

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6487591号  
(P6487591)

(45) 発行日 平成31年3月20日(2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日(2019.3.1)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>CO8F</b>	<b>10/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F	10/02	
<b>DO1F</b>	<b>6/04</b>	<b>(2006.01)</b>	DO1F	6/04	Z
<b>HO1M</b>	<b>2/16</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1M	2/16	P
<b>F16C</b>	<b>33/20</b>	<b>(2006.01)</b>	F16C	33/20	A
<b>CO8F</b>	<b>4/658</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F	4/658	

請求項の数 13 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-117352 (P2018-117352)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成30年6月20日(2018.6.20)	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
審査請求日	平成30年9月10日(2018.9.10)	(74) 代理人	100181272 弁理士 神 絃一郎
(31) 優先権主張番号	特願2017-172084 (P2017-172084)	(74) 代理人	100178685 弁理士 田浦 弘達
(32) 優先日	平成29年9月7日(2017.9.7)	(72) 発明者	浜田 至亮 東京都千代田区神田神保町一丁目105番 地 旭化成株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	水野 明梨
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超高分子量エチレン系重合パウダー、及び、超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン単位、及び/又は、エチレン単位と炭素数3以上8以下の - オレフィン単位とを構成単位とし、

粘度平均分子量が、150,000以上10,000,000以下であり、

誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS)によるチタン元素含有量が20ppm以下であり、

示差走査熱量計を用いた以下の等温結晶化時間測定条件の測定において、ステップA3の126 に達した時間を起点(0分)として、結晶化に起因する発熱ピークトップが得られた時間を等温結晶化時間としたとき、該等温結晶化時間が6分未満である、  
超高分子量エチレン系重合パウダー。

(等温結晶化時間測定条件)

ステップA1: 50 で1分間保持後、10 /minの昇温速度で180 まで昇温

ステップA2: 180 で30分間保持後、80 /minの降温速度で126 まで降温

ステップA3: 126 にて保持

【請求項2】

ICP/MSによるチタン元素含有量が15ppm以下である、請求項1記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

【請求項3】

ICP/MSによるチタン元素含有量が7ppm以下である、請求項1記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

【請求項4】

ICP/MSによるアルミニウム元素含有量が10ppm以下である、請求項1～3のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

【請求項5】

示差走査熱量計を用いた以下の融解熱量（H2）測定条件の測定において、ステップB3の昇温過程における融解熱量（H2）が、250J/g以下である、請求項1～4のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

（融解熱量（H2）測定条件）

ステップB1：50で1分間保持後、10/minの昇温速度で180まで昇温

ステップB2：180で5分間保持後、10/minの降温速度で50まで降温

ステップB3：50で5分間保持後、10/minの昇温速度で180まで昇温

【請求項6】

タップ密度が、0.35g/cm<sup>3</sup>以上0.70g/cm<sup>3</sup>以下であり、かつ、嵩密度が、0.40g/cm<sup>3</sup>以上0.60g/cm<sup>3</sup>以下である、請求項1～5のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

【請求項7】

嵩密度に対するタップ密度の比が、1.10以上1.50以下である、請求項6に記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

【請求項8】

平均粒子径が、50μm以上200μm以下である、請求項1～7のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体。

【請求項10】

湿式押出法によって得られる、二次電池用セパレータ膜又は繊維である、請求項9記載の成型体。

【請求項11】

二次電池が、リチウムイオン二次電池又は鉛蓄電池である、請求項10記載の成型体。

【請求項12】

前記繊維を用いた製品がロープ、ネット、防弾衣料、防護衣料、防護手袋、繊維補強コンクリート製品又はヘルメットである、請求項10記載の成型体。

【請求項13】

ライニング用途、軸受け、歯車、ローラーガイドレール、骨代用材、骨伝導性材、又は骨誘導材に用いられる、請求項9記載の成型体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超高分子量エチレン系重合パウダー、及び、超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、超高分子量オレフィン、特に超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリエチレンに比べて分子量が高いため、延伸加工性に優れる、強度が高い、化学的安定性が高い、長期信頼性に優れる、などの理由から、鉛蓄電池やリチウムイオン電池に代表される二次電池のセパレータ用微多孔膜及び繊維などの成型体の原料として使用されている。

【0003】

また、超高分子量オレフィン、特に超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリエチレンに比べて耐衝撃性、耐摩耗性、摺動性、低温特性、耐薬品性などの種々の特性にも優れてい

10

20

30

40

50

るため、ホッパー、シュートなどのライニング材、軸受け、歯車、ローラーガイドレール、あるいは、骨代用材、骨伝導性材及び骨誘導材などの成型体にも使用されている。

【0004】

ところで、これら超高分子量ポリエチレンは、分子量が高いゆえに樹脂単体での押出成型加工が困難となることがある。そのため、二次電池用セパレータ膜や繊維等を製造する際には、超高分子量ポリエチレンは、例えば押出機中において溶剤に溶解された状態で、高温下で、混練押出成型されることが多い(以下、この方法を湿式押出とも表現する)。

【0005】

また、上記と同様な理由で、圧縮成型(プレス成型)やラム押しなどによって成型することも多い。圧縮成型品やラム押出品に共通して、耐衝撃性、耐摩耗性を両立させることが重要である。これらの特性を両立させる方法例が特許文献1から3に開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-23171号公報

【特許文献2】特許第4173444号公報

【特許文献3】特開2015-157905号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

ここで、近年、超高分子量ポリエチレンを用いた、例えば二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し品などの成型体においては、その性能を向上させつつ生産性をさらに向上させることに対する要求が高まっている。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、超高分子量ポリエチレンを用いた、例えば二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し品などの成型体において、その性能を向上させつつ生産性を向上させることができる、超高分子量エチレン系重合パウダー、及び、超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

そこで、本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、驚くべきことに、特定の超高分子量エチレン系重合パウダーを用いることで、前記課題を解決できることを見出して、本発明を完成するに至った。具体的には、特定の超高分子量エチレン系重合パウダーを用いることで、その成形体、特に、二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し品の製造における冷却工程時間を短縮化したり、また、湿式押出時において、従来の超高分子量エチレン系重合パウダーでは膨潤不良が発生しやすかったが、良好な膨潤状態となり押出時間の短縮化することを見出した。さらには、例えば二次電池用セパレータ膜においては、上記の特許文献1から3に開示される技術では困難であったが、特定の超高分子量エチレン系重合パウダーを用いることで、二次電池用セパレータ膜の平均孔径を小さくし、かつ、均一にすることができ、それにより、二次電池用セパレータ膜の性能を向上させることを見出した。

40

【0010】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

{1}

エチレン単位、及び/又は、エチレン単位と炭素数3以上8以下の - オレフィン単位とを構成単位とし、

粘度平均分子量が、150,000以上10,000,000以下であり、

誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS)によるチタン元素含有量が20ppm以

50

下であり、

示差走査熱量計を用いた以下の等温結晶化時間測定条件の測定において、ステップ A 3 の 126 に達した時間を起点 (0 分) として、結晶化に起因する発熱ピークトップが得られた時間を等温結晶化時間としたとき、該等温結晶化時間が 6 分未満である、超高分子量エチレン系重合パウダー。

(等温結晶化時間測定条件)

ステップ A 1 : 50 で 1 分間保持後、10 / min の昇温速度で 180 まで昇温  
ステップ A 2 : 180 で 30 分間保持後、80 / min の降温速度で 126 まで降温

ステップ A 3 : 126 にて保持

10

{ 2 }

ICP / MS によるチタン元素含有量が 15 ppm 以下である、上記 { 1 } 記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

{ 3 }

ICP / MS によるチタン元素含有量が 7 ppm 以下である、上記 { 1 } 記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

{ 4 }

ICP / MS によるアルミニウム元素含有量が 10 ppm 以下である、上記 { 1 } ~ { 3 } のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

{ 5 }

20

示差走査熱量計を用いた以下の融解熱量 ( H 2 ) 測定条件の測定において、ステップ B 3 の昇温過程における融解熱量 ( H 2 ) が、250 J / g 以下である、上記 { 1 } ~ { 4 } のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

(融解熱量 ( H 2 ) 測定条件)

ステップ B 1 : 50 で 1 分間保持後、10 / min の昇温速度で 180 まで昇温  
ステップ B 2 : 180 で 5 分間保持後、10 / min の降温速度で 50 まで降温  
ステップ B 3 : 50 で 5 分間保持後、10 / min の昇温速度で 180 まで昇温

{ 6 }

タップ密度が、0.35 g / cm<sup>3</sup> 以上 0.70 g / cm<sup>3</sup> 以下であり、かつ、嵩密度が、0.40 g / cm<sup>3</sup> 以上 0.60 g / cm<sup>3</sup> 以下である、上記 { 1 } ~ { 5 } のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

30

{ 7 }

嵩密度に対するタップ密度の比が、1.10 以上 1.50 以下である、上記 { 6 } に記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

{ 8 }

平均粒子径が、50 μm 以上 200 μm 以下である、上記 { 1 } ~ { 7 } のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダー。

{ 9 }

上記 { 1 } ~ { 8 } のいずれかに記載の超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体。

40

{ 10 }

湿式押出法によって得られる、二次電池用セパレータ膜又は繊維である、上記 { 9 } 記載の成型体。

{ 11 }

二次電池が、リチウムイオン二次電池又は鉛蓄電池である、上記 { 10 } 記載の成型体。

{ 12 }

前記繊維を用いた製品がロープ、ネット、防弾衣料、防護衣料、防護手袋、繊維補強コンクリート製品又はヘルメットである、上記 { 10 } 記載の成型体。

{ 13 }

50

ライニング用途、軸受け、歯車、ローラーガイドレール、骨代用材、骨伝導性材、又は骨誘導材に用いられる、上記〔 9 〕記載の成型体。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、成型体の性能を向上させつつ生産性を向上させることができる超高分子量エチレン系重合パウダー、及び、該超高分子量エチレン系重合パウダーを用いて得られる成型体の提供を実現することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

〔超高分子量エチレン系重合パウダー〕

本実施形態の超高分子量エチレン系重合パウダーは、エチレン単位、及び/又は、エチレン単位と炭素数 3 以上 8 以下の  $\alpha$ -オレフィン単位とを構成単位とし、粘度平均分子量が、100,000 以上 10,000,000 以下であり、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP/MS）によるチタン元素含有量が 20 ppm 以下であり、示差走査熱量計を用いた以下の等温結晶化時間測定条件の測定において、ステップ A 3 の 126 に達した時間を起点（0 分）として、結晶化に起因する発熱ピークトップが得られた時間を等温結晶化時間（分）としたとき、該等温結晶化時間が 6 分未満である。当該超高分子量エチレン系重合パウダーにより、その成型体の性能を向上させつつ成型体の生産性を向上させることができる。

20

（等温結晶化時間測定条件）

ステップ A 1：50 で 1 分間保持後、10 / min の昇温速度で 180 まで昇温

ステップ A 2：180 で 30 分間保持後、80 / min の降温速度で 126 まで降温

ステップ A 3：126 にて保持

30

本明細書中において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、単量体単位が由来する単量体の命名に従う。例えば、「エチレン単位」とは、単量体であるエチレンを重合した結果生ずる重合体の構成単位を意味し、その構造は、エチレンの二つの炭素が重合体主鎖となっている分子構造である。また、「 $\alpha$ -オレフィン単位」とは、単量体である  $\alpha$ -オレフィンを重合した結果生ずる重合体の構成単位を意味し、その構造は、 $\alpha$ -オレフィンに由来するオレフィンの二つの炭素が重合体主鎖となっている分子構造である。

【 0 0 1 3 】

超高分子量エチレン系重合パウダーとしては、エチレン単位、及び/又は、エチレン単位と炭素数 3 以上 8 以下の  $\alpha$ -オレフィン単位とを構成単位としていれば特に限定されない。炭素数 3 以上 8 以下の  $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレンと共重合可能であれば特に限定されないが、具体的には、直鎖、分岐、又は環状  $\alpha$ -オレフィン、式  $\text{CH}_2 = \text{CHR}^1$ （ここで、 $\text{R}^1$  は炭素数 1 ~ 6 のアリール基である。）で表される化合物、及び炭素数 4 ~ 7 の、直鎖状、分岐状又は環状のジエンからなる群より選ばれらる少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。この中でも、 $\alpha$ -オレフィンとしては、成型体の耐摩耗性及び耐熱性及び強度の観点から、プロピレン及び 1-ブテンが好ましい。

40

【 0 0 1 4 】

〔粘度平均分子量〕

粘度平均分子量（M<sub>v</sub>）は、100,000 以上 10,000,000 以下あり、より好ましくは 150,000 以上 9,500,000 以下であり、200,000 以上 9,000,000 以下がさらに好ましい。M<sub>v</sub> が 100,000 以上であることにより、各

50

種成型品の強度がより向上する。また、 $M_v$ が10,000,000以下であることにより、各種成型品の加工特性がより向上する。さらに、 $M_v$ が上記範囲であることにより、パウダーの生産性に優れる。このような特性を有する超高分子量エチレン系重合パウダーは、湿式押出、圧縮成型（プレス成型）やラム押しなどの成型加工に好適に用いることができ、得られる成型体を幅広い用途に好適に用いることができる。

#### 【0015】

粘度平均分子量（ $M_v$ ）を上記範囲に制御する方法としては、超高分子量エチレン系重合パウダーを重合する際の反応器の重合温度を変化させることが挙げられる。一般には、重合温度を高温にするほど $M_v$ は低くなる傾向にあり、重合温度を低温にするほど $M_v$ は高くなる傾向にある。また、 $M_v$ を上記範囲にする別の方法としては、超高分子量エチレン系重合パウダーを重合する際に添加する助触媒としての有機金属化合物種を変更することが挙げられる。また、超高分子量ポリエチレン系共重合体を重合する際に連鎖移動剤を添加してもよい。このように連鎖移動剤を添加することで、同一重合温度でも生成する超高分子量エチレン系重合パウダーの $M_v$ が低くなる傾向にある。

10

#### 【0016】

超高分子量エチレン系重合パウダーの粘度平均分子量（ $M_v$ ）は、デカヒドロナフタレン溶液中に超高分子量エチレン系重合パウダーを異なる濃度で溶解させ、135で求めた還元粘度を濃度0に外挿して求めた極限粘度[ ]（ $dL/g$ ）から、以下の数式Aにより算出することができる。より詳細には、実施例に記載の方法により求めることができる。

20

$$M_v = (5.34 \times 10^4) \times [ ]^{1.49} \quad \dots \text{数式 A}$$

#### 【0017】

〔エチレン単位、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量〕

エチレン単位の含有量は、エチレン単位及び $\alpha$ -オレフィン単位の総量に対して、99mol%以上100mol%以下が好ましく、99.2mol%以上100mol%以下がより好ましく、99.4mol%以上100mol%以下がさらに好ましい。エチレン単位の含有量が上記範囲内であることにより、成型品の耐熱性及び/又は強度により優れる傾向にある。

#### 【0018】

なお、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量の測定は、G. J. RayらのMacromolecules、10、773（1977）に開示された方法に準じて行われ、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量は、 $^{13}C$ -NMRスペクトルにより観測されるメチレン炭素のシグナルを用いて、その面積強度より算出することができる。より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

30

#### 【0019】

〔チタン元素含有量〕

チタン元素含有量は、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP/MS）にて測定して得られた値と定義する。チタン元素含有量は、20ppm以下であり、好ましくは15ppm以下であり、さらに好ましくは7ppm以下である。チタン元素含有量が20ppm以下であると、成形体、特に二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し品の製造における冷却工程時間を短縮化するだけでなく、湿式押出時の溶剤への超高分子量エチレン系重合パウダーの膨潤不良が発生しにくくなり良好な膨潤状態を得ることができる。その結果として成形体の生産性を向上させることができる。また、チタン元素含有量が20ppm以下であると、二次電池用セパレータ膜の平均孔径を小さくし、かつ、均一にすることができ、それゆえに、二次電池用セパレータ膜の性能を向上させることができる。なお、超高分子量エチレン系重合パウダーに含まれるチタン元素含有量は、単位触媒あたりの超高分子量エチレン系重合パウダーの生産性により制御が可能であり、生産性を上げることにより含有量を少なくすることが可能である。なお、チタン元素含有量の測定は実施例に記載の方法により行なうことができる。

40

#### 【0020】

50

## 〔等温結晶化時間〕

等温結晶化時間は、126において結晶化に起因する発熱ピークトップが得られるまでの時間である。具体的には、示差走査熱量計(DSC)を用いて、以下の測定条件により測定した際に、126に達した時間を起点(0分)として、結晶化に起因する発熱ピークトップが得られるまでの時間を等温結晶化時間と定義する。

ステップA1: 50で1分間保持後、10/minの昇温速度で180まで昇温

ステップA2: 180で30分間保持後、80/minの降温速度で126まで降温

ステップA3: 126にて保持。

## 【0021】

等温結晶化時間は6分未満であり、好ましくは5.5分以下であり、さらに好ましくは5.2分以下である。等温結晶化時間が6分未満であると、成形体、特に二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し出し品の製造における冷却工程時間を短縮化するだけでなく、湿式押し出し時の溶剤への超高分子量エチレン系重合パウダーの膨潤不良を発生しにくくすると共に、二次電池用セパレータ膜の平均孔径を小さくし、かつ、均一にすることができる。

## 【0022】

等温結晶化時間を上記範囲に制御する方法としては、触媒を触媒貯蔵リアクター中で攪拌する際の強度が重要である。具体的には、不活性化炭化水素で希釈された触媒貯蔵リアクター内を強度に攪拌させることで達成される。より具体的には、上記リアクター(例えば、8Lのオートクレーブ)内に4枚以上、より好ましくは6枚以上、さらに好ましくは8枚以上の攪拌翼を用いること、攪拌翼の回転速度を60rpm以上、より好ましくは90rpm、さらに好ましくは120rpm以上にする、また、送液ルートにミキサーを設けることなどが挙げられる。また、触媒を触媒貯蔵リアクター中で攪拌する際には、触媒原料の添加速度を遅くしすぎないことも等温結晶化時間を上記範囲に制御するために重要である。

## 【0023】

## 〔アルミニウム元素含有量〕

アルミニウム元素含有量は、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS)にて測定して得られた値と定義する。アルミニウム元素含有量は、10ppm以下であることが好ましく、より好ましくは6ppm以下であり、さらに好ましくは5ppm以下である。アルミニウム元素含有量が10ppm以下であると、二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し出し品の製造における冷却工程時間を短縮化するだけでなく、湿式押し出し時の溶剤への超高分子量エチレン系重合パウダーの膨潤不良を発生しにくくすると共に、二次電池用セパレータ膜の平均孔径を小さくし、かつ、均一にすることができる。なお、超高分子量エチレン系重合パウダーに含まれるアルミニウム元素含有量は、単位触媒あたりの超高分子量エチレン系重合パウダーの生産性により制御が可能であり、生産性を上げることにより含有量を少なくすることが可能である。なお、アルミニウム元素含有量の測定は実施例に記載の方法により行なうことができる。

## 【0024】

## 〔融解熱量(H2)〕

示差走査熱量計を用いた以下の融解熱量(H2)測定条件の測定において、ステップB3の昇温過程における融解熱量(2回目の昇温過程における融解熱量)を融解熱量(H2)と定義する。

## (融解熱量(H2)測定条件)

ステップB1: 50で1分間保持後、10/minの昇温速度で180まで昇温

ステップB2: 180で5分間保持後、10/minの降温速度で50まで降温

ステップB3: 50で5分間保持後10/minの昇温速度で180まで昇温

## 【0025】

このとき、融解熱量(H2)は、好ましくは250J/g以下であり、より好ましく

10

20

30

40

50

は50 J/g以上240 J/g以下であり、さらに好ましくは100 J/g以上230 J/g以下である。融解熱量(H<sub>2</sub>)が250 J/g以下であることにより、各種成型品の耐熱性を担保することができる。

**【0026】**

〔タップ密度、及び、嵩密度〕

超高分子量エチレン系重合パウダーのタップ密度は、好ましくは0.35 g/cm<sup>3</sup>以上0.70 g/cm<sup>3</sup>以下であり、より好ましくは0.36 g/cm<sup>3</sup>以上0.65 g/cm<sup>3</sup>以下であり、さらに好ましくは0.37 g/cm<sup>3</sup>以上0.60 g/cm<sup>3</sup>以下である。超高分子量エチレン系重合パウダーのタップ密度が上記範囲内であることにより、成型時にパウダーが十分充填されるため、均一な成型体を得られる傾向にある。

10

**【0027】**

また、超高分子量エチレン系重合パウダーの嵩密度は、好ましくは0.40 g/cm<sup>3</sup>以上0.60 g/cm<sup>3</sup>以下であり、より好ましくは0.40 g/cm<sup>3</sup>以上0.58 g/cm<sup>3</sup>以下であり、さらに好ましくは0.40 g/cm<sup>3</sup>以上0.55 g/cm<sup>3</sup>以下である。嵩密度が0.40 g/cm<sup>3</sup>以上であることにより、超高分子量エチレン系重合パウダーの流動性が充分に高くなり、ハンドリング性に優れ、各種成型機へのフィードが安定し、成型品の寸法が安定する傾向にある。一方、超高分子量エチレン系重合パウダーの嵩密度が0.60 g/cm<sup>3</sup>以下であることにより、成型品の加工等の際に、生産性等に優れ、より良好な加工適用性を示す傾向にある。

**【0028】**

また、嵩密度に対するタップ密度の比は、好ましくは1.10以上1.50以下であり、より好ましくは1.10以上1.48以下であり、さらに好ましくは1.10以上1.45以下である。嵩密度に対するタップ密度の比が上記範囲内であることにより、各種成型品の加工適用性、寸法安定性のバランスがより優れる傾向にある。

20

**【0029】**

一般的には、嵩密度は、使用する触媒によって異なるが、単位触媒あたりの超高分子量エチレン系重合パウダーの生産性により制御することが可能である。超高分子量エチレン系重合パウダーの嵩密度は、超高分子量エチレン系重合パウダーを重合する際の重合温度によって制御することが可能であり、重合温度を高くすることによりその嵩密度を低下させることが可能である。また、超高分子量エチレン系重合パウダーの嵩密度は重合器内のスラリー濃度によって制御することも可能であり、スラリー濃度を高くすることによりその嵩密度を増加させることが可能である。なお、超高分子量エチレン系重合パウダーの嵩密度は実施例に記載の方法によって測定することができる。

30

**【0030】**

また、タップ密度を前述の範囲にするためには、重合反応器へのポリマーの静電気付着を抑制することが効果的である。具体的には、前述の特許文献3の[0081]に開示されているが、Stadis 450の添加量を20 ppm以上50 ppm以下にすることが好ましい。

**【0031】**

また、嵩密度に対するタップ密度の比も、上述の方法で制御することができ、更に後述のステアリン酸カルシウムなどの滑剤を配合することも好ましい方法である。

40

**【0032】**

〔平均粒子径〕

超高分子量エチレン系重合パウダーの平均粒子径は、好ましくは50 μm以上200 μm以下であり、より好ましくは60 μm以上190 μm以下であり、さらに好ましくは70 μm以上180 μm以下である。超高分子量エチレン系重合パウダーの平均粒子径が50 μm以上であることにより、超高分子量エチレン系重合パウダーのホッパー等への投入やホッパーからの計量等のハンドリング性がより良好となる傾向にある。一方、平均粒子径が200 μm以下であることにより、各種成型加工工程において、生産性等の加工適用性により優れる傾向にある。超高分子量エチレン系重合パウダーの平均粒子径は、使用す

50

る触媒の粒子径を小さくすることにより当該パウダーの平均粒子径が小さくなるように制御することができ、また、単位触媒量あたりの超高分子量エチレン系重合パウダーの生産性を上げることにより当該パウダーの平均粒子径が小さくなるように制御することも可能である。なお、超高分子量エチレン系重合パウダーの平均粒子径は後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

#### 【0033】

超高分子量エチレン系重合パウダーは、そのまま各種成型機にて成型加工しても構わないし、超高分子量エチレン系重合パウダーに有機過酸化物と混合した後、各種成型加工機にて成型加工しても構わない。有機過酸化物と混合した後、各種成型機にて成型加工する場合、架橋ムラが発生するという問題があるが、本願実施形態の超高分子量エチレン系重合パウダーであれば、分子鎖中に存在する微量な  $\alpha$ -オレフィンに由来の3級炭素で架橋反応が優先的に進行し、均一な架橋反応が進行する。これにより、成型品の耐摩耗性がより向上する。

#### 【0034】

超高分子量エチレン系重合パウダーを成型する際に用いる、有機過酸化物(有機過酸化物架橋剤)としては、上記超高分子量エチレン系重合パウダーの架橋に寄与し、分子内に原子団  $-O-O-$  を有する有機物であれば特に限定されないが、例えば、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ケトンペルオキシド等の有機ペルオキシド; アルキルペルエステル等の有機ペルエステル; ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。上記有機過酸化物としては、特に限定されないが、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、  
'-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。これら  
の中では、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名「パーヘキサ25B」日本油脂(株)製)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルオキシ)ヘキシン-3(商品名「パーヘキシン25B」日本油脂(株)製)、ジクミルパーオキサド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましい。

#### 【0035】

超高分子量エチレン系重合パウダーと有機過酸化物と混合は、通常の混合器を用いて行うことができる。たとえば、ヘンシェルミキサーのような攪拌機による混合やブレンダーのような回転による混合が好ましい。この場合の攪拌・混合条件は、温度、圧力、拡販速度等の条件にも依るため一概に決定されないが、例えば、常温、常圧下では、50回転/分から800回転/分の速度で、1分間から10分程度攪拌・混合してもよい。また、攪拌・混合速度は、適宜変更してもよく、例えば、最初低速で数分間混合を行い、ある程度配合成分が一樣に混ざった段階で、より高速で数分間攪拌・混合してもよい。超高分子量エチレン系重合パウダーに混合する有機過酸化物は、そのまま用いてもよいし、炭化水素溶媒等に溶解して添加してもよい。

#### 【0036】

〔超高分子量エチレン系重合パウダーの製造方法〕

超高分子量エチレン系重合パウダーは、特に限定されず、一般的なチーグラ-・ナツタ触媒やメタロセン触媒を用いて製造することが可能であり、中でもチーグラ-・ナツタ触媒を用いて製造することが好ましい。チーグラ-・ナツタ触媒については、前述の特許文

10

20

30

40

50

献3の[0032]から[0068]に開示されている。

【0037】

固体触媒成分、及び、有機金属化合物成分（以下、「固体触媒成分、及び、有機金属化合物成分」を「触媒」とも称す）をエチレン系重合条件下である重合系内に添加する際には、両者を別々に重合系内に添加してもよいし、予め両者を混合させた後に重合系内に添加してもよい。また、組み合わせる両者の比率は、特に限定されないが、固体触媒成分1gに対し有機金属化合物成分は0.01mmol以上1,000mmol以下が好ましく、0.1mmol以上500mmol以下がより好ましく、1mmol以上100mmol以下がさらに好ましい。両者を混合させる他の目的としては、保存タンクや配管等に静電付着を防止することも挙げられる。

10

【0038】

超高分子量エチレン系重合パウダーの製造方法における重合法は、懸濁重合法により、エチレン又は炭素数3以上8以下の $\alpha$ -オレフィンを含む単量体を（共）重合させる方法が挙げられる。懸濁重合法で重合すれば、重合熱を効率的に除熱することができる点で好ましい。懸濁重合法においては、媒体として不活性化水素媒体を用いることができ、さらにオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0039】

上記不活性化水素媒体としては、特に限定されないが、具体的には、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素；又はこれらの混合物等を挙げることができる。

20

【0040】

前述したとおり、等温結晶化時間を上記範囲に制御する方法としては、触媒を触媒貯蔵リアクター中で攪拌する際の強度が重要である。具体的には、不活性化水素で希釈された触媒貯蔵リアクター内を強度に攪拌させることで達成される。より具体的には、上記リアクター（例えば、8Lのオートクレーブ）内に4枚以上、より好ましくは6枚以上、さらに好ましくは8枚以上の攪拌翼を用いること、攪拌翼の回転速度を60rpm以上、より好ましくは90rpm、さらに好ましくは120rpm以上にすること、また、送液ルートにミキサーを設けることなどが挙げられる。

30

【0041】

上記範囲の超高分子量エチレン系重合パウダーを得るための製造方法における重合温度は、通常、20以上100以下が好ましく、30以上95以下がより好ましく、40以上90以下がさらに好ましい。重合温度が20以上であることにより、工業的に効率的な製造が可能である。一方、重合温度が100以下であることにより、連続的に安定運転が可能である。

【0042】

上記範囲の超高分子量エチレン系重合パウダーを得るための製造方法における重合圧力は、通常、常圧以上15MPa以下が好ましく、0.15MPa以上14MPa以下がより好ましく、0.2MPa以上13MPa以下がさらに好ましい。重合圧力が常圧以上であることにより、総金属量及び全塩素量の高い超高分子量エチレン系重合パウダーが得られる傾向にあり、重合圧力が15MPa以下であることにより、総金属量及び全塩素量の低い超高分子量エチレン系重合パウダーを安定的に生産できる傾向にある。

40

【0043】

また、重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。さらに、例えば、西独特許出願公開第3127133号明細書に記載されているように、得られる超高分子量エチレン系重合パウダーの分子量は、重合系に水素を存在させるか、又は重合温度を変化させることによって調節することもできる。重合系内に連鎖移動剤として水素を添加することにより、分子量を適切な範囲で制御することが可能である。重合系内に水

50

素を添加する場合、水素のモル分率は、0.01mol%以上30mol%以下が好ましく、0.01mol%以上25mol%以下がより好ましく、0.01mol%以上20mol%以下がさらに好ましい。なお、本実施形態では、上記のような各成分以外にも超高分子量エチレン系重合パウダーの製造に有用な他の公知の成分を含むことができる。

#### 【0044】

一般的に超高分子量エチレン系重合パウダーを重合する際には、重合反応器へのポリマーの静電気付着を抑制するため、The Associated Octel Company社製(代理店丸和物産)のStadis450等の静電気防止剤を使用することも可能である。Stadis450は、不活性炭化水素媒体に希釈したものをポンプ等により重合反応器に添加することもできる。この際の添加量は、単位時間当たりの超高分子量エチレン系重合パウダーの生産量に対して、0.1ppm以上50ppm以下が好ましく、20ppm以上50ppm以下がより好ましい。

10

#### 【0045】

上記範囲の超高分子量エチレン系重合パウダーを得るための、重合後の乾燥方法としては、できるだけ熱をかけない乾燥方法が好ましい。乾燥機の形式としては、ロータリーキルン方式やパドル方式や流動乾燥機などが好ましい。乾燥温度としては50以上150以下が好ましく、70以上100以下がさらに好ましい。また乾燥機に窒素等の不活性ガスを導入し乾燥を促進することも効果的である。

#### 【0046】

##### 〔その他の成分〕

上記のような超高分子量エチレン系重合パウダーは、必要に応じて公知の各種添加剤と組み合わせて用いてもよい。熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート]メタン、ジステアリルチオジプロピオネート等の耐熱安定剤;又はビス(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、2-(2-ヒドロキシ-t-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等の耐候安定剤等が挙げられる。また、滑剤や塩化水素吸収剤等として公知であるステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等のステアリン酸塩も、好適な添加剤として挙げることができる。

20

#### 【0047】

##### 〔超高分子量エチレン系重合パウダーの成型体〕

本実施形態の成型体は、上記超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体である。該成型体は、上記超高分子量エチレン系重合パウダーを含み、必要に応じて有機過酸化物をさらに含んでもよい。

30

#### 【0048】

##### 〔超高分子量エチレン系重合パウダーの成型方法〕

超高分子量ポリエチレンの成型方法としては、限定されるものではないが、例えば圧縮成型(プレス成型)、押出し成型が挙げられる。圧縮成型は、金型に原料パウダーを均一に散布し、加熱・加圧して成型した後、冷却して取り出す方法である。板状のものはそのまま製品として、ブロックを作り、切削加工などにより最終製品に仕上げることも可能である。一方、押出し成型では、湿式押出成型(すなわち、押出機中において、溶剤に溶解された状態で、高温下で行う混練押出成型)、繊維成型や、ピストンを前後させて押出すラム押出機が用いられる。押出し機の出口の形状を変えることにより、シート、平板、異形品、パイプなど様々な形状の成型体を得られる。

40

#### 【0049】

##### 〔成型体の用途〕

上記のようにして得られる超高分子量エチレン系重合パウダーは、高度な加工性と高い連続加工生産性を有することができ、種々の加工方法により加工することができる。また、超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体は、種々の用途に応用されることができる。特に限定されるものではないが、例えば、主な用途としてリチウムイオン二次電

50

池や鉛蓄電池などの二次電池用セパレータ膜や、繊維、非粘着性、低摩擦係数でホッパー、シュートなどのライニング材、また自己潤滑性、低摩擦係数で耐摩耗性が要求される、軸受け、歯車、ローラーガイドレール、骨代用材、骨伝導性材又は骨誘導材などに好適に使用される。

#### 【実施例】

##### 【0050】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

##### 【0051】

〔測定方法及び条件〕

##### (1) 粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>)

超高分子量エチレン系重合パウダーの粘度平均分子量については、ISO 1628-3 (2010) に準じて、以下に示す方法によって求めた。まず、溶融管に超高分子量エチレン系重合パウダー 20 mg を秤量し、溶融管を窒素置換した後、20 mL のデカヒドロナフタレン (2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールを 1 g/L 加えたもの) を加え、150 で 2 時間攪拌して超高分子量エチレン系重合パウダーを溶解させた。その溶液を 135 の恒温槽で、キャノン-フェンスケの粘度計 (柴田科学器械工業社製: 製品番号-100) を用いて、標線間の落下時間 (t<sub>s</sub>) を測定した。同様に、超高分子量エチレン系重合パウダーを 10 mg、5 mg、2.5 mg と変えたサンプルについても同様に標線間の落下時間 (t<sub>s</sub>) を測定した。ブランクとして超高分子量エチレン系重合パウダーを入れていない、デカヒドロナフタレンのみの落下時間 (t<sub>b</sub>) を測定した。以下の式に従って求めた超高分子量エチレン系重合パウダーの還元粘度 (sp/C) をそれぞれプロットして濃度 (C) (単位: g/dL) と超高分子量エチレン系重合パウダーの還元粘度 (sp/C) の直線式を導き、濃度 0 に外挿した極限粘度 ([η]) を求めた。

$$sp/C = (t_s / t_b - 1) / 0.1 \quad (\text{単位: dL/g})$$

次に、下記数式 A を用いて、上記極限粘度 [η] の値を用い、粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) を算出した。

$$M_v = (5.34 \times 10^4) \times [\eta]^{1.49} \quad \dots \text{数式 A}$$

##### 【0052】

##### (2) チタン元素含有量

超高分子量エチレン系重合パウダーをマイクロウェーブ分解装置 (型式 ETHOS TC、マイルストーンゼネラル社製) を用い加圧分解し、内部標準法にて、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析装置、型式 X シリーズ X7、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) にて、超高分子量エチレン系重合パウダー中の金属としてチタンの元素濃度を測定した。

##### 【0053】

##### (3) 等温結晶化時間

等温結晶化時間の測定は、DSC (パーキンエルマー社製、商品名: DSC 8000) を用いて行なった。8 ~ 10 mg の超高分子量エチレン系重合パウダーをアルミニウムパンに挿填し、DSC に設置した。その後、以下の測定条件の測定において、ステップ A3 の 126 に達した時間を起点 (0 分) として、結晶化に起因する発熱ピークトップが得られるまでの時間を測定し、その時間を等温結晶化時間とした。

ステップ A1: 50 で 1 分間保持後、10 / min の昇温速度で 180 まで昇温

ステップ A2: 180 で 30 分間保持後、80 / min の降温速度で 126 まで降温

ステップ A3: 126 にて保持

##### 【0054】

##### (4) アルミニウム元素含有量

超高分子量エチレン系重合パウダーをマイクロウェーブ分解装置 (型式 ETHOS TC、マイルストーンゼネラル社製) を用い加圧分解し、内部標準法にて、ICP-MS (

10

20

30

40

50

誘導結合プラズマ質量分析装置、型式Xシリーズ X7、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)にて、超高分子量エチレン系重合パウダー中の金属としてアルミニウムの元素濃度を測定した。

【0055】

(5) 融解熱量 (H2)

融解熱量 (H2) の測定は、DSC (パーキンエルマー社製、商品名: DSC8000) を用いて行なった。8~10mgの超高分子量エチレン系重合パウダーをアルミニウムパンに挿填し、DSCに設置した。その後、以下の測定条件により、ステップB3の昇温過程における融解熱量 (H2) を算出した。

ステップB1: 50 で1分間保持後、10 / minの昇温速度で180 まで昇温

ステップB2: 180 で5分間保持後、10 / minの降温速度で50 まで降温

ステップB3: 50 で5分間保持後、10 / minの昇温速度で180 まで昇温

【0056】

(6) 嵩密度

超高分子量エチレン系重合パウダーの嵩密度は、JIS K-6721:1997に従い測定した。

【0057】

(7) タップ密度

超高分子量エチレン系重合パウダーのタップ密度は、JIS K-7370:2000に記載された方法により測定した。また、(6)及び(7)の測定結果より、嵩密度に対するタップ密度の比を算出した。

【0058】

(8) 平均粒子径

超高分子量エチレン系重合パウダーの平均粒子径は、JIS Z8801で規定された10種類の篩(目開き: 710 $\mu$ m、500 $\mu$ m、425 $\mu$ m、355 $\mu$ m、300 $\mu$ m、212 $\mu$ m、150 $\mu$ m、106 $\mu$ m、75 $\mu$ m、53 $\mu$ m)を用いて、100gの超高分子量エチレン系重合パウダーを分級した際に得られる各篩に残った粒子の重量を目開きの大きい側から積分した積分曲線において、50%の重量になる粒子径を平均粒子径とした。

【0059】

(9) -オレフィン単位の含有量

超高分子量エチレン系共重合体パウダー中の -オレフィンに由来する重合単位の含有率(mol%)の測定は、G.J.RayらのMacromolecules, 10, 773(1977)に開示された方法に準じて行い、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルにより観測されるメチレン炭素のシグナルを用いて、その面積強度より算出した。

【0060】

測定装置 : 日本電子製ECS-400

観測核 : <sup>13</sup>C

観測周波数 : 100.53MHz

パルス幅 : 45°(7.5 $\mu$ sec)

パルスプログラム : single pulse dec

PD : 5sec

測定温度 : 130

積算回数 : 30,000回以上

基準 : PE(-eee-)シグナルであり29.9ppm

溶媒 : オルトジクロロベンゼン-d4

試料濃度 : 5~10wt%

溶解温度 : 130~140

【0061】

(10) 成型方法

## (10-1) 微多孔膜成型

超高分子量エチレン系重合パウダー 1 kg、及び酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を 12 g (0.3 質量%) 投入して、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。さらに、該混合物に流動パラフィン(37.78 における動粘度  $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 10 kg (ポリエチレン濃度 10 質量%) を投入し、窒素で置換を行った事前混合槽に投入し、室温にて攪拌することにより、スラリーを得た。

## 【0062】

当該スラリーを窒素で置換した後、二軸押出機へ窒素雰囲気下でプランジャーポンプにより供給し、熔融混練を行った。熔融混練条件は、設定温度 200 であり、スクリー回転数 240 rpm、吐出量 12 kg/hr で行った。

## 【0063】

続いて、熔融混練物を、T-ダイを経て表面温度 25 に制御された冷却ロール上に押しキャストすることによりゲルシートを得て、さらに連続的に室温雰囲気下で一旦冷却し、続いて同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD 倍率 7.0 倍、TD 倍率 7.0 倍(即ち、7×7 倍)、二軸延伸温度 125 であった。

## 【0064】

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去し、微多孔膜成型品を得た。なお、本微多孔膜成型品は、一定幅で二軸延伸時のチャック部をカットしている。

## 【0065】

なお、上記の熔融混練物からゲルシートを得て同時二軸テンター延伸機に導くまでの工程において、10 分以上連続して安定的にゲルシートを得ることが可能な条件で実施し、その際の、冷却ロール接触時から同時二軸テンター延伸機到達時までの時間を、「微多孔膜成型時の冷却工程時間」と定義した。

## 【0066】

## (10-2) 繊維成型

超高分子量エチレン系重合パウダー 1 kg に、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を 3 g (0.3 質量%) 添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物と流動パラフィン(37.78 における動粘度  $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 10 kg (ポリエチレン濃度 10 質量%) を、窒素で置換を行った事前混合槽に投入し、室温にて攪拌することにより、スラリーを得た。

## 【0067】

当該スラリーを窒素で置換した後、窒素雰囲気下にて二軸押出機へプランジャーポンプにより供給して、熔融混練した。熔融混練条件は、設定温度 250 であり、スクリー回転数 200 rpm、吐出量 12 kg/hr で行った。その後、紡糸用ダイスを経て、ゲル紡糸を加工した。

## 【0068】

得られたゲル紡糸を連続的に室温雰囲気下で一旦冷却した後、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去し最初に 120 において、次に 150 において、二段階で熱間延伸した。延伸比は、ゲル紡糸及びキセロゲル紡糸を延伸する各段階で最大化し、トータル延伸倍率を 500 倍にした。

## 【0069】

なお、上記のスラリーからゲル紡糸を得てメチルエチルケトン槽に導くまでの工程において、10 分以上連続して安定的にゲル紡糸を得ることが可能な条件で実施し、その際の、ダイス出口通過時からメチルエチルケトン槽到達時までの時間を、「繊維成型時の冷却

10

20

30

40

50

工程時間」と定義した。

【0070】

(10-3) 圧縮成型(プレス成型)

超高分子量エチレン系重合パウダーを、JIS K7139に準拠して圧縮成形を実施し(設定加熱温度:200、加熱時間:20分、成型圧力:10MPa、金型大きさ:200mm四方、5mm厚)、圧力を保った状態で加熱を止める冷却過程を経ることにより成型体を得た。なお、上記の冷却過程において、加熱を止めた時から成型体中心部の温度が40になるまでの時間を、「圧縮成型時の冷却工程時間」と定義した。

【0071】

(10-4) ラム押出成型

超高分子量エチレン系重合パウダーをラム押出(約12MPaの圧力のもとで約1.2mのラム長さの水平ラム押出機でシリンダー内温度:約240、成型口金温度:約200の設定温度)を実施し、口金を出た後、そのまま室温で冷却する工程を経ることにより100mmの円柱状成型体を得た。

【0072】

なお、上記の冷却する工程において、10分以上連続して安定的に成型体を得ることが可能な条件で実施し、その際の、口金通過時から成型体表面の温度が、50になるまでの時間を、「ラム押出成型時の冷却工程時間」と定義した。

【0073】

(11) 溶剤への膨潤状態

(10-1)、(10-2)において、得られたスラリーの状態を目視で観察した。膨潤状態についての判断基準は以下のとおりである。

- ・・・スラリー中に、パウダー同士の凝集体(ダマ)がほとんど確認されない。
- ・・・スラリー中に、パウダー同士の凝集体(ダマ)がやや確認できる。
- ×・・・スラリー中に、パウダー同士の凝集体(ダマ)が多く確認できる。

【0074】

(12) 微多孔膜の平均孔径、及び、孔径の均一性

(12-1)において、得られた微多孔膜成型品の平均孔径をSEMで観察した。平均孔径を求め、また、孔径の均一性については以下の判断基準で評価した。

- ・・・孔径はほぼ均一である
- ・・・平均孔径より大きい孔や小さい孔がやや目立つ
- ×・・・孔径が均一であるとは言えない

【0075】

(13) 耐摩耗性試験

(10-3)、及び、(10-4)で得られた成型体を用いて、耐摩耗性試験(サンドスラリー試験)を行った。試験に用いるサンドは、4号珪砂2kg/水2L、回転数1、750rpm、試験時間24時間後の摩耗損失量から下記数式Bで摩耗損失量比を求めた。摩耗損失量比が5%を超えるものを不可(×)、5%以下のものを優良( )と評価した。

$$\text{摩耗損失量比} = (W1 - W2) / W1 * 100 \quad \dots \text{数式B}$$

$$W1 = \text{元重量、} W2 = \text{テスト後の重量}$$

【0076】

[触媒合成例1: 固体触媒成分[A]の調製]

(1) (A-1) 担体の合成

十分に窒素置換され、8枚の攪拌翼が備えられた8Lステンレス製オートクレーブに2mol/Lのヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液1,000mLを仕込み、65、120rpmで攪拌しながら組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OC_4H_9)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液2,550mL(マグネシウム2.68mol相当)を4時間かけて滴下し、さらに65、120rpmで1時間攪拌しながら反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を除去し、1,800mLのヘキサンで4回洗

10

20

30

40

50

浄した。この固体（（A-1）担体）を分析した結果、固体1gあたりに含まれるマグネシウムが8.31mmolであった。

【0077】

（2）固体触媒成分[A]の調製

上記（A-1）担体110gを含有するヘキサンスラリー1,970mLに10 で攪拌しながら1mol/Lの四塩化チタンヘキサン溶液110mLと1mol/Lの組成式 $AlMg_5(C_4H_9)_{11}(OSiH)_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液110mLとを同時に1時間かけて添加した。添加後、10 で1時間反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を1,100mL除去し、ヘキサン1,100mLで2回洗浄することにより、固体触媒成分[A]を調製した。この固体触媒成分[A]1g中に含まれるチタン量は0.75mmolであった。この固体触媒成分[A]はミキサーが供えられた送液ルートにて重合反応器に供給した。

10

【0078】

〔触媒合成例2：固体触媒成分[B]の調製〕

上記固体触媒成分[A]の調製における工程において、四塩化チタンヘキサン溶液と有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液を添加する工程において、それぞれ5分周期で添加、添加停止を繰り返し2時間かけて同時に添加させたこと以外、上記固体触媒成分[A]と同様に固体触媒成分[B]を調整した。

【0079】

（実施例1：PE1）

20

ヘキサン、エチレン、水素、触媒、Stadis450（The Associated Octel Company社製）を、攪拌装置が付いたベッセル型300L重合反応器に連続的に供給した。重合温度はジャケット冷却により75 に保った。ヘキサンは55L/Hrで供給した。触媒としては、助触媒成分であるトリイソブチルアルミニウムとジイソブチルアルミニウムヒドライドの混合物と、固体触媒成分[A]とを使用した。固体触媒成分[A]は0.7g/Hrの速度で重合器に添加し、トリイソブチルアルミニウムとジイソブチルアルミニウムヒドライドの混合物は9mmol/Hrの速度で重合器に添加した。なお、固体触媒成分[A]、及び、トリイソブチルアルミニウムとジイソブチルアルミニウムヒドライドの混合物を5L/Hrの速度になるように等量ずつ添加した。同じくStadis450を超高分子量エチレン系共重合体に対する濃度が25 ppmになるように添加した。水素は気相エチレン濃度に対して0.2mol%となるように連続的に添加した。重合圧力はエチレンを連続供給することにより0.45MPaに保った。これらの条件で重合反応器内が均一になるように十分攪拌を行った。超高分子量エチレン系共重合体の製造速度は10kg/Hrであった。触媒活性は30,000g-PE/g-固体触媒成分[A]であった。重合スラリーは、重合反応器のレベルが一定に保たれるように連続的に圧力0.05MPaのフラッシュドラムに抜き、未反応のエチレンを分離した。重合スラリーは、連続的に溶媒分離工程を経た後、乾燥工程へ送った。乾燥機はドラム式で窒素気流下、ジャケット80 とした。塊状のポリマーの存在も無く、スラリー抜き取り配管も閉塞することなく、安定して連続運転ができた。さらに、ステアリン酸カルシウム（大日化学社製、C60）を1,000ppm添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一混合し、得られたパウダーを目開き425 $\mu$ mの篩を用いて、篩を通過しなかったものを除去した。こうして得られた超高分子量エチレン系重合パウダーをPE1とする。

30

40

【0080】

実施例1の超高分子量エチレン系重合パウダーについては、上述した方法に従い、分子量、チタン元素含有量、等温結晶化時間、アルミニウム元素含有量、融解熱量（H2）、高密度、タップ密度、及び、平均粒子径を測定した結果を表1に示す。また、上述した方法に従い超高分子量エチレン系重合パウダーを成型し、冷却工程時間、溶剤への膨潤状態、微多孔膜の平均孔径、及び、孔径の均一性について評価した。その結果を表1に示す。

50

## 【 0 0 8 1 】

( 実施例 2 : P E 2 )

重合温度を 6 7 とし、水素の供給をしなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 2 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 2 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 2 】

( 実施例 3 : P E 3 )

重合温度を 7 4 とし、ステアリン酸カルシウムを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 3 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 3 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 8 3 】

( 実施例 4 : P E 4 )

重合温度を 6 0 とし、水素の供給とステアリン酸カルシウムの添加をしなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 4 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 4 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 4 】

( 実施例 5 : P E 5 )

重合温度を 9 3 とし、水素を気相エチレン濃度に対して 1 1 . 0 m o l % となるように連続的に添加し、重合圧力はエチレンを連続供給することにより 0 . 6 0 M P a に保ち、ステアリン酸カルシウムを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 5 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 5 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 8 5 】

( 実施例 6 : P E 6 )

重合温度を 6 0 とし、水素の供給とステアリン酸カルシウムの添加をしなかったこと、重合圧力はエチレンを連続供給することにより 0 . 3 5 M P a に保ったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 6 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 6 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 8 6 】

( 実施例 7 : P E 7 )

固体触媒成分 [ A ] 調整時の攪拌翼を 4 枚にし、攪拌翼の回転数を 6 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 7 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 7 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 7 】

( 実施例 8 : P E 8 )

固体触媒成分 [ A ] 調整時の攪拌翼を 4 枚にし、攪拌翼の回転数を 9 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 8 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 8 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 0 8 8 】

( 実施例 9 : P E 9 )

固体触媒成分 [ A ] 調整時の攪拌翼を 6 枚にし、攪拌翼の回転数を 6 0 r p m としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 9 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 9 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 9 】

50

(実施例10：PE10)

重合温度を82とし、水素を気相エチレン濃度に対して5.5mol%となるように連続的に添加し、重合圧力はエチレンを連続供給することにより0.45MPaに保ったこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE10)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE10を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0090】

(実施例11：PE11)

重合温度を87とし、 $\alpha$ -オレフィンとしての1-ブテンを気相エチレン濃度に対して0.10mol%となるようにエチレンと共に連続的に添加し、また、水素を気相エチレン濃度に対して6.5mol%となるように連続的に添加し、重合圧力はエチレンを連続供給することにより0.45MPaに保ったこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE11)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE11を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0091】

(比較例1：PE12)

$\alpha$ -オレフィンとしての1-ブテンを気相エチレン濃度に対して0.40mol%となるように、エチレンと共に連続的に添加し、固体触媒成分[A]調整時の攪拌翼を2枚にし、攪拌翼の回転数を40rpmとし、送液ルート内にミキサーを設けずリアクターに供給したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE12)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE12を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0092】

(比較例2：PE13)

重合温度を69とし、 $\alpha$ -オレフィンとしての1-ブテンを気相エチレン濃度に対して0.50mol%となるように、エチレンと共に連続的に添加し、重合圧力を0.20MPaにし、固体触媒成分[A]調整時の攪拌翼を2枚にし、攪拌翼の回転数を40rpmとし、送液ルート内にミキサーを設けずリアクターに供給したこと以外は、実施例2と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE13)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE13を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0093】

(比較例3：PE14)

重合温度を70とし、水素を気相エチレン濃度に対して0.10mol%となるように連続的に添加したこと、固体触媒成分[A]調整時の攪拌翼を4枚にし、攪拌翼の回転数を50rpmとしたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE14)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE14を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0094】

(比較例4：PE15)

重合温度を94とし、水素を気相エチレン濃度に対して11.5mol%となるように連続的に添加したこと以外は、実施例5と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE15)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE15を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0095】

(比較例5：PE16)

重合温度を56とし、重合圧力を0.30MPaにしたこと以外は、実施例6と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー(PE16)を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダーPE16を用いて実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 6 】

( 比較例 6 : P E 1 7 )

重合温度を 7 2 とし、水素を気相エチレン濃度に対して 0 . 1 0 m o l % となるように連続的に添加し、重合圧力を 0 . 1 5 M P a にし、ステアリン酸カルシウムを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 1 7 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 1 7 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 7 】

( 比較例 7 : P E 1 8 )

固体触媒成分 [ A ] の代わりに固体触媒成分 [ B ] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 1 8 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 1 8 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 9 8 】

( 比較例 8 : P E 1 9 )

S t a d i s 4 5 0、水素を添加せず、重合温度を 7 0 とし、ヘキサンの供給速度を 8 0 L / H r で供給したこと、固体触媒成分の添加速度を 0 . 7 g / H r で添加したこと、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを用いず、トリイソブチルアルミニウムを 1 0 m m o l / H r で重合器に添加したこと、重合圧力を 0 . 2 M P a にしたこと、乾燥機のジャケット温度を 8 5 にしたこと以外は比較例 7 と同様の操作を行い、超高分子量エチレン系重合パウダー ( P E 1 9 ) を得た。得られた超高分子量エチレン系重合パウダー P E 1 9 を用いて実施例 1 と同様の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 9 9 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	PE1	PE2	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7	PE8	PE9	PE10	PE11	PE12	PE13	PE14	PE15	PE16	PE17	PE18	PE19
超高分子量エチレン系重合パウダー	75	67	74	60	93	60	75	75	75	82	87	75	69	70	94	56	72	75	70
重合温度(°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	—	—	—	—	—	—
α-オレフィン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.10	0.40	0.50	—	—	—	—	—	—
α-オレフィン系相濃度(mol%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水素気相濃度(mol%)	0.20	—	0.20	—	11.0	—	0.20	0.20	0.20	5.5	6.5	0.20	—	0.10	11.5	—	0.10	0.20	—
重合圧力(MPa)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.60	0.35	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.20	0.45	0.60	0.30	0.15	0.45	0.2
Stadis450添加量(ppm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	—
スチレン酸カルシウム添加量(ppm)	1,000	1,000	—	—	—	—	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	—	—	—	—	1,000
粘度平均分子量(MW)(万)	322	652	373	945	15	943	337	330	320	130	60	317	540	521	9.2	1,030	425	331	400
チタン元素含有量(ppm)	1.5	1.5	2.0	2.2	1.4	6.5	17	12	11	1.2	2.1	9.3	24	18	1.7	7.5	25	4.8	23.0
等温結晶化時間(分)	3.0	2.9	3.1	2.5	5.5	2.2	5.9	5.0	5.1	3.5	5.8	10.6	8.1	6.1	5.6	2.3	2.8	6.2	7.3
アルミニウム元素含有量(ppm)	1.3	1.7	2.2	0.4	1.2	5.0	28	8	23	7	8	10.1	12	30	1.8	5.6	9.2	6.0	11.5
融解熱(ΔH)(2)	161	154	141	149	188	135	148	158	160	170	198	151	143	158	200	133	150	160	162
融解熱(ΔH)(2)	0.52	0.54	0.45	0.44	0.45	0.42	0.48	0.51	0.51	0.53	0.45	0.52	0.48	0.47	0.44	0.41	0.42	0.51	0.44
結晶度(%)	0.58	0.58	0.57	0.54	0.55	0.49	0.55	0.57	0.59	0.59	0.50	0.57	0.55	0.53	0.52	0.47	0.51	0.59	0.50
結晶度に対するカット厚度の比	10	7	21	19	18	14	13	11	14	10	10	9	13	11	15	13	18	14	12
平均粒子径(μm)	98	100	85	63	107	75	98	97	95	100	100	92	90	94	110	60	125	90	101
α-オレフィン単位の含有量(mol%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.04	0.05	—	—	—	—	—	—
微多孔膜成型時の冷却時間(秒)	16.2	17.1	16.8	17.0	19.0	17.4	24.5	20.6	23.8	17.0	19.4	29.9	31.3	29.4	*1)	*2)	28.6	28.8	29.2
繊維成型時の冷却時間(秒)	8.5	8.9	8.5	8.6	9.6	8.9	12.6	10.6	12.1	8.7	9.9	15.4	16.1	15.1	*3)	*4)	14.6	14.8	16.1
圧縮成型時の冷却時間(時間)	1.5	1.5	1.5	1.6	1.8	1.6	2.3	1.9	2.2	1.6	1.8	2.7	2.9	2.7	1.8	*5)	2.6	2.0	2.5
ラム押し成型時の冷却時間(分)	21.3	22.8	22.2	22.4	24.9	23	32	27.4	31	22.5	25.6	39.1	41.2	38.4	9.7	*6)	37.5	40.1	41.0
溶剤への膨潤状態	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	x	x	x	○	x	x	x	x
微多孔膜の平均孔径(μm)	0.060	0.062	0.061	0.061	0.063	0.061	0.067	0.065	0.066	0.060	0.062	0.071	0.073	0.070	—	—	0.070	0.070	0.071
微多孔膜の孔径の均一性	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	x	x	x	—	—	x	x	x
圧縮成型品の機械伸率(%)	2.5	2.0	2.4	1.7	4.8	1.7	2.6	2.5	2.6	2.0	4.0	2.6	2.1	2.2	5.9	1.2	2.2	2.4	2.2
ラム押し成型品の機械伸率(%)	2.4	2.0	2.5	1.6	5.2	1.6	2.6	2.6	2.6	2.1	4.2	2.7	1.9	2.2	6.0	1.4	2.0	2.2	2.1

\*1) 膜切未発生  
 \*2) 安定時に押し成型できず  
 \*3) 糸切未発生  
 \*4) 安定時に押し成型できず  
 \*5) 成型体中心部が未溶融状態のままであった  
 \*6) ラム中心部が未溶融状態のままであった

【0100】

以上のことから、本発明の超高分子量エチレン系重合パウダーは、二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し品の製造における冷却工程時間を短縮化するだけでなく、湿式押し時の溶剤への超高分子量エチレン系重合パウダーの膨潤不良を発生しにくくすると共に、二次電池用セパレータ膜の平均孔径を小さくし、かつ、均一にすることができる点で優れていることがわかる。

【0101】

また、これらの超高分子量エチレン系重合パウダーを用いた成型体は上述の物性に優れ

10

20

30

40

50

ることからしても、リチウムイオン二次電池や鉛蓄電池などの二次電池用セパレータ膜や、繊維、非粘着性、低摩擦係数でホッパー、シュートなどのライニング材、また自己潤滑性、低摩擦係数で耐摩耗性が要求される、軸受け、歯車、ローラーガイドレール、骨代用材、骨伝導性材又は骨誘導材などに好適に使用される。

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明の超高分子量エチレン系重合パウダーは、二次電池用セパレータ膜、繊維、圧縮成型品、ラム押し出し品の製造における冷却工程時間を短縮化するだけでなく、湿式押出時の溶剤への超高分子量エチレン系重合パウダーの膨潤不良を発生しにくくすると共に、二次電池用セパレータ膜の平均孔径を小さくし、かつ、均一にすることができる点で優れているため、成型用途等の広い用途において産業上の利用可能性を有する。

10

【要約】

【課題】本発明は、成型体の性能を向上させつつ生産性を向上させることができる超高分子量エチレン系重合パウダー、及び、該超高分子量エチレン系重合パウダーを用いて得られる成型体を提供することができる。

【解決手段】

本発明の超高分子量エチレン系重合パウダーは、エチレン単位、及び/又は、エチレン単位と炭素数3以上8以下の - オレフィン単位とを構成単位とし、粘度平均分子量が、100,000以上10,000,000以下であり、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP/M S）によるチタン元素含有量が20ppm以下であり、等温結晶化時間が6分未満である。また、本発明の成形体は、前記超高分子量エチレン系重合パウダーを用いて得られる。

20

【選択図】なし

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-092255(JP,A)  
特開2017-128658(JP,A)  
特開2011-153171(JP,A)  
特開2014-189615(JP,A)  
特開2012-229355(JP,A)  
特開2006-290944(JP,A)  
特許第6195403(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 246/00  
C08F 301/00