

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6896397号
(P6896397)

(45) 発行日 令和3年6月30日 (2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月11日 (2021.6.11)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 F 210/02 (2006.01)

C O 8 F 210/02

C O 8 J 9/26 (2006.01)

C O 8 J 9/26 I O 2

B 2 9 C 55/16 (2006.01)

C O 8 J 9/26 C E S

H O 1 M 50/417 (2021.01)

B 2 9 C 55/16

B 2 9 K 23/00 (2006.01)

H O 1 M 50/417

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-217405 (P2016-217405)

(22) 出願日 平成28年11月7日 (2016.11.7)

(65) 公開番号 特開2018-76401 (P2018-76401A)

(43) 公開日 平成30年5月17日 (2018.5.17)

審査請求日 令和1年11月1日 (2019.11.1)

(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

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

(74) 代理人 100109346

弁理士 大貫 敏史

(74) 代理人 100117189

弁理士 江口 昭彦

(74) 代理人 100134120

弁理士 内藤 和彦

(72) 発明者 望月 信介

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体、延伸成形体及び微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

極限粘度 (η) が3以上18以下であり、

パルスNMRのソリッドエコー法による130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の低い成分 (α) の組成分率 α_{130} と、30℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の低い成分 (α) の組成分率 α_{30} との比 (α_{130}/α_{30}) が0.1以上0.55以下であり、

130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の高い成分 (γ) の組成分率 γ_{130} と、中間の運動性の成分 (β) の組成分率 β_{130} との比 (γ_{130}/β_{130}) が1.5以上7以下であり、

α -オレフィンに由来する単量体単位の含有量が0.01mol%以上2.0mol%以下である、エチレン系重合体。

【請求項2】

分子量分布 (M_w/M_n) が10以上35以下である、請求項1に記載のエチレン系重合体。

【請求項3】

パウダー状である、請求項1又は2に記載のエチレン系重合体。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載のエチレン系重合体を含む、延伸成形体。

【請求項5】

10

20

請求項1乃至3のいずれか一項に記載のエチレン系重合体を含む、微多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン系重合体並びにこれを含む延伸成形体、及び微多孔膜に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレン系重合体は、従来から、フィルム、シート、微多孔膜、繊維、成型体等の様々な用途に使用されている。特に鉛蓄電池やリチウムイオン電池に代表される二次電池用の微多孔膜の原料として分子量の高いエチレン系重合体が用いられている。

10

リチウムイオン電池用の微多孔膜に求められる特性としては、絶縁性、イオン透過性、孔閉塞性、及び低熱収縮性が挙げられる。また、外部応力から電池セルを保護することを目的として、特に、高い膜強度を有していることが求められている。

このため、膜強度を高める方法として、従来から種々の方法が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平2-21559号公報

【特許文献2】特開2011-241361号公報

20

【特許文献3】特許第5876632号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、リチウムイオン電池の分野では、さらなる小型化、高容量化が求められているため、より薄く、強度の高いリチウムイオン電池用の微多孔膜が望まれている。

一般に、膜の強度を高める方法としては、原料として用いるエチレン系重合体の分子量を高くする方法、延伸時の温度を低くする方法、及び延伸倍率を高くする方法等が挙げられる。

しかしながら、分子量の高いエチレン系重合体は溶解性が悪く、リチウムイオン電池用の微多孔膜中に未溶融部分が生じるおそれがあり、また、延伸がし難くなり、薄膜化が困難となったり、膜の外観も悪化したりするという問題がある。

30

また、延伸温度を低くする方法においては、膜の外観を悪化させるという問題があり、延伸倍率を高くする方法においては、延伸装置によって延伸倍率に限度があるため、膜の強度を十分に高められない、という問題がある。

【0005】

そこで本発明においては、薄膜に成形しても、外観特性、膜強度に優れるエチレン系重合体を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

40

本発明者らは、上述した従来技術の課題を解決するべく鋭意研究を進めた結果、所定の極限粘度（ η ）、パルスNMRのソリッドエコー法による130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{130} と、30℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{30} との比 $=\alpha_{130}/\alpha_{30}$ と、130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の高い成分（ γ ）の組成分率 γ_{130} と中間の運動成分（ β ）の組成分率 β_{130} との比 $=\gamma_{130}/\beta_{130}$ が、所定の値を有するエチレン重合体が、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。

すなわち、本発明は以下の通りである。

【0007】

50

〔1〕

極限粘度（ η ）が3以上18以下であり、

パルスNMRのソリッドエコー法による130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{130} と、30℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{30} との比（ α_{130}/α_{30} ）が0.1以上0.55以下であり、

130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の高い成分（ γ ）の組成分率 γ_{130} と、中間の運動性の成分（ β ）の組成分率 β_{130} との比（ γ_{130}/β_{130} ）が1.5以上7以下であり、

α -オレフィンに由来する単量体単位の含有量が0.01mol%以上2.0mol%以下である、エチレン系重合体。

10

〔2〕

分子量分布（ M_w/M_n ）が10以上35以下である、前記〔1〕に記載のエチレン系重合体。

〔3〕

パウダー状である、前記〔1〕又は〔2〕に記載のエチレン系重合体。

〔4〕

前記〔1〕乃至〔3〕のいずれか一に記載のエチレン系重合体を含む、延伸成形体。

〔5〕

前記〔1〕乃至〔3〕のいずれか一に記載のエチレン系重合体を含む、微多孔膜。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、薄膜に成形しても外観、膜強度にも優れるエチレン系重合体、及び当該エチレン系重合体を含む延伸成形体、微多孔膜が得られる。

また、本発明のエチレン系重合体を用いることにより膜の耐裂け性が良好になる。

さらに、本発明のエチレン系重合体を用いることにより、上記のように耐裂け性が良好となり、膜を製造する際や、加工する際の膜裂けを効果的に防止できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について、詳細に説明する。

30

なお、本発明は以下の記載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。

【0010】

〔エチレン系重合体〕

本実施形態のエチレン系重合体は、極限粘度（ η ）が3以上18以下であり、パルスNMRのソリッドエコー法による130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{130} と、30℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{30} との比（ α_{130}/α_{30} ）が0.1以上0.55以下であり、

40

130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合の最も運動性の高い成分（ γ ）の組成分率 γ_{130} と、中間の運動性の成分（ β ）の組成分率 β_{130} との比（ γ_{130}/β_{130} ）が1以上7以下である。

【0011】

以下、本実施形態のエチレン系重合体の要件について説明する。

（極限粘度（ η ））

本実施形態のエチレン系重合体の極限粘度（ η ）は、3以上18以下であり、好ましくは3以上15以下であり、より好ましくは4以上10以下である。

本実施形態のエチレン系重合体の極限粘度（ η ）は、後述する触媒を用い、重合条件等を適宜調整することで制御することができる。

50

具体的には、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等によって極限粘度（ η ）を制御することができる。

極限粘度（ η ）が3以上であることにより、薄膜に成形した時に所望の膜強度が達成される。

一方で、極限粘度（ η ）が18以下であることにより、溶媒への溶解や延伸が容易となり、膜の外観特性が向上する。

本実施形態のエチレン系重合体の極限粘度（ η ）は、具体的には、デカリン中にエチレン系重合体を異なる濃度で溶解した溶液を用意し、当該溶液の135℃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。

10

【0012】

（30℃あるいは130℃のパルスNMRから得られる自由誘導減衰の3成分近似）

パルスNMRのソリッドエコー法で測定される30℃、及び130℃における自由誘導減衰を、下記（式1）を用いてフィッティングさせることにより、3成分に近似する。

この3成分において、最も運動性の低い成分を成分（ α ）、最も運動性の高い成分を成分（ γ ）、中間の運動性の成分を成分（ β ）とする。

$$M(t) = \alpha \exp\left(-\left(1/2\right)\left(t/T\alpha\right)^2\right) \sin bt/bt + \beta \exp\left(-\left(1/W\alpha\right)\left(t/T\beta\right)^{W\alpha}\right) + \gamma \exp\left(-t/T\gamma\right) \quad \cdots \text{(式1)}$$

α ： α 成分の組成分率

$T\alpha$ ： α 成分の緩和時間（単位：msec）

20

β ： β 成分の組成分率

$T\beta$ ： β 成分の緩和時間（単位：msec）

γ ： γ 成分の組成分率

$T\gamma$ ： γ 成分の緩和時間（単位：msec）

t ：観測時間（単位：msec）

$W\alpha$ ：形状係数

b ：形状係数

より具体的には、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。

【0013】

（パルスNMRにおける130℃と30℃の低運動性成分比（ α_{130}/α_{30} ））

30

本実施形態のエチレン系重合体の、パルスNMRのソリッドエコー法で測定された130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{130} と、30℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の低い成分（ α ）の組成分率 α_{30} との比（ α_{130}/α_{30} ）は0.1以上0.55以下であり、より好ましくは0.2以上0.5以下、さらに好ましくは0.3以上0.5以下である。

130℃と30℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の低い成分の組成比（ α_{130}/α_{30} ）を制御する方法としては、特に限定されないが、エチレン系重合体の分子量を調整すること、重合温度を75℃以下にすること、重合後のスラリーを40℃で1時間以上静置すること等の方法が挙げられる。

40

（ α_{130}/α_{30} ）が0.1以上であれば、強度に優れる微多孔膜が得られる。

一方で、（ α_{130}/α_{30} ）が0.55以下であればエチレン系重合体の溶解性、延伸性が良好になり、外観の優れる膜が得られる。

【0014】

（130℃パルスNMRにおける高運動性成分と中間成分の比 γ_{130}/β_{130} ）

130℃における自由誘導減衰を3成分近似した場合に得られる最も運動性の高い成分（ γ ）の組成分率 γ_{130} と、中間の運動性の成分（ β ）の組成分率 β_{130} との比（ γ_{130}/β_{130} ）は1以上7以下であり、より好ましくは1以上5以下、さらに好ましくは1以上4以下である。

最も運動性の高い成分と中間の運動性の成分の比（ γ_{130}/β_{130} ）を制御する方法とし

50

ては、分子量を調整すること、エチレンあるいはコモノマーとを少なくとも反応器の液相の上段、中段、下段の3ヶ所からフィードすること、攪拌羽根の周速度を4 m/s以上6 m/s以下にすること、スラリー濃度を10質量%以下にすること等の方法が挙げられる。

重合器内の局所発熱を抑制することで、分子の絡み合いが抑制され、分子間の拘束を弱くすることで、 $(\gamma_{130}/\beta_{130})$ を高めることができる。

$(\gamma_{130}/\beta_{130})$ が1以上であれば、厚みムラや延伸ムラのない外観特性に優れる微多孔膜が得られる。

一方で、 β/γ が7以下であれば、耐引き裂き性に優れる微多孔膜が得られる。

【0015】

10

(エチレン系重合体)

本実施形態のエチレン系重合体としては、特に限定されないが、エチレン単独重合体、又はエチレンと、他のコモノマーとの共重合体が挙げられる。

他のコモノマーとしては、以下に限定されないが、例えば、 α -オレフィン、ビニル化合物が挙げられる。

前記 α -オレフィンとしては、以下に限定されないが、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、前記ビニル化合物としては、以下に限定されないが、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。

20

また、必要に応じて、他のコモノマーとして、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。

本実施形態のエチレン系共重合体は3元ランダム重合体であってもよい。他のコモノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】

本実施形態のエチレン系重合体は、 α -オレフィンに由来する単量体単位の含有量が0.01~2.0mol%であることが好ましく、0.01~1.0mol%であることがより好ましく、0.02~0.5mol%であることがさらに好ましい。

α -オレフィンに由来する単量体単位の含有量は、エチレン系重合体の重合工程において、 α -オレフィンの使用量を調整することにより所望の範囲に制御することができる。

30

α -オレフィンに由来する単量体単位の含有量を0.01mol%以上とすることにより、エチレン系重合体の溶解性が向上し、膜の外観性に優れたものとなるという効果が得られ、2.0mol%以下とすることにより、延伸時のゲル状シートの溶融が抑制され、延伸膜の外観性が優れたものとなる、という効果が得られる。

【0017】

(分子量分布(M_w/M_n))

本実施形態のエチレン系重合体は、分子量分布(M_w/M_n)が10以上35以下であることが好ましく、より好ましくは10以上30以下であり、さらに好ましくは10以上25以下である。

40

エチレン系重合体の分子量分布は、後述する所定の触媒を使用するか、重合系内の条件(水素濃度、温度、エチレン圧力等)を一定に保つことで、小さくすることができる。

一方、エチレン系重合体の分子量分布を大きくする方法としては、回分式重合で重合中の条件を変化させる(例えば、連鎖移動剤である水素の濃度を重合中に変化させる、温度を変化させる等)、連続式重合で複数の反応器を用いて重合系内の条件を変化させる等の方法が挙げられる。

分子量分布が10以上であれば、本実施形態のエチレン系重合体は、より優れた成形加工性を有するものとなり、その結果、膜の外観特性は優れたものとなる。

一方で、分子量分布が35以下であれば、分子量の組成が均一となり、その結果、膜の外観特性が優れたものとなる。

50

本実施形態のエチレン系重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、エチレン系重合体を溶解したオルトジクロロベンゼン溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」ともいう。）で測定し、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求めることができる。より具体的には、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。

【0018】

（触媒成分）

前記本実施形態のエチレン系重合体の製造に使用される触媒成分については、特に限定されるものではないが、例えば特許5782558号公報や特許5829257号公報、特許4868853号公報、特開平10-218933号公報等に記載されているチーグラー・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。

10

【0019】

（エチレン系重合体の製造方法）

本実施形態のエチレン系重合体の製造方法としては、懸濁重合法、又は気相重合法により、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。

特に、重合熱を効率的に除熱できる懸濁重合法が好ましい。

懸濁重合法においては、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溶媒として用いることもできる。

前記不活性化炭化水素媒体としては、以下に限定されないが、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、クロロベンゼン、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が挙げられる。

20

本実施形態のエチレン系重合体の製造方法における重合温度は、通常、30℃以上100℃以下が好ましく、35℃以上90℃以下がより好ましく、40℃以上80℃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可能である。一方、重合温度が100℃以下であれば、連続的に安定運転が可能である。

本実施形態のエチレン系重合体の製造方法における重合圧力は、通常、常圧以上2MPa以下が好ましく、より好ましくは0.1MPa以上1.5MPa以下、さらに好ましくは0.1MPa以上1.0MPa以下である。常圧以上であることにより残留金属量が低いエチレン系重合体を得られる傾向にあり、2MPa以下であることにより、塊状のスケールを発生させることがなく、エチレン系重合体を安定的に生産できる傾向にある。

30

本実施形態のエチレン系重合体の製造方法における溶媒分離方法は、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るが、エチレン系重合体と溶媒との分離効率が高い遠心分離法がより好ましい。

本実施形態のエチレン系重合体を合成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、エチレン系重合体と溶媒を分離した後に実施することが好ましい。溶媒と分離した後に触媒を失活させるための薬剤を導入することで、溶媒中に含まれる低分子量成分や触媒成分等の析出を低減することができる。

40

触媒系を失活させる薬剤としては、酸素、水、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、アルキン類等が挙げられる。

本実施形態のエチレン系重合体の製造方法においては、前記のようにエチレン系重合体を溶媒から分離した後に、乾燥工程を実施することが好ましい。当該乾燥工程における乾燥温度は、通常、50℃以上150℃以下が好ましく、50℃以上130℃以下がより好ましく、50℃以上100℃以下がさらに好ましい。乾燥温度が50℃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150℃以下であれば、エチレン系重合体の分解や架橋を抑制した状態で乾燥することが可能である。

本実施形態では、上記のような各成分以外にもエチレン系重合体の製造に有用な他の公

50

知の成分を含むことができる。

【0020】

(添加剤)

さらに、本実施形態のエチレン系重合体は、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。

中和剤はエチレン系重合体中に含まれる塩素キャッチャー、又は成形加工助剤等として使用される。中和剤としては、以下に限定されないが、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、好ましくは5000ppm以下であり、より好ましくは4000ppm以下、さらに好ましくは3000ppm以下である。

酸化防止剤としては、以下に限定されないが、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、ペンタエリスチルーテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-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-tert-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、5,000ppm以下が好ましく、より好ましくは4,000ppm以下であり、さらに好ましくは3,000ppm以下である。

耐光安定剤としては、以下に限定されないが、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-tert-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、好ましくは5000ppm以下であり、より好ましくは4000ppm以下、さらに好ましくは3000ppm以下である。

【0021】

本実施形態のエチレン系重合体には、極限粘度(η)や分子量分布等が異なるエチレン系重合体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、本実施形態のエチレン系重合体の形態としては、特に限定されるものではないが、例えば、パウダー状、ペレット状等とすることにより、良好な取り扱い性が得られる。パウダー状のエチレン系重合体は、懸濁重合法や気相重合法を適用することにより得られ、ペレット状のエチレン系重合体は、重合により得られたエチレン系重合体を熔融混練後、ストランドを裁断することにより得られる。

【0022】

(用途)

本実施形態のエチレン系重合体を含む成形体は、延伸成形体、微多孔膜、又は電池用セパレータ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、例えば、二次電池用セパレータ、特にリチウムイオン二次電池セパレータ、高強度繊維、微多孔膜やゲル紡糸が挙げられる。

【実施例】

【0023】

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。

【0024】

〔実施例、比較例において用いた各種特性及び物性の測定方法〕

(1) 極限粘度の測定)

実施例及び比較例で製造したエチレン系重合体の極限粘度(η)を、以下に示す方法によって求めた。

10

20

30

40

50

まず、20 mLのデカリン（デカヒドロナフタレン）中に、エチレン系重合体20 mgを加え、150℃で2時間攪拌してエチレン系重合体を溶解させた。

その溶液を135℃の恒温槽で、ウベローデタイプの粘度計を用いて、標線間の落下時間（ t_s ）を測定した。

同様に、エチレン系重合体の質量を変えて3点の溶液を作製し、落下時間を測定した。

ブランクとしてエチレン系重合体を入れていない、デカリンのみの落下時間（ t_b ）を測定した。

以下の式に従って求めたポリマーの還元粘度（ η_{sp}/C ）をそれぞれプロットして濃度（ C ）（単位： g/dL ）とポリマーの還元粘度（ η_{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。

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

【0025】

((2) パルスNMR)

パルスNMRのソリッドエコー法で測定された、130℃、30℃における、自由誘導減衰を3成分近似した場合の、最も運動性の低い成分（ α ）、最も運動性の高い成分（ γ ）、中間の運動成分（ β ）の組成比率 α 、 β 、 γ 、及び成分（ γ ）の緩和時間 T_γ を、下記条件により測定した。

測定装置：日本電子製社製 JNM-Mu25

観測核： 1H

測定：スピンスピン緩和

測定法：ソリッドエコー法

パルス幅：2.2～2.3 μs

パルス間隔：7.0 μs ～9.2 μs

積算回数：256回

測定温度：30℃、50℃、70℃、90℃、110℃、130℃（測定温度に達してから5分後に測定を開始した。）

繰り返し時間：3 sec

解析方法：下記（式1）を用いて、解析ソフトによりフィッティングを行い、3成分に近似した。

$$M(t) = \alpha \exp(-(1/2)(t/T_\alpha)^2) \sin bt/bt + \beta \exp(-(1/W_\alpha)(t/T_\beta)^{W_\alpha}) + \gamma \exp(-t/T_\gamma) \quad \dots \text{(式1)}$$

α ： α 成分の組成分率

T_α ： α 成分の緩和時間（単位： ms ）

β ： β 成分の組成分率

T_β ： β 成分の緩和時間（単位： ms ）

γ ： γ 成分の組成分率

T_γ ： γ 成分の緩和時間（単位： ms ）

t ：観測時間（単位： ms ）

W_α ：形状係数

b ：形状係数

【0026】

((3) 分子量分布（ M_w/M_n ）の測定）

エチレン系重合体20 mgに o -ジクロロベンゼン15 mLを導入して、150℃で1時間攪拌することで調製したサンプル溶液を用いて、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、エチレン系重合体の数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、及び分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。

装置：Waters社製150-C ALC/GPC

検出器：R I 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-gel GMH-H6 を 2 本連結したものを用了。

カラム温度：140℃

【0027】

((4) α-オレフィンに由来する単量体単位の含有量)

エチレン系重合体中の α-オレフィンに由来する単量体単位の含有量 (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、¹³C-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。

10

測定装置：日本電子製 E C S-400

観測核：¹³C

観測周波数：100.53 MHz

パルス幅：45° (7.5 μsec)

パルスプログラム：single pulse dec

PD: 5 sec

測定温度：130℃

積算回数：30,000 回以上

20

基準：PE (eeee) シグナルであり 29.9 ppm

溶媒：オルトジクロロベンゼン-d₄

試料濃度：5~10 質量%

溶解温度：130~140℃

【0028】

((5) 膜厚)

微多孔膜の膜厚を、東洋精機製の微小測厚器（タイプ K B M（登録商標））を用いて室温 23℃ で測定した。

【0029】

((6) 突刺強度)

30

カトーテック製の K E S-G5 ハンディ圧縮試験器（商標）を用いて、針先端の曲率半径 0.5 mm、突刺速度 2 mm/s の条件で微多孔膜の突刺試験を行い、最大突刺荷重 (N) を測定し、下記ように評価した。

突刺荷重が 6 N を超える物は◎、5 N を超える物は○、5 N 以下の物は×とした。

【0030】

((7) 膜の外観特性（厚みムラ）)

微多孔膜 100 mm を測定サンプルとし、微多孔膜の反対側から光を当て、膜厚が薄くなっていることに由来して明るい斑点が見えるか、目視で観察し、下記により評価した。

全く見えない物は◎、1 か所以上 3 か所以下の物は○、3 か所を超える物は×とした。

【0031】

40

((8) 膜の外観特性（未溶融物由来の欠点）)

微多孔膜 100 mm を測定サンプルとし、未溶融物に由来する欠点が見えるか、目視で観察し、下記により評価した。

全く見えない物は◎、1 か所以上 3 か所以下の物は○、3 か所を超える物は×とした。

【0032】

((9) 耐裂け性)

微多孔膜から幅 20 mm × 長さ 100 mm のサンプルを切り出し、長さ方向に対して直角になるように、剃刀にて 0.5 mm の切れ込みを加えた。

次に、引張試験機にサンプルをセットし、以下の条件で引っ張った後に、荷重 1 N になった時点で装置を停止し、下記により評価した。

50

その時に、破断しなかったものを○、破断したものを×とした。

装置：エーアンドデイ社製 テンシロン

チャック間距離：50mm

引張速度：50mm/min（引張荷重1Nとなったときに停止した。）

【0033】

〔触媒合成例〕

（固体触媒成分〔A〕の調製）

十分に窒素置換された8Lステンレス製オートクレーブにヘキサン1,600mLを添加した。

5℃で攪拌しながら1mol/Lの四塩化チタンヘキサン溶液800mLと1mol/Lの組成式 $\text{AlMg}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_{11}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H})_2$ で表される有機マグネシウム化合物のヘキサン溶液800mLとを4時間かけて同時に添加した。

添加後、ゆっくりと昇温し、10℃で1時間反応を継続させた。

反応終了後、上澄み液を1600mL除去し、ヘキサン1,600mLで5回洗浄することにより、固体触媒成分〔A〕を調製した。

【0034】

（固体触媒成分〔B〕の調製）

<（1）（B-1）担体の合成>

十分に窒素置換された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℃で攪拌しながら組成式 $\text{AlMg}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_{11}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 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℃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回洗浄し（B-1）担体を得た。

<（2）固体触媒成分〔B〕の調製>

上記（B-1）担体110gを含有するヘキサンスラリー1,970mLに50℃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のジエチルアルミニウムクロリドのヘキサン溶液110mLとを同時に1時間かけて添加した。

添加後、50℃で1時間反応を継続させた。

反応終了後、上澄み液を1100mL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〔B〕を調製した。

【0035】

（固体触媒成分〔C〕の調製）

上記（B-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 $\text{AlMg}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_{11}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H})_2$ 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1100mL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〔C〕を調製した。

【0036】

〔実施例1〕

（エチレン系重合体パウダーの製造方法）

ヘキサン14Lを入れた攪拌装置が付いたベッセル型30L重合反応器にエチレンと水素を、液相の上段、中段、下段の3ヶ所から断続的に供給した。

重合圧力は0.5MPaに保ち、気相部の水素濃度が15mol%から18mol%になるように断続的に水素濃度を変化させながら、エチレン及び水素を供給した。

重合温度はジャケット冷却により74℃に保った。

助触媒としてトリイソブチルアルミニウムを1.5mmol添加し、その後、固体触媒

10

20

30

40

50

成分〔A〕を0.05g分添加することで重合反応を開始した。

攪拌羽根の周速度は5m/sであった。

2時間反応させた後、重合スラリーをバッファータンクに移して40℃まで降温し、反応器を脱圧することで未反応のエチレン及び水素を除去した。

さらに重合スラリーを40℃で1時間静置した。

重合スラリーを遠心分離機に送り、ポリマーとそれ以外の溶媒等を分離し、エチレン系重合体パウダーを得た。

分離されたエチレン系重合体パウダーは、70℃で窒素ブローしながら乾燥した。

なお、この乾燥工程で、重合後のパウダーに対し、スチームを噴霧して、触媒及び助触媒の失活を実施した。

得られたエチレン系重合体パウダーに対し、ステアリン酸カルシウム（大日化学社製、C60）を1,000ppm添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一混合した。

得られたエチレン系重合体パウダーを、目開き425μm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、〔実施例1〕のエチレン系重合体パウダーを得た。

得られたエチレン系重合体の特性を、上述した方法により測定した。測定結果を下記表1に示す。

【0037】

（微多孔膜の製造方法）

エチレン系重合体パウダー100質量部に、酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキスー〔3-（3,5-ジ-tert-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、エチレン系重合体混合物を得た。

得られたエチレン系重合体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））200質量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800μmのゲル状シートを成形した。

このゲル状シートを115℃で同時二軸延伸機を用いて9×9倍に延伸し、延伸フィルムを得た後、この延伸フィルムをメチルエチルケトンに浸漬し、流動パラフィンを抽出除去し、その後、乾燥した。

さらに120℃で、3分間、アニールし、微多孔膜を得た。

得られた微多孔膜の物性を、上述した方法により測定した。

測定結果を下記表1に示す。

【0038】

〔実施例2〕

重合工程において、固体触媒成分〔A〕を用いずに、固体触媒成分〔B〕を用い、気相部の水素濃度を0～0.05mol%に断続的に変化するように供給し、さらにプロピレンを気相部の濃度が2mol%になるように供給した。その他の条件は前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔実施例2〕のエチレン系重合体パウダーを得た。

当該〔実施例2〕の微多孔膜は、厚さ500mmのゲル状シートに成形した後に、同時二軸延伸機を用いて7×7倍に延伸したこと以外は、前記〔実施例1〕と同様の操作によって得た。

【0039】

〔実施例3〕

重合工程において、重合温度を73℃にし、気相部の水素濃度を8～12mol%に断続的に変化するように供給し、さらに、1-ブテンを気相部の濃度が0.2mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔実施例3〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔実施例3〕の微多孔膜は、前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

【0040】

〔実施例4〕

重合工程において、気相部の水素濃度を0.1～1mol%に断続的に変化するように供給し、さらに、1-ブテンを気相部の濃度が1mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例2〕と同様の操作により、〔実施例4〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔実施例4〕の微多孔膜は、前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

【0041】

〔実施例5〕

重合工程において、固体触媒成分〔A〕を用いずに、固体触媒成分〔C〕を用い、気相部の水素濃度を10～15mol%に断続的に変化するように供給し、さらにプロピレンを気相部の濃度が0.1mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔実施例5〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔実施例5〕の微多孔膜は、前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

10

【0042】

〔実施例6〕

重合工程において、気相部の水素濃度を1～3mol%に断続的に変化するように供給し、さらにプロピレンを気相部の濃度が12mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔実施例5〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔実施例5〕の微多孔膜は、前記〔実施例1〕と同様の操作によって得た。

20

【0043】

〔比較例1〕

重合工程において、固体触媒成分〔A〕を用いずに、固体触媒成分〔B〕を用い、気相部の水素濃度を16～20mol%に断続的に変化するように供給し、さらにプロピレンを気相部の濃度が0.1mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔比較例1〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔比較例1〕の微多孔膜は、前記〔実施例1〕と同様の操作によって得た。

【0044】

〔比較例2〕

重合工程において、重合温度を80℃とし、気相部の水素濃度を8mol%に保持し、攪拌羽根の周速度を3m/sとし、重合スラリーを温度70℃のフラッシュドラムに抜き、未反応のエチレン及び水素を分離した後、ただち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。その他の条件は前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔比較例2〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔比較例2〕の微多孔膜は前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

30

【0045】

〔比較例3〕

重合工程において、固体触媒成分〔A〕を用いずに、固体触媒成分〔B〕を用い、気相部の水素濃度を1～10mol%に断続的に変化するように供給し、さらに1-ブテンを気相部の濃度が0.1mol%になるように供給し、攪拌羽根の周速度を3m/sとした。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔比較例3〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔比較例3〕の微多孔膜は、前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

40

【0046】

〔比較例4〕

重合工程において、重合温度を65℃とし、気相部の水素濃度を0.1～0.5mol%に断続的に変化するように供給し、さらに1-ブテンを気相部の濃度が16mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔比較例4〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔比較例4〕の微多孔膜は、前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

50

【0047】

〔比較例5〕

重合工程において、気相部の水素濃度を1～15mol%に断続的に変化するように供給し、さらに1-ブテンを気相部の濃度が0.1mol%になるように供給した。その他の条件は、前記〔実施例1〕と同様の操作により、〔比較例5〕のエチレン系重合体パウダーを得た。当該〔比較例5〕の微多孔膜は、前記〔実施例2〕と同様の操作によって得た。

【0048】

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
極限粘度 (η)	dL/g	3.1	17.5	5.4	13.9	9.2	3.9	2.4	5.7	9.4	19.8	4.8
α_{130}/α_{30}	-	0.42	0.36	0.49	0.32	0.32	0.2	0.21	0.6	0.33	0.13	0.19
γ_{130}/β_{130}	-	1.6	2.0	2.4	2.3	1.5	6.3	1.3	0.6	0.7	3.2	1.0
分子量分布 (Mw/Mn)	-	12.5	14.6	12.2	13.8	30.4	13.2	13.4	8.2	16.2	18.3	38.3
α -オレフィン含有量	mol%	0.02	0.4	0.04	0.3	0.05	1.7	0.03	0	0.05	2.3	0.02
膜厚	μm	10	11	10	11	10	10	9	10	10	11	10
突刺強度	-	○	◎	◎	○	○	○	×	◎	○	◎	×
膜の外観 (厚みムラ)	-	○	◎	◎	◎	○	◎	○	×	×	×	○
膜の外観 (未溶融物)	-	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	×	×
耐裂け性	-	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0049】

本発明のエチレン系重合体、及び当該エチレン系重合体を含む成形体は、二次電池用セパレータ、特に、リチウムイオン二次電池セパレータ、高強度繊維、微多孔膜やゲル紡糸として産業上の利用可能性を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 2 9 K 105/04	(2006.01)	B 2 9 K 23:00
B 2 9 L 7/00	(2006.01)	B 2 9 K 105:04
		B 2 9 L 7:00

(72)発明者 竹山 英伸
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

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特開2007-284664 (JP, A)
特開2014-118535 (JP, A)
特開2015-168755 (JP, A)
特開2014-055287 (JP, A)
特開2015-180716 (JP, A)
中国特許出願公開第104804276 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F
C 0 8 J