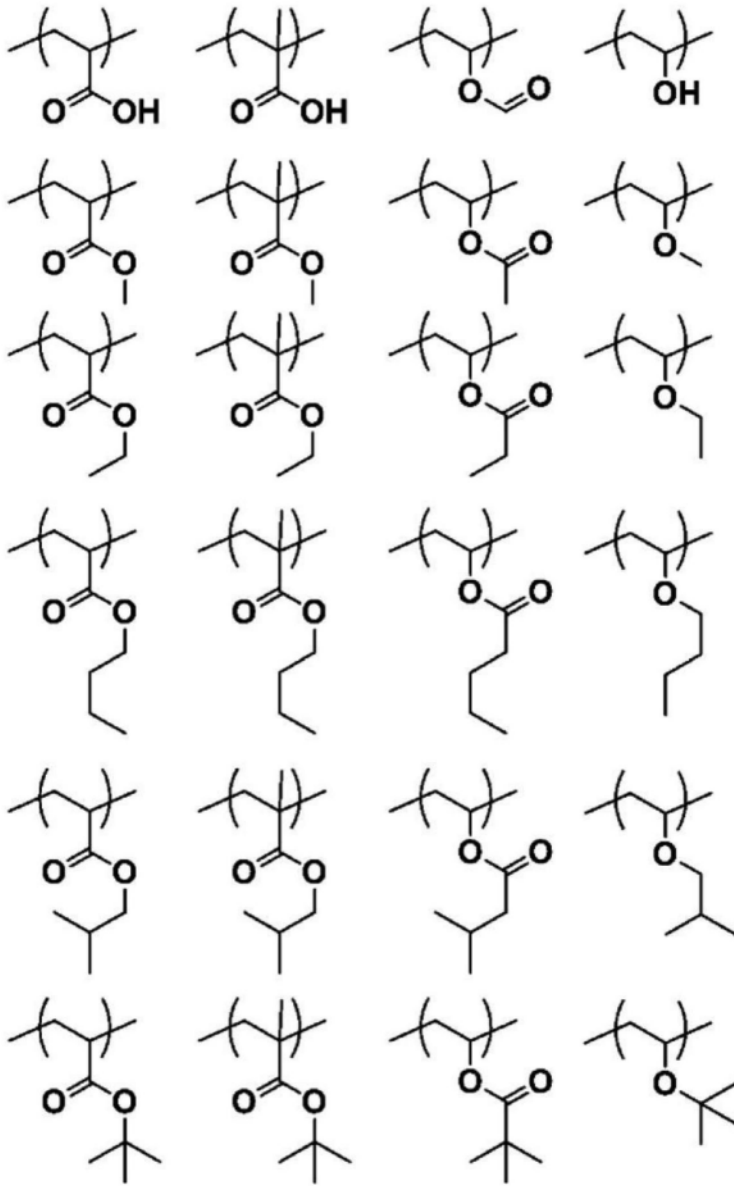


[0272] [化学式25]



[0274] 式(2)中的 R^2 、 L^{21} 、 L^{24} 、 L^{25} 的组合优选为以下的组合。

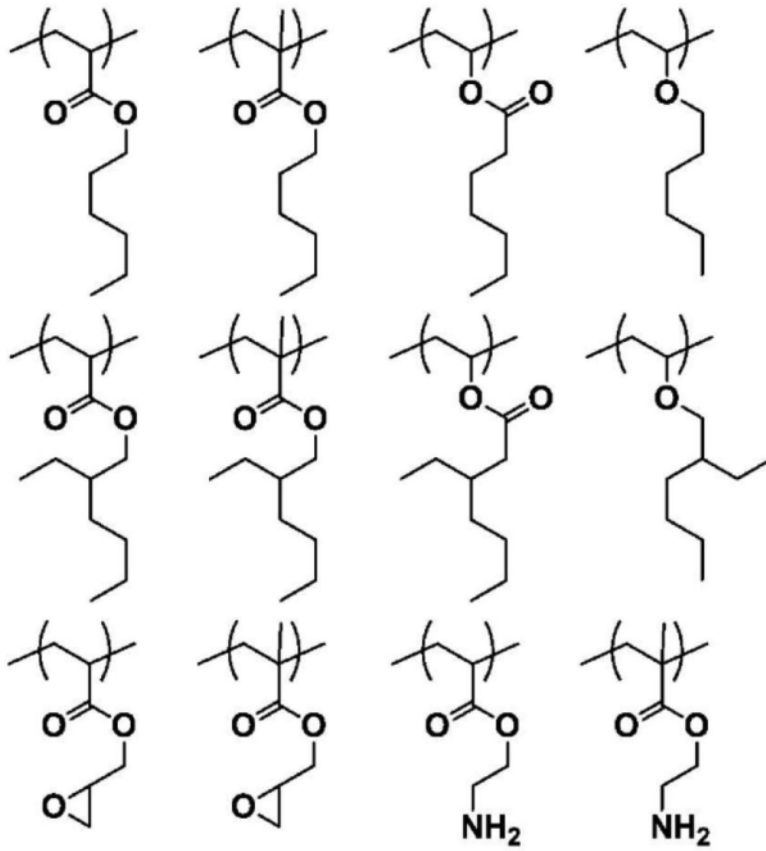
[0275] [化学式26]



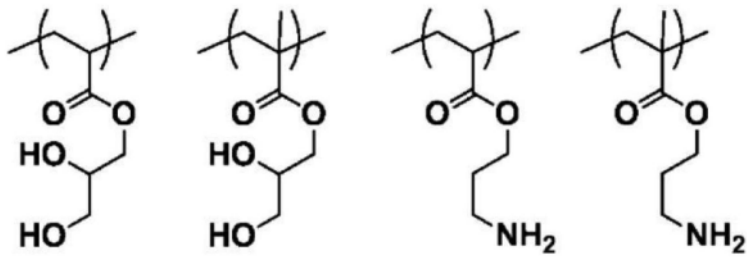
[0276]

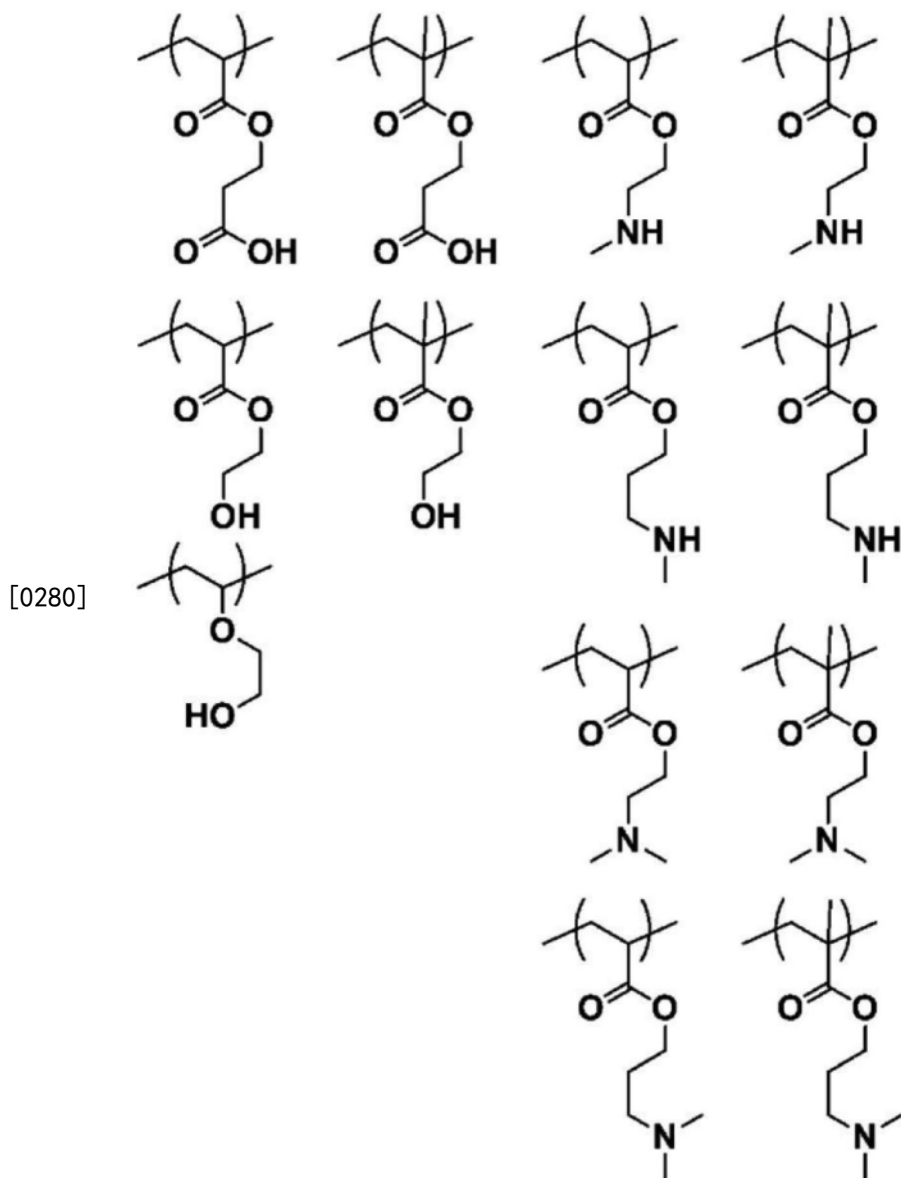
[0277] [化学式27]

[0278]



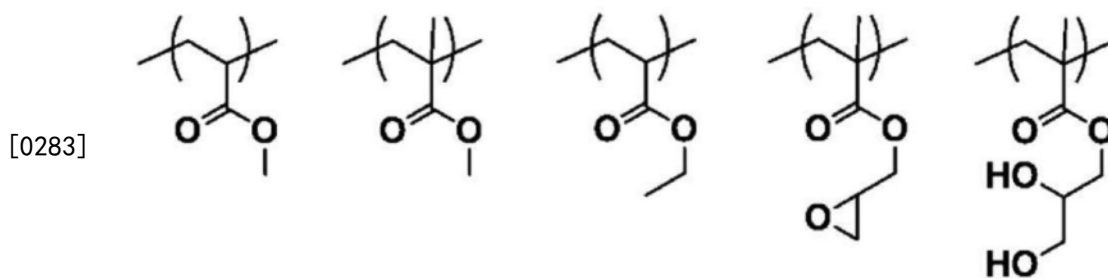
[0279] [化学式28]





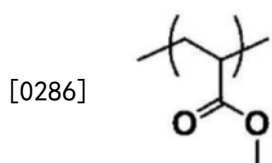
[0281] 式(2)中的 R^2 、 L^{21} 、 L^{24} 、 L^{25} 的组合更优选为以下的组合。

[0282] [化学式29]



[0284] 式(2)中的 R^2 、 L^{21} 、 L^{24} 、 L^{25} 的组合进一步优选为以下的组合。

[0285] [化学式30]



[0287] 式(2)所示的结构单元例如来自丙烯、丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(正丁酸)乙烯酯、(异丁酸)乙烯酯、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸2,3-二羟基丙酯、甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯和甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯。

[0288] 在聚合物1包含结构单元C且结构单元C由式(3)表示的情况下,该结构单元可以来自马来酸酐。另外,该结构单元C可以通过可以从结构单元B和式2所示的结构单元C中重复选择的2个结构单元的缩合反应而形成。

[0289] 聚合物1可以具有2种以上的上述结构单元C,例如可以是具有来自丙烯酸甲酯的结构单元、来自丙烯酸乙酯的结构单元和来自甲基丙烯酸缩水甘油酯的结构单元的聚合物。

[0290] 聚合物1优选为具有式(1)所示的结构单元B的聚合物。

[0291] 作为具有式(1)所示的结构单元B的聚合物1,可举出以下:

[0292] 包含结构单元B的聚合物1;

[0293] 具有结构单元B和结构单元A的聚合物1;

[0294] 具有结构单元B和结构单元C的聚合物1;以及

[0295] 具有结构单元B、结构单元A和上述结构单元C的聚合物1。

[0296] 作为上述“包含结构单元B的聚合物1”的例子,可举出以下:

[0297] 包含 R^1 为氢原子或甲基、 L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 为单键、 L^{16} 为 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的式(1)所示的结构单元B的聚合物;以及

[0298] 包含 R^1 为氢原子或甲基、 L^{11} 为-CO-O-、 L^{12} 和 L^{13} 为单键、 L^{16} 为 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的式(1)所示的结构单元B的聚合物。

[0299] 作为上述“具有结构单元B和结构单元A的聚合物1”的例子,可举出以下:

[0300] 具有 R^1 为氢原子或甲基、 L^{11} 、 L^{12} 和 L^{13} 为单键、 L^{16} 为 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的式(1)所示的结构单元B和上述结构单元A的聚合物。在该情况下,相对于该聚合物中所含的全部结构单元的合计数100%,上述结构单元A和上述结构单元B的合计数优选为90%以上。

[0301] 作为上述“具有结构单元B、结构单元A和结构单元C的聚合物1”的例子,可举出以下:

[0302] 具有 R^1 为氢原子或甲基、 L^1 为-CO-O-、 L^{12} 和 L^{13} 为单键、 L^{16} 为 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的式(1)所示的结构单元B、结构单元A、以及 R^2 为氢原子或甲基、 L^{21} 为-CO-O-、 L^{24} 为亚甲基、 L^{25} 为氢原子的式(2)所示的结构单元C的聚合物。在该情况下,相对于该聚合物中所含的全部结构单元的合计数100%,上述结构单元A、上述结构单元B和上述结构单元C的合计数为90%以上。

[0303] 从增大 ΔH_m 的观点出发,聚合物1优选相对于该聚合物中所含的上述结构单元B和上述结构单元A的合计数100%,上述结构单元B的数量为50%~80%的聚合物。

[0304] 从成形加工性的观点出发,聚合物1优选相对于该聚合物中所含的上述结构单元B

和上述结构单元A的合计数100%，上述结构单元B的数量为10%~50%的聚合物。

[0305] 作为上述“具有结构单元B和结构单元C的聚合物1”的例子，可举出以下：

[0306] 具有 R^1 为氢原子或甲基、 L^{11} 为-CO-O-、 L^{12} 和 L^{13} 为单键、 L^{16} 为 $C_{14\sim 30}$ 烷基的式(1)所示的结构单元B、和 R^2 为氢原子或甲基、 L^{21} 为-CO-O-、 L^{24} 为亚甲基、 L^{25} 为氢原子的式(2)所示的结构单元C的聚合物。在该情况下，相对于该聚合物中所含的结构单元B和结构单元C的合计数100%，结构单元B的数量优选为80%以上。

[0307] 在聚合物1的一个方式中，相对于结构单元A、结构单元B和结构单元C的合计数100%，结构单元A的数量通常为0%~99%，结构单元B和结构单元C的合计数通常为1%~100%，相对于结构单元B和结构单元C的合计数100%，结构单元B的数量通常为1%~100%，结构单元C的数量通常为0%~99%。

[0308] 在一个方式中，相对于结构单元A、结构单元B和结构单元C的合计数100%，聚合物1中的结构单元A的数量为1%~99%，为了使包含本发明的蓄热组合物的成形体的形状保持性良好，优选为70%~99%，更优选为80%~97.5%，进一步优选为85%~92.5%。为了使包含本发明的蓄热组合物的成形体的形状保持性良好，聚合物1中的结构单元B和结构单元C的合计数相对于结构单元A、结构单元B和结构单元C的合计数100%优选为1%~30%，更优选为2.5%~20%，进一步优选为7.5%~15%。

[0309] 在一个方式中，聚合物1中的结构单元B的数量相对于结构单元B和结构单元C的合计数100%通常为1%~100%，为了使包含该聚合物1的组合物的蓄热性能良好，优选为60%~100%，更优选为80%~100%。

[0310] 在一个方式中，聚合物1中的结构单元C的数量相对于结构单元B和结构单元C的合计数100%通常为0%~99%，为了使包含该聚合物1的组合物的蓄热性能良好，优选为0%~40%，更优选为0%~20%。

[0311] 结构单元A的数量、结构单元B的数量和结构单元C的数量根据通过公知的方法测定的 ^{13}C 核磁共振谱(以下，记为 ^{13}C -NMR光谱)或 1H 核磁共振光谱(以下，记为 1H -NMR光谱)的归属于各结构单元的信号的分值求出。

[0312] 在聚合物1是通过使后述的前体聚合物P与后述的化合物 α 反应的方法而制造的聚合物的情况下，结构单元A的数量、结构单元B的数量和结构单元C的数量例如通过以下的方法而求出。

[0313] <前体聚合物P为乙烯-丙烯酸甲酯共聚物时的、来自乙烯的结构单元 A_1 和来自丙烯酸甲酯的结构单元 C_1 的数量>(单位：%)

[0314] 在前体聚合物P包含来自乙烯的结构单元A的情况下，首先，求出前体聚合物P中所含的结构单元 A_1 和结构单元 C_1 的数量。在由 ^{13}C -NMR光谱求出的情况下，例如求出以下的 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 和 e_1 的范围的积分值，根据下述式求出结构单元A和结构单元C的二单元组(AA、AC、CC)的数量，代入到下式中，由此求出结构单元A和结构单元C的数量。需要说明的是，AA为结构单元A-结构单元A二单元组，AC为结构单元A-结构单元C二单元组，CC为结构单元C-结构单元C二单元组。

[0315] a_1 : 29.0-31.0ppm

[0316] b_1 : 32.5-33.2ppm

[0317] c_1 : 42.0-42.3ppm

[0318] $d_1: 43.5-44.5\text{ppm}$

[0319] $e_1: 45.5-46.5\text{ppm}$

[0320] $AA = a_1/4 + b_1/2$

[0321] $AC = e_1$

[0322] $CC = c_1 + d_1$

[0323] \langle 来自丙烯酸甲酯的结构单元 C_1 向式(1)所示的结构单元B的转化率 X_B \rangle (单位: %)

[0324] 通过前体聚合物P中所含的结构单元C与后述的化合物 α 反应而形成聚合物1中的结构单元B,因此通过以下的方法求出基于上述反应的结构单元 C_1 转化为结构单元B的转化率 X_B 。

[0325] 将归属于前体聚合物P的结构单元C的侧链所含的特定的碳的信号(范围 f_1)的积分值和归属于聚合物1的结构单元B的侧链所含的特定的碳的信号(范围 g_1)的积分值(代入到下式中,求出转化率。

[0326] $f_1: 50.5-51.2\text{ppm}$

[0327] $g_1: 63.9-64.8\text{ppm}$

[0328] 转化率(X_B) = $100 \times g_1 / (f_1 + g_1)$

[0329] \langle 聚合物1中所含的、来自乙烯的结构单元A、式(1)所示的结构单元B、来自丙烯酸甲酯的结构单元C的数量 \rangle (单位: %)

[0330] 前体聚合物P与后述的化合物 α 的反应中,前体聚合物P中所含的结构单元A不发生变化,因此聚合物1中所含的结构单元A的数量与前体聚合物P中所含的结构单元 A_1 的数量相同(结构单元A的数量=结构单元 A_1 的数量)。聚合物1中所含的结构单元B的数量以前体聚合物P中所含的结构单元 C_1 的数量与转化率 X_B 之积的形式求出(结构单元B的数量=结构单元 C_1 的数量 \times 转化率 $X_B/100$)。聚合物1中所含的结构单元C的数量以前体聚合物P中所含的结构单元 C_1 的数量与聚合物1中所含的结构单元B的数量之差的形式求出(结构单元C的数量=结构单元 C_1 的数量-结构单元B的数量)。

[0331] 本发明的聚合物1中所含的结构单元A、结构单元B和结构单元C的含量(重量%)分别可以通过下式算出。

[0332] 结构单元A的重量% = (结构单元A的数量 \times 结构单元A的分子量) / (结构单元A的数量 \times 结构单元A的分子量+结构单元B的数量 \times 结构单元B的分子量+结构单元C的数量 \times 结构单元C的分子量)

[0333] 结构单元B的重量% = (结构单元B的数量 \times 结构单元B的分子量) / (结构单元A的数量 \times 结构单元A的分子量+结构单元B的数量 \times 结构单元B的分子量+结构单元C的数量 \times 结构单元C的分子量)

[0334] 结构单元C的重量% = (结构单元C的数量 \times 结构单元C的分子量) / (结构单元A的数量 \times 结构单元A的分子量+结构单元B的数量 \times 结构单元B的分子量+结构单元C的数量 \times 结构单元C的分子量)

[0335] 在一个例子中,前体聚合物P可以为具有选自上述式(2)所示的结构单元和上述式(3)所示的结构单元中的至少1种的结构单元C的聚合物(其中,式(2)中, L^{21} 为 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、或 $-O-$)。

[0336] 化合物 α

[0337] 用于通过与前体聚合物P中的结构单元C反应而形成结构单元B的化合物(有时也称为化合物 α)为选自以下中的至少1种化合物:

[0338] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的醇、

[0339] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的胺、

[0340] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的烷基卤化物、

[0341] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的羧酸、

[0342] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的羧酸酰胺、

[0343] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的羧酰卤、

[0344] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的氨基甲酸、

[0345] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的烷基脒、以及

[0346] 具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的异氰酸酯。

[0347] 作为聚合物1的制造方法,例如可举出使前体聚合物P与化合物 α 反应的方法、以及使与聚合物1的结构单元对应的各单体聚合的方法。上述化合物 α 的烷基例如可以为直链烷基或支链烷基,优选直链烷基。

[0348] 上述前体聚合物P是用于制造聚合物1的原料,前体聚合物P实质上不含式(1)所示的结构单元B。上述前体聚合物P可以包含不属于结构单元A、结构单元B和结构单元C中的一个的结构单元。

[0349] 上述前体聚合物P优选为相对于结构单元A和结构单元C的合计数100%而言结构单元A的数量为0%~99%、结构单元C的合计数为1%~100%的聚合物,更优选为结构单元A的数量为70%~99%、结构单元C的合计数为1%~30%的聚合物。

[0350] 作为聚合物1中的结构单元B的形成方法,例如可举出使前体聚合物P中所含的结构单元C与化合物 α 反应的方法、以及将成为结构单元B的原料的单体聚合的方法或将乙烯与成为结构单元B的原料的单体共聚的方法。化合物 α 的烷基优选直链烷基。需要说明的是,在使单体聚合的方法中,可以使用偶氮化合物等聚合引发剂。作为上述偶氮化合物,可举出偶氮二异丁腈等。

[0351] 作为上述前体聚合物P,例如可举出以下:

[0352] 丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、乙烯醇聚合物、丙烯酸甲酯聚合物、丙烯酸乙酯聚合物、丙烯酸正丙酯聚合物、丙烯酸正丁酯聚合物、甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸正丙酯聚合物、甲基丙烯酸正丁酯聚合物、甲酸乙烯酯聚合物、乙酸乙烯酯聚合物、丙酸乙烯酯聚合物、(正丁酸)乙烯酯聚合物、甲基乙基醚聚合物、乙基乙基醚聚合物、正丙基乙基醚聚合物、正丁基乙基醚聚合物、马来酸酐聚合物、丙烯酸缩水甘油酯聚合物、甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物、丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯聚合物、甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯聚合物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(正丁酸)乙烯酯共聚物、乙烯-甲基乙基醚共聚物、乙烯-乙基乙基醚共聚物、乙烯-正丙基乙基醚

共聚物、乙烯-正丁基乙烯基醚共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯共聚物。

[0353] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基的醇,例如可举出正十四醇、正十五醇、正十六醇、正十七醇、正十八醇、正十九醇、正二十醇、正二十一醇、正二十二醇、正二十三醇、正二十四醇、正二十五醇、正二十六醇、正二十七醇、正二十八醇、正二十九醇和正三十醇。

[0354] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的支链烷基的醇,例如可举出异十四烷醇、异十五烷醇、异十六烷醇、异十七烷醇、异十八烷醇、异十九烷醇、异二十烷醇、异二十一烷醇、异二十二烷醇、异二十三烷醇、异二十四烷醇、异二十五烷醇、异二十六烷醇、异二十七烷醇、异二十八烷醇、异二十九烷醇和异三十烷醇。

[0355] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基的胺,例如可举出正十四烷基胺、正十五烷基胺、正十六烷基胺、正十七烷基胺、正十八烷基胺、正十九烷基胺、正二十烷基胺、正二十一烷基胺、正二十二烷基胺、正二十三烷基胺、正二十四烷基胺、正二十五烷基胺、正二十六烷基胺、正二十七烷基胺、正二十八烷基胺、正二十九烷基胺和正三十烷基胺。

[0356] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的支链烷基的胺,例如可举出异十四烷基胺、异十五烷基胺、异十六烷基胺、异十七烷基胺、异十八烷基胺、异十九烷基胺、异二十烷基胺、异二十一烷基胺、异二十二烷基胺、异二十三烷基胺、异二十四烷基胺、异二十五烷基胺、异二十六烷基胺、异二十七烷基胺、异二十八烷基胺、异二十九烷基胺和异三十烷基胺。

[0357] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基的烷基卤化物,例如可举出正十四烷基碘、正十五烷基碘、正十六烷基碘、正十七烷基碘、正十八烷基碘、正十九烷基碘、正二十烷基碘、正二十一烷基碘、正二十二烷基碘、正二十三烷基碘、正二十四烷基碘、正二十五烷基碘、正二十六烷基碘、正二十七烷基碘、正二十八烷基碘、正二十九烷基碘和正三十烷基碘。

[0358] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的支链烷基的烷基卤化物,例如可举出异十四烷基碘、异十五烷基碘、异十六烷基碘、异十七烷基碘、异十八烷基碘、异十九烷基碘、异二十烷基碘、异二十一烷基碘、异二十二烷基碘、异二十三烷基碘、异二十四烷基碘、异二十五烷基碘、异二十六烷基碘、异二十七烷基碘、异二十八烷基碘、异二十九烷基碘和异三十烷基碘。

[0359] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基的羧酸,例如可举出正十四烷酸、正十五烷酸、正十六烷酸、正十七烷酸、正十八烷酸、正十九烷酸、正二十烷酸、正二十一烷酸、正二十二烷酸、正二十三烷酸、正二十四烷酸、正二十五烷酸、正二十六烷酸、正二十七烷酸、正二十八烷酸、正二十九烷酸和正三十烷酸。

[0360] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的支链烷基的羧酸,例如可举出异十四烷酸、异十五烷酸、异十六烷酸、异十七烷酸、异十八烷酸、异十九烷酸、异二十烷酸、异二十一烷酸、异二十二烷酸、异二十三烷酸、异二十四烷酸、异二十五烷酸、异二十六烷酸、异二十七烷酸、异二十八烷酸、异二十九烷酸和异三十烷酸。

[0361] 作为上述具有 $C_{14\sim 30}$ 的直链烷基的羧酸酰胺,例如可举出正十四烷酸酰胺、正十五烷酸酰胺、正十六烷酸酰胺、正十七烷酸酰胺、正十八烷酸酰胺、正十九烷酸酰胺、正二十烷酸酰胺、正二十一烷酸酰胺、正二十二烷酸酰胺、正二十三烷酸酰胺、正二十四烷酸酰胺、正二十五烷酸酰胺、正二十六烷酸酰胺、正二十七烷酸酰胺、正二十八烷酸酰胺、正二十九烷酸酰胺和正三十烷酸酰胺。

[0362] 作为上述具有 C_{14-30} 的支链烷基的羧酸酰胺,例如可举出异十四烷酸酰胺、异十五烷酸酰胺、异十六烷酸酰胺、异十七烷酸酰胺、异十八烷酸酰胺、异十九烷酸酰胺、异二十烷酸酰胺、异二十一烷酸酰胺、异二十二烷酸酰胺、异二十三烷酸酰胺、异二十四烷酸酰胺、异二十五烷酸酰胺、异二十六烷酸酰胺、异二十七烷酸酰胺、异二十八烷酸酰胺、异二十九烷酸酰胺和异三十烷酸酰胺。

[0363] 作为上述具有 C_{14-30} 的直链烷基的羧酰卤,例如可举出正十四烷酰氯、正十五烷酰氯、正十六烷酰氯、正十七烷酰氯、正十八烷酰氯、正十九烷酰氯、正二十烷酰氯、正二十一烷酰氯、正二十二烷酰氯、正二十三烷酰氯、正二十四烷酰氯、正二十五烷酰氯、正二十六烷酰氯、正二十七烷酰氯、正二十八烷酰氯、正二十九烷酰氯和正三十烷酰氯。

[0364] 作为上述具有 C_{14-30} 的支链烷基的羧酰卤,例如可举出异十四烷酰氯、异十五烷酰氯、异十六烷酰氯、异十七烷酰氯、异十八烷酰氯、异十九烷酰氯、异二十烷酰氯、异二十一烷酰氯、异二十二烷酰氯、异二十三烷酰氯、异二十四烷酰氯、异二十五烷酰氯、异二十六烷酰氯、异二十七烷酰氯、异二十八烷酰氯、异二十九烷酰氯和异三十烷酰氯。

[0365] 作为上述具有 C_{14-30} 的直链烷基的氨基甲酸,例如可举出正十四烷基氨基甲酸、正十五烷基氨基甲酸、正十六烷基氨基甲酸、正十七烷基氨基甲酸、正十八烷基氨基甲酸、正十九烷基氨基甲酸、正二十烷基氨基甲酸、正二十一烷基氨基甲酸、正二十二烷基氨基甲酸、正二十三烷基氨基甲酸、正二十四烷基氨基甲酸、正二十五烷基氨基甲酸、正二十六烷基氨基甲酸、正二十七烷基氨基甲酸、正二十八烷基氨基甲酸、正二十九烷基氨基甲酸和正三十烷基氨基甲酸。

[0366] 作为上述具有 C_{14-30} 的支链烷基的氨基甲酸,例如可举出异十四烷基氨基甲酸、异十五烷基氨基甲酸、异十六烷基氨基甲酸、异十七烷基氨基甲酸、异十八烷基氨基甲酸、异十九烷基氨基甲酸、异二十烷基氨基甲酸、异二十一烷基氨基甲酸、异二十二烷基氨基甲酸、异二十三烷基氨基甲酸、异二十四烷基氨基甲酸、异二十五烷基氨基甲酸、异二十六烷基氨基甲酸、异二十七烷基氨基甲酸、异二十八烷基氨基甲酸、异二十九烷基氨基甲酸和异三十烷基氨基甲酸。

[0367] 作为上述具有 C_{14-30} 的直链烷基的烷基脲,例如可举出正十四烷基脲、正十五烷基脲、正十六烷基脲、正十七烷基脲、正十八烷基脲、正十九烷基脲、正二十烷基脲、正二十一烷基脲、正二十二烷基脲、正二十三烷基脲、正二十四烷基脲、正二十五烷基脲、正二十六烷基脲、正二十七烷基脲、正二十八烷基脲、正二十九烷基脲和正三十烷基脲。

[0368] 作为上述具有 C_{14-30} 的支链烷基的烷基脲,例如可举出异十四烷基脲、异十五烷基脲、异十六烷基脲、异十七烷基脲、异十八烷基脲、异十九烷基脲、异二十烷基脲、异二十一烷基脲、异二十二烷基脲、异二十三烷基脲、异二十四烷基脲、异二十五烷基脲、异二十六烷基脲、异二十七烷基脲、异二十八烷基脲、异二十九烷基脲和异三十烷基脲。

[0369] 作为上述具有 C_{14-30} 的直链烷基的异氰酸酯,例如可举出正十四烷基异氰酸酯、正十五烷基异氰酸酯、正十六烷基异氰酸酯、正十七烷基异氰酸酯、正十八烷基异氰酸酯、正十九烷基异氰酸酯、正二十烷基异氰酸酯、正二十一烷基异氰酸酯、正二十二烷基异氰酸酯、正二十三烷基异氰酸酯、正二十四烷基异氰酸酯、正二十五烷基异氰酸酯、正二十六烷基异氰酸酯、正二十七烷基异氰酸酯、正二十八烷基异氰酸酯、正二十九烷基异氰酸酯和正三十烷基异氰酸酯。

[0370] 作为上述具有C₁₄₋₃₀的支链烷基的异氰酸酯,例如可举出异十四烷基异氰酸酯、异十五烷基异氰酸酯、异十六烷基异氰酸酯、异十七烷基异氰酸酯、异十八烷基异氰酸酯、异十九烷基异氰酸酯、异二十烷基异氰酸酯、异二十一烷基异氰酸酯、异二十二烷基异氰酸酯、异二十三烷基异氰酸酯、异二十四烷基异氰酸酯、异二十五烷基异氰酸酯、异二十六烷基异氰酸酯、异二十七烷基异氰酸酯、异二十八烷基异氰酸酯、异二十九烷基异氰酸酯和异三十烷基异氰酸酯。

[0371] 在前体聚合物P包含来自乙烯的结构单元A的情况下,为了使包含来自该前体聚合物P的聚合物1的成形体的形状保持性良好,将制造上述前体聚合物P时作为原料使用的乙烯的反应性比设为r1、以及将形成结构单元C的单体的反应性比设为r2时的反应性比之积r1×r2优选为0.5~5.0,更优选为0.5~3.0。

[0372] 乙烯的反应性比r1是在乙烯与形成结构单元C的单体共聚时,将乙烯键合于末端为结构单元A的聚合物的反应速度设为k11、将形成结构单元C的单体键合于末端为结构单元A的聚合物的反应速度设为k12,由r1=k11/k12定义的值。该反应性比r1是表示在乙烯与形成上述结构单元C的单体共聚时,末端为结构单元A的聚合物与乙烯或形成结构单元C的单体中的哪一者更容易反应的指标。r1越大,末端为结构单元A的聚合物越容易与乙烯反应,因此容易生成结构单元A的链。

[0373] 形成结构单元C的单体的反应性比r2是在乙烯与形成结构单元C的单体共聚时,将乙烯键合于末端为结构单元C的聚合物的反应速度设为k21、将形成结构单元C的单体键合于末端为结构单元C的聚合物的反应速度设为k22,由r2=k22/k21定义的值。该反应性比r2是表示在乙烯与形成上述结构单元C的单体共聚时,末端为结构单元C的聚合物与乙烯或形成结构单元C的单体中的哪一者更容易反应的指标。r2越大,末端为结构单元C的聚合物越容易与形成结构单元C的单体反应,因此容易生成结构单元C的链。

[0374] 反应性比之积r1×r2通过文献“Kakugo, M.; Naito, Y.; Mizunuma, K.; Miyatake, T. *Macromolecules*, 1982, 15, 1150”中记载的方法算出。在本发明中,反应性比之积r1×r2是通过将由前体聚合物P的¹³C核磁共振光谱算出的上述结构单元A和上述结构单元C的各二元组AA、AC、CC的分率代入到下述式中而得到的。

$$[0375] \quad r1 \times r2 = AA [CC / (AC/2)]^2$$

[0376] 反应性比之积r1×r2是表示共聚物的单体链分布的指标。反应性比之积r1×r2越接近1,则共聚物的单体链分布无规性越高,反应性比之积r1×r2越接近0,则共聚物的单体链分布的交替共聚物性越高,反应性比之积r1×r2越大于1,则共聚物的单体链分布的嵌段共聚物性越高。

[0377] 按照JIS K7210在温度190℃、载荷21N测定的前体聚合物P的熔体流动速率(MFR)优选为0.1~500g/10分钟以下,更优选为1~100g/10分钟,进一步优选为5~50g/10分钟以下。

[0378] 作为上述前体聚合物P的制造方法,例如可举出配位聚合法、阳离子聚合法、阴离子聚合法、自由基聚合法,优选为自由基聚合法,更优选为高压下的自由基聚合法。

[0379] 使前体聚合物P与化合物α反应的温度通常为40~250℃。该反应可以在溶剂的存在下进行。作为溶剂,例如可举出己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、甲苯和二甲苯。另外,在该反应中产生副产物的情况下,为了促进反应,可以一边减压馏去副产物一边进行反应,也可以

使副产物与溶剂一起共沸,将气化的副产物和溶剂冷却,将包含副产物和溶剂的馏出液分液为副产物层和溶剂层,一边仅将回收的溶剂层作为回流液返回到反应体系内一边进行反应。

[0380] 另外,前体聚合物P与化合物 α 的反应可以一边将前体聚合物P与化合物 α 熔融混炼一边进行。在一边熔融混炼一边使前体聚合物P与化合物 α 反应时产生副产物的情况下,为了促进反应,可以一边减压馏去副产物一边进行反应。作为熔融混炼中使用的熔融混炼装置,例如可举出单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里密炼机。熔融混炼装置的温度优选为100~250℃。

[0381] 在使前体聚合物P与化合物 α 反应时,为了促进反应,可以添加催化剂。作为催化剂,例如可举出碱金属盐、4族金属络合物。作为碱金属盐,例如可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、甲醇锂、甲醇钠等碱金属醇盐。作为4族金属络合物,例如可举出原钛酸四(异丙基)酯、原钛酸四(正丁基)酯和原钛酸四(十八烷基)酯。催化剂的添加量相对于反应中使用的前体聚合物P与化合物 α 的合计量100重量份优选为0.01~50重量份,更优选为0.01~5重量份。

[0382] 为了使该聚合物1的熔融峰温度以上的本发明的成形体的形状保持性和包含该聚合物1的组合物的成形加工性良好,聚合物1优选具有来自乙烯的结构单元A。

[0383] 聚合物1可以与未反应的化合物 α 、或为了促进反应而添加的催化剂形成混合物。该混合物中所含的未反应的化合物 α 的含量相对于聚合物100重量份优选为3重量份以下。

[0384] 聚合物1可以是交联的聚合物,也可以是未交联的聚合物。

[0385] 在一个方式中,聚合物1为未交联的聚合物(以下,有时也称为聚合物 α)。

[0386] 在一个方式中,聚合物 α 的凝胶分率为5重量%以上。

[0387] 聚合物 α 是相对于聚合物中所含的全部结构单元的合计数100%,上述结构单元A、上述结构单元B和上述结构单元C的合计数优选为90%以上、更优选为95%以上、进一步优选为100%的聚合物。

[0388] 交联

[0389] 在一个方式中,聚合物1和/或后述的聚合物2被交联。即,上述聚合物1和聚合物2的分子的至少一部分在分子间通过共价键而连结。需要说明的是,“聚合物1被交联”是指聚合物1彼此在分子间通过共价键连结、以及聚合物1和与上述聚合物1不同的聚合物(可以是聚合物2,也可以是聚合物1和2以外的聚合物)在分子间通过共价键连结中的一者或两者。

[0390] 作为将聚合物交联的方法,可举出照射电离性放射线进行交联的方法、使用有机过氧化物进行交联的方法。

[0391] 在对聚合物照射电离性放射线而进行交联的情况下,通常对预先成形为所期望的形状的上述聚合物 α 照射电离性放射线。成形使用公知的方法,优选挤出成形、注射成形、压制成形。照射电离性放射线的成形体可以是仅包含聚合物1作为聚合物成分的成形体,也可以是除了包含聚合物1以外还包含与其不同的聚合物的组合物的成形体。后者的情况下,作为与聚合物1不同的聚合物,可举出后述的聚合物2(有时也称为基础树脂)。在成形体含有本发明的未交联聚合物和基础树脂的情况下,作为本发明的未交联聚合物和基础树脂的合计数100重量%,本发明的未交联聚合物的含量优选为1~99重量%。

[0392] 作为电离性放射线,例如可举出 α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子束、中子射线和X射线,

优选钴-60的 γ 射线或电子束。在包含聚合物的成形体为片状的情况下,从该片状成形体的至少一面照射电离性放射线即可。

[0393] 电离性放射线的照射使用电离性放射线照射装置进行,照射量通常为5~300kGy,优选为10~150kGy。聚合物1能够以比通常低的照射量得到高交联度的聚合物。

[0394] 在通过电离性放射线的照射而得到交联的聚合物1的情况下,通过照射电离性放射线的成形体包含交联助剂,能够得到交联度更高的经交联的聚合物1。交联助剂用于提高聚合物1的交联度,提高机械特性,优选使用分子内具有多个双键的化合物。作为交联助剂,例如可举出N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、甲苯双马来酰亚胺、异氰脲酸三烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、对醌二肟、硝基苯、二苯基胍、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和甲基丙烯酸烯丙酯。另外,这些交联助剂也可以组合使用多种。

[0395] 交联助剂的添加量相对于照射电离性放射线的成形体中所含的聚合物的合计重量100重量份优选为0.01~4.0重量份,更优选为0.05~2.0重量份。

[0396] 作为使用有机过氧化物进行交联的方法,例如可举出将包含上述聚合物 α 、聚合物2和有机过氧化物的组合物通过伴随加热的公知的成形方法将聚合物 α 进行交联的方法。作为伴随加热的公知的成形方法,可举出挤出成形、注射成形和压制成形。

[0397] 在通过有机过氧化物进行交联的情况下,适宜使用具有蓄热组合物E中所含的树脂成分的流动起始温度以上的分解温度的有机过氧化物,作为优选的有机过氧化物,例如可举出过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己炔、 α,α -二叔丁基过氧化异丙基苯、叔丁基过氧化-2-乙基己基碳酸酯等。

[0398] 蓄热组合物E

[0399] 如上所述,蓄热组合物E包含化合物L和聚合物1。

[0400] 此外,蓄热组合物E在10~60°C的范围的熔融焓 ΔH_m 为30J/g以上。

[0401] “熔融焓 ΔH_m (J/g)”是指熔融曲线中的规定的温度范围内的熔融热。熔融焓根据实施例记载的方法进行测定。

[0402] 优选上述 ΔH_m 优选为40J/g以上,更优选为50J/g以上。

[0403] 在蓄热组合物E的一个方式中,由聚合物1和化合物L的化合物的汉森溶解度参数算出的 ΔHSP 为3.5以下。

[0404] ΔHSP 如式(H)那样定义。

[0405] [数学式1]

$$[0406] \quad \Delta HSP = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (H)$$

[0407] 在此, δ_{D1} 、 δ_{P1} 和 δ_{H1} 分别表示聚合物1的汉森溶解度参数的各成分, δ_{D2} 、 δ_{P2} 和 δ_{H2} 分别表示化合物L的汉森溶解度参数的各成分。这些各参数和 ΔHSP 根据实施例记载的步骤进行计算。

[0408] 如果 ΔHSP 小,则意味着聚合物1与化合物L容易相容, ΔHSP 更优选为3.5以下,进一步优选为3.2以下。特别优选为3.0以下。

[0409] 如果 ΔHSP 极小,则容易成为非晶结构。如果成为非晶结构,则蓄热性能有可能降

低。因此, Δ HSP更优选为0.5以上,进一步优选为1以上。特别优选为2以上。

[0410] 在一个方式中,蓄热组合物E中的聚合物成分的相结构满足以下任意要件:

[0411] (d1) 不具有海岛结构;

[0412] (d2) 具有岛(分散相)的体积平均当量圆粒径 D_v 为 $1.5\mu\text{m}$ 以下的海岛结构;或

[0413] (d3) 具有岛(分散相)的面积率为15%以下的海岛结构。

[0414] 蓄热组合物E中的聚合物成分中所含的分散相(海岛结构中的岛)的当量圆粒径 D_i (μm)和体积平均当量圆粒径 D_v (μm)根据实施例记载的步骤得到。

[0415] 在蓄热组合物E中的聚合物成分具有海岛结构的情况下,优选岛(分散相)的体积平均当量圆粒径 D_v 为 $1.5\mu\text{m}$ 以下,且岛(分散相)的面积率为15%以下。在蓄热组合物E中的聚合物成分具有海岛结构的情况下,岛(分散相)的聚合物1的含有率高于海(连续相)的聚合物1的含有率。 D_v 优选为 $1.3\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,在存在多种分散相的情况下,优选至少1种分散相满足上述条件,更优选不区分全部分散相而算出的 D_v 满足上述条件。

[0416] 在蓄热组合物E中的聚合物成分具有海岛结构的情况下,蓄热组合物E中的聚合物成分的截面中的岛(分散相)的面积率优选为15%以下,更优选为13%以下,进一步优选为10%以下。需要说明的是,在存在多种分散相的情况下,优选至少1种分散相满足上述条件,更优选不区分全部分散相而算出的合计面积满足上述条件。

[0417] 在蓄热组合物E含有多种聚合物的情况下,优选各聚合物中聚合物1最多,更优选相对于聚合物的总量100重量%,聚合物1为50重量%以上。另外,蓄热组合物E可以含有多种聚合物1,上述“聚合物1最多”和/或“聚合物1为50重量%以上”可以对于某一种聚合物1满足,也可以对于多种聚合物1的总量满足。另外,作为聚合物1以外所含有的聚合物,例如可举出后述的聚合物2。需要说明的是,在将蓄热组合物E中包含的聚合物作为一体进行详述的情况下,有时也将其称为聚合物W。

[0418] 关于蓄热组合物E中的化合物L和聚合物W的含量,将化合物L(存在多种的情况下为其总量)和聚合物W的合计量设为100重量%,优选化合物L的含量为5~80重量%,聚合物W的含量为20~95重量%。更优选化合物L的含量为5~50重量%,聚合物W的含量为50~95重量%。进一步优选化合物L的含量为5~30重量%,聚合物W的含量为70~95重量%。在蓄热组合物E主要由聚合物构成的情况下,有时也称为“树脂组合物”。另外,有时也将蓄热组合物E称为“蓄热材”或“蓄热材料”。

[0419] 从形状保持性的观点出发,蓄热组合物E的凝胶分率优选为15重量%以上,更优选为20重量%以上,进一步优选为40重量%以上,更进一步优选为60重量%以上。需要说明的是,关于上述凝胶分率,将蓄热组合物E的总重量设为100重量%。凝胶分率表示交联的聚合物的交联度,凝胶分率高意味着组合物或纤维中所含的聚合物具有更多的交联结构,形成了更牢固的网络结构。如果凝胶分率高,则该组合物或纤维的形状保持性高,不易变形。

[0420] 凝胶分率(重量%)按照实施例记载的步骤得到。

[0421] 从抑制渗出的观点出发,蓄热组合物E的凝胶分率优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上。

[0422] 另一方面,从纺丝性的观点出发,蓄热组合物E的凝胶分率优选为15重量%以下,更优选为12重量%以下,进一步优选为10重量%以下。如果凝胶分率低,则存在该组合物或

纤维的纺丝性高的趋势。

[0423] 聚合物2

[0424] 蓄热组合物E可以包含聚合物1以外的聚合物,例如可以包含后述的聚合物2。

[0425] 在一个方式中,聚合物2的熔融峰温度或玻璃化转变温度为60~120℃,优选为70~110℃。

[0426] 在一个方式中,聚合物2可以具有聚合物1的性质。

[0427] 蓄热组合物E可以包含2种以上的聚合物2。

[0428] 作为熔融峰温度在60~120℃的范围内的聚合物2,例如可举出高压法低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)。

[0429] 作为玻璃化转变温度在4060~120℃的范围内的聚合物2,例如可举出环状烯烃聚合物(COP)、环状烯烃共聚物(COC)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇(PVA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)和聚醚醚酮(PEEK)。

[0430] 作为聚合物2的上述乙烯- α -烯烃共聚物是具有来自乙烯的结构单元和来自 α -烯烃的结构单元的共聚物。作为该 α -烯烃,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯和4-甲基-1-己烯,这些可以单独使用,也可以为2种以上。 α -烯烃优选为C₄₋₈的 α -烯烃,更优选为1-丁烯、1-己烯、或1-辛烯。

[0431] 作为聚合物2的高压法低密度聚乙烯(LDPE)和乙烯- α -烯烃共聚物的密度为860~960kg/m³。

[0432] 在一个方式中,聚合物2具有结构单元A和结构单元C,在此,上述结构单元A和结构单元C如聚合物1中说明的那样。聚合物2优选为相对于结构单元A和结构单元C的合计数100%,结构单元A的数量为0%~99%、结构单元C的合计数为1%~100%的聚合物,更优选为结构单元A的数量为70%~99%、结构单元C的合计数为1%~30%的聚合物。

[0433] 作为聚合物2,例如可举出以下:

[0434] 丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、乙烯醇聚合物、丙烯酸甲酯聚合物、丙烯酸乙酯聚合物、丙烯酸正丙酯聚合物、丙烯酸正丁酯聚合物、甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸正丙酯聚合物、甲基丙烯酸正丁酯聚合物、甲酸乙烯酯聚合物、乙酸乙烯酯聚合物、丙酸乙烯酯聚合物、(正丁酸)乙烯酯聚合物、甲基乙基醚聚合物、乙基乙基醚聚合物、正丙基乙基醚聚合物、正丁基乙基醚聚合物、马来酸酐聚合物、丙烯酸缩水甘油酯聚合物、甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物、丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯聚合物、甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯聚合物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(正丁酸)乙烯酯共聚物、乙烯-甲基乙基醚共聚物、乙烯-乙基乙基醚共聚物、乙烯-正丙基乙基醚共聚物、乙烯-正丁基乙基醚共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯-丙烯酸缩水甘油酯共

聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯共聚物。

[0435] 优选聚合物2为乙烯系共聚物。作为乙烯系共聚物,可举出乙烯-不饱和羧酸共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-不饱和羧酸酯共聚物、乙烯-羧酸乙烯酯共聚物、乙烯-烷基乙烯基醚共聚物。

[0436] 作为乙烯-不饱和羧酸共聚物,可举出乙烯-丙烯酸共聚物、和乙烯-甲基丙烯酸共聚物、和乙烯-马来酸酐共聚物。

[0437] 作为乙烯-不饱和羧酸酯共聚物,可举出乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯-丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯共聚物。

[0438] 作为乙烯-羧酸乙烯酯共聚物,可举出乙烯-甲酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙酸乙烯酯共聚物和乙烯-(正丁酸)乙烯酯共聚物。

[0439] 聚合物2更优选为乙烯-不饱和羧酸共聚物、乙烯-不饱和羧酸酯共聚物,进一步优选为乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丙酯共聚物、乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸正丙酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸正丁酯共聚物。

[0440] 从成形加工性的观点出发,聚合物2优选按照JIS K7210在温度190℃、载荷21N下测定的熔体流动速率(MFR)为0.1~100g/10分钟。更优选为0.1~30g/10分钟。

[0441] 上述乙烯系共聚树脂的乙烯结构单元的量优选为50~99重量%。

[0442] 蓄热组合体E和后述的本发明的复合体可以根据需要含有公知的添加剂。作为这样的添加剂,例如可举出无机填料、有机填料、阻燃剂、抗氧化剂、耐候剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、润滑剂、抗粘连剂、防带电剂、防雾剂、无滴剂、结晶成核剂、颜料、染料、吸附剂、金属氯化物、水滑石、铝酸盐、有机硅化合物、抗菌剂、除臭剂、光吸收发热材、吸湿发热材、远红外线发热材。

[0443] 另外,在一个方式中,蓄热组合体E中所含的化合物L的熔融峰温度与聚合物1的熔融峰温度的温度之差优选为50以下,更优选为30℃以下,进一步优选为20℃以下,更进一步优选为15℃以下。

[0444] 在蓄热组合体E包含添加剂的情况下,可以在蓄热组合体E的制造工序中使用的1个以上的原料中预先配合该添加剂,也可以在制造蓄热组合体E后进行配合。

[0445] 在上述制造包含聚合物的交联工序的情况下,可以在交联前将上述添加剂配合到聚合物中,也可以在交联后配合。

[0446] 在制造蓄热组合体E后,在蓄热组合体E中配合添加剂的情况下,可以一边将蓄热组合体E熔融混炼一边配合添加剂。

[0447] 相对于100重量份的蓄热组合体E,这些添加剂的配合量优选为0.001~10重量份,更优选为0.005~5重量份,进一步优选为0.01~1重量份。

[0448] 作为无机填料,例如可举出滑石、碳酸钙和煅烧高岭土。

- [0449] 作为有机填料,例如可举出纤维、木粉和纤维素粉末。
- [0450] 作为抗氧化剂,例如可举出酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、内酯系抗氧化剂和维生素系抗氧化剂。
- [0451] 作为紫外线吸收剂,例如可举出苯并三唑系紫外线吸收剂、甲苯二胺(日文:トリジ
アミン)系紫外线吸收剂、苯胺系紫外线吸收剂和二苯甲酮系紫外线吸收剂。
- [0452] 作为光稳定剂,例如可举出受阻胺系光稳定剂和苯甲酸酯系光稳定剂。
- [0453] 作为颜料,例如可举出二氧化钛、炭黑。
- [0454] 作为吸附剂,例如可举出氧化锌、氧化镁这样的金属氧化物。
- [0455] 作为金属氯化物,例如可举出氯化铁和氯化钙。
- [0456] 作为润滑剂,例如可举出脂肪酸、高级醇、脂肪族酰胺和脂肪族酯。
- [0457] 蓄热组合物E可以通过预先将化合物L和聚合物1、以及根据需要的其他添加剂等
熔融混炼,制备高浓度的母料后,进一步加入化合物L和/或聚合物1进行熔融混炼来制造组
合物。
- [0458] 蓄热组合物E可以通过将化合物L和聚合物1与根据需要的其他添加剂等单纯混合
来制造,也可以通过使化合物L溶解于溶剂后,将聚合物1和根据需要的其他添加剂等混合
来制造,也可以通过使聚合物1溶解于溶剂后,将化合物L和根据需要的其他添加剂等混合
来制造,也可以通过将化合物L和聚合物1与溶剂或使根据需要的其他添加剂等溶解于溶剂
而得到的溶液混合来制造,也可以通过将使化合物L溶解于溶剂而得到的溶液与使聚合物1
和根据需要的其他添加剂等溶解于溶剂而得到的溶液混合来制造。
- [0459] 蓄热组合物E可以通过预先将化合物L和聚合物1、以及根据需要的其他添加材等
单纯混合、或溶解于溶剂后混合,制备高浓度的母料后,进一步将化合物L或聚合物1直接添
加、或根据需要溶解于溶剂后添加、混合来制造组合物。
- [0460] 蓄热组合物E可以通过将聚合物1的单体或预聚物、以及根据需要的其他添加剂等
混合来制造组合物,也可以进一步通过聚合来制造组合物。作为聚合方法,例如可举出本体
聚合、浇铸聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合。
- [0461] 可以将通过上述方法得到的蓄热组合物E作为原料来制造聚合物和成形体。
- [0462] 成形体
- [0463] 通过将蓄热组合物E成形,能够制造含有该组合物的成形体。
- [0464] 蓄热组合物E可以成形为任意的形状。
- [0465] 将蓄热组合物E成形的的方法没有特别限定,例如可举出注射成形法、挤出成形法、
真空成型法、压空成形法、压制成形法、传递成形、注塑成形、压缩成形、层叠成形、吹胀成
形、压延成形、吹塑成形、中空成形、双色成形、发泡成形、嵌件成形、模内涂布成形、旋转成
形、手糊成形、喷射成形、匹配模成形、真空注入成形、长丝缠绕成形、离心成形、拉挤成形等
成形方法。
- [0466] 作为本发明的成形体,例如可举出注射成形体、挤出成形体、真空成型体、压空成
形体、压制成形体、传递成形体、注塑成形体、压缩成形体、层叠成形体、吹胀成形体、压延成
形体、吹塑成形体、中空成形体、双色成形体、发泡成形体、嵌件成形体、模内涂布成形体、旋
转成形体、手糊成形体、喷射成形体、匹配模成形体、真空注入成形体、长丝缠绕成形体、离
心成形体、拉挤成形体、片材、膜等。该成形体可以为单层结构,也可以为多层结构。

[0467] 在对蓄热组合物E进行挤出成形、注射成形、真空成型、吹塑成形或压延成形的情况下,从成形加工性的观点出发,在230℃、2.16kgf载荷下,按照JIS K7210测定的蓄热组合物E的熔体流动速率(MFR)优选为0.1~30g/10分钟。

[0468] 在将蓄热组合物E如后述那样进行纺丝而制成纤维的情况下,在230℃、2.16kgf载荷下,依据JIS K7210测定的蓄热组合物E的熔体流动速率(MFR)优选为0.1~1000g/10分钟。更优选为10~500g/10分钟,进一步优选为20~100g/10分钟。

[0469] 在将蓄热组合物E如后述那样进行纺丝而制成纤维的情况下,利用毛细管流变仪得到的270℃、剪切速度 $1.216 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ 下的剪切粘度 η 优选为3~100Pa·s。更优选为4~80Pa·s,进一步优选为5~60Pa·s。

[0470] 本发明的成形体可以是作为本发明的组合物的层和与该层不同的层的多层结构体。作为构成与作为本发明的组合物的层不同的层的材料,例如可举出与本发明的组合物不同的树脂、金属、纸、皮革等。多层结构体可以将作为本发明的组合物的层和与该层不同的层贴合来制造。

[0471] 蓄热组合物E由于成形加工性和形状保持性优异,所以其形状是任意的,例如可举出球状、角状(cube shape)、念珠状(beads shape)、圆柱状(pellet shape)、粉末状、棒状(stick shape)、针状、纤维状(fiber shape)、股线状、丝状、带状、绳状、网状、板状、片状、膜状(film shape)、机织布状、无纺布状、箱状(capsule shape)、发泡体状和任意的立体形状,可以根据使用目的来选择形状。

[0472] 另外,在蓄热组合物E为球状、角状(cube shape)、念珠状(beads shape)、圆柱状(pellet shape)或粉末状的情况下,可以形成蓄热组合物E被与蓄热组合物E不同的材料(以下,有时也称为“材料D”)覆盖的核-壳结构、或材料D被蓄热组合物E覆盖的核-壳结构。需要说明的是,材料D例如是有机化合物、聚合物、金属和金属以外的无机化合物。材料D可以是后述的热功能原材料。

[0473] 另外,在蓄热组合物E为棒状(stick shape)、针状、纤维状(fiber shape)、股线状、丝状、带状、绳状或网状的情况下,可以形成蓄热组合物E被材料D覆盖的芯-鞘结构、或材料D被蓄热组合物E覆盖的芯-鞘结构。

[0474] 另外,在蓄热组合物E为板状、片状、膜状(film shape)、机织布状、无纺布状、箱状、或胶囊状的情况下,可以形成蓄热组合物E的两面或单面被材料D覆盖的层叠结构、或材料D的两面或单面被蓄热组合物E覆盖的层叠结构。

[0475] 发泡体状的成形体和与发泡体状不同的形状的成形体、或材料D可以形成核-壳结构、芯-鞘结构或层叠结构。

[0476] 蓄热组合物E可以进行纺丝。上述蓄热组合物E例如可以成形为纤维的一部分、纤维、长丝、丝绸、布帛、无纺布、填充物、建筑材料。

[0477] 在一个方式中,蓄热组合物E为蓄热材(纤维、建筑材料等)。该蓄热材(纤维、建筑材料等)的截面形状可以是圆形截面、多边形·多叶形等异形截面、或中空截面。

[0478] 在一个方式中,蓄热组合物E为纤维状,纤维的单丝纤度没有特别限定,从纤维化的容易性的观点出发,优选为1dtex以上,从纤维的柔软性的观点出发,优选为20dtex以下。

[0479] 作为该纤维的制造方法,可举出干式纺丝法、湿式纺丝法和熔融纺丝法,优选熔融纺丝法。另外,一般纺丝法以包含蓄热组合物的碎片作为原料,主要包括纺丝工序和拉伸工

序这两个工序。作为适合于包含蓄热组合物E的纤维的制造方法的纺丝法,可举出不将蓄热组合物E碎片化而从蓄热组合物制造工序连续地进行纺丝连续聚合纺丝法、在1个工序中实施纺丝工序和拉伸工序的直接纺丝拉伸法(旋拉法)、不需要拉伸工序的高速纺丝法、经过半拉伸丝(POY)通过假捻工序得到拉伸丝(DTY)的POY-DTY法、或纺粘法等。这些方法是相对于上述一般纺丝法更为合理化的方法。

[0480] 在一个方式中,包含蓄热组合物E的纤维可以是复合纤维。复合纤维是指由相互不同的成分构成的2种以上的纤维在单丝内接合而成的纤维。作为复合纤维,可举出芯鞘型复合纤维、贴合型复合纤维、分割型复合纤维、海岛型复合纤维。

[0481] 包含蓄热组合物E的复合纤维的单丝纤度没有特别限定,从纤维化的容易性的观点出发,优选为1dtex以上,从纤维的柔软性的观点出发,优选为20dtex以下。

[0482] 作为芯鞘型复合纤维的结构,可举出蓄热组合物E被材料D覆盖的芯-鞘结构、或材料D被蓄热组合物E覆盖的芯-鞘结构等,优选为蓄热组合物E被材料D覆盖的芯-鞘结构。作为材料D,优选为聚合物2,更优选为聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)。

[0483] 作为蓄热组合物E被材料D覆盖的芯-鞘结构的复合纤维,优选纤维径向截面的芯部的面积比例为10%~90%的复合纤维。从温度调节功能的观点出发,上述芯部的面积比例优选为10%以上,从纤维强度的观点出发,上述芯部的面积比例优选为90%以下。在芯部包含聚丙烯的情况下,从纤维整体的染色性的观点出发,上述芯部的面积比例优选为20%~60%。

[0484] 贴合型复合纤维一般根据收缩率的差等而卷曲,但在该复合纤维卷曲成螺旋状的情况下,蓄热组合物E可以在螺旋的内侧,材料D也可以在螺旋的内侧,优选是蓄热组合物E成为螺旋的内侧的贴合型复合纤维。作为材料D,优选为聚合物2,更优选为聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)。

[0485] 作为分割型复合纤维的结构,在分割型复合纤维由中心的放射状纤维和周围的多个楔状纤维构成的情况下,可以是蓄热组合物E为中心的放射状纤维,也可以是材料D为中心的放射状纤维,优选是蓄热组合物E为中心的放射状纤维的分割型复合纤维。作为材料D,优选为聚合物2,更优选为聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)。分割型复合纤维可以通过化学处理进行分割·开纤,得到极细纤维。

[0486] 作为海岛型复合纤维的结构,蓄热组合物E可以为海部纤维,材料D可以为海部纤维,优选材料D为海部纤维的海岛型复合纤维。作为材料D,优选为聚合物2,更优选为聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)。海岛型复合纤维中,可以通过化学处理除去海部纤维而得到由多个岛部纤维构成的极细纤维。

[0487] 作为包含蓄热组合物E的纤维的形态,可举出长纤维(复丝、单丝)、短纤维(人造短纤维)等。长纤维(复丝、单丝)可以直接使用,也可以通过假捻加工制成假捻加工丝,还可以通过空气混纤等制成混纤丝。短纤维(人造短纤维)可以直接使用,也可以通过纺纱制成纺纱丝,还可以通过混纺制成混纺丝。可以是在长纤维中复合了短纤维而成的包芯纱,也可以

通过捻纱加工而制成并捻丝、交捻丝、包芯丝。

[0488] 包含蓄热组合物E的纤维可以含有抗氧化剂、颜料、染料、抗菌剂、除臭剂、抗静电剂、阻燃剂、非活性微粒、光吸收发热剂、吸湿发热剂、远红外线发热剂、紫外线吸收剂、紫外线散射剂、红外线屏蔽剂、润滑剂、油剂、集束剂、其他添加剂。上述添加剂可以在纺丝时或纺丝后添加。

[0489] 包含含有蓄热组合物E的纤维的布料·坯布可以为机织布、针织布、无纺布中的任一种。作为机织组织,可举出平纹组织(plain)、斜纹组织(twill)、缎纹组织(satin)和它们的变化组织、多臂纹(日文:ドビー)、以及提花纹(日文:ジャカード)等。作为针织组织,可举出纬编、经编和它们的变化组织。

[0490] 包含含有蓄热组合物E的纤维的布帛·无纺布的单位面积重量、织针号(日文:ゲージ)等没有特别限定。

[0491] 包含含有蓄热组合物E的纤维的布帛·无纺布可以仅包含含有蓄热组合物E的纤维,也可以与其他纤维交织、交编后使用。作为其他纤维,可举出碳纤维、无机纤维、金属纤维等无机纤维、莱塞尔(Lyocell)等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克(Polynosic)等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯(Promix)等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯(Vinylidene)、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66(PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛(wool)、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒(down)、羽毛(feather)等羽毛等。包含蓄热组合物E的纤维的使用比例没有特别规定,优选为20~100重量%。

[0492] 包含含有蓄热组合物E的纤维的无纺布可以含有热熔接粘结剂纤维。热熔接粘结剂纤维优选包含本蓄热组合物E和熔点与蓄热组合物E不同的材料的芯鞘型、贴合型等复合纤维。作为熔点与蓄热组合物E不同的材料,优选为上述聚合物2,更优选为聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)。

[0493] 使用该热熔接粘结剂纤维的情况下,其含量在无纺布的纤维整体中优选为5~20重量%。

[0494] 包含含有蓄热组合物E的纤维的无纺布的制造方法通常包括网的形成工序和网的结合工序。作为网的形成工序,可举出干式法、湿式法、纺粘法、熔喷法、气流成网法等,作为网的结合工序,可举出化学粘合法、热粘合法、针刺法、水流交织法等。

[0495] 包含含有蓄热组合物E的纤维的布料·坯布具有温度调节功能,因此能够减小布料·坯布的单位面积重量、减薄厚度,因此为轻柔的肌肤触感,也不会损害衣物的时尚性。

[0496] 热功能原材料

[0497] 热功能原材料可举出接触冷感原材料、吸湿发热原材料、吸光发热原材料、远红外线放射原材料、保温原材料、隔热原材料、吸水速干原材料等。热功能原材料例如可以是纤维的一部分、纤维、长丝、丝绸、布帛(布料·坯布)、无纺布、填充物、建筑材料。

[0498] 作为上述接触冷感原材料,可举出含有无机填料的原材料、高导热率的纤维、快速吸收、扩散水分而夺取气化热的原材料等。作为显示接触冷感的纤维的种类,没有特别限

定,例如可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66(PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒(down)、羽毛(feather)等羽毛等。优选为在制成布帛时接触冷感评价值 $Q_{\max}=0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 以上的接触冷感原材料。上述 Q_{\max} 是利用KATO TECH株式会社制 Thermo Lab试验机KES-F7-11测定的,将加热至环境温度+10°C(或20°C)的试验机的热板放置在布帛上,测定从热板向布帛移动的最大的热移动量。

[0499] 作为上述无机填料,没有特别限定,例如可举出轻质碳酸钙、重质碳酸钙等碳酸钙、碳酸钡、碱性碳酸镁等碳酸镁、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、氧化铁、氧化锡、氧化钛、氧化锌、氧化镁、铁素体粉末、硫化锌、碳酸锌、氮化铝、氮化硅、氮化硼、缎光白、煅烧硅藻土等硅藻土、硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、无定形二氧化硅、非晶质合成二氧化硅、胶态二氧化硅等二氧化硅、胶态氧化铝、拟薄水铝石、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化铝、氧化铝水合物、锌钡白、沸石、加水埃洛石、粘土、水滑石、铝硅酸盐、滑石、叶蜡石、皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石、富镁蒙脱石、蒙脱石、贝得石、囊脱石等蒙皂石、蛭石、金云母、黑云母、铁锂云母、白云母、钠云母、绿鳞石、海绿石等云母、斜绿泥石、鲕绿泥石、镍绿泥石、叶绿泥石、铝绿泥石、片硅铝石、绿脆云母、珍珠云母、锰黝帘石、叶蛇纹石、利蛇纹石、纤蛇纹石、中性岩、绿锥石、磁绿泥石、铁蛇纹石、硅镁镍矿、高岭土、迪开石、珍珠陶土、埃洛石等高岭土、脱层高岭土、煅烧高岭土、海泡石、坡缕石、伊毛缟石、水铝英石、硅铁石、胶硅锰矿、活性白土、膨润土、绢云母、石墨、碳纤维等矿物质颜料等。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0500] 作为上述无机填料的形状,没有特别限定,例如可举出球状、针状、板状等定型物或非定型物。

[0501] 作为上述高导热率的纤维,可举出基于拉伸、取向而提高了导热性的高取向聚乙烯纤维、高取向聚苯并噁唑纤维等。

[0502] 上述吸湿发热原材料是利用动能转换为热能的发热反应(冷凝热)的原材料。吸湿发热原材料在吸湿时产生吸附热,在低湿度环境下释放水分,具有控制温度和湿度的效果。作为显示吸湿发热的纤维的种类,没有特别限定,例如可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66(PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。

[0503] 上述吸光发热原材料是吸收太阳光并将其转换为热能的原材料。作为包含吸光发热材的吸光发热纤维,可举出在纤维的内部和表面固定有吸收太阳光的特定波长并转换为热能的效率高的碳化锆、有机系色素等吸光发热材的纤维等,没有特别限定,更具体而言,可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰

胺66 (PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。

[0504] 上述远红外线放射原材料是通过被加热而放射远红外线的原材料。作为包含远红外线放射原材料的远红外线加工纤维,可举出在纤维的内部和表面固定有远红外线放射高的陶瓷等的纤维等,没有特别限定,更具体而言,可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66 (PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。

[0505] 上述保温原材料是在坯布内积存较多的导热率低的空气,不使加热的空气向外逸出的原材料。作为显示保温性的纤维的种类,没有特别限定,可举出中空纤维、羽毛等,更具体而言,可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66 (PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。优选为羽绒、羽毛等羽毛。

[0506] 上述隔热原材料是遮挡太阳光的原材料。作为显示隔热性的纤维的种类,没有特别限定,可举出掺入有无机微粒的纤维、通过使纤维·机织布为层结构、中空而使太阳光反射·散射的纤维·机织布等,更具体而言,可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66 (PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。

[0507] 上述吸水速干原材料是迅速吸收汗而使其干燥,使衣服内保持干燥且舒适的状态的原材料。作为显示吸湿速干性的纤维的种类,没有特别限定,可举出利用了毛细管现象的超极细纤维、为了增大表面积而对形状实施了改进的纤维、组合了亲水性·疏水性的纤维、利用了由湿度引起的纤维的卷曲状态的变化了的布帛等,更具体而言,可举出莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66 (PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。

[0508] 包含热功能原材料的纤维的截面形状可以是圆形截面、多边形·多叶形等异形截面、或中空截面。

[0509] 包含热功能原材料的纤维的单丝纤度没有特别限定,从纤维化的容易性的观点出发,优选为1dtex以上,从纤维的柔软性的观点出发,优选为20dtex以下。

[0510] 包含热功能原材料的纤维可以为复合纤维。复合纤维是指由相互不同的成分构成的2种以上的纤维在单丝内接合而成的纤维。作为复合纤维,可举出芯鞘型复合纤维、贴合型复合纤维、分割型复合纤维、海岛型复合纤维。

[0511] 包含热功能原材料的纤维的单丝纤度没有特别限定,从纤维化的容易性的观点出发,优选为1dtex以上,从纤维的柔软性的观点出发,优选为20dtex以下。

[0512] 作为包含热功能原材料的纤维的形态,可举出长纤维(复丝、单丝)、短纤维(人造短纤维)等。长纤维(复丝、单丝)可以直接使用,也可以通过假捻加工制成假捻加工丝,还可以通过空气混纤等制成混纤丝。短纤维(人造短纤维)可以直接使用,也可以通过纺纱制成纺纱丝,还可以通过混纺制成混纺丝。可以是在长纤维中复合短纤维而成的包芯纱,也可以通过捻纱加工而制成并捻丝、交捻丝、包芯丝。

[0513] 包含热功能原材料的纤维可以含有抗氧化剂、颜料、染料、抗菌剂、除臭剂、抗静电剂、阻燃剂、非活性微粒、光吸收发热材、吸湿发热材、远红外线发热材、紫外线吸收剂、润滑剂、紫外线散射剂、红外线屏蔽剂、油剂、集束剂、其他添加剂。上述添加剂可以在纺丝时或纺丝后添加。

[0514] 复合体

[0515] 本发明的复合体包含蓄热组合物E。还可以包含上述热功能原材料。该复合体可以任意地成形,例如可以为复合纤维、长丝、丝绸、布帛、无纺布、填充物。

[0516] 本发明的复合体可以是复合纤维。上述复合纤维是指由相互不同的成分构成的2种以上的纤维在单丝内接合而成的纤维。作为复合纤维,可举出芯鞘型复合纤维、贴合型复合纤维、分割型复合纤维、海岛型复合纤维。

[0517] 上述复合纤维的单丝纤度没有特别限定,从纤维化的容易性的观点出发,优选为1dtex以上,从纤维的柔软性的观点出发,优选为20dtex以下。

[0518] 作为芯鞘型复合纤维的结构,可举出蓄热组合物E被热功能原材料覆盖的芯-鞘结构、或热功能原材料被蓄热组合物E覆盖的芯-鞘结构等,优选为蓄热组合物E被热功能原材料覆盖的芯-鞘结构。

[0519] 作为蓄热组合物E被热功能原材料覆盖的芯-鞘结构的复合纤维,优选纤维径向截面的芯部的面积比例为10%~90%复合纤维。从热功能的持续性的观点出发,上述芯部的面积比例优选为10%以上,从纤维强度的观点出发,上述芯部的面积比例优选为90%以下。

[0520] 贴合型复合纤维一般根据收缩率的差等而卷曲,但在该复合纤维卷曲成螺旋状的情况下,蓄热组合物E可以在螺旋的内侧,热功能原材料也可以在螺旋的内侧,优选是蓄热组合物E成为螺旋的内侧的贴合型复合纤维。

[0521] 作为分割型复合纤维的结构,在分割型复合纤维由中心的放射状纤维和周围的多个楔状纤维构成的情况下,可以是蓄热组合物E为中心的放射状纤维,也可以是热功能原材料为中心的放射状纤维,优选是蓄热组合物E为中心的放射状纤维的分割型复合纤维。分割型复合纤维可以通过化学处理进行分割·开纤,得到极细纤维。

[0522] 作为海岛型复合纤维的结构,蓄热组合物E可以为海部纤维,热功能原材料可以为海部纤维。

[0523] 作为包含(为)本发明的复合体的复合纤维的形态,可举出长纤维(复丝、单丝)、短纤维(人造短纤维)等。长纤维(复丝、单丝)可以直接使用,也可以通过假捻加工制成假捻加工丝,还可以通过空气混纤等制成混纤丝。短纤维(人造短纤维)可以直接使用,也可以通过纺纱制成纺纱丝,还可以通过混纺制成混纺丝。可以是在长纤维中复合了短纤维而成的包芯纱,也可以通过捻纱加工而制成并捻丝、交捻丝、包芯丝。

[0524] 本发明的复合体可以含有抗氧化剂、颜料、染料、抗菌剂、除臭剂、抗静电剂、阻燃剂、非活性微粒、光吸收发热材、吸湿发热材、远红外线发热材、紫外线吸收剂、紫外线散射剂、红外线屏蔽剂、润滑剂、油剂、集束剂、其他添加剂。上述添加剂可以在纺丝时或纺丝后添加。

[0525] 由包含(为)本发明的复合体的复合纤维纺纱而成的布帛、无纺布可以为机织布、针织布、无纺布中的任一种。作为机织组织,可举出平纹组织(plain)、斜纹组织(twill)、缎纹组织(satin)和它们的变化组织、多臂纹(日文:ドビー)、以及提花纹(日文:ジャカード)等。作为针织组织,可举出纬编、经编和它们的变化组织。

[0526] 包含(为)本发明的复合体的布帛或无纺布可以对蓄热组合物E的纤维和热功能原材料的纤维进行混纺、交织、交编、交捻来使用。此外,也可以与其他纤维进行交织、交编而使用。作为其他纤维,可举出碳纤维、无机纤维、金属纤维等无机纤维、莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66(PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。

[0527] 作为机织组织,可举出平纹组织(plain)、斜纹组织(twill)、缎纹组织(satin)和它们的变化组织、多臂纹(日文:ドビー)、以及提花纹(日文:ジャカード)等。作为针织组织,可举出纬编、经编和它们的变化组织。对于机织组织、针织组织而言,为了使蓄热效果更有效,可以使蓄热材偏向一方。

[0528] 作为包含(为)本发明的复合体的布帛或无纺布的布料或坯布的单位面积重量、织针号等没有特别限定。

[0529] 包含(为)本发明的复合体的布帛或无纺布可以被层叠。可以层叠1种包含蓄热组合物E的布帛或无纺布,也可以层叠2种以上的该布帛或无纺布,还可以将该布帛或无纺布与包含热功能原材料的布帛或无纺布一起层叠。层叠的方法、层叠数没有特别限定。在与接触冷感原材料层叠的情况下,接触冷感原材料优选为肌肤侧。在与保温原材料层叠的情况下,优选蓄热组合物E成为中间层或肌肤侧。

[0530] 包含(为)本发明的复合体的无纺布可以含有热熔接粘结剂纤维。热熔接粘结剂纤维优选由蓄热组合物E和熔点与蓄热组合物E不同的材料构成的芯鞘型、贴合型等复合纤维。作为熔点与蓄热组合物E不同的材料,优选为上述聚合物2,更优选为聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)。

[0531] 在使用该热熔接粘结剂纤维的情况下,其含量在无纺布的纤维整体中优选为5~

20重量%。

[0532] 包含(为)本发明的复合体的无纺布的制造方法通常包括网的形成工序和网的结合工序。作为网的形成工序,可举出干式法、湿式法、纺粘法、熔喷法、气流成网法等,作为网的结合工序,可举出化学粘合法、热粘合法、针刺法、水流交织法等。

[0533] 在包含(为)本发明的复合体的填充物的制造中,可以混用包含蓄热组合物E的纤维和包含热功能原材料的纤维。还可以混用其他纤维。作为其他纤维,可举出碳纤维、无机纤维、金属纤维等无机纤维、莱塞尔等精制纤维、人造丝、铜氨纤维、波里诺西克等再生纤维、乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯等半合成纤维、丙烯酸、丙烯酸系纤维、维尼纶、偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、波莱克勒尔、芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚酰胺66(PA66)、氨基甲酸酯等合成纤维、棉、纤维素系纤维、麻(亚麻、苧麻、大麻、黄麻)等植物纤维、绒毛、羊毛、兽毛(安哥拉兔毛、羊绒、马海毛、羊驼毛、骆驼毛等)、丝绸等动物纤维的天然纤维、羽绒、羽毛等羽毛等。另外,可以在包含热功能原材料的填充物上层叠包含蓄热组合物E的布帛·无纺布。包含本发明的复合体的填充物是指在袋状的外装体的内部填充有该复合体的制品。

[0534] 包含本发明的复合体的布料或坯布具有温度调节功能,因此能够减小布料或坯布的单位面积重量、减薄厚度,因此为轻柔的肌肤触感,也不会损害衣物的时尚性。

[0535] 在一个方式中,蓄热组合物E由于蓄热性能、成形加工性、形状保持性和透湿性优异,所以例如能够适合用作直接或间接地要求保温·保冷性能的制品或其构件。需要说明的是,也可以将蓄热性优异的本发明的组合物用于不需要蓄热性能的物品。

[0536] 直接或间接地要求保温·保冷性能的制品或其构件例如可举出建筑材料、家具、室内装饰用品、寝具、浴室材料、车辆、空调设备、电化制品、保温容器、服装、日用品、农业资材、发酵系统、热电转换系统、热运送介质。

[0537] 作为建筑材料,例如可举出地板材料、墙壁材料、壁纸、天花板材料、屋顶材料、地热系统、榻榻米、门、隔扇、滑窗、拉门、窗户和窗框。

[0538] 在作为地板材料、墙壁材料、天花板材料或屋顶材料使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持室内空间温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E以及包含材料D的绝热材和/或包含材料D的隔热材的层叠体。

[0539] 作为上述绝热材,例如可举出聚苯乙烯发泡体、聚氨酯发泡体、丙烯酸系树脂发泡体、酚醛树脂发泡体、聚乙烯树脂发泡体、发泡橡胶、玻璃棉、石棉、纤维素纤维、发泡陶瓷、真空绝热材和它们的复合体。

[0540] 作为上述隔热材,例如可举出铝板、铝箔、含铝粉末的涂料、陶瓷粉末涂料和它们的复合体。

[0541] 在作为墙壁材料、天花板材料或屋顶材料使用时,为了赋予防火性,例如可以适宜使用蓄热组合物E与包含材料D的阻燃性、准不燃性或不燃性的防火材的板状、片状或发泡体状的层叠体。

[0542] 作为上述防火材,例如可举出混凝土、石膏、木质系水泥、硅酸钙、玻璃、金属、发泡性防火材料、含阻燃材的材料和它们的复合体。

[0543] 在作为地热系统的构件使用时,为了将由加热电缆、面状加热器、温水配管等发热体产生的热有效率地用于室温的维持,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄

热组合物E、包含材料D的绝热材、以及包含材料D的显热蓄热材的层叠体。

[0544] 作为上述显热蓄热材,例如可举出混凝土、砂浆、混凝土板和它们的复合体。

[0545] 在作为榻榻米的构件使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持室内空间温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E、包含材料D的绝热材、包含材料D的榻榻米板、以及包含材料D的榻榻米表面的层叠体。另外,在用于榻榻米板材时,可以适宜使用包含蓄热组合物E与木质纤维的混合物的蓄热榻榻米板,在用于榻榻米面材时,可以适宜使用包含形成了芯-鞘结构的蓄热纤维的蓄热榻榻米表面,所述芯-鞘结构是纤维状(纤维状)或股线状的蓄热组合物E与包含材料D的榻榻米面材的芯-鞘结构。

[0546] 在作为门的构件、隔扇的构件或滑窗的构件使用时,为了更恒定地维持被门、隔扇或滑窗分隔的屋子的室温,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E、包含材料D的绝热材、以及包含材料D的表面材的层叠体。

[0547] 在作为拉门的构件使用时,为了更恒定地维持被拉门分隔的屋子的室温,并且为了赋予一定程度的透光性,例如可以适宜使用发泡体状或无纺布状的蓄热组合物E、或者具有发泡体状或无纺布状的蓄热组合物E以及包含材料D的拉门纸的层叠体。

[0548] 在作为窗的构件使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持室内空间温度,并且为了赋予一定程度的透光性,例如可以适宜使用包含发泡体状或无纺布状的蓄热组合物E、以及玻璃、聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯的层叠体。

[0549] 在作为窗框的构件使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持室内空间温度,并且为了减小窗框与室温的温度差而防止结露,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E和金属制窗框或与聚合物1不同的聚合物制窗框的层叠体。

[0550] 作为家具、室内装饰用品、寝具,例如可举出隔板、百叶窗、帘子、地毯、被褥和床垫。

[0551] 在作为隔板的构件使用时,为了更恒定地维持被隔板分隔的屋子的室温,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E、包含材料D的绝热材、以及包含材料D的表面材的层叠体。

[0552] 在作为百叶窗的构件使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持室内空间温度,并且为了赋予遮光性能,例如可以适宜使用具有板状或片状的蓄热组合物E和包含材料D的隔热材的层叠体。例如,在百叶窗的叶片材料如上述那样由隔热面和蓄热面构成的情况下,夏季使用隔热面作为外侧,冬季在白天使用蓄热面作为外侧且在夜间将蓄热面翻转为内侧来使用,由此能够根据季节、时间带来控制太阳热向建筑物内的流入量,因此能够削减空调设备的消耗电力。

[0553] 在作为帘子、地毯、被褥使用时,为了赋予任意的手感、触感,例如可以适宜使用包含蓄热纤维的蓄热机织布或蓄热无纺布,所述蓄热纤维与包含纤维状(纤维状)或股线状的蓄热组合物E和材料D的纤维材形成了芯-鞘结构。

[0554] 在作为地毯使用时,为了赋予任意的手感、触感,例如可以适宜使用具有包含板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E和含有材料D的纤维的机织布或无纺布的层叠体。

[0555] 在作为床垫使用时,为了赋予柔软性,例如可以适宜使用发泡体状的蓄热组合物E。

[0556] 作为浴室材料,例如可举出浴槽材、浴缸盖材、浴室地板材、浴室墙壁材和浴室天

花板材。

[0557] 在作为浴槽材、浴缸盖材使用时,为了相对于浴室内温度的变动而更恒定地维持浴槽内的热水温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E、包含材料D的绝热材、以及包含材料D的表面材的层叠体。

[0558] 在作为浴室地板材、浴室墙壁材或浴室天花板材使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持浴室温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E、包含材料D的绝热材、以及包含材料D的隔热材的层叠体。

[0559] 作为车辆的构件,例如可举出发动机暖机系统、汽油蒸发损失防止装置(滤罐, canister)、车内空调、内装材、保冷车辆的箱体的构件、以及保温车辆的箱体的构件。

[0560] 作为空调设备的构件,例如可举出主体蓄热式空调系统的蓄热材、水蓄热式空调系统的蓄热槽的构件、冰蓄热式空调系统的蓄热槽的构件、热介质配管材或其保温材、制冷剂配管材或其保温材、以及热交换型换气系统的风道材。

[0561] 作为电化制品,例如可举出以下:

[0562] 电视、蓝光记录播放器、DVD记录播放器、监视器、显示器、投影仪、背投型电视、组合音响、收录两用机、数码相机、数码摄像机、移动电话、智能手机、笔记本电脑、台式电脑、平板PC、PDA、打印机、3D打印机、扫描机、家用游戏机、便携游戏机、电子设备用蓄电池和电子设备用变压器等电子设备;

[0563] 电热器、风扇式加热器、除湿机、加湿器、电热毯、被炉、电毯、电护膝、电脚炉、供热马桶座、热水清洗马桶座、熨斗、裤线热压机、被褥干燥机、服装干燥机、吹风机、烫发器、温热按摩器、温热治疗器、餐具清洗机、餐具干燥机、干燥式含水垃圾处理机等加热式生活家电;

[0564] IH烹调加热器、热板、微波炉、烤箱、烧饭器、制饼机、家用面包机、烤面包器、电发酵器、电热壶、电水壶、咖啡机等加热式烹调家电;

[0565] 搅拌机·食品处理器、精米机等产生摩擦热的烹调家电;以及

[0566] 冷藏·冷冻库、恒温恒湿保冷库、牛奶保冷库、糙米保冷库、蔬菜保冷库、保冷米柜、冷冻冷藏展柜、预制装配型保冷库、预制装配型冷藏展柜、温冷备餐车、酒窖、食品用自动贩卖机、便当保温盒等。

[0567] 在作为电子设备的构件使用时,为了保护电子部件不受由构成电子设备的电子部件产生的热的影响,例如可以适宜使用板状或片状的蓄热组合物E。特别是在高度集成化的电子部件等局部发热量大的情况下,为了使发热体所发出的热被板状或片状的蓄热组合物E有效地吸热,例如可以适宜使用具有板状或片状的蓄热组合物E与包含材料D的高热传导材的层叠体。

[0568] 作为上述高热传导材,例如可举出碳纳米管、氮化硼纳米管、石墨、铜、铝、氮化硼、氮化铝、氧化铝、氧化镁和它们的复合体。

[0569] 在作为以与人体接触的状态下使用的电子设备的构件使用时,为了抑制构成电子设备的电子部件所产生的热通过构成电子设备的壳体向人体传导,例如可以适宜使用具有板状或片状的蓄热组合物E和上述壳体材的层叠体。

[0570] 在作为加热式生活家电的构件使用时,为了保护构成加热式生活家电的其他部件不受构成加热式生活家电的加热装置所产生的热的影响,例如可以适宜使用板状或片状的

蓄热组合物E。另外,为了提高保温性能并抑制消耗电力,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E与包含材料D的绝热材的层叠体。

[0571] 在作为加热式烹调家电的构件使用时,为了保护构成加热式烹调家电的其他部件不受构成加热式烹调家电的加热装置所产生的热的影响,例如可以适宜使用板状或片状的蓄热组合物E。另外,为了提高保温性能并抑制消耗电力,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E与包含材料D的绝热材的层叠体。

[0572] 在作为产生摩擦热的烹调家电的构件使用时,为了保护食品不受摩擦热的影响,例如可以适宜使用具有板状或片状的蓄热组合物E与包含材料D的高热传导体的层叠体。

[0573] 在作为带电源的保温保冷库的构件使用时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持内部温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E、以及包含材料D的绝热材和/或包含材料D的隔热材的层叠体。

[0574] 作为保温保冷容器,例如可举出检体、脏器的运输·保存时的保温保冷容器、药品、化学物质运输·保存时的保温保冷容器、食品运输·保存时的保温保冷容器。另外,在用于保温保冷容器的构件时,为了相对于外部环境温度的变动而更恒定地维持内部温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E与包含材料D的绝热材和/或包含材料D的隔热材层叠体。

[0575] 作为服装,例如可举出睡衣、防寒服、手套、袜子、运动服、湿式潜水服、干式潜水服、耐热保护衣和耐火保护衣。另外,在用于服装时,为了将体温保持为恒定、赋予任意的触感,例如可以适宜使用包含蓄热纤维的蓄热机织布或蓄热无纺布,所述蓄热纤维与包含纤维状(纤维状)或股线状的蓄热组合物E和材料D的纤维材形成了芯-鞘结构。

[0576] 在用于湿式潜水服、干式潜水服时,为了相对于冷水更恒定地保持体温,例如可以适宜使用具有板状或片状的上述蓄热组合物E、上述蓄热机织布或上述蓄热无纺布、以及包含材料D的绝热材的层叠体。

[0577] 在用于耐热保护衣、耐火保护衣时,为了相对于发热体、火焰而更恒定地保持体温,例如可以适宜使用具有板状或片状的上述蓄热组合物E、上述蓄热机织布或上述蓄热无纺布、包含材料D的绝热材、以及包含材料D的隔热材的层叠体。

[0578] 作为日用品,例如可举出餐具、饭盒、水筒、保温瓶、怀炉、热水袋、保冷材和微波炉加热式保温材。

[0579] 在作为餐具、饭盒的构件使用时,为了相对于环境温度而更恒定地保持食品温度,例如可以以具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E和包含材料D的绝热材的层叠体的形式来使用。

[0580] 作为使业务或家庭排出的含水垃圾、污泥、家畜等的粪尿、或者畜产·水产残渣等有机性废弃物、草木等发酵来制造堆肥、沼气的发酵系统,例如可举出生物式含水垃圾处理机、堆肥制造用发酵槽和沼气制造用发酵槽。在作为上述发酵系统使用时,为了相对于外部环境温度的变动而将槽内温度更恒定地维持为适于发酵的温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发泡体状的蓄热组合物E与包含材料D的绝热材的层叠体。

[0581] 作为农业资材,例如可举出塑料大棚用膜、农用保温片、灌水用软管·硬管、以及育苗用农电垫块。在作为农业资材使用时,为了相对于外部环境温度的变动而将农作物周围温度更恒定地维持为适于农作物的成长的温度,例如可以适宜使用具有板状、片状或发

泡体状的蓄热组合物E与包含材料D的绝热材的层叠体。

[0582] 实施例

[0583] 以下,通过实施例和比较例更详细地说明本发明,但本发明不限于实施例。

[0584] [I]前体聚合物(乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)中所含的来自乙烯的结构单元A和来自丙烯酸甲酯的结构单元C的量(数[mol%]和重量[重量%])

[0585] 使用核磁共振分光器(NMR),在以下所示的测定条件下测定核磁共振光谱(以下,记为NMR光谱)。接下来,求出结构单元A和结构单元C的量(数[mol%]和重量[重量%])。

[0586] <碳核磁共振(^{13}C -NMR)测定条件>

[0587] 装置:Bruker Bio Spin株式会社制AVANCE III 600HD

[0588] 测定探针:10mm CryoProbe

[0589] 测定溶剂:1,2-二氯苯/1,1,2,2-四氯乙烷-d₂=85/15(容积比)的混合液

[0590] 试样浓度:100mg/mL

[0591] 测定温度:135°C

[0592] 测定方法:质子去耦合法

[0593] 积分次数:256次

[0594] 脉冲宽度:45度

[0595] 脉冲重复时间:4秒

[0596] 测定基准:四甲基硅烷

[0597] [II]未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物的含量(重量%)

[0598] 参考例中得到的产物为聚合物1与未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物的混合物。产物中所含的未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物的含量使用气相色谱(GC)并通过以下的方法来测定。该未反应的化合物的含量是将聚合物1与未反应的化合物的合计的重量设为100重量%时的值。

[0599] [GC测定条件]

[0600] GC装置:岛津GC2014

[0601] 柱:DB-5MS(60m,0.25mm φ,1.0μm)

[0602] 柱温:将保持为40°C的柱以10°C/分钟的速度升温至300°C,接下来,在300°C下保持40分钟。

[0603] 气化室/检测器温度:300°C/300°C(FID)

[0604] 载气:氮

[0605] 压力:220kPa

[0606] 总流量:17.0mL/分钟

[0607] 柱流量:1.99mL/分钟

[0608] 冲洗流量:3.0mL/分钟

[0609] 线速度:31.8cm/秒

[0610] 注入方式/分流比:分流注入/6:1

[0611] 注入量:1μL

[0612] 试样制备方法:8mg/mL(邻二氯苯溶液)

[0613] (II-1)校准曲线制作

[0614] [溶液制备]

[0615] 在9mL小瓶中称量标准品5mg,向其中称量作为内标物的正十三烷100mg,进一步加入作为溶剂的邻二氯苯6mL,使试样完全溶解,得到校准曲线制作用的标准溶液。除了将标准品的量变更为25mg和50mg以外,与上述同样地操作,进一步制备2个标准溶液。

[0616] [GC测定]

[0617] 在前项的GC测定条件下测定校准曲线制作用的标准溶液,制作将纵轴设为标准品与内标物的GC面积比、将横轴设为标准品重量与内标物的重量比的校准曲线,求出该校准曲线的斜率a。

[0618] (II-2) 试样(产物)中的测定对象物(未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物)的含量测定

[0619] [溶液制备]

[0620] 在9mL小瓶中称量试样50mg、正十三烷100mg,加入邻二氯苯6mL,在80℃下使试样完全溶解,得到试样溶液。

[0621] [GC测定]

[0622] 在前项的GC测定条件下测定试样溶液,按照下式求出试样中的测定对象物的含量PS。

[0623] PS:试样中的测定对象物的含量(重量%)

[0624] WS:试样的重量(mg)

[0625] WIS:内标物(IS)的重量(mg)

[0626] AS:测定对象物的峰面积计数

[0627] AIS:内标物(IS)的峰面积计数

[0628] a:测定对象物的标准曲线的斜率

[0629] [数学式2]

$$[0630] \quad P_s = \frac{W_{IS} \times A_s}{W_s \times A_{IS} \times a} \times 100$$

[0631] [III] 蓄热组合物的物性评价方法

[0632] (III-1) 熔融峰温度(T_m,单位:℃)、玻璃化转变温度(T_g,单位:℃)、在10~60℃的温度范围内观测到的熔融焓(ΔH_m,单位:J/g)

[0633] 利用差示扫描量热计(TA Instruments公司制,DSC Q100),在氮气氛下,在下述的测定条件中的任一条件下测定封入有试样的铝盘。

[0634] 测定条件1:

[0635] 将封入有约10mg试样的铝盘(1)在150℃下保持5分钟,接下来(2)以5℃/分钟的速度从150℃降温至-80℃,接下来(3)在-80℃下保持10分钟,接下来(4)以5℃/分钟的速度从-80℃升温至150℃左右。

[0636] 测定条件2:

[0637] 将封入有约5mg试样的铝盘(1)在150℃下保持5分钟,接下来(2)以5℃/分钟的速度从150℃降温至-80℃,接下来(3)在-80℃下保持10分钟,接下来(4)以5℃/分钟的速度从-80℃升温至150℃左右。

[0638] 测定条件3:

[0639] 将封入有约5mg试样的铝盘(1)在80℃下保持5分钟,接下来(2)以5℃/分钟的速度从80℃降温至-80℃,接下来(3)在-80℃下保持10分钟,接下来(4)以5℃/分钟的速度从-80℃升温至80℃左右。

[0640] 测定条件4:

[0641] 将封入有约5mg试样的铝盘(1)在150℃下保持5分钟,接下来(2)以5℃/分钟的速度从150℃降温至-50℃,接下来(3)在-50℃下保持5分钟,接下来(4)以5℃/分钟的速度从-50℃升温至150℃左右。

[0642] 测定条件5:

[0643] 将封入有约10mg试样的铝盘(1)在200℃下保持5分钟,接下来(2)以5℃/分钟的速度从200℃降温至-80℃,接下来(3)在-80℃下保持5分钟,接下来(4)以5℃/分钟的速度从-80℃升温至200℃左右。

[0644] 将各测定条件的工序(4)中的通过热量测定得到的差示扫描量热测定曲线作为熔融曲线。通过依据JIS K7121-1987的方法对上述熔融曲线进行解析,得到熔融吸热量达到最大的熔融峰温度。玻璃化转变温度(中间点玻璃化转变温度)是利用依据JIS K7121-1987的方法对按照上述说明的差示扫描量热测定方法测定的熔融曲线进行解析而得到的。熔融焓 ΔH_m (J/g)是利用依据JIS K7122-1987的方法对上述熔融曲线的10~60℃的温度范围内的部分进行解析而得到的。

[0645] (III-2) 熔体流动速率(g/10分钟)

[0646] 按照JIS-K-7210中规定的方法测定熔体流动速率(MFR)。只要没有特别说明,则在测定温度230℃、载荷2.16kgf下进行测定。

[0647] (III-3) 凝胶分率

[0648] 凝胶分率(重量%)通过以下的步骤得到。

[0649] 称量测定试样约500mg和金属网(网眼:400目)制作的空的网笼。将封入有测定试样的网笼和二甲苯(实施例中使用关东化学株式会社制鹿特级二甲苯(邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙基苯的混合物,邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的合计重量为85重量%以上))50mL导入到100mL试验管中,在110℃下进行6小时加热提取。提取后,将容纳有提取残渣的网笼从试验管中取出,用真空干燥机在80℃下进行3小时减压干燥,称量干燥后的容纳有提取残渣的网笼。凝胶重量根据干燥后的容纳有提取残渣的网笼和空的网笼的重量差算出。凝胶分率(重量%)基于下式算出。

[0650] 凝胶分率=(凝胶重量/测定试样重量)×100

[0651] (III-4) 分散相的体积平均当量圆粒径和面积率

[0652] 本发明的组合物中所含的分散相的体积平均当量圆粒径 D_v (μm)和面积率(%)通过以下的步骤得到。

[0653] 在-70℃下使用切片机切出作为本发明的组成的聚合物W,用四氧化钨的蒸气在室温下染色约3天后,在-70℃下使用金刚石刀制作厚度1300埃左右的超薄切片。使用透射型电子显微镜(在实施例中使用日本电子株式会社制JEM-2100F),以15,000倍的观察倍率观察该超薄切片。需要说明的是,观察面设为混炼物的任意面。将以15,000倍的观察倍率拍摄的CCD照相机的数字图像(72DPI)读入到计算机中,使用图像解析软件(实施例中使用Asahi Engineering公司制A像君),根据染色的浓淡,通过目视判断来识别岛相。1个视野的解析面

积以15,000倍计为约58~73 μm^2 的范围,以2个视野的平均的数值算出。分散相的形状为无定形,因此,求出圆的直径(当量圆粒径 D_i (μm)),根据下述式求出体积平均当量圆粒径 D_v (μm)。

[0654] [数学式3]

$$[0655] \quad D_v = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^4}{\sum_{i=1}^n D_i^3}$$

[0656] 式中, i 为1~ n 的整数, D_i 为各粒子(各分散相)的当量圆粒径。

[0657] 另外,分散相的面积率(%)基于下式算出。

[0658] 面积率(%) = (分散相的合计面积/解析面积) \times 100

[0659] 需要说明的是,在存在染色浓度不同的多种的分散相的情况下,不区分分散相地算出 D_i 、 D_v 、面积率。

[0660] (III-5) 熔融状态下的运动的活化能

[0661] 运动的活化能使用Bruker公司制mq20进行测定。在比熔点高10 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下测定纵向弛豫时间 T_1 。 T_1 的解析假定1种成分,通过最小二乘法算出 T_1 。对所得到的 T_1 进行阿伦尼乌斯绘图,算出运动的活化能。

[0662] 装置:Bruker公司制mq20

[0663] 脉冲系列:反向恢复法

[0664] (III-6) Δ HSP

[0665] 上述式(H)中的 δ_D 、 δ_P 、 δ_H 是使用作为通常能够利用的市售软件的、由查尔斯汉森等人开发的(Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP))进行计算。

[0666] 关于 Δ HSP,通过利用HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook (Charles M.Hansen,CRC Press)中记载的见解将化合物中所含的原子团适当组合,能够将 Δ HSP调节为优选的值。

[0667] 对于聚合物1的汉森溶解度参数,使用由查尔斯汉森等人开发的软件(Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP))分别计算聚乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸硬脂酯的溶解度参数。下述实施例的聚合物1中的乙烯单元、丙烯酸甲酯单元、丙烯酸十六烷基酯单元的摩尔体积比分别为38:3:59,因此,将通过上述计算得到的各单元的均聚物的各汉森溶解度参数以摩尔体积比按比例分配(式3-1、式3-2、式3-3)。

$$[0668] \quad \delta_{D1} = 0.38 \times \delta_{D\text{聚乙烯}} + 0.03 \times \delta_{D\text{聚丙烯酸甲酯}} + 0.59 \times \delta_{D\text{聚丙烯酸十六烷基酯}}$$

[0669] (3-1)

$$[0670] \quad \delta_{P1} = 0.38 \times \delta_{P\text{聚乙烯}} + 0.03 \times \delta_{P\text{聚丙烯酸甲酯}} + 0.59 \times \delta_{P\text{聚丙烯酸十六烷基酯}} \quad (3-2)$$

$$[0671] \quad \delta_{H1} = 0.38 \times \delta_{H\text{聚乙烯}} + 0.03 \times \delta_{H\text{聚丙烯酸甲酯}} + 0.59 \times \delta_{H\text{聚丙烯酸十六烷基酯}}$$

[0672] (3-3)

[0673] 其结果,得到了 $(\delta_{D1}, \delta_{P1}, \delta_{H1}) = (17.2, 1.1, 1.3)$ 。

[0674] 化合物L的各汉森溶解度参数 δ_{D2} 、 δ_{P2} 和 δ_{H2} 也使用上述软件得到。

[0675] 接下来,将聚合物1和化合物L的各汉森溶解度参数代入到式(H)中,得到了 Δ HSP。

[0676] (III-7) 渗出率

[0677] (a) 试验片的制作

[0678] 将蓄热组合物在180 $^{\circ}\text{C}$ 下压制成形,制作3片50cm见方1.5mmt的试样。在制作的试

验片的角附近开6mmΦ的冲孔,在该孔中通过聚丙烯制的捆扎带而制成环状。通过将该环状的部分和后述的恒温恒湿槽内的顶板夹住,能够将试验片悬挂在恒温恒湿槽内。

[0679] (b) 渗出率的评价

[0680] 温度调节条件:

[0681] 在恒温恒湿槽(佐竹化学机械工业株式会社制,KHYV-40HP)的槽内悬挂试验片,重复下述步骤1至步骤4的温度调节条件。

[0682] 步骤1:在60℃下保持2小时

[0683] 步骤2:用1小时从60℃向0℃变更温度

[0684] 步骤3:在0℃下保持2小时

[0685] 步骤4:用1小时从0℃向60℃变更温度

[0686] 称量:

[0687] 经时地测定试验开始前的试验片重量和暴露于上述温度条件的试验片重量。随时间测定重量之前,将试验片暴露在乙醇中5秒钟,用纸浆制的拭子轻轻地擦拭表面,并在通风橱中完全吹除表面的乙醇以便除去渗出成分。

[0688] 渗出率的算出方法:

[0689] 渗出率(重量%)基于下式算出。

[0690] 试验前的化合物L的重量通过试验前的试验片重量乘以化合物L的组成比例(将整体设为1时的重量比)而求出。另外,渗出的化合物L的重量通过从试验前的试验片重量中减去试验后的试验片重量而求出。各值为3个试验片的平均值。其中,实施例A12仅为1个检体的数据。

[0691] 渗出率 = (渗出的化合物L的重量/试验前的化合物L的重量) × 100

[0692] 在本实施例中,在下述试验条件中的任意条件下算出渗出率。

[0693] 试验条件1:

[0694] 根据试验中途的重量测定次数32次、测定时间第1087小时的称量中得到的值算出渗出率。

[0695] 试验条件2:

[0696] 根据试验中途的重量测定次数27次、测定时间第1009小时的称量中得到的值算出渗出率。

[0697] 试验条件3:

[0698] 根据试验中途的重量测定次数20次、测定时间第1008小时的称量中得到的值算出渗出率。

[0699] 试验条件4:

[0700] 根据试验中途的重量测定次数7次、测定时间第1008小时的称量中得到的值算出渗出率。

[0701] 试验条件5:

[0702] 根据试验中途的重量测定次数17次、测定时间第1032小时的称量中得到的值算出渗出率。

[0703] 需要说明的是,在任意试验条件下渗出率超过90%的情况下结束测定。另外,通过称量时的清洗,试验片表面的化合物L的浓度降低,因此更容易渗出。即,试验中途的重量测

定次数越多,渗出率越高。

[0704] [IV]原料

[0705] <前体聚合物cf1-1、cf1-2的制造(参考例1)>

[0706] 如下制造乙烯-丙烯酸甲酯共聚物cf1-1、cf1-2。

[0707] 在高压釜式反应器中,在反应温度195℃、反应压力160MPa下,使用过氧化新戊酸叔丁酯作为自由基聚合引发剂,将乙烯与丙烯酸甲酯共聚,得到了乙烯-丙烯酸甲酯共聚物cf1-1、cf1-2。所得到的共聚物cf1-1、cf1-2的组成和MFR如下。

[0708] (cf1-1)

[0709] 来自乙烯的结构单元的数量:84.1mol%

[0710] 来自丙烯酸甲酯的结构单元的数量:15.9mol%

[0711] MFR(依据JIS K7210,在温度190℃、载荷21N下测定):34g/10分钟

[0712] (cf1-2)

[0713] 来自乙烯的结构单元的数量:84.2mol%

[0714] 来自丙烯酸甲酯的结构单元的数量:15.8mol%

[0715] MFR(依据JIS K7210,在温度190℃、载荷21N下测定):29g/10分钟

[0716] <具有C_{14~30}的烷基的化合物>

[0717] B-1:GINOL-16(1-十六烷醇)[GODREJ制]

[0718] B-2:GINOL-18(1-十八烷醇)[GODREJ制]

[0719] <催化剂>

[0720] C-1:原钛酸四异丙酯[日本曹达株式会社制]

[0721] <聚合物1的制造(参考例2)>

[0722] 对具备搅拌机的反应器的内部进行氮置换后,相对于cf1-1:100重量份加入B-1:90重量份、C-1:0.60重量份,在内温145℃以上且150℃以下以3小时、最低压力0.3kPa进行加热搅拌,得到了聚合物A-1(乙烯-丙烯酸正十六烷基酯-丙烯酸甲酯共聚物)(相当于本发明的聚合物1)。所得到的聚合物A-1的熔融峰温度T_m(℃)和10~60℃之间的熔融焓ΔH_m和未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物的含量(mol%)如下。

[0723] 结构单元A:84.1mol%

[0724] 结构单元B:13.3mol%

[0725] 结构单元C:2.6mol%

[0726] 熔融峰温度T_m:23℃(测定条件1)

[0727] 10~60℃之间的熔融焓ΔH_m:65J/g(测定条件1)

[0728] 未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物的含量:0.9重量%

[0729] <聚合物1的制造(参考例4)>

[0730] 对具备搅拌机的反应器的内部进行氮置换后,相对于cf1-1:100重量份加入B-2:97重量份、C-1:0.60重量份,在内温145℃以上且150℃以下以4小时、最低压力0.1kPa进行加热搅拌,得到了聚合物A-2(乙烯-丙烯酸正十八烷基酯-丙烯酸甲酯共聚物)(相当于本发明的聚合物1)。所得到的聚合物A-2的熔融峰温度T_m(℃)和10~60℃之间的熔融焓ΔH_m和未反应的具有C_{14~30}的烷基的化合物的含量(mol%)如下。

[0731] 结构单元A:84.1mol%

- [0732] 结构单元B:13.4mol %
- [0733] 结构单元C:2.5mol %
- [0734] 熔融峰温度 T_m :36°C (测定条件1)
- [0735] 10~60°C之间的熔融焓 ΔH_m :83J/g (测定条件1)
- [0736] 未反应的具有 $C_{14\sim 30}$ 的烷基的化合物的含量:1.0重量%
- [0737] <聚合物1的制造(参考例6)>
- [0738] 对具备搅拌机的反应器的内部进行氮置换后,投入甲苯174L,投入以三异丁基铝成为2wt%的方式制备的甲苯溶液4.6L,投入以LINEALENE18(碳原子数18的 α -烯烃)(出光兴产株式会社制)成为50wt%的方式制备的甲苯溶液119L。将反应器升温至60°C后,加入乙烯以使其分压成为0.5MPa,使体系内稳定。向其中投入三异丁基铝0.1kg、甲苯4.8kg的溶液。接下来,投入二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐2.2kg、二乙基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(3-甲基-5-叔丁基-苯氧基)二氯化钛0.44kg,由此引发聚合,以将总压保持为恒定的方式供给乙烯气体。经过120分钟后添加乙醇,停止聚合。聚合停止后,将含有聚合物的甲苯溶液添加到丙酮中,由此使烯烃聚合物析出,将过滤分离的烯烃聚合物进一步用丙酮清洗。将所得到的烯烃聚合物真空干燥,由此得到了聚合物A-4(乙烯-十八碳烯共聚物)(相当于本发明的聚合物1)。所得到的聚合物A-4的熔融峰温度 T_m (°C)和10~60°C之间的熔融焓 ΔH_m 如下。
- [0739] 结构单元A:82.2mol %
- [0740] 结构单元B:17.8mol %
- [0741] 熔融峰温度 T_m :21°C (测定条件4)
- [0742] 10~60°C之间的熔融焓 ΔH_m :75J/g (测定条件4)
- [0743] <其他聚合物>
- [0744] D-1:ACRYFT WH206-F(乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物,熔融峰温度84°C,10~60°C之间的熔融焓 ΔH_m :32J/g,DSC测定条件1)[住友化学株式会社制]
- [0745] D-2:ENGAGE8100(乙烯-辛烯共聚物,熔融峰温度60°C,10~60°C之间的熔融焓 ΔH_m :32J/g,DSC测定条件1)[The Dow Chemical Company制]
- [0746] <有机过氧化物>
- [0747] E-1:CH-12(包含2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷8重量%和聚丙烯92重量%的混合物)(1分钟半衰期温度:180°C)[日油株式会社制]
- [0748] <交联助剂>
- [0749] F-1:Hi-Cross MS50(三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯50重量%和非晶质二氧化硅50重量%的混合物)[精工化学株式会社制]
- [0750] <抗氧化剂>
- [0751] G-1:SONGNOX1010(季戊四醇=四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯])[SONGWON公司制]
- [0752] <加工热稳定剂>
- [0753] H-1:IRGAFOS168(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯)[BASF公司制]
- [0754] <润滑剂>
- [0755] I-1:ALFLOW AD-281F(亚乙基双油酸酰胺)[日油公司制]

[0756] <包装材料>

[0757] J-1:EXCELLEN VL VL700(直链状低密度聚乙烯,熔融峰温度90℃)[住友化学株式会社制]

[0758] <化合物L>

[0759] K-1:EXCEPARL BS(硬脂酸丁酯)[花王株式会社制]

[0760] K-2:棕榈酸十六烷基酯[东京化成工业株式会社制]

[0761] K-3:双十六烷基醚[东京化成工业株式会社制]

[0762] K-4:三棕榈酸甘油酯[东京化成工业株式会社制]

[0763] K-5:硬脂酸硬脂酯[富士胶片和光纯药株式会社制]

[0764] K-6:EXCEPARL EH-S(棕榈酸2-乙基己酯)[花王株式会社制]

[0765] K-7:乙酸十八烷基酯[东京化成工业株式会社制]

[0766] K-8:硬脂酸甲酯[东京化成工业株式会社制]

[0767] K-9:棕榈酸甲酯[东京化成工业株式会社制]

[0768] K-10:十八烷[东京化成工业株式会社制]

[0769] K-11:1-十四烷醇[东京化成工业株式会社制]

[0770] K-12:SPERMACETI(肉豆蔻酸十六烷基酯)[日油株式会社]

[0771] 将化合物L的物性示于下表。关于DSC测定,K-2、K-3、K-4、K-5、K-7、K-8、K-9、K-10、K-12在测定条件2下实施,K-1、K-6、K-11在测定条件3下实施。

[0772] [表1]

		分子量	活化能	熔融峰温度	0~100℃ 的熔融焓	
		g/mol	kJ/mol	℃	J/g	
[0773]	K-1	硬脂酸丁酯	341	25.4	21	140
	K-2	棕榈酸十六烷基酯	481	21.5	53	255
	K-3	双十六烷基醚	467	20.6	53	254
	K-4	三棕榈酸甘油酯	807	23.2	64	271
	K-5	硬脂酸硬脂酯	537	21.3	56	228
	K-6	棕榈酸2-乙基己酯	369	20.1	7	105
	K-7	乙酸十八烷基酯	313	18.8	34	235
	K-8	硬脂酸甲酯	299	17.9	38	224
	K-9	棕榈酸甲酯	270	18.3	29	218
	K-10	十八烷	254	16.1	29	211
	K-11	1-十四烷醇	242	24.5	38	237
	K-12	肉豆蔻酸十六烷基酯	453	25.7	50	231

[0774] <混炼装置>

[0775] 双螺杆挤出机M1

[0776] • 螺杆直径D=75mm

[0777] • 螺杆有效长度L/螺杆直径D=40

[0778] 单螺杆挤出机M2

[0779] • 螺杆直径D=20mm

[0780] Labo Plastomill M3(东洋精机株式会社制,Labo Plastomill 4C150)

[0781] 小型混炼机M4(DSM公司制Xplore)

[0782] <包含聚合物1的组合物的制造(参考例3)>

[0783] 将参考例2中得到的聚合物A-1:82.9重量份、D-1:10.9重量份、E-1:4.9重量份、G-

1:0.1重量份、H-1:0.1重量份和I-1:0.1重量份供给至双螺杆挤出机M1,以螺杆转速350rpm、排出量150kg/hr、料筒最高温度220℃进行熔融混炼,制作了包含聚合物1(聚合物A-1)的树脂组合物1'。此外,将J-1供给至单螺杆挤出机M2,以螺杆转速74.0Hz、排出量9kg/hr、料筒最高温度240℃进行熔融混炼,制作了片状的J-1。接下来,使用具备多层模头的多层片材成形机,以外层/内层/外层成为J-1/树脂组合物1'/J-1的方式,并且,以外层/内层/外层的重量比成为4.5/150/4.5的方式将树脂组合物1'和J-1在模头温度230℃下进行多层挤出,制作包含聚合物1(聚合物A-1)的经包装的蓄热组合物1的粒料。将该粒料熔融混炼并均匀化后,在测定条件2下进行DSC测定,结果熔融峰温度 T_m :23℃,10~60℃之间的熔融焓 ΔH_m :58J/g。

[0784] <包含聚合物1的组合物的制造(参考例7)>

[0785] 将参考例4中得到的聚合物A-2:82.9重量份、D-1:10.9重量份、E-1:4.9重量份、G-1:0.1重量份、H-1:0.1重量份和I-1:0.1重量份供给至双螺杆挤出机M1,以螺杆转速350rpm、排出量150kg/hr、料筒最高温度220℃进行熔融混炼,制作了包含聚合物1(聚合物A-2)的树脂组合物2'。此外,将J-1供给至单螺杆挤出机M2,以螺杆转速74.0Hz、排出量9kg/hr、料筒最高温度240℃进行熔融混炼,制作了片状的J-1。接下来,使用具备多层模头的多层片材成形机,以外层/内层/外层成为J-1/树脂组合物2'/J-1的方式,并且,以外层/内层/外层的重量比成为4.5/150/4.5的方式将树脂组合物2'和J-1在模头温度230℃下进行多层挤出,制作了包含聚合物1(聚合物A-2)的经包装的蓄热组合物2的粒料。将该粒料熔融混炼并均匀化后,在测定条件5下进行DSC测定,结果熔融峰温度 T_m :33℃,10~60℃之间的熔融焓 ΔH_m :78J/g。

[0786] <包含聚合物1的组合物的制造(参考例8)>

[0787] 将参考例6中得到的聚合物A-4:70重量份和D-2:30重量份供给至小型混炼机M4,以料筒温度200℃、转速100rpm混炼5分钟,制作了包含聚合物1(聚合物A-4)的蓄热组合物3。在测定条件1下进行了DSC测定,结果熔融峰温度 T_m :19℃,10~60℃之间的熔融焓 ΔH_m :60J/g。

[0788] [V]本发明的蓄热组合物的制作·评价

[0789] 实施例A1:

[0790] 将蓄热组合物1:90重量份和K-1:10重量份供给至Labo Plastomill M3,在料筒温度190℃、转子转速80rpm下混炼5分钟,得到了目标蓄热组合物A1。对于蓄热组合物A1,实施了[III]蓄热组合物的物性评价方法中记载的项目的评价。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件1下实施。

[0791] 实施例A2:

[0792] 使用K-2代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A2。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件3下实施。

[0793] 实施例A3:

[0794] 使用K-3代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A3。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件3下实施。

[0795] 实施例A4:

[0796] 使用K-4代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物

A4。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件3下实施。

[0797] 实施例A5:

[0798] 使用K-5代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A5。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件3下实施。

[0799] 实施例A6:

[0800] 使用K-6代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A6。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件2下实施。

[0801] 实施例A7:

[0802] 使用K-7代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A7。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件2下实施。

[0803] 实施例A8:

[0804] 使用K-8代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A8。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件3下实施。

[0805] 实施例A9:

[0806] 设为蓄热组合物1:80重量份和K-1:20重量份,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A9。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件4下实施。

[0807] 实施例A10:

[0808] 设为蓄热组合物2:90重量份和K-2:10重量份,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A10。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件5下实施。

[0809] 实施例A11:

[0810] 设为蓄热组合物2:90重量份和K-12:10重量份,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A11。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件4下实施。

[0811] 实施例A12:

[0812] 设为蓄热组合物3:90重量份和K-12:10重量份,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A12。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件4下实施。

[0813] 实施例A13:

[0814] 设为D-1:90重量份和K-12:10重量份,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物A13。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件4下实施。

[0815] 比较例B2:

[0816] 使用K-9代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物B2。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件3下实施。

[0817] 比较例B3:

[0818] 使用K-10代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物B3。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件2下实施。

[0819] 比较例B4:

[0820] 使用K-11代替K-1,除此以外,通过与实施例A1同样的方法得到了目标蓄热组合物B4。DSC测定在测定条件2下实施,渗出率的评价在试验条件1下实施。

[0821] [表2]

[0822]

		实施例														比较例			
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A14	B2	B3	B4		
聚合物和聚合物组合物	蓄热组合物1	重量份	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
	蓄热组合物2	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	
	蓄热组合物3	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	
	D-1	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	
	K-1	重量份	10	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	
	K-2	重量份	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
	K-3	重量份	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	K-4	重量份	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	K-5	重量份	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	K-6	重量份	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	K-7	重量份	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	低分子蓄热材	K-8	重量份	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K-9		重量份	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	
K-10		重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
K-11		重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10	
K-12		重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
熔融峰温度 (Tm)		℃	22	22	22	22	23	21	23	24	22	32	30	18	84	23	22	21	
10~50℃的熔融焓 (ΔHm)		J/g	68	70	70	63	70	61	72	72	72	78	76	70	55	71	74	68	
ΔHSP		-	2.6	2.5	2.7	1.9	2.4	2.7	2.9	2.9	2.6	2.4	2.3	2.4	3.5	3.3	3.1	8.1	
聚合物成分的分散粒子 (15k倍, n=3平均)		μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	无	0.5	0.5	0.5	
凝胶分率		%	13	13	13	13	13	13	13	13	13	7	7	10	无	13	13	13	
渗出处		%	11	20	6	5	11	10	22	18	5	13	6	0	0	5	9	6	
渗出处		%	27	5	4	2	5	14	33	31	22	0	3	3	0	85	90以上	90以上	