

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7190024号
(P7190024)

(45)発行日 令和4年12月14日(2022.12.14)

(24)登録日 令和4年12月6日(2022.12.6)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 F 10/02 (2006.01)	C 0 8 F 10/02	
D 0 1 F 6/04 (2006.01)	D 0 1 F 6/04	B
C 0 8 J 9/26 (2006.01)	C 0 8 J 9/26	1 0 2
C 0 8 J 9/24 (2006.01)	C 0 8 J 9/24	C E S
請求項の数 11 (全25頁)		

(21)出願番号	特願2021-504039(P2021-504039)	(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
(86)(22)出願日	令和2年2月28日(2020.2.28)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/008227	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87)国際公開番号	WO2020/179650	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87)国際公開日	令和2年9月10日(2020.9.10)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
審査請求日	令和3年6月11日(2021.6.11)	(72)発明者	田中 賢哉 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-37372(P2019-37372)	審査官	久保 道弘
(32)優先日	平成31年3月1日(2019.3.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエチレンパウダー、並びにこれを成形してなる成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

135 のデカリン中で測定した極限粘度 [] が 2.0 dL / g 以上 20.0 dL / g 未満であって、

120 で5時間加熱する前のBET法により測定した比表面積Aに対する、120 で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積Bの減少率 $(A - B) / A \times 100$ が 0.1% 以上 35% 未満であり、

120 で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $0.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である、

ポリエチレンパウダー。

【請求項2】

BET法により測定した相対圧 0.120 ~ 0.200 における吸着量から得られた線形近似式の傾きが、0.03 以上 0.20 未満である、請求項1に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項3】

120 で5時間加熱する前のBET法により測定した比表面積Aに対する、120 で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積Bの減少率 $(A - B) / A \times 100$ が 10% 以上 35% 未満である、請求項1又は2に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項4】

BET法により測定した相対圧 0.120 ~ 0.200 における吸着量から得られた線

形近似式の傾きが、 0.07 以上 0.18 未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項5】

粒子径 $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量が、 10.0 質量%以上 50.0 質量%未満であり、

粒子径 $53\mu\text{m}$ 未満の粒子の含有量が、 3.0 質量%未満である、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項6】

固め見掛けかさ密度が、 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダー。

10

【請求項7】

粒子径 $100\mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度が、 4.0MPa 以上 10.0MPa 未満である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項8】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求められる分子量 $10,000$ 未満の割合が 5% 未満である、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項9】

Al、Ti、Zr及びHfの総含有量が、 1ppm 以上 10ppm 以下であって、塩素含有量が 30ppm 未満である、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダー。

20

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項に記載のポリエチレンパウダーを成形してなる成形体。

【請求項11】

前記成形体が、微多孔膜、高強度繊維又は多孔質焼結体である、請求項10に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンパウダー、並びにこれを成形してなる成形体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンは、フィルム、シート、微多孔膜、繊維、発泡体、パイプ等多種多様な用途に用いられている。ポリエチレンが用いられている理由としては、熔融加工が容易で、得られた成形体は、機械強度が高く、耐薬品性、剛性等にも優れるからである。中でも超高分子量ポリエチレンは、分子量が大きいため、より機械強度が高く、摺動性や耐摩耗性に優れ、化学的安定性や長期信頼性にも優れる。

【0003】

しかしながら、超高分子量ポリエチレンは、融点以上の温度で熔融させても流動性が低いため、ポリエチレンパウダーを加熱下に圧縮成形した後に切削する圧縮成形法や、流動パラフィン等の溶媒に溶解した後、延伸を行い、溶媒を除去することでシート状や糸状に成形する成形方法等が適用されている。

40

【0004】

超高分子量ポリエチレンはパウダー状で成形されるが、ペレットと比較するとパウダーは表面積が大きく、パウダー中に微細な細孔を有しているため、加熱している間にパウダーの形状、表面状態、結晶状態や細孔状態等が変化する。そのため、適切な温度に調整して、溶解や圧縮などの加工をすることが極めて重要となる。圧縮成形の場合、圧縮前の予熱温度が適切でなければ成形体の中に気泡が残ったり、成形体に歪が残存して冷却後に変形したりする場合がある。

【0005】

50

ポリエチレンパウダーの細孔状態については、例えば、特許文献1には、BET法により求められる比表面積と、水銀圧入法により求められる細孔容積とを適切な範囲にすることで、速やかに溶剤に溶解し、且つ、未溶解物の発生が少ない成形体を得られることが開示されている。

【0006】

また、特許文献2においては、水銀圧入法により測定した細孔のメディアン径とモード径との比を適切な範囲に調整することで、未溶解物の発生が少ない成形体を得られることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【文献】特開2017-88773号公報

特開2017-145306号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述のように、特許文献1においては、パウダー特性として比表面積と細孔容積とを調整すること、特許文献2においても、パウダーの細孔径を調整することで、未溶解物の発生が少ない成形体を得られることが開示されているが、近年、より高い成形加工性（溶解性及び分散性）を有するポリエチレンパウダーが求められている。

20

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、溶解性、及び分散性に優れるポリエチレンパウダー、並びにかかるポリエチレンパウダーを成形してなる高品質（例えば、均一で、未溶解物が少なく、寸法精度に優れる）な成形体（例えば、延伸成形体、微多孔膜、及び繊維）を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を進めた結果、所定の極限粘度[]を有し、120 で5時間加熱する前後の比表面積の減少率を特定の範囲に制御したポリエチレンパウダーが、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0011】

即ち、本発明は以下のとおりである。

〔1〕

135 のデカリン中で測定した極限粘度[]が2.0 dL/g以上20.0 dL/g未満であって、

120 で5時間加熱する前のBET法により測定した比表面積Aに対する、120 で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積Bの減少率 $(A - B) / A \times 100$ が0.1%以上35%未満である、

ポリエチレンパウダー。

40

〔2〕

BET法により測定した相対圧0.120~0.200における吸着量から得られた線形近似式の傾きが、0.03以上0.20未満である、〔1〕に記載のポリエチレンパウダー。

〔3〕

120 で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積が0.05 m²/g以上0.35 m²/g未満である、〔1〕又は〔2〕に記載のポリエチレンパウダー。

〔4〕

120 で5時間加熱する前のBET法により測定した比表面積Aに対する、120 で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積Bの減少率 $(A - B) / A \times 100$

50

00)が10%以上35%未満である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔5〕

BET法により測定した相対圧0.120～0.200における吸着量から得られた線形近似式の傾きが、0.07以上0.18未満である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔6〕

粒子径106 μm 未満の粒子の含有量が、10.0質量%以上50.0質量%未満であり、

粒子径53 μm 未満の粒子の含有量が、3.0質量%未満である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔7〕

固め見掛けかさ密度が、0.50 g/cm^3 以上0.65 g/cm^3 以下である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔8〕

粒子径100 μm の粒子の10%変位時の圧縮強度が、4.0MPa以上10.0MPa未満である、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔9〕

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求められる分子量10,000未満の割合が5%未満である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔10〕

Al、Ti、Zr及びHfの総含有量が、1ppm以上10ppm以下であって、塩素含有量が30ppm未満である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダー。

〔11〕

〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のポリエチレンパウダーを成形してなる成形体。

〔12〕

前記成形体が、微多孔膜、高強度繊維又は多孔質焼結体である、〔11〕に記載の成形体。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、溶解性、及び分散性に優れるポリエチレンパウダー、並びにこれを成形してなる高品質(例えば、均一で、未溶解物が少なく、寸法精度に優れる)な成形体(例えば、微多孔膜、高強度繊維、及び多孔質焼結体)を実現することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施形態」ともいう。)について詳細に説明する。なお、本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0014】

(ポリエチレンパウダー)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、135のデカリン中で測定した極限粘度[]が2.0 dL/g 以上20.0 dL/g 未満であって、120で5時間加熱する前のBET法により測定した比表面積Aに対する、120で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積Bの減少率((A-B)/A×100)が0.1%以上35%未満である。本実施形態のポリエチレンパウダーは、このような要件を満たすことにより、溶剤への溶解性、及び分散性に優れ、高品質(例えば、均一で、未溶解物が少なく、寸法精度に優れる)な成形体(例えば、微多孔膜、高強度繊維、及び多孔質焼結体)を得ることができる。以下、上記要件について説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本実施形態に用いるポリエチレンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレン単独重合体、又は、エチレンと、他のモノマーとの共重合体等が好適に挙げられる。他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、 α -オレフィン、ビニル化合物等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

上記 α -オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンが挙げられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン等が挙げられる。さらに、上記ビニル化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビニルシクロヘキサン、スチレン及びその誘導体等が挙げられる。また、必要に応じて、他のモノマーとして、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等の非共役ポリエンを使用することもできる。

10

【 0 0 1 7 】

上記共重合体は 3 元ランダム重合体であってもよい。他のモノマーは 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 8 】

他のモノマーの量は、特に限定されないが、ポリエチレンパウダーの剛性、及び耐熱性の観点から、エチレンに対し、好ましくは 0.5 mol % 未満であり、より好ましくは 0.4 mol % 未満であり、さらに好ましくは 0.3 mol % 未満である。尚、ポリエチレンのモノマー量は、赤外分析法、NMR 法等で確認することができる。

20

【 0 0 1 9 】

本実施形態に用いるポリエチレンの密度は、特に限定されないが、剛性、及び耐熱性の観点から、好ましくは 910 kg/cm^3 以上 980 kg/cm^3 未満であり、より好ましくは 915 kg/cm^3 以上 970 kg/cm^3 未満であり、さらに好ましくは 920 kg/cm^3 以上 965 kg/cm^3 未満である。尚、ポリエチレンの密度は、ポリエチレンパウダーのプレスシートから切り出した切片を 120 分で 1 時間アニーリングし、その後 25 分で 1 時間冷却したものを密度測定用サンプルとして用い、JIS K 7112 に準じて測定することによって求めることができる。ポリエチレンパウダーのプレスシートは、縦 60 mm、横 60 mm、厚み 2 mm の金型を用い、ASTM D 1928 Procedure C に準じて作製することができる。

30

【 0 0 2 0 】

(極限粘度 [])

本実施形態のポリエチレンパウダーは、135 のデカリン中で測定した極限粘度 [] が、 2.0 dL/g 以上 20.0 dL/g 未満であり、好ましくは 3.0 dL/g 以上 18.0 dL/g 未満であり、より好ましくは 4.0 dL/g 以上 16.0 dL/g 未満である。ポリエチレンパウダーの極限粘度 [] は、例えば、後述する重合条件等を適宜使用することで調整することができる。具体的には、例えば、重合系内に連鎖移動剤として水素を存在させるか、又は重合温度を変化させること等によってポリエチレンパウダーの極限粘度 [] を調節することができる。

40

【 0 0 2 1 】

本実施形態のポリエチレンパウダーは、極限粘度 [] が 2.0 dL/g 以上であることにより、高温環境下でのポリエチレンの溶融流動が抑制されて、ポリエチレンパウダー中の細孔が維持されやすくなり、溶媒への融解性が向上する傾向にある。また、本実施形態のポリエチレンパウダーを含む微多孔膜、高強度繊維等の成形体は、十分な機械的強度を有するものとなる。一方、本実施形態のポリエチレンパウダーは、極限粘度 [] が 20.0 dL/g 未満であることにより、高温環境下でのポリエチレンの溶融流動性が向上して、成形加工性に優れる傾向にある。そのため、本実施形態のポリエチレンパウダーを用いてフィルムや膜を成形した際に、溶け残りのパウダーが無く、成形歪も緩和しやすく、強度に優れる成形体になる。

50

【 0 0 2 2 】

本実施形態のポリエチレンパウダーの極限粘度 [] は、デカリン中にポリエチレンパウダーを異なる濃度で溶解した溶液を用意し、該溶液の 1 3 5 における溶液粘度を測定し、測定された溶液粘度から計算される還元粘度を濃度 0 に外挿して求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により極限粘度 [] を測定することができる。

【 0 0 2 3 】

(1 2 0 で 5 時間加熱する前後の比表面積の減少率)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、1 2 0 で 5 時間加熱する前の B E T 法により測定した比表面積 A に対する、1 2 0 で 5 時間加熱した後の B E T 法により測定した比表面積 B の減少率 ((A - B) / A × 1 0 0)、以下「1 2 0 で 5 時間加熱する前後の比表面積の減少率」とも記すが、0 . 1 % 以上 3 5 % 未満であり、好ましくは 1 0 % 以上 3 5 % 未満であり、より好ましくは 1 2 % 以上 3 3 % 未満であり、更に好ましくは 1 4 % 以上 3 1 % 未満である。本実施形態のポリエチレンパウダーは、1 2 0 で 5 時間加熱する前後の比表面積の減少率が 0 . 1 % 以上であることにより、ポリエチレンの熱分解による分子量低下が抑制される温度で、パウダーが容易に変形することができるため、賦形性に優れ、成形歪が少なく、均一で欠陥の少ない成形体を得られる。また、パウダーを溶剤に溶解させる工程においては、パウダーを昇温する過程で、パウダー中の細孔径、細孔容積や比表面積が変化するため、物理的にパウダー内部に溶剤が取り込まれやすくなり、溶解性に優れるパウダーになる傾向にある。

【 0 0 2 4 】

一方、本実施形態のポリエチレンパウダーは、1 2 0 で 5 時間加熱する前後の比表面積の減少率が 3 5 % 未満であることにより、パウダーを昇温する過程でも細孔が維持されやすいため、パウダーを溶剤に溶解させる工程においては、パウダーが溶融する前に、パウダー内部に溶剤が浸透しやすい。その結果、パウダーの溶解速度が速く、溶解性に優れるパウダーになる傾向にある。パウダーの内部にまで十分に溶剤を含浸させないまま加熱すると、溶剤と接触しているパウダー表面だけが先に溶解し、パウダー同士が混練中に融着して凝集してしまう。パウダーの凝集体の内部は溶剤不足状態となるため、溶解しないパウダーが残存したり、溶解速度が遅くなることによって、十分にポリエチレン分子鎖が拡散できていない不均一なゲルとなり成形体も不均一になるため、昇温中に十分に溶剤を含浸できることが極めて重要となる。

【 0 0 2 5 】

また、圧縮成形においては、一般的にパウダーを金型に充填した後、圧縮前に加熱されるが、パウダー表面近傍の細孔が溶融して塞がれると、パウダー内部に気泡が閉じ込められた状態となる。その状態で圧縮すると気泡が成形体中に残存して、力学強度が大幅に低下する傾向にある。細孔を維持するために低温で圧縮成形した場合には、十分な溶融流動性がなく、冷却後に成形歪が残るため、成形体に変形する問題が生じる傾向にある。

【 0 0 2 6 】

ポリエチレンパウダーにおいて、1 2 0 で 5 時間加熱する前後の比表面積の減少率を 0 . 1 % 以上 3 5 % 未満に調整するためには、例えば、重合中に破碎しやすい触媒を使用して、重合の初期活性を高くすることで、パウダー中に適度な径の細孔を均一に分布させ、さらに、乾燥工程でパウダーに含まれる溶剤を適切な速度で揮発させ結晶再配列させることで、極微細な細孔まで連結した連通孔を形成させた状態で耐熱性を高める方法が挙げられる。また、重合系内、及び重合後の副反応を抑制する方法も挙げられる。

【 0 0 2 7 】

具体的な方法としては、例えば、エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリエチレンと共に連続的に排出する連続式重合にすること、エチレンガスは反応機の底部と中間部の二カ所から導入し、エチレンガス供給口は攪拌翼の回転方向側に向けること、触媒は圧縮強度が 5 M P a 未満の固体触媒を使用し、重合温度と同じ温度で供給すること、フラッシュタンクは、5 0 以下に調整し、アルコールを導入して触

10

20

30

40

50

媒を失活させること、乾燥前のポリエチレンパウダーは、パウダー中の溶剤含有量を70質量%以上150質量%未満に調整すること、ポリエチレンパウダーの乾燥は、不活性ガスを $10\text{ m}^3/\text{時間}$ 以上の流量でブローさせ揮発した溶剤を除去しながら100以上110以下温度で行うこと等が挙げられる。尚、120で5時間加熱する前後の比表面積の減少率は、吸着ガスにクリプトンを用いて測定温度-196の条件でBET法により測定を行うことができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により120で5時間加熱する前後の比表面積の減少率を測定することができる。

【0028】

(120で5時間加熱した後の比表面積)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、120で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積が、好ましくは $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、より好ましくは $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、更に好ましくは $0.12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、より更に好ましくは $0.14\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。本実施形態のポリエチレンパウダーは、120で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積が $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、パウダー中に溶剤を含浸しやすく、溶解速度が速くなる傾向にある。また、多孔質焼結体の比表面積も大きくなる傾向にあり、ガス透過性、吸着性、不純物の濾過・分離性能に優れる。

10

【0029】

一方、本実施形態のポリエチレンパウダーは、120で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積が $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることにより、毛細管現象でパウダー中に溶剤を浸透しやすくなり、溶解性に優れるパウダーになる傾向にある。更に、パウダーの強度が高く破碎しにくいため微粉が少なく反応槽への付着等がなく生産に優れ、ハンドリング性も向上する傾向にある。

20

【0030】

ポリエチレンパウダーの120で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積を $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.35\text{ m}^2/\text{g}$ 未満に調整する方法としては、例えば、エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリエチレンと共に連続的に排出する連続式重合にすること、エチレンガスは反応機の底部と中間部の二カ所から導入し、エチレンガス供給口は攪拌翼の回転方向側に向けること、触媒は圧縮強度が5MPa未満の固体触媒を使用し、洗浄によって微粒子を徹底的に除去した状態で、重合温度と同じ温度で供給すること、フラッシュタンクは、50以下に調整し、アルコールを導入して触媒を失活させること、乾燥前のポリエチレンパウダーにおいて、パウダー中の溶剤含有量を70質量%以上150質量%未満に調整すること、ポリエチレンパウダーの乾燥において、不活性ガスを $10\text{ m}^3/\text{時間}$ 以上の流量でブローさせ揮発した溶剤を除去しながら105の温度で行うこと等が挙げられる。

30

【0031】

(相対圧0.120~0.200における吸着量の線形近似式の傾き)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、BET法により測定した相対圧0.120~0.200における吸着量から得られた線形近似式の傾き(以下「相対圧0.120~0.200における吸着量の線形近似式の傾き」とも記す)は、好ましくは0.03以上0.20未満であり、より好ましくは0.05以上0.19未満であり、更に好ましくは0.07以上0.18未満である。本実施形態のポリエチレンパウダーは、相対圧0.120~0.200における吸着量の線形近似式の傾きが、0.03以上であることにより、パウダー中の細孔径分布が広く、細孔が連結孔になり易いため、溶剤の含浸性が高くなり溶解性に優れる傾向にある。

40

【0032】

一方、本実施形態のポリエチレンパウダーは、相対圧0.120~0.200における吸着量の線形近似式の傾きが、0.20未満であることにより、パウダーの強度が高く破碎しにくいため微粉が少なく反応槽への付着等がなく生産に優れ、ハンドリング性も向上

50

する傾向にある。

【0033】

ポリエチレンパウダーの相対圧0.120～0.200における吸着量の線形近似式の傾きを、0.03以上0.20未満に調整する方法としては、例えば、エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリエチレンと共に連続的に排出する連続式重合にすること、エチレンガスを反応機の底部と中間部の二カ所から導入し、エチレンガス供給口を攪拌翼の回転方向側に向けること、触媒を圧縮強度が5MPa未満の固体触媒を使用し、洗浄によって微粒子を徹底的に除去した状態で、重合温度と同じ温度で供給すること、フラッシュタンクは、50以下に調整し、アルコールを導入して触媒を失活させること、乾燥前のポリエチレンパウダーにおいて、パウダー中の溶剤含有量を70質量%以上150質量%未満に調整すること、ポリエチレンパウダーの乾燥において、不活性ガスを10m³/時間以上の流量でブローさせ揮発した溶剤を除去しながら105の温度で行うこと等が挙げられる。なお、ポリエチレンパウダーの相対圧0.120～0.200における吸着量の測定は後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

10

【0034】

(粒子径106μm未満の粒子の含有量)

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、粒子径106μm未満のポリエチレンパウダー(粒子)の含有量は、好ましくは10.0質量%以上50.0質量%未満であり、より好ましくは13.0質量%以上47.0質量%未満であり、更に好ましくは16.0質量%以上44.0質量%未満ある。粒子径106μm未満のポリエチレンパウダーの含有量が、10.0質量%以上50.0質量%未満であることにより、パウダーの溶解速度が速くなる傾向にある。粒子径106μm未満のポリエチレンパウダーは、完全に溶解するまでの時間が短く、溶解後、スラリーの粘度を高くして混練時のシェアを高くする効果があり、その結果、パウダー全体の溶解速度を早める効果がある。尚、粒子径106μm未満のポリエチレンパウダーの含有量の測定は後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

20

【0035】

(粒子径53μm未満の粒子の含有量)

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、粒子径53μm未満のポリエチレンパウダー(粒子)の含有量は、パウダーの凝集性の観点、成形体の通気性の観点から、好ましくは3.0質量%未満であり、より好ましくは2.0質量%未満であり、更に好ましくは1.0質量%未満である。粒子径53μm未満のポリエチレンパウダーは、パウダーを昇温する過程において、細孔が無くなったり、早く溶解しすぎてパウダー同士が混練中に融着して凝集したりする傾向にある。また多孔質焼結体等の成形体においては、空孔を埋めてしまうため、通気性が低下する等の問題が生じる場合がある。そのため、粒子径53μm未満のポリエチレンパウダー(粒子)の含有量は少ないほど好ましい。粒子径53μm未満のポリエチレンパウダー(粒子)の含有量の下限は、例えば、0.1質量%である。

30

【0036】

粒子径53μm未満の粒子の含有量は、例えば、ポリエチレンの重合に使用する触媒として、粒子径の小さすぎる触媒を除去して使用することにより上記数値範囲に制御できる。また、ポリエチレンを重合する際の条件を調整することにより制御することが可能であり、例えば、重合圧力を下げたり、反応器の滞留時間を短くしたりすることにより粒子径53μm未満の粒子の含有量を制御することができる。

40

【0037】

粒子径53μm未満のポリエチレンパウダー(粒子)の含有量は、粒子全体に対する目開き53μmの篩を通過した粒子の重量の割合として求めることができる。なお、粒子径53μm未満のポリエチレンパウダーの含有量の測定は後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

【0038】

(固め見掛けかさ密度)

50

本実施形態のポリエチレンパウダーの固め見掛けかさ密度は、 0.50 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 未満であることが好ましく、 0.53 g/cm^3 以上 0.63 g/cm^3 未満であることがより好ましく、 0.55 g/cm^3 以上 0.60 g/cm^3 未満であることが更に好ましい。固め見掛けかさ密度は、凝集体や異形状のパウダーが少なく、球形状に近く、規則的な表面構成を有し、細孔容積が小さいものほど増加する傾向にある。固め見掛けかさ密度が 0.50 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 未満であることにより、外部応力に対する耐久性に優れ、溶解性が異なる異形状のパウダー及びパウダー凝集体が少なく、流動性に優れたものとなる。そのため、ポリエチレン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。また、ポリエチレンパウダー全体の溶解性が向上する傾向にあり、均一な溶解性を示すことで未溶解パウダーが減少する傾向にある。

10

【0039】

固め見掛けかさ密度が 0.50 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 未満のポリエチレンパウダーは、例えば、一般的なチーグラ-ナツタ触媒やメタロセン触媒を使用して合成することができるが、後述する触媒を使用することが好ましい。また、例えば、フラッシュタンクを50以下に調整し、アルコールを導入して触媒を失活させること、乾燥前のポリエチレンパウダーにおいて、パウダー中の溶剤含有量を70質量%以上150質量%未満に調整すること、ポリエチレンパウダーの乾燥において、不活性ガスを 10 m^3 /時間以上の流量でブローさせ揮発した溶剤を除去しながら105の温度で行うこと等の方法で調整することができる。尚、ポリエチレンパウダーの固め見掛けかさ密度は後述する

20

【0040】

(粒子径 $100 \mu\text{m}$ の粒子の10%変位時の圧縮強度)

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、粒子径 $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンパウダー(粒子)の10%変位時の圧縮強度(「圧壊強さ」ともいう。)は、好ましくは 4.0 MPa 以上 10.0 MPa 未満であり、より好ましく 5.0 MPa 以上 9.0 MPa 未満であり、更に好ましくは 6.0 MPa 以上 8.0 MPa 未満である。尚、本実施形態において、粒子径 $100 \mu\text{m}$ の粒子とは、 $100 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ の粒子のことを言う。また、10%変位時の圧縮強度とは、圧子でポリエチレンパウダー1粒に負荷力(試験力)を与え、その変形量(圧縮変位)を計測し、10%変形したときの圧縮強度を測定した値である。

30

【0041】

粒子径 $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度が 4.0 MPa 以上であることにより、ポリエチレンパウダーの破砕や変形による微粉発生、及び粒子凝集体の生成を抑制でき、反応槽へのパウダーの付着、配管詰まり、篩分効率の低下等を抑制することができる。また、例えば、流動パラフィンのような溶媒とパウダーとを押し出機で混練する際には、パウダーの溶解が早く、均一なゲルが短時間で生成できる傾向にある。一方、粒子径 $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度が 10.0 MPa 未満であることにより、パウダーを充填して圧縮する成形を行った際には、パウダーが変形することでパウダー同士の融着が進行しやすく、その結果、成形体の機械強度が向上する傾向にある。

40

【0042】

粒子径 $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度を 4.0 MPa 以上 10.0 MPa 未満に調整する方法としては、例えば、エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリエチレンと共に連続的に排出する連続式重合にすること、エチレンガスを反応機の底部と中間部との二カ所から導入すること、触媒として圧縮強度が 5 MPa 未満の固体触媒を使用し、重合温度と同じ温度で供給すること、フラッシュタンクを、50以下に調整し、アルコールを導入して触媒を失活させること等が挙げられる。

【0043】

尚、圧縮強度の測定は、(株)島津製作所の微小圧縮試験機MCT-510を使用して

50

、上部加圧圧子は平面 200 mm、試験力 490.0 mN、負荷速度 4.842 mN / 秒の条件で5回測定し、10%変位した時の試験力から下記式で算出することができる。

【0044】

$$C(x) = 2.48 \times P / (x \times d \times d)$$

C(x) : 10%変位時の圧縮強度 (MPa)、P : 粒子径の10%変位時の試験力 (N)、d : 粒子径 (mm)

【0045】

(分子量10,000未満の割合)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) から求められる分子量10,000未満の割合が、好ましくは5%未満であり、より好ましくは4%未満であり、更に好ましくは3%未満である。本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、分子量10,000未満の割合の下限は、例えば、0.1%である。本実施形態のポリエチレンパウダーは、分子量10,000未満の割合が5%未満であることにより、パウダーを加熱しても、微細な細孔まで維持されやすく溶解性に優れ、多孔質焼結体においては通気性が向上する傾向がある。また、パウダーを溶剤に溶解させる工程においては、パウダー同士が混練中に融着し難い傾向がある。

10

【0046】

ポリエチレンパウダーの分子量10,000未満の割合を5%未満に調整する方法としては、例えば、一般的なチーグラ-ナッタ触媒やメタロセン触媒を使用して合成することができるが、後述する触媒を使用することが好ましい。また、例えば、エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリエチレンと共に連続的に排出する連続式重合にすること、エチレンガスを反応機の底部と中間部との二カ所から導入し、エチレンガス供給口を攪拌翼の回転方向側に向けること、フラッシュタンクを50以下に調整し、アルコールを導入して触媒を失活させること等の方法で調整することができる。尚、ポリエチレンパウダーの分子量10,000未満の割合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。

20

【0047】

(Al、Ti、Zr、Hfの総含有量)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、Al、Ti、Zr及びHfの総含有量が、好ましくは1ppm以上10ppm以下であり、より好ましくは1.1ppm以上9.0ppm以下であり、更に好ましくは1.2ppm以上8.0ppm以下である。Al、Ti、Zr及びHfの総含有量が1.0ppm以上であることにより、ポリエチレンパウダーの破碎や変形による微粉発生、及び粒子凝集体の生成を抑制でき、反応槽へのパウダーの付着、配管詰まり、篩分効率の低下等を抑制することができる。一方、Al、Ti、Zr及びHfの総含有量が10.0ppm以下であることにより、加熱によるポリエチレンの劣化が抑制されて、脆化や変色、機械的物性の低下、未溶融物の増加等が起こりにくくなり長期安定性に優れるものとなる。

30

【0048】

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、Al、Ti、Zr及びHfの総含有量は、例えば、単位触媒あたりのポリエチレンの生産性により制御することが可能である。ポリエチレンの生産性は、例えば、製造する際の反応器の重合温度、重合圧力、スラリー濃度により制御することが可能である。つまり、本実施形態で用いるポリエチレンの生産性を高くするには、例えば、重合温度を高くする、重合圧力を高くする、及び/又はスラリー濃度を高くすることが挙げられる。使用する触媒としては、特に限定されず、例えば、一般的なチーグラ-ナッタ触媒やメタロセン触媒等を使用することが好ましい。さらに、ポリエチレンパウダーを水、又は弱酸性水溶液で洗浄すること等の方法で、Al、Ti、Zr、Hfをポリエチレンパウダーから除去することもできる。尚、Al、Ti、Zr及びHfの総含有量は、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。

40

【0049】

(塩素含有量)

50

本実施形態のポリエチレンパウダーの塩素含有量は、好ましくは30 ppm未満であり、より好ましくは20 ppm未満であり、更に好ましくは10 ppm未満であり、より更に好ましくは0 ppmである。塩素含有量が30 ppm未満であると、ポリエチレンパウダーの劣化が抑制されて脆化や変色、機械的物性の低下等が起こりにくくなり、ポリエチレンパウダーは長期安定性により優れる。また、塩素含有量が30 ppm未満であることは、成形加工時のロールや金型等の腐食起こりにくくし、腐食成分が被接触物を汚染することも抑制できる。

【0050】

本実施形態のポリエチレンパウダーに含まれる、塩素量は、例えば、単位触媒あたりのポリエチレンの生産性を調整することにより制御することができる。

10

【0051】

ポリエチレンパウダーの生産性は、例えば、製造する際の反応器の重合温度や重合圧力やスラリー濃度により制御することができる。つまり、本実施形態で用いるポリエチレンの生産性を高くするためには、例えば、重合温度を高くする、重合圧力を高くする、及び/又はスラリー濃度を高くする方法が挙げられる。また、例えば、塩素成分量が少ない触媒を使用することにより、ポリエチレンパウダーに含まれる塩素含有量を低減することもできる。

【0052】

使用する触媒としては、特に限定されず、例えば、一般的なチーグラマー・ナツタ触媒やメタロセン触媒を使用することができるが、塩素含有量を低減する観点から、後述するメタロセン触媒を使用することが好ましい。尚、塩素含有量は、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。

20

【0053】

(ポリエチレンパウダーの製造方法)

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法におけるポリエチレンの重合法としては、以下に限定されないが、例えば、スラリー重合法、気相重合法、溶液重合法により、エチレン、又はエチレンを含む単量体を(共)重合させる方法が挙げられる。このなかでも、重合熱を効率的に除熱できるスラリー重合法が好ましい。スラリー重合法においては、例えば、媒体として不活性化炭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媒体として用いることもできる。

30

【0054】

上記不活性化炭化水素媒体としては、特に限定されないが、具体例としては、例えば、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；及び、これらの混合物等を挙げることができる。

【0055】

本実施形態では、炭素数が6以上かつ10以下の不活性化炭化水素媒体を用いることが好ましい。炭素数が6以上であれば、エチレン重合時の副反応や、ポリエチレンの劣化によって生じる低分子量成分が、比較的溶解しやすく、ポリエチレンと重合媒体とを分離する工程で除去を容易にできる。一方、炭素数が10以下であれば、反応槽へのポリエチレンパウダーの付着等が抑制されて、工業的に安定的な運転が行える傾向にある。

40

【0056】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法におけるポリエチレンの重合温度は、通常、30 以上100 以下が好ましく、35 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30 以上であれば、工業的に効率的な製造が行える傾向にある。一方、重合温度が100 以下であれば、連続的に安定的な運転が行え、ポリエチレンパウダーの比表面積を大きくすることができる。

【0057】

50

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法におけるポリエチレンの重合圧力は、通常、常圧以上2.0 MPa以下が好ましく、より好ましくは0.1 MPa以上1.5 MPa以下、さらに好ましくは0.1 MPa以上1.0 MPa以下である。

【0058】

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行なうことができ、中でも、連続式で重合することが好ましい。エチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に重合系内に供給し、生成したポリエチレンパウダーと共にエチレンガス、溶媒、触媒等を連続的に排出することで、急激なエチレンの反応による部分的な高温状態を抑制することが可能となり、重合系内がより安定化する傾向にある。

【0059】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法においては、ポリエチレンの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。

【0060】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造において、ポリエチレンの重合に使用される触媒成分としては、例えば、チーグラー・ナッタ触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒等を好適に挙げることができる。チーグラー・ナッタ触媒としては、特許第5767202号明細書に記載のものを好適に使用することができ、メタロセン触媒としては、以下に限定されないが、例えば、特開2006-273977号公報、及び、特許4868853号に記載のものを好適に使用することができる。また、本実施形態のポリエチレンパウダーの製造において、ポリエチレンの重合に使用される触媒成分には、トリイソブチルアルミニウム、T e b b e 試薬等の助触媒が含まれていてもよい。

【0061】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造において、ポリエチレンの重合に使用される触媒の平均粒子径は、好ましくは0.1 μm以上20 μm以下、より好ましくは0.2 μm以上16 μm以下、さらに好ましくは0.5 μm以上12 μm以下である。ポリエチレンの重合に使用される触媒の平均粒径が0.1 μm以上であれば、得られるポリエチレンパウダーの飛散や付着といった問題を防止できる傾向にある。また、ポリエチレンの重合に使用される触媒の平均粒子径が10 μm以下であると、ポリエチレンパウダーが大きくなりすぎて、重合系内で沈降したり、ポリエチレンパウダーの後処理工程でのラインの閉塞等の問題を防止できる傾向にある。ポリエチレンの重合に使用される触媒の粒径分布は可能な限り狭い方が好ましく、篩や遠心分離、サイクロンによって、微粉と粗粉を除去することもできる。

【0062】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造において、ポリエチレンの重合に使用される触媒の圧縮強度は、好ましくは5 MPa以下であり、より好ましくは4 MPa以下、更に好ましくは3 MPa以下である。ポリエチレンの重合に使用される触媒の圧縮強度が5 MPa以下であることにより、粒子径100 μmのポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度、及び120 で5時間加熱する前後の比表面積の減少率を本願の範囲に調整しやすい傾向がある。

【0063】

ポリエチレンを重合するために使用した触媒の失活方法は、特に限定されないが、反応槽でポリエチレンを重合した直後のフラッシュタンクで実施することが好ましい。重合直後に、触媒を失活させることで、重合後の後反応で生成する異常反応物の生成を抑制することができ、更に、触媒成分由来のAl、Ti、Zr、Hfの総含有量、塩素含有量等を低減することができる。触媒を失活させる薬剤としては、以下に限定されないが、例えば、酸素、水、水素、アルコール類、グリコール類、フェノール類、一酸化炭素、二酸化炭素、エーテル類、カルボニル化合物、アルキン類等を挙げることができる。

【0064】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造において、原料のエチレンガスは重合反応器の底部と中間部との二カ所から導入し、エチレンガス供給口は攪拌翼の回転方向側に向け

10

20

30

40

50

ることが好ましい。エチレンガスは、例えば、重合反応器の液相部に攪拌軸と並行に導入されるが、エチレン導入ライン出口付近のエチレン濃度が高くなることで、急激なエチレンの反応が起こりやすく、系内が不均一になる傾向にある。そのため、エチレンガスは二カ所に分けて導入し、エチレン濃度が高い状態で重合反応が進行しないように、エチレンガスの供給口を攪拌翼の回転方向側に向けることが好ましい。

【0065】

ポリエチレンの分子量の調整は、例えば、西独国特許出願公開第3127133号明細書に記載されているように、重合系に水素を存在させることや、重合温度を変化させること等によって調節することができる。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に制御しやすくなる。重合系内に水素を添加する場合、水素のモル分率は、好ましくは0mol%以上30mol%以下、より好ましくは0mol%以上25mol%以下、さらに好ましくは0mol%以上20mol%以下である。

10

【0066】

また、本実施形態のポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(M_v)を調節する観点から、エチレンと水素とを気相から供給することが好ましい。気相のエチレンに対する水素濃度は、好ましくは1~10,000ppm、より好ましくは10~7,000ppm、さらに好ましくは30~6,000ppmである。

【0067】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法における溶媒分離方法は、例えば、デカンテーション法、遠心分離法、フィルター濾過法等によって行うことができ、生産性の観点から、遠心分離法が好ましい。溶媒分離後にポリエチレンに含まれる溶媒の量は、特に限定されないが、ポリエチレンの質量に対して、好ましくは70質量%以上150質量%未満であり、より好ましくは75質量%以上140質量%未満であり、更に好ましくは80質量%以上130質量%未満である。乾燥前のポリエチレンパウダーに含まれる溶媒を70質量%以上150質量%未満とすることにより、揮発する溶媒によって細孔が形成、維持されやすく溶解しやすいポリエチレンパウダーになる傾向にある。更に、粒子径100μmのポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度、及び120で5時間加熱する前後の比表面積の減少率を本願の範囲に調整しやすい傾向がある。

20

【0068】

本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法におけるポリエチレンパウダーの乾燥温度は、通常、好ましくは100以上110以下、より好ましくは101以上109以下が、さらに好ましくは102以上108以下であり、105で乾燥することが最も好ましい。乾燥温度が100以上であれば、効率的な乾燥が可能である。一方、乾燥温度が110以下であれば、ポリエチレンパウダー中の細孔が維持され、120で5時間加熱する前後の比表面積の減少率を本願請求の範囲に調整しやすい傾向にある。更に、パウダー同士の凝集や熱劣化を抑制した状態で乾燥することが可能である。また、乾燥時間は、0.5時間以上3時間未満が好ましい。

30

【0069】

更に、本実施形態のポリエチレンパウダーの製造方法におけるポリエチレンパウダーの乾燥は、不活性ガスを10m³/時間以上の流量でブローさせ揮発した溶剤を除去しながら行うことが好ましい。溶剤を除去しながら乾燥することによって、細孔が形成、維持されやすく、120で5時間加熱する前後の比表面積の減少率も本願の範囲に調整しやすい傾向がある。

40

【0070】

(添加剤)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、上記のような各成分以外にもポリエチレンの製造に有用な他の公知の成分を含むことができる。本実施形態のポリエチレンパウダーは、例えば、さらに、中和剤、酸化防止剤、及び耐光安定剤等の添加剤を含有してもよい。

【0071】

中和剤は、ポリエチレンパウダー中に含まれる塩素のキャッチャー、又は成形加工助剤

50

等として使用される。中和剤としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属のステアリン酸塩が挙げられる。中和剤の含有量は、特に限定されないが、ポリエチレンパウダー全量に対し、好ましくは5,000ppm以下、より好ましくは4,000ppm以下、さらに好ましくは3,000ppm以下であり、使用しなくてもよい。

【0072】

酸化防止剤としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、ペンタエリスチル-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]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、ポリエチレンパウダー全量に対し、好ましくは5,000ppm以下、より好ましくは4,000ppm以下、さらに好ましくは3,000ppm以下であり、使用しなくてもよい。

10

【0073】

耐光安定剤としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系耐光安定剤；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、ポリ[{ 6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル } { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ } ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ }]等のヒンダードアミン系耐光安定剤；等が挙げられる。耐光安定剤の含有量は、特に限定されないが、ポリエチレンパウダー全量に対し、好ましくは5,000ppm以下、より好ましくは4,000ppm以下、さらに好ましくは3,000ppm以下であり、使用しなくてもよい。

20

【0074】

本実施形態のポリエチレンパウダー中に含まれる添加剤の含有量は、ポリエチレンパウダー中の添加剤を、テトラヒドロフラン（THF）を用いてソックスレー抽出により6時間抽出し、抽出液を液体クロマトグラフィーにより分離、定量することにより求めることができる。

【0075】

本実施形態のポリエチレンパウダーには、粘度平均分子量や分子量分布等が異なるポリエチレンをブレンドすることもできるし、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の他の樹脂をブレンドすることもできる。また、本実施形態に用いるポリエチレンの形状は、パウダー状である。

30

【0076】

(用途)

上記により得られる本実施形態のポリエチレンパウダーは、種々の加工方法により、種々の用途に応用されることができる。本実施形態のポリエチレンパウダーを成形してなる成形体は、欠陥が無く、均一で強度や寸法精度に優れることから、例えば、微多孔膜、繊維、シート状やブロック状の成形体や多孔質焼結体用の原料として好適に用いることができる。このような成形体としては、特に限定されないが、例えば、二次電池用セパレータ、特にはリチウムイオン二次電池セパレータ、鉛蓄電池セパレータ、高強度繊維、圧縮成形体等が挙げられる。また、超高分子量ポリエチレンの特性である耐摩耗性、高摺動性、高強度、高衝撃性に優れた特徴を活かし、押出し成形やプレス成形や切削加工等の、ソリッドでの成形により、ギアやロール、カーテンレール、パチンコ球のレール、穀物等の貯蔵サイロの内張りシート、ゴム製品等の摺動付与コーティング、スキー板材及びスキーソール、トラックやシャベルカー等の重機のライニング材等に使用することが挙げられる。また、本実施形態のポリエチレンパウダーは、ポリエチレンパウダーを焼結して得られる成形体として、フィルター、分離材、トラップ材、吸引搬送シート等に使用できる。

40

【実施例】

50

【 0 0 7 7 】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を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。

【 0 0 7 8 】

〔各種特性及び物性の測定方法〕

(1) 極限粘度 []

20ミリリットルのデカヒドロナフタレン(デカリン)(ジブチルヒドロキシルエン(BHT))を1g/リットル含む)にポリエチレンパウダー20mgを入れ、150℃、2時間攪拌して溶解させた。その溶液を135℃の恒温槽で、キャノン・フェンスケ粘度計(SO)を用いて、標線間の落下時間(t_s)を測定した。同様に、ポリエチレンパウダーを10mg、5mg、2.5mg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_s)を測定した。なお、ブランクとしてポリエチレン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_b)を測定した。以下の式Aに従い求めたポリエチレンパウダーの比粘度(s_p/C)をプロットし、濃度0に外挿した極限粘度[]を求めた。

10

【 0 0 7 9 】

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

【 0 0 8 0 】

(2) BET法で測定した比表面積及び線形近似式の傾き

ポリエチレンパウダーの比表面積を以下のとおりBET法により求めた。まず、ポリエチレンパウダー 約1gをガラス管に入れ、約100mTorrの減圧下において70℃の温度で約18時間かけて加熱真空脱気した。その後、多検体高性能比表面積・細孔分布測定装置(商品名: 3Flex、マイクロメリティックス社製)により、吸着ガスとしてクリプトンガスを用いて-196℃における吸着等温線を測定し、多点BETプロットからポリエチレンパウダーの比表面積を求めた。また、120℃で5時間加熱した後のポリエチレンパウダーについて、同様のBET法により比表面積を測定した。120℃で5時間加熱する前のBET法により測定した比表面積をAとし、120℃で5時間加熱した後のBET法により測定した比表面積をBとした場合、120℃で5時間加熱する前後の比表面積の減少率を(A-B)/A×100により算出した。

20

尚、ポリエチレンパウダーの加熱は、ポリエチレンパウダーを入れたアルミバットを、120℃に加熱したギアオープン中に投入して、空気下で加熱を行った。

30

【 0 0 8 1 】

相対圧0.120~0.200における吸着量の線形近似式の傾きは、上記BET法の測定条件において、相対圧P/P₀が0.120~0.200の間で、吸着量(cm³/g)を3点以上測定し、その線形近似直線の傾きから求めた。ここで、P₀とは吸着ガスの飽和蒸気圧を示す。

【 0 0 8 2 】

(3) 粒子径106μm未満の粒子の含有量

200mLのポリカップにポリエチレンパウダー100gを量り取り、カーボンブラック1gを加えて薬さじで十分に攪拌した。攪拌したポリエチレンパウダーを、JIS Z 8801規格に準拠した目開きが300μm、212μm、150μm、106μm、75μm、53μmのふるいにかけて分級した。

40

【 0 0 8 3 】

粒子径106μm未満の粒子の含有量は、全粒子に対する、目開き106μmの篩を通過した粒子の重量の割合として求めた。

【 0 0 8 4 】

(4) 粒子径53μm未満の粒子の含有量

粒子径53μm未満の粒子の含有量は、上記(3)の測定と同様に、全粒子に対する、目開き53μmの篩を通過した粒子の重量の割合として求めた。

【 0 0 8 5 】

50

(5) 固め見掛けかさ密度

ポリエチレンパウダーの固め見掛けかさ密度は、J I S K - 7 3 7 0 : 2 0 0 0 に記載された方法により測定した。

【0086】

(6) 10%変位時の圧縮強度

圧縮強度測定用の100 μmの粒子径のポリエチレンパウダーは、J I S Z 8 8 0 1規格に準拠した目開き106 μmと90 μmのふるいにかけて分級し、オリンパス(株)社製のシステム顕微鏡B X 4 3で、長辺及び短辺の平均値が約100 μmになるポリエチレンパウダーを選別した。続いて、微小圧縮試験機の光学モニタで、長辺及び短辺の平均値が、100 μm ± 5 μmとなるポリエチレンパウダーを使用して圧縮強度の測定を行った。

10

【0087】

圧縮強度は、J I S R 1 6 3 9 - 5 に準拠して、(株)島津製作所の微小圧縮試験機M C T - 5 1 0を使用して測定した。ポリエチレンパウダー1粒を下部試料台に乗せ、粒子径を測定し、平面200 mmの上部加圧圧子、試験力490.0 mN、負荷速度4.842 mN/秒の条件で測定した。測定は5回実施し、その平均値で評価した。10%変位時の圧縮強度は、10%変位した時の試験力から下記式で算出した。

【0088】

$$C(x) = 2.48 \times P / (x \times d \times d)$$

C(x): 10%変位時の圧縮強度(MPa)、P: 粒子径の10%変位時の試験力(N)

20

(N)、d: 粒子径(mm)

尚、粒子径dは、ポリエチレンパウダーの長辺及び短辺の平均値とした。

【0089】

(7) 分子量10,000未満の成分の割合

ポリエチレンパウダー20 mgとo-ジクロロベンゼン15 mLとを混合して、150で1時間攪拌することで調製したサンプル溶液について、下記の条件によりゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定を行った。測定結果から、市販の単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線に基づいて、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、及び分子量分布(Mw/Mn)を求めた。

【0090】

- ・装置: Waters社製150-C ALC/GPC
- ・検出器: RI検出器
- ・移動相: o-ジクロロベンゼン(高速液体クロマトグラフ用)
- ・流量: 1.0 mL/分
- ・カラム: Shodex製AT-807Sを1本と東ソー製TSK-gelGMH-H6を2本連結したものをを用いた。
- ・カラム温度: 140

30

【0091】

得られたGPCチャートより、ポリエチレン換算における分子量10,000未満の成分の含有率を求めた。

40

【0092】

(8) Al、Ti、Zr、Hfの総含有量

ポリエチレン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、ポリエチレンパウダー中のTi、Al、Zr、Hfの元素濃度を測定した。

【0093】

(9) 塩素含有量

ポリエチレンパウダーを自動試料燃焼装置(三菱化学アナリティック社製AQF-100)で燃焼後、吸収液(Na₂CO₃とNaHCO₃との混合溶液)に吸収させ、その吸収

50

液をイオンクロマトグラフ装置（ダイオネクス社製、ICS 1500、カラム（分離カラム：AS12A、ガードカラム：AG12A）サプレッサー ASRS300）に注入させ塩素含有量を測定した。

【0094】

(10) 溶解分散性評価

押出機でポリエチレンパウダーと流動パラフィンとを混練する時間を通常の3分の1として、それ以外は実施例に記載の方法でポリエチレン微多孔膜を作成し、膜厚の均一性を測定することで、ポリエチレンパウダーの溶解性、及びポリエチレン分子の分散性を評価した。

【0095】

膜厚の均一性は、ロール幅方向の中心部で、長さ方向に30cm間隔で50点、接触厚み計により膜厚を測定し、その最大値と最小値との差を長さ方向に対する膜厚の変動幅とした。判断基準は以下のとおりである。

【0096】

- ・・・ 変動幅が1.0μm未満で、破れやピンホールは無い。
- ・・・ 変動幅が1.0μm以上3.0μm未満で、破れやピンホールは無い。
- × ・・・ 変動幅が3.0μm以上、若しくは破れやピンホールが有る。

【0097】

(11) 未溶解ポリエチレンパウダー（欠点）及び汚れ評価

実施例に記載の方法でポリエチレン微多孔膜を作成し、微多孔膜100m²分について、目視観察を行い、面積10m²当たりの0.1mm²以上の未溶解ポリエチレンパウダー（欠点）の個数、及び0.5mm以上の微多孔膜表面の汚れの個数を数えた。判断基準は以下のとおりである。

【0098】

- ・・・ 欠点が10m²当たり0個で、汚れがない。
- ・・・ 欠点が10m²当たり1個で、汚れがない。
- ・・・ 欠点が10m²当たり2個以上5個未満で、汚れがない。
- × ・・・ 欠点が10m²当たり5個以上、又は汚れが1個以上ある。

【0099】

(12) 多孔質焼結体の強度及び通気度評価

実施例に記載の方法でポリエチレン多孔質焼結体を作成し、強度及び通気度の測定を行った。多孔質焼結体の通気度の測定は、通気度測定機（TEXTTEST社製「FX3360PORTAIR」）を用い、測定範囲20cm²、測定差圧125Paの条件にて測定した。強度は、JISK 7127に記載された方法により引張破断応力を5回測定し、その平均を値とした。

【0100】

多孔質焼結体の引張破断応力（パウダー同士の融着しやすさ）及び通気度（細孔の消失度合い）を以下の判断基準で評価した。

【0101】

- ・・・ 通気度が15SLB以上で、引張破断応力が3.5MPa以上。
- ・・・ 通気度が15SLB以上で、引張破断応力が2.8MPa以上3.5MPa未満。
- ・・・ 通気度が10SLB以上15SLB未満で、引張破断応力が3.5MPa以上。
- ・・・ 通気度が10SLB以上15SLB未満で、引張破断応力が2.8MPa以上3.5MPa未満。
- × ・・・ 通気度が10SLB未満、又は引張破断応力が2.8MPa未満。

【0102】

[参考例] 触媒合成例

[固体触媒成分[A]の調製]

10

20

30

40

50

十分に窒素置換された 8 L ステンレス製オートクレーブにヘキサン 1,300 mL を添加した。10 で攪拌しながら 1 mol/L の四塩化チタンヘキサン溶液 600 mL と 1 mol/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 800 mL とを 30 分間かけて同時に添加した。添加後、ゆっくりと昇温し、60 で 2 時間反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を除去し、ヘキサン 1,500 mL で 5 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] 1 g 中に含まれるチタン量は 2.39 mmol であり、固体触媒成分 [A] の圧縮強度は 1.1 MPa であった。

【0103】

〔固体触媒成分 [B] の調製〕

10

(1) (B-1) 担体の合成

十分に窒素置換された 8 L ステンレス製オートクレーブに 2.5 mol/L のヒドロキシトリクロロシランのヘキサン溶液 1,000 mL を仕込み、55 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 2,300 mL (マグネシウム 2.68 mol 相当) を 3 時間かけて滴下し、さらに 70 に昇温して 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、1,600 mL のヘキサンで 5 回洗浄した。この固体 ((B-1) 担体) を分析した結果、固体 1 g 当たりに含まれるマグネシウムが 6.93 mmol であった。

【0104】

(2) 固体触媒成分 [B] の調製

20

上記 (B-1) 担体 110 g を含有するヘキサンスラリー 1,800 mL に 15 で攪拌しながら 1 mol/L の四塩化チタンヘキサン溶液 110 mL と 1 mol/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 110 mL とを同時に 30 分間かけて添加した。添加後、15 で 1.5 時間反応を継続させた。反応終了後、上澄み液を除去し、ヘキサン 1,300 mL で 5 回洗浄することにより、固体触媒成分 [B] を調製した。この固体触媒成分 [B] 1 g 中に含まれるチタン量は 0.62 mmol であり、固体触媒成分 [B] の圧縮強度は 2.3 MPa であった。

【0105】

〔担持型メタロセン触媒成分 [C] の調製〕

30

平均粒子径が 6 μ m、表面積が 650 m^2/g 、粒子内細孔容積が 2.1 mL/g、圧縮強度が 1.5 MPa の球状シリカを、窒素雰囲気下、500 で 6 時間焼成し、脱水した。脱水シリカの表面水酸基の量は、 SiO_2 1 g あたり 1.82 mmol/g であった。窒素雰囲気下、容量 1.8 L のオートクレーブ内で、この脱水シリカ 40 g をヘキサン 800 mL 中に分散させ、スラリーを得た。得られたスラリーを攪拌下 30 に保ちながらトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液 (濃度 1 mol/L) を 80 mL 加え、その後 3 時間攪拌し、トリエチルアルミニウムとシリカの表面水酸基とを反応させ、トリエチルアルミニウム処理されたシリカと上澄み液とを含み、該トリエチルアルミニウム処理されたシリカの表面水酸基がトリエチルアルミニウムによりキャッピングされている成分 [a] を得た。その後、得られた反応混合物中の上澄み液を除去し、ヘキサン 800 mL で 5 回洗浄することにより、トリエチルアルミニウム処理されたシリカのヘキサンスラリー 880 mL を得た。

40

【0106】

一方、[(N-t-ブチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)ジメチルシラン]チタニウム-1,3-ペンタジエン (以下、「チタニウム錯体」と記載する。) 200 mmol をアイソパー E [エクソンケミカル社 (米国) 製の炭化水素混合物の商品名] 1,200 mL に溶解し、予めトリエチルアルミニウムとジブチルマグネシウムより合成した式 $AlMg_6(C_2H_5)_3(n-C_4H_9)_{12}$ の 1.1 mol/L ヘキサン溶液を 18 mL 加え、さらにヘキサンを加えてチタニウム錯体濃度を 0.1 mol/L に調整し、成分 [b] を得た。

50

【0107】

また、ビス（水素化タロウアルキル）メチルアンモニウム - トリス（ペンタフルオロフェニル）（4 - ヒドロキシフェニル）ボレート（以下、「ボレート」と記載する。）5.6 gをトルエン50 mLに添加して溶解し、ボレートの100 mmol / Lトルエン溶液を得た。このボレートのトルエン溶液にエトキシジエチルアルミニウムの1 mol / Lヘキサン溶液10 mLを室温に加え、さらにヘキサンを加えて溶液中のボレート濃度が70 mmol / Lとなるようにした。その後、室温で3時間攪拌し、ボレートを含む反応混合物を得た。

【0108】

ボレートを含むこの反応混合物45 mLを、上記で得られた成分 [a] のスラリー800 mLに35 で攪拌しながら加え、ボレートをシリカに担持した。こうして、ボレートを担持したシリカのスラリーが得られた。さらに上記で得られた成分 [b] のうち32 mLを加え、3時間攪拌し、チタニウム錯体とボレートとを反応させた。こうしてシリカと上澄み液とを含み、触媒活性種が該シリカ上に形成されている担持型メタロセン触媒 [C]（以下、固体触媒成分 [C]ともいう）を得た。

【0109】

その後、上澄み液を除去し、ヘキサン1,000 mLで2回洗浄することにより、上澄み液中の未反応のトリエチルアルミニウムを除去した。尚、担持型メタロセン触媒成分 [C] の圧縮強度は1.4 MPaであった。

【0110】

〔担持型メタロセン触媒成分 [D] の調製〕

平均粒子径が7 μm、表面積が450 m² / g、粒子内細孔容積が1.7 mL / g、圧縮強度が6.0 MPaの球状シリカを使用した以外は、担持型メタロセン触媒成分 [C] の調製方法と同様の操作により、担持型メタロセン触媒成分 [D] を得た。尚、担持型メタロセン触媒成分 [D] の圧縮強度は5.9 MPaであった。

【0111】

〔実施例1〕

（ポリエチレンの重合工程）

ヘキサン、エチレン、水素、触媒を、攪拌装置が付いたベッセル型300 L重合反応器に連続的に供給した。重合圧力は0.5 MPaであった。重合温度はジャケット冷却により83 に保った。ヘキサンは40 L / 時間で30 に調整して重合器の底部から供給し、エチレンガスは、重合器の底部、及び、液面と底部との中間の二カ所から供給口を攪拌翼の回転方向側に向けた配管から供給した。

【0112】

主触媒として固体触媒成分 [A]、助触媒としてトリイソブチルアルミニウムを使用した。ヘキサンでスラリー化した固体触媒成分 [A] は、重合温度と同じ温度に調整して、0.2 g / 時間の速度で重合器の底部から添加し、トリイソブチルアルミニウムは10 mmol / 時間の速度で重合器の底部から添加した。ポリエチレンの製造速度は14.1 kg / 時間であった。水素を、気相のエチレンに対する水素濃度が11.00 mol % になるようにポンプで連続的に供給した。触媒活性は40,000 g - 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0.05 MPa、温度45 のフラッシュタンクに抜き、未反応のエチレン及び水素を分離した。尚、フラッシュタンクには1 - ブタノールを50 mmol / 時間の速度で連続的に添加した。

【0113】

次に、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遠心分離機に送り、ポリマーとそれ以外の溶媒等を分離した。その時のポリマーに対する溶媒等の含有量は87質量%であった。

【0114】

分離されたポリエチレンパウダーは、窒素ガスを10 m³ / 時間以上の流量でブローさ

10

20

30

40

50

せ揮発した溶剤を除去しながら105の温度で乾燥した。得られたポリエチレンパウダーに対し、ステアリン酸カルシウム(大日化学社製、C60)を1,500ppm添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一に混合した。得られたポリエチレンパウダーを目開き425 μ mの篩を用いて、篩を通過しなかったものを除去することでポリエチレンパウダーを得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表1に示す。

【0115】

(微多孔膜の製造方法)

ポリエチレンパウダー100質量部に、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0.3質量部添加し、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、ポリエチレンパウダー混合物を得た。得られたポリエチレンパウダー混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン(松村石油(株)製P-350(商標))65部をサイドフィードで押出機に注入し、200条件で混練し、押出機先端に設置したTダイから押出した後、ただちに25に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1500 μ mのゲル状シートを成形した。

10

【0116】

このゲル状シートを120で同時二軸延伸機を用いて7 \times 7倍に延伸した後、この延伸フィルムを塩化メチレンに浸漬し、流動パラフィンを抽出除去後、乾燥した。次に1.2 \times 1.2倍に再延伸した後、125、20秒で熱処理し、厚さ6 μ mの微多孔膜を得た。更に、巻き上げ時の搬送速度30m/分で幅1500mm、巻取り長2300mの微多孔膜ロールを得た。

20

【0117】

(多孔質焼結体の製造方法)

ポリエチレンパウダーをJIS Z 8801規格に準拠したふるいにかけて分級し、目開きが150 μ mを通過して53 μ mを通過しなかったポリエチレンパウダーを多孔質焼結体原料として使用した。得られたポリエチレンパウダー100質量部に対して、ポリオキシソルビタンモノラウレート0.3質量部を添加して、ブレンダーで混合した。該ポリエチレンパウダー混合物をホッパーに投入してホッパー下部のローラーを移動速度(円周)9.5cm/分で回転させ樹脂を供給した。供給された樹脂は、移動速度10cm/分で回転している金属製の無端コンベアベルト上に厚さ0.505mmになるように堆積させた。次に200にセットされた加熱ゾーンを10分間かけて通過させた。加熱ゾーンの出口の樹脂温度は190であった。ロールで巻取りながら無端コンベアベルトから剥がすことで多孔質焼結体を得た。

30

【0118】

[実施例2]

重合工程において、重合温度78、重合圧力0.30MPa、水素濃度2.31mol%とした以外は、実施例1と同様の操作により、実施例2のポリエチレンパウダーを得た。実施例2の微多孔膜及び多孔質焼結体は実施例2のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例1と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表1に示す。

40

【0119】

[実施例3]

重合工程において、重合温度78、重合圧力0.35MPa、水素濃度2.60mol%とし、固体触媒成分[A]の代わりに固体触媒成分[B]を用い、トリイソブチルアルミニウムを8mmol/時間としたこと以外は、実施例1と同様の操作により、実施例3のポリエチレンパウダーを得た。実施例3の微多孔膜及び多孔質焼結体は実施例3のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例1と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表1に示す。

【0120】

50

[実施例 4]

重合工程において、重合温度 69、重合圧力 0.35 MPa、水素なしとし、1-ブテンをエチレンに対して 1.02 mol% 気相から導入し、フラッシュタンクに 1-ブタノールを供給しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作により、実施例 4 のポリエチレンパウダーを得た。実施例 4 の微多孔膜及び多孔質焼結体は実施例 4 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

【 0 1 2 1 】

[実施例 5]

重合工程において、重合温度 75、重合圧力 0.51 MPa、水素濃度 0.13 mol% とし、固体触媒成分 [A] の代わりに固体触媒成分 [B] を用い、トリイソブチルアルミニウムを 9 mmol / 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、実施例 5 のポリエチレンパウダーを得た。実施例 5 の微多孔膜及び多孔質焼結体は実施例 5 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

10

【 0 1 2 2 】

[実施例 6]

重合工程において、重合温度 70、重合圧力 0.80 MPa、水素濃度 0.01 mol% とし、固体触媒成分 [A] の代わりに固体触媒成分 [C] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、実施例 6 のポリエチレンパウダーを得た。実施例 6 の微多孔膜及び多孔質焼結体は実施例 6 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

20

【 0 1 2 3 】

[参考例 7]

重合工程において、重合温度 65、重合圧力 0.55 MPa、水素なしとし、固体触媒成分 [A] の代わりに固体触媒成分 [D] を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、参考例 7 のポリエチレンパウダーを得た。参考例 7 の微多孔膜及び多孔質焼結体は参考例 7 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

30

[実施例 8]

重合工程において、重合温度 75、重合圧力 0.55 MPa、水素濃度 0.20 mol% とし、固体触媒成分 [A] の代わりに固体触媒成分 [B] を用い、トリイソブチルアルミニウムの添加速度を 9 mmol / 時間としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により、実施例 8 のポリエチレンパウダーを得た。実施例 8 の微多孔膜及び多孔質焼結体は実施例 8 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

[比較例 1]

重合工程において、重合温度 66、重合圧力 0.49 MPa、水素なしとし、固体触媒成分 [A] を 40 に調整して添加した以外は、実施例 1 と同様の操作により、比較例 1 のポリエチレンパウダーを得た。比較例 1 の微多孔膜及び多孔質焼結体は比較例 1 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

40

【 0 1 2 6 】

[比較例 2]

重合工程において、重合温度 65、重合圧力 0.26 MPa、水素なしとし、1-ブテンをエチレンに対して 2.56 mol% 気相から導入し、フラッシュタンクに 1-ブタノールを供給せず、88 で乾燥した以外は、実施例 1 と同様の操作により、比較例 2 のポリエチレンパウダーを得た。比較例 2 の微多孔膜及び多孔質焼結体は比較例 2 のポリエ

50

チレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

[比較例 3]

ヘキサン 1 4 L (総量) を入れた攪拌装置が付いたベッセル型 3 0 L 重合反応器にエチレンと水素 (8 . 2 5 m o l %) とを供給し、重合圧力を 0 . 3 0 M P a とした。助触媒としてトリイソブチルアルミニウム 1 . 0 m m o l を添加し、その後、固体触媒成分 [A] を重合温度と同じ温度に調整して、0 . 0 2 g 分を添加することで、重合反応を開始した。エチレンガスは、重合器の底部、及び、液面と底部との中間の二カ所から供給口を攪拌翼の回転方向側に向けた配管から各々 0 . 2 5 L / 分の一定速度でフィードし、重合圧力は 0 . 3 0 M P a を維持した。重合温度はジャケット冷却により 7 3 (重合開始温度) から 7 8 (最高到達温度) に保った。

10

【 0 1 2 8 】

3 時間経過後、重合温度を 4 5 まで降温し、脱圧することで未反応のエチレン及び水素を除去した。窒素で重合系内を置換した後、重合スラリーにメタノールに注いで、重合反応を完全に停止した。触媒活性は 4 5 , 0 0 0 g - P E / g - 固体触媒成分 [A] であった。

【 0 1 2 9 】

次に、重合スラリーをフィルター付き濾過槽に送り、ポリマーと溶媒とを分離した。その時のポリマーに対する溶媒等の含有量は 1 4 5 % であった。

20

【 0 1 3 0 】

その後は、実施例 1 と同様な操作により、比較例 3 のポリエチレンパウダーを得た。比較例 3 の微多孔膜及び多孔質焼結体は比較例 3 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

[比較例 4]

ヘキサン、エチレン、水素、触媒を、攪拌装置が付いたベッセル型 3 0 0 L 重合反応器に連続的に供給した。重合圧力は 0 . 5 M P a であった。重合温度はジャケット冷却により 8 3 に保った。ヘキサンは 4 0 L / 時間で 3 0 に調整して重合器の底部から供給し、エチレンガスは重合器の底部から供給口を真下に向けた配管から供給した。

30

【 0 1 3 2 】

主触媒として固体触媒成分 [A]、助触媒としてトリイソブチルアルミニウムを使用した。ヘキサンでスラリー化した固体触媒成分 [A] は、3 0 に調整して、0 . 2 g / 時間の速度で重合器の底部から添加し、トリイソブチルアルミニウムは 1 0 m m o l / 時間の速度で重合器の底部から添加した。ポリエチレンの製造速度は 1 3 . 1 k g / 時間であった。水素を、気相のエチレンに対する水素濃度が 1 1 . 0 0 m o l % になるようにポンプで連続的に供給した。触媒活性は 4 2 , 0 0 0 g - P E / 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 . 0 5 M P a、温度 6 0 のフラッシュタンクに抜き、未反応のエチレン及び水素を分離した。

【 0 1 3 3 】

次に、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遠心分離機に送り、ポリマーとそれ以外の溶媒等とを分離した。その時のポリマーに対する溶媒等の含有量は 4 2 % であった。

40

【 0 1 3 4 】

分離されたポリエチレンパウダーは、9 5 の温度で乾燥した。得られたポリエチレンパウダーに対し、ステアリン酸カルシウム (大日化学社製、C 6 0) を 1 , 5 0 0 p p m 添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一に混合した。得られたポリエチレンパウダーを目開き 4 2 5 μ m の篩を用いて、篩を通過しなかったものを除去することでポリエチレンパウダーを得た。比較例 4 の微多孔膜及び多孔質焼結体は比較例 4 のポリエチレンパウダー用いた以外は実施例 1 と同様な操作によって得た。得られたポリエチレンパウダーの

50

特性を表 1 に示す。

【 0 1 3 5 】

【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	参考例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
稠度 [η]	3.6	7.3	7.4	16.4	17.2	18.5	19.2	12.5	21.0	16.4	5.1	3.8
相対圧0.120~0.200の吸着量の線形近似式の傾き	0.10	0.08	0.12	0.16	0.15	0.18	0.22	0.13	0.21	0.25	0.20	0.22
120℃で5時間加熱する前後の BET 法で測定した比表面積の減少率	34	18	23	30	12	19	12	20	7	36	38	42
120℃で5時間加熱した後の BET 法で測定した比表面積	0.14	0.14	0.20	0.11	0.29	0.33	0.36	0.25	0.38	0.07	0.37	0.09
粒子径106μm未満の含有量	20	29	42	33	38	29	0.66	0.57	52	58	5	22
粒子径53μm未満の含有量	0.1	0.1	1.4	2.8	2.1	0.1	9.5	7.2	5.1	4.8	0.0	5.2
固め見掛けかき密度	0.57	0.59	0.56	0.55	0.55	0.51	9.2	3.7	0.49	0.48	0.53	0.53
粒子径100μmの粒子の10%変位時の圧縮強度	4.8	4.7	5.8	4.1	6.3	8.1	28	11	3.6	3.8	5.5	3.5
ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) から求められる分子重平均分子量	2.9	1.2	0.9	0.3	0.6	0.1	0.1	0.8	0.9	5.1	5.6	6.2
10,000未満の割合	3.4	3.2	3.8	3.3	4.2	7.0	23	33	3.8	13	11	11
A l、Ti、Zr、Hfの総含有量	8	9	18	26	19	0	2.6	1.8	35	36	44	31
塩素含有量	○	○	○	△	○	○	△	○	×	×	×	×
溶解分散性	○	○	○	○	△	○	△	○	×	×	×	×
未溶解ポリエチレンパウダー及び引りれ	○	○	○	○	△	○	△	○	×	×	×	×
多孔質焼結体の強度及び通気度	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	×	×	×	△

【 0 1 3 6 】

本出願は、2019年3月1日出願の日本特許出願（特願2019-037372号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 7 】

本発明のポリエチレンパウダーは、加熱前後の比表面積の減少率が最適であり、溶解性、及び加工性に優れる。さらに、本発明のポリエチレンパウダーを成形してなる成形体、

10

20

30

40

50

例えば、微多孔膜、高強度繊維、及び多孔質焼結体等は寸法精度、強度、通気性等に優れているため、高い産業上の利用可能性を有する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2018-095862(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 10/00 - 10/14

D01F 6/00 - 6/96

C08J 9/00 - 9/42