

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6692004号
(P6692004)

(45) 発行日 令和2年5月13日(2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月15日(2020.4.15)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 110/02 (2006.01) CO8F 110/02
CO8J 9/26 (2006.01) CO8J 9/26 I O 2
 CO8J 9/26 C E S

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2019-541816 (P2019-541816)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成31年3月12日 (2019.3.12)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/010068		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02019/207991	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	令和1年10月31日 (2019.10.31)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和1年8月1日 (2019.8.1)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2018-83048 (P2018-83048)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成30年4月24日 (2018.4.24)	(74) 代理人	100117189
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 江口 昭彦
早期審査対象出願		(74) 代理人	100134120
前置審査			弁理士 内藤 和彦
		(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
		審査官	三原 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンパウダー、成形体、及び微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が70 μm以上150 μm未満であり、
 粒子径100 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度に対する、粒子径60 μmの粒子の
 10%変位時の圧縮強度が、1.2倍以上2.5倍未満である、
 ポリエチレンパウダー。

【請求項2】

粘度平均分子量(M_v)が10万以上400万以下である、請求項1に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項3】

粒子径60 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度が5.0 MPa以上15.0 MPa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】

粒子径300 μmを超える粒子の含有量が、3.0質量%未満であり、
 粒子径75 μm未満の粒子の含有量が、0.1質量%以上10.0質量%未満である、
 請求項1乃至3のいずれか一項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項5】

タップ密度が、0.50 g/cm³以上0.65 g/cm³以下である、
 請求項1乃至4のいずれか一項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項6】

示差走査熱量計（DSC）により測定される融解熱量 H_1 が 210 (J/g) 以上 240 (J/g) 未満であり、

融解曲線の融解ピーク T_{m1} の半値幅が 2.0 以上 6.0 未満である、
請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項 7】

T_i と A_1 の総含有量が、 1 ppm 以上 10 ppm 以下である、
請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のポリエチレンパウダーの成形体。

【請求項 9】

微多孔膜である、請求項 8 に記載の成形体。

【請求項 10】

粒子径 $100 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度に対する、粒子径 $60 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度が、 1.4 倍以上 2.3 倍未満である、

請求項 1 に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項 11】

粒子径 $100 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度に対する、粒子径 $60 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度が、 1.6 倍以上 2.1 倍未満である、

請求項 1 に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項 12】

平均粒子径が $90 \mu\text{m}$ 以上 $130 \mu\text{m}$ 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 13】

タップ密度が、 0.55 g/cm^3 以上 0.60 g/cm^3 以下である、請求項 5 に記載のポリエチレンパウダー。

【請求項 14】

T_i と A_1 の総含有量が、 1.2 ppm 以上 8.0 ppm 以下である、請求項 7 に記載のポリエチレンパウダー。

【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、成形体、及び微多孔膜に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンは、熔融加工が容易で、ポリエチレンの成形体は、機械的強度が高く、耐薬品性、剛性等にも優れているため、従来から、フィルム、シート、微多孔膜、繊維、発泡体、及びパイプ等の多種多様な用途の材料として用いられている。

特に超高分子量ポリエチレンは、機械的強度が高く、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ているため、実用上の利用可能性が高い。

【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という問題を有している。そのため、当該超高分子量ポリエチレンを成形する方法としては、ポリエチレンパウダーを加熱条件下で加圧成形した後、使用する形状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、溶媒を除去してシート状や糸状に成形する方法等が適用されている。

【0004】

ポリエチレンパウダーの圧縮成形法については、例えば、固有粘度が 15 dl/g 以上 60 dl/g 以下の超高分子量ポリエチレンパウダーを用いて、強度、耐熱性、耐摩耗性に優れた圧縮成形体を得る技術が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下であって、粒度分布が狭い超高分子量

10

20

30

40

50

ポリエチレンパウダーを用いて、成形加工性、機械的特性に優れ、着色もない圧縮成形体を得る技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-140386号公報

【特許文献2】特開2017-141312号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1には、ポリエチレンパウダーの特性に関して、嵩密度を調整することのみが記載されているに過ぎず、成形加工性も圧縮成形体の強度も、未だ十分ではないという問題を有している。

また、特許文献2には、ポリエチレンパウダーの粒径を制御し、流動性を改良することによって成形加工性の向上を図ることのみが記載されているに過ぎず、成形体に十分な機械的特性を付与することは困難であるという問題を有している。

【0007】

そこで本発明においては、上述した従来技術の問題点に鑑み、微粉、粗粉の発生が抑制され、加工性に優れるポリエチレンパウダー、さらには、寸法精度に優れる成形体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】

【0008】

本発明者らは、上述した課題を解決するために鋭意研究を行った結果、所定の平均粒子径を有し、かつ粒子径100 μm の粒子の10%変位時の圧縮強度に対する、粒子径60 μm の粒子の10%変位時の圧縮強度の比が、特定の数値範囲である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。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0009】

〔1〕

平均粒子径が70 μm 以上150 μm 未満であり、
粒子径100 μm の粒子の10%変位時の圧縮強度に対する、粒子径60 μm の粒子の10%変位時の圧縮強度が、1.2倍以上2.5倍未満である、
ポリエチレンパウダー。

〔2〕

粘度平均分子量(M_v)が10万以上400万以下である、前記〔1〕に記載のポリエチレンパウダー。

〔3〕

粒子径60 μm の粒子の10%変位時の圧縮強度が5.0MPa以上15.0MPa未満である、前記〔1〕又は〔2〕に記載のポリエチレンパウダー。

〔4〕

粒子径300 μm を超える粒子の含有量が、3.0質量%未満であり、
粒子径75 μm 未満の粒子の含有量が、0.1質量%以上10.0質量%未満である、
前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかーに記載のポリエチレンパウダー。

〔5〕

タップ密度が、0.50g/cm³以上0.65g/cm³以下である、前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかーに記載のポリエチレンパウダー。

〔6〕

崩壊角が、5°以上12°未満である、前記〔1〕乃至〔5〕のいずれかーに記載のポリエチレンパウダー。

〔7〕

10

20

30

40

50

示差走査熱量計 (DSC) により測定される融解熱量 H_1 が 210 (J/g) 以上 240 (J/g) 未満であり、融解曲線の融解ピーク T_m の半値幅が 2.0 以上 6.0 未満である、前記〔1〕乃至〔6〕のいずれかーに記載のポリエチレンパウダー。

〔8〕

T_i と A_1 の総含有量が、 1 ppm 以上 10 ppm 以下である、前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかーに記載のポリエチレンパウダー。

〔9〕

前記〔1〕乃至〔8〕のいずれかーに記載のポリエチレンパウダーの成形体。

〔10〕

微多孔膜である、前記〔9〕に記載の成形体。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、微粉、粗粉の発生が抑制され、加工性に優れるポリエチレンパウダー、寸法精度に優れた成形体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、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。

20

【0012】

〔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、

平均粒子径が $70 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 未満であり、

粒子径 $100 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度に対する、粒子径 $60 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度が、 1.2 倍以上 2.5 倍未満である。

【0013】

本実施形態のポリエチレンパウダーのポリエチレンとしては、以下に限定されないが、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。

30

前記共重合体を構成す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。

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 $3 \sim 20$ の α -オレフィンが挙げられる。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。

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。

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。

40

前記エチレンと他のモノマーとの共重合体は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。

【0014】

前記共重合体中の前記他のモノマーの量は、共重合体全体を $100 \text{ mol}\%$ としたとき、好ましくは $0.2 \text{ mol}\%$ 以下であり、より好ましくは $0.15 \text{ mol}\%$ 以下であり、さらに好ましくは $0.10 \text{ mol}\%$ 以下である。

他のモノマーの量を $0.2 \text{ mol}\%$ 以下とすることにより、粒子径 $100 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度に対する、粒子径 $60 \mu\text{m}$ の粒子の 10% 変位時の圧縮強度の比を 1.2 倍以上 2.5 倍未満の範囲とすることができ、粒子径 $60 \mu\text{m}$ の粒子の 10%

50

変位時の圧縮強度を5.0 MPa以上とすることができ、示差走査熱量計(DSC)により測定される融解熱量 H1を210 J/g以上240 J/g未満であり、示差走査熱量計により得られる融解曲線の融解ピークTm1の半値幅が2.0以上6.0未満であるものに制御することができる傾向にある。

なお、前記共重合体中のモノマー量は、赤外分析法、NMR法等で確認することができる。

【0015】

(粘度平均分子量)

本実施形態のポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(Mv)は、好ましくは10万以上400万以下であり、より好ましくは40万以上300万以下であり、さらに好ましくは70万以上200万以下である。

10

粘度平均分子量(Mv)が10万以上であることにより、本実施形態のポリエチレンパウダーを含む成形体、及び微多孔膜の強度がより向上する傾向にある。また、粘度平均分子量(Mv)が400万以下であることにより、熔融流動性、溶媒への溶解性や延伸性等が向上し、加工性がより向上する傾向にある。

【0016】

ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(Mv)を上記範囲に制御する方法としては、ポリエチレンを重合する際の反応器の重合温度を調整する方法が挙げられる。

粘度平均分子量(Mv)は、重合温度を高温にするほど低くなる傾向にあり、重合温度を低温にするほど高くなる傾向にある。

20

また、ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(Mv)を上記範囲にする他の方法としては、ポリエチレンを重合する際に使用する助触媒としての有機金属化合物種を調整する方法が挙げられる。また、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ポリエチレンの粘度平均分子量が低くなる傾向にある。

【0017】

本実施形態のポリエチレンパウダーの粘度平均分子量(Mv)は、デカリン中にポリエチレンパウダーを、各々異なる濃度で溶解した複数種の溶液を用意し、当該溶液の135

における溶液粘度を測定し、このようにして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、極限粘度を求め、当該極限粘度[] (dL/g)の値を用いて、粘度平均分子量(Mv)を、以下の数式Bにより算出することができる。

30

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。

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

【0018】

本実施形態のポリエチレンパウダーを構成するポリエチレンの密度は、特に限定されないが、好ましくは910 kg/cm³以上980 kg/cm³以下であり、より好ましくは915 kg/cm³以上970 kg/cm³以下であり、さらに好ましくは920 kg/cm³以上965 kg/cm³以下である。

前記ポリエチレンの密度を910 kg/cm³以上980 kg/cm³以下に調整することにより、粒子径100 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度に対する粒子径60 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度の比が1.2倍以上2.5倍未満であるものとしてことができ、粒子径60 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度を5.0 MPa以上とすることができ、示差走査熱量計(DSC)から求められる融解熱量 H1を210 J/g以上240 J/g未満、示差走査熱量計により得られる融解曲線の融解ピークTm1の半値幅が2.0以上6.0未満であるものに制御することができる傾向にある。

40

なお、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 で1時間アニーリングし、その後25 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

50

ができる。

【0019】

(平均粒子径)

本実施形態のポリエチレンパウダーの平均粒子径は、70 μm 以上150 μm 未満であり、好ましくは80 μm 以上140 μm 未満であり、より好ましくは90 μm 以上130 μm 未満である。

平均粒子径が70 μm 以上であると、ポリエチレンパウダーのハンドリング性がより一層優れたものとなり、重合工程内、及び成形工程内のトラブルが低減される傾向にある。

一方、平均粒子径が150 μm 未満であると、ポリエチレンパウダーの溶媒（例えば、流動パラフィン）に対する溶解性がより一層良好となる。また、本実施形態のポリエチレンパウダーの圧縮成形体においては、強度が高く、外観特性に優れたものとなる傾向にある。

10

なお、ポリエチレン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。

ポリエチレンパウダーの平均粒子径は、重合工程における条件、例えば、温度、エチレンの圧力等を適宜調整することにより制御することができる。

具体的には、重合温度及び/又は重合圧力を高くすると、平均粒子径を大きくすることができ、重合温度及び/又は重合圧力を低くすると、平均粒子径を小さくすることができる。

【0020】

(10%変位時の圧縮強度)

本実施形態の粒子径60 μm のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度は、5.0 MPa以上15.0 MPa未満であることが好ましく、より好ましく6.0 MPa以上14.0 MPa未満であり、さらに好ましくは7.0 MPa以上13.0 MPa未満である。なお、本実施形態における粒子径60 μm とは、粒子径60 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ のことを言う。

20

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。

粒子径60 μm のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度が5.0 MPa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、反応槽へのポリエチレンパウダーの付着、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ポリエチレンパウダーを押し出機で混練する際には、ポリエチレンパウダーの溶解が効率よく行われ、均一なゲルが短時間で生成できる傾向にある。

30

一方、粒子径60 μm のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度が15.0 MPa未満であることにより、ポリエチレンパウダーを充填して圧縮する成形を行った際には、ポリエチレンパウダーが変形することでポリエチレン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。

粒子径60 μm のポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度を5.0 MPa以上15.0 MPa未満に制御する方法としては、エチレンガス、溶媒、重合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、ヘキサンに溶存させた状態でエチレンを10 ± 5 で導入し、かつ、さらにエチレンを気相部から導入して必要な圧力を維持すること、0.5時間乾燥した段階でポリエチレンパウダー中のヘキサン含有量を2質量%以上5質量%未満に制御すること等の方法が挙げられる。

40

なお、ポリエチレンパウダーの圧縮強度の測定は、(株)島津製作所の微小圧縮試験機MCT-510を使用して、上部加圧圧子は平面200 mm、試験力490.0 mN、負荷速度4.842 mN/secの条件で3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。

50

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

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 : 圧縮試験に使用するポリエチレンパウダーの粒子径 (mm)

【0021】

(圧縮強度比)

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、粒子径100 μ mの粒子の10%変位時の圧縮強度に対する粒子径60 μ mの粒子の10%変位時の圧縮強度の比は、1.2倍以上2.5倍未満であり、好ましく1.4倍以上2.3倍未満であり、より好ましくは1.6倍以上2.1倍未満である。

10

なお、本実施形態の粒子径60 μ mとは、60 μ m \pm 5 μ mの粒子のことを言い、粒子径100 μ mとは100 μ m \pm 5 μ mの粒子のことを言う。

前記圧縮強度の比が1.2倍以上であることにより、例えば、ラム押出法、プレス成型法等の圧縮成形において成形歪が小さく、寸法精度に優れる成形体を作製することができる。ポリエチレンパウダーを敷き詰めて圧縮した際に、ポリエチレンパウダーが変形することで、隙間が埋まり、ポリエチレンパウダー同士が融着して成形体の強度や耐摩耗性が発現するが、通常、無理な圧縮によって成形歪が残存するため、成形体が曲がったり、ボイドが発生したりする等の問題が生じる。

本実施形態のポリエチレンパウダーのように、微粉側の圧縮強度が高いポリエチレンパウダーを使用すると、微粉パウダーの圧縮変形が抑制され、大きなパウダーが優先して変形するため、成形体全体として成形歪が発生しにくくなる。これにより、成形体の高い強度を保ったまま、寸法精度に優れる成形体を得られる傾向にある。

20

また、従来、ポリエチレンパウダーと流動パラフィンのような溶媒とを押出機中で混練する場合は、表面積の大きな微粉パウダーは、その混練溶解過程でパウダー同士の衝突により融着してパウダーの塊を形成する起点になりやすく、パウダーの溶解を阻害し、押出トルクが変動して吐出量が安定しなくなるおそれがあるという問題を有していた。そのため、押出成形により得られる成形体の膜厚が変動したり、糸状成形体の糸径が変動したりし、また、吐出口に溶解ゲルが付着する問題が生じた。さらに、パウダーが溶け残ることで、未溶解パウダーが成形体である膜に残存したり、糸状成形体の糸が切れやすくなったりする、という問題もあった。

30

一方、本実施形態のポリエチレンパウダーは、微粉側の圧縮強度が高いパウダーであるため、パウダーの塊の生成を抑制でき、溶媒中に均一に溶解することができるため、パウダーの溶け残りのない成形体を得ることができる。

また、前記圧縮強度の比が2.5倍未満であることにより、破碎され難く、適度に變形でき、溶解速度が高く、取り扱いが容易なポリエチレンパウダーとなる傾向にある。

【0022】

粒子径100 μ mの粒子の10%変位時の圧縮強度に対して、粒子径60 μ mの粒子の10%変位時の圧縮強度を1.2倍以上2.5倍未満に制御する方法としては、均一な重合系内で、特に重合初期の活性を抑制して、ゆっくりパウダーを成長させること、及び、重合後はエチレンガスの無い環境で反応を停止させ、パウダー中の溶媒を段階的に適切な速度で揮発させる方法が挙げられる。

40

より具体的には、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連続的に排出する連続式重合にすること、ヘキサンに溶存させた状態でエチレンを10 \pm 5で導入し、かつ、さらにエチレンを気相部から導入して必要な圧力を維持すること、フラッシュタンクは温度60 \pm 5に調整し、窒素ガスでパブリングすること、0.5時間乾燥した段階でパウダー中のヘキサン含有量を2質量%以上5質量%未満に制御すること、最終的な乾燥工程における乾燥温度を100以上で0.5時間以上とすること、この乾燥工程で、重合後のポリエチレンパウダーに対し、スチームを噴霧して、触媒及び助触媒を失活させること等の方法が挙げられる。

通常、ポリエチレンパウダーの平均粒子径付近の粒子径と、微粉側の粒子径の圧縮強度

50

は同程度になるが、本実施形態のポリエチレンパウダーは、微粉側の粒子径の圧縮強度が高いポリエチレンパウダーである点に大きな特徴を有している。

【0023】

(粒子径300 μ mを超えるポリエチレンパウダーの含有量)

本実施形態に係るポリエチレンパウダー中、粒子径300 μ mを超えるポリエチレンパウダーの含有量は、3.0質量%未満であることが好ましく、2.5質量%以下であることがより好ましく、2.0質量%以下であることがさらに好ましい。

粒子径300 μ mを超えるポリエチレンパウダーの含有量の下限値は、特に限定されないが、少ないほど好ましく、0質量%であることがより好ましい。

粒子径300 μ mを超えるポリエチレンパウダーの含有量が3.0質量%未満であることにより、ポリエチレンパウダーの溶媒への溶解性が向上して、未溶融物のない均一な溶液が得られ、成形体を短時間で生成することが可能となる。

このような粒子径300 μ mを超える粒子の含有量は、ポリエチレンの重合に使用する触媒として、粒子径の小さい触媒、若しくは粒度分布の狭い触媒を使用すること、又は触媒中の粗粒部分をフィルター等で取り除く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、重合反応器における滞留時間を短くしたりすることにより粒子径300 μ mを超える粒子の生成を抑制することができる。また、重合、乾燥工程後に篩を通して分級することによって制御することも可能である。

なお、粒子径300 μ mを超えるポリエチレンパウダーの含有量は、目開き300 μ mの篩を通過しない粒子の割合を算出することにより求めることができる。目開き300 μ mの篩を通過しない粒子とは、粒子全体に対する目開き300 μ m以上の目開きを有する篩に残った粒子の質量の割合のことをいう。なお、粒子径300 μ mを超える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。

【0024】

(粒子径75 μ m未満のポリエチレンパウダーの含有量)

本実施形態のポリエチレンパウダー中、粒子径75 μ m未満のポリエチレンパウダーの含有量は、0.1質量%以上10.0質量%未満であることが好ましく、0.3質量%以上9.0質量%未満であることがより好ましく、0.5質量%以上8.0質量%未満であることがさらに好ましい。

通常、このような微粒子は取扱い性の観点から除去されるものであるが、本実施形態のポリエチレンパウダーは微粒子成分を含有することが好ましい形態である。

粒子径75 μ m未満の粒子の含有量が0.1質量%以上であることにより、流動パラフィン等への溶媒にポリエチレンパウダーを溶解する工程で、粒子径75 μ m未満の粒子が溶媒へ短時間で溶解することで、系全体の粘度を上げ、粒子全体の溶解性が促進される。そのため、未溶融物が減少する傾向にある。

一方、粒子径75 μ m未満のポリエチレンパウダーの含有量が10.0質量%未満であることにより、ポリエチレンパウダーを溶媒に溶解する工程において、パウダーの塊の生成を抑制して、短時間で均一に溶解することができる傾向にある。

このような粒子径75 μ m未満の粒子の含有量は、ポリエチレンの重合に使用する触媒として、粒子径の小さい触媒を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、重合反応器における滞留時間を短くしたりすることにより粒子径75 μ m未満の粒子の含有量を制御することも可能である。

粒子径75 μ m未満のポリエチレン粒子の含有量は、粒子全体に対する目開き75 μ mの篩を通過した粒子の質量の割合として求めることができる。

なお、粒子径75 μ m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。

【0025】

(タップ密度)

本実施形態のポリエチレンパウダーのタップ密度は、 0.50 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 以下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 未満であることがさらに好ましい。

タップ密度は、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するものほど高くなる傾向にある。

タップ密度が 0.50 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 以下であることにより、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融物が減少する傾向にある。

10

タップ密度が 0.50 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 以下のポリエチレンパウダーは、一般的なチーグラマー・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、ポリエチレンパウダーを製造する際に発生する急重合反応による発熱量を抑制することにより、タップ密度を上記範囲に制御することもできる。

具体的には、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連続的に排出する連続式重合にすること、ヘキサンに溶存させた状態でエチレンを 10 ± 5 で導入し、かつ、さらにエチレンを気相部から導入して必要な圧力を維持したり、ゆっくり液中に溶存させたりすることにより重合系の急重合反応や反応槽壁への付着物が減少する傾向にあり、異形状のポリエチレンパウダーやポリエチレンパウダーの凝集体を低減することができる。なお、ポリエチレンのタップ密度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

【0026】

(崩壊角)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、崩壊角が、 5° 以上 12° 未満であることが好ましく、 6° 以上 11° 未満であることがより好ましく、 7° 以上 10° 未満であることがさらに好ましい。

ポリエチレンパウダーの崩壊角が 5° 以上であることにより、適度な流動性があり、保存、搬送時にパウダー粒径の偏析が起りにくい傾向にある。

30

一方、ポリエチレンパウダーの崩壊角が 12° 未満であることにより、流動性に優れ、空気輸送の際に滞留が起りにくく、配管やホッパーでの詰まりが抑制され、短時間で均一かつ密に充填することが可能となる。そのため、生産性に優れ、成形加工性にも優れる傾向にある。

ポリエチレンパウダーの崩壊角を、 5° 以上 12° 未満に制御する方法としては、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連続的に排出する連続式重合にすること、ヘキサンに溶存させた状態でエチレンを 10 ± 5 で導入し、かつ、さらにエチレンを気相部から導入して必要な圧力を維持すること等の方法が挙げられる。なお、ポリエチレンパウダーの崩壊角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

【0027】

(融解熱量 H1)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、示差走査熱量計(DSC)から求められる融解熱量 H1が 210 J/g 以上 240 J/g 未満であることが好ましく、より好ましくは 212 J/g 以上 228 J/g 未満であり、さらに好ましくは 214 J/g 以上 226 J/g 未満である。

融解熱量 H1が 210 J/g 以上であることにより、ポリエチレンパウダーの粒子の圧縮強度が高くなる傾向にあり、また、成形に好適な温度範囲を広くとることが可能となる。

50

一方、融解熱量 H_1 が 240 J/g 未満であることにより、ポリエチレンパウダーが溶融しやすくなり、成形時間を短縮することができ、それにより成形効率を向上させることが可能となる。

ポリエチレンパウダーの融解熱量 H_1 を 210 J/g 以上 240 J/g 未満に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、本実施形態のポリエチレンパウダーを、エチレンと他のモノマーとの共重合体とし、他のモノマーとして炭素数が3以上8以下の α -オレフィンを用い、当該炭素数が3以上8以下の α -オレフィンの種類を変化させたり、エチレンとの共重合比を変化させたりすること、重合工程後の乾燥処理工程において、乾燥機内の乾燥温度を上げること、乾燥機内の滞留時間を長くすること等の方法が挙げられる。

10

なお、融解熱量 H_1 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。

【0028】

(T_{m1} 半値幅)

本実施形態のポリエチレンパウダーは、示差走査熱量計(DSC)から求められる融解曲線の融解ピーク T_{m1} の半値幅が 2.0 以上 6.0 未満であることが好ましく、より好ましくは 2.5 以上 5.7 未満であり、さらに好ましくは 3.0 以上 5.5 未満である。

融解ピーク T_{m1} の半値幅が 2.0 以上であることにより、ポリエチレンパウダーの融解を制御しやすく、急激な融解による温度変化を抑制することができる。

一方、 T_{m1} の半値幅が 6.0 未満であることにより、均一に融解しやすい傾向にある。

20

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいて、融解ピーク T_{m1} の半値幅を 2.0 以上 6.0 未満に制御する方法としては、特に限定されないが、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パウダーと共に連続的に排出する連続式重合にすること、ヘキサンに溶存させた状態でエチレンを 10 ± 5 で導入し、かつ、さらにエチレンを気相部から導入して必要な圧力を維持すること等の方法が挙げられる。融解ピーク T_{m1} の半値幅は融解挙動の均一性を表す指標であるため、重合系内の温度不均一を解消することにより重合反応が均一に進行し、融解ピーク T_{m1} の半値幅が小さくなる傾向にある。なお、融解ピーク T_{m1} の半値幅は、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。

30

【0029】

(T_i と A_1 の総含有量)

本実施形態のポリエチレンパウダーにおいては、 T_i と A_1 の総含有量は、 1 ppm 以上 10 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 1.1 ppm 以上 9.0 ppm 以下であり、さらに好ましくは 1.2 ppm 以上 8.0 ppm 以下である。

T_i と A_1 の総含有量が 1.0 ppm 以上であることにより、粒子径 $60 \mu\text{m}$ のポリエチレンパウダーの 10% 変位時の圧縮強度が、 5.0 MPa 以上 15.0 MPa 未満になる傾向にある。一方、 T_i と A_1 の総含有量が 10.0 ppm 以下であることにより、着色の少ないポリエチレンとなり、成形した場合には、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傾向にある。さらに、金属異物が少なくクリーンな成形体になる傾向にある。

40

本実施形態のポリエチレンパウダーにおける T_i と A_1 の総含有量は、単位触媒あたりのポリエチレンパウダーの生産性を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

ポリエチレンパウダーの生産性は、製造する際の重合反応器の重合温度、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。すなわち、本実施形態のポリエチレンパウダーの生産性を高くするには、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、一般的なチーグラ-ナッタ触媒やメタロセ

50

ン触媒等が挙げられる。さらに、遠心分離法によってポリエチレンパウダーと溶媒を分離し、乾燥処理前のポリエチレンパウダーに含まれる溶媒量をポリエチレンパウダーの質量に対して70質量%以下にすること、触媒の失活を遠心分離法によって溶媒を可能な限り分離した後に実施すること、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、TiとAlをポリエチレンパウダーから除去することもでき、これらの方法により、TiとAlの総含有量を上記数値範囲に制御することができる。

なお、ポリエチレンパウダーにおけるTiとAl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。

【0030】

(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は、従来公知の重合法を採用し、製造することができる。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、エチレンを重合、又はエチレンと他の単量体と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スラリー重合法が好ましい。スラリー重合法においては、溶媒として不活性化炭化水素溶媒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溶媒としては、特に限定されないが、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られる。

ポリエチレンパウダーの重合工程においては、炭素数が6以上10以下の不活性化炭化水素溶媒を用いることが好ましい。炭素数が6以上の不活性化炭化水素溶媒であれば、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溶媒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以下の不活性化炭化水素溶媒であれば、重合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を行うことができる傾向にある。

【0031】

ポリエチレンパウダーの重合工程において、不活性化炭化水素溶媒に予めエチレンを溶存させ、 10 ± 3 に調整して重合系内に導入することが好ましい。

エチレンを溶存させた不活性化炭化水素溶媒の導入温度を 10 ± 3 とすることで、急激な反応を抑制することができ、重合系内がより安定化する傾向にある。

【0032】

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を行うことができる傾向にある。一方、重合温度が100以下であれば、連続的に安定的な運転を行うことができる傾向にある。

ポリエチレンパウダーの製造方法における重合圧力は、通常、常圧以上2.0MPa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。

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うことができ、特に、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が発生することを抑制することができ、重合系内がより安定化する傾向にある。

ポリエチレンパウダーの製造方法においては、重合を反応条件の異なる2段以上に分け

10

20

30

40

50

て行うことが好ましい。

【0033】

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、触媒成分を使用してもよい。触媒成分としては、以下に限定されるものではないが、例えば、チーグラール・ナツタ触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒等を好適に挙げられる。

チーグラール・ナツタ触媒としては、特許第5767202号明細書に記載されている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号に記載されている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工程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。

上述した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。触媒の平均粒子径が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、触媒の平均粒子径が20 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を招来したりする等の問題を防止できる傾向にある。

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、微粉及び粗粉を除去することもできる。

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、触媒の導入温度としては、10 ± 3 に冷却して導入することが好ましい。触媒の導入温度を10 ± 3 とすることで、触媒の活性が最も高くなる導入初期の急激な反応を抑制することができ、重合系内がより安定化する傾向にある。

ポリエチレンパウダーを製造工程で使用した触媒の失活方法は、特に限定されないが、ポリエチレンパウダーと溶媒を分離した後に失活工程を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投入することで、溶媒中に溶解している触媒成分等の析出を抑制することができ、触媒成分由来のTi、Al、塩素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、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。

【0034】

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、エチレンを溶存させたヘキサンを冷却した状態で導入し、かつエチレンガスを重合反応器の上部にある気相部から導入することが好ましい。

一般的な従来公知の方法においては、エチレンガスは、重合反応器の液相部から導入されるが、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なる。そのため、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、エチレンを溶存させたヘキサンは冷却した状態で導入し、エチレンガスは気相部へ導入することが好ましい。

【0035】

ポリエチレンの分子量は、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方法を採用すること等によって制御することができる。また、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0 mol%以上30 mol%以下、より好ましくは0 mol%以上25 mol%以下、さらに好ましくは0 mol%以上20 mol%以下である。

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)を制御する観点から、エチレンを溶存させたヘキサンを冷却した状態で導入し、かつエチレンガスを重合反応器の上部にある気相部から導入することが好ましい。気相部のエチレンに対する水素濃

10

20

30

40

50

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。

【0036】

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、溶媒からポリエチレンパウダーの分離を行う。

溶媒からポリエチレンパウダーを分離する方法としては、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が挙げられ、ポリエチレンパウダーと溶媒との分離効率が高い観点から、遠心分離法が好ましい。

溶媒を分離した後のポリエチレンパウダーに含まれる溶媒の量は、特に限定されないが、ポリエチレンパウダーの質量に対して、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

ポリエチレンパウダーに含まれる溶媒を70質量%以下とすることにより、溶媒中に含まれるAl、Ti、塩素等の触媒残渣がポリエチレンパウダー中に残存しにくい傾向にあり、さらに、ポリエチレンパウダー中の低分子量成分も低減することができる。

【0037】

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、溶媒を分離した後、乾燥処理を行うことが好ましい。

乾燥処理における温度は、好ましくは85以上150以下、より好ましくは95以上140以下が、さらに好ましくは105以上130以下である。

乾燥温度が85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、ポリエチレンパウダーの凝集や熱劣化を抑制した状態で乾燥処理を行うことが可能である。

また、本実施形態においては、0.5時間乾燥した段階で、ポリエチレンパウダー中のヘキサン含有量を1質量%以上5質量%未満に制御すること、最終的に乾燥温度を100以上として0.5時間以上乾燥することが好ましい。

0.5時間乾燥した段階でポリエチレンパウダー中のヘキサン含有量を1質量%以上5質量%未満に制御すること、及び最終の乾燥温度を100以上で0.5時間以上乾燥することで、恒率乾燥期間を十分に取った後、減率乾燥を行うことができる。その場合、ポリエチレンパウダーが破碎され難く微粉の発生を抑制できる傾向にある。また、粒子径60μmのポリエチレンパウダーの10%変位時の圧縮強度を5.0MPa以上15.0MPa未満に調整することができ、粒子径100μmの粒子の10%変位時の圧縮強度に対する粒子径60μmの粒子の10%変位時の圧縮強度の比を1.2倍以上2.5倍未満の範囲に調整することができる傾向にある。

【0038】

(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。

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。

中和剤は、ポリエチレン中に含まれる塩素のキャッチャー、又は成形加工助剤等として使用される。中和剤としては、特に限定されないが、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、ポリエチレン全量に対し、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。

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、ペンタエリスチル-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、好ましくは5,000ppm以下、より好ましくは4,000

10

20

30

40

50

ppm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。

耐光安定剤としては、特に限定されないが、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-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、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

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を行うことにより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。

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、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。

【0039】

本実施形態のポリエチレンパウダーは、パウダー状の他、ペレット状に加工しても好適に使用することができる。

20

【0040】

〔成形体〕

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成形体とすることができ、本実施形態の成形体は、種々の用途に応用される。

本実施形態の成形体は、本実施形態のポリエチレンパウダーを成形することにより製造することができる。成形方法としては、例えば、押出成形法、プレス成形法、ポリエチレンパウダーを焼結する方法等が挙げられる。また、固形状態とした後の切削加工等、ソリッド成形法も挙げられる。

本実施形態の成形体は、強度や寸法精度に優れ、さらには耐熱性にも優れることから、微多孔膜、繊維、又はシート状やブロック状の成形体として好適に用いることができる。

30

具体的な用途としては、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、鉛蓄電池セパレータ、高強度繊維等が挙げられる。

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、押出成形やプレス成形や、切削加工等の固形状態とした後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できる。

また、本実施形態のポリエチレンパウダーを焼結して得られる成形体は、例えば、フィルター、粉塵トラップ材、吸引搬送シート等に使用できる。

40

【実施例】

【0041】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態について詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

各種の物性は下記に示す方法により測定した。

【0042】

〔各種特性及び物性の測定方法〕

(1) 平均粒子径

200mLの容器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撈拌した。

50

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300 μm、212 μm、150 μm、106 μm、75 μm、53 μmのふるいにかけて分級した。このとき得られる各ふるいに残ったポリエチレンパウダーの質量を目開きの小さい側から積分した積分曲線において、50%質量となる粒子径を平均粒子径とした。

【0043】

(2) 粘度平均分子量(M_v)

まず、20 mLのデカリン(デカヒドロナフタレン)中にポリエチレンパウダー20 mgを加え、150 で2時間攪拌してポリマーを溶解させ、溶液を得た。

その溶液を135 の恒温槽で、ウペロータイプ粘度計を用いて、標線間の落下時間(t_s)を測定した。

同様に、ポリエチレンパウダーの質量を変えた3種類の溶液を作製し、標線間の落下時間を測定した。

ブランクとしてポリエチレンパウダーを入れていない、デカリンのみの場合の標線間の落下時間(t_b)を測定した。

以下の数式Aに従って求めたポリエチレンの還元粘度(η_{sp}/C)をそれぞれプロットして濃度(C)(単位:g/dL)とポリエチレンの還元粘度(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。

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

次に下記数式Bを用いて、上記により求めた極限粘度([η])の値を用い、粘度平均分子量(M_v)を算出した。

$$M_v = (5.34 \times 10^4) \times [\eta]^{1.49} \cdots \text{数式 B}$$

【0044】

(3) 所定の粒子径の粒子の10%変位時の圧縮強度

圧縮強度測定用の60 μmの粒子径のポリエチレンパウダーは、JIS Z 8801規格に準拠した目開き63 μmと53 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BX43で、長辺と短辺の平均値が約60 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、長辺と短辺の平均値が、60 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。

また、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、目開き106 μmと90 μmのふるいにかけて分級し、上述した60 μmの粒子径と同様の方法で選別し、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。

圧縮強度は、JIS R 1639-5に準拠して、(株)島津製作所の微小圧縮試験機MCT-510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/secの条件で測定した。

測定は3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。

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

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: 圧縮試験に使用するポリエチレンパウダーの粒子径(mm)

なお、粒子径dは、ポリエチレンパウダーの長辺と短辺の平均値とした。

上記により、粒子径60 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度と、粒子径100 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度を求め、「粒子径100 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度に対する、粒子径60 μmの粒子の10%変位時の圧縮強度の比」を算出した。

【0045】

(4) 粒子径300 μmを超える粒子の含有量

粒子径 300 μm を超える粒子の含有量は、上記 (1) の平均粒子径の測定において、全粒子の質量に対する、目開き 300 μm 以上の篩に残った粒子の質量の割合として求めた。

【0046】

(5) 粒子径 75 μm 未満の粒子の含有量

粒子径 75 μm 未満の粒子の含有量は、上記 (1) の平均粒子径の測定において、全粒子の質量に対する、目開き 75 μm の篩を通過した粒子の質量の割合として求めた。

【0047】

(6) タップ密度

ポリエチレン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。

【0048】

(7) 崩壊角

ポリエチレンパウダーの崩壊角は、JIS R 9301 - 2 - 2 に準拠して測定した。

パウダーテスター (ホソカワミクロン社製 PT - E 型) を用いて、目開き 710 μm の篩を装置に装着し、その下に出口内径 5 mm のガラス製ロートを装着し、さらにその下に 80 mm の測定用の円形テーブルを設置した。

ポリエチレンパウダー 200 g を前記篩に投入し、前記篩とガラス製ロートに振動時間 170 秒、振幅 1.5 mm、周波数 60 Hz、スローダウン時間 10 秒の条件で振動を与えて、ポリエチレンパウダーを前記円形テーブル上の中心に落下させ、円形テーブルの端がすべて隠れるまでポリエチレンパウダーを落下させて降り積もらせた。

続いて、落下高さ 160 mm、衝撃回数 3 回の設定で、前記円形テーブルに衝撃を加えてポリエチレンパウダーの山を崩した。このときのポリエチレンパウダーの最も高い点と円形テーブルの端とを結ぶ法線角をカメラにて測定することにより崩壊角を測定した。測定は 3 回実施し、その平均値を崩壊角の値とした。

【0049】

(8) 融解熱量 (H1)、融解ピーク T_m 1 半値幅

ポリエチレンパウダーの融解熱量 H1 の測定は、DSC (パーキンエルマー社製、商品名: DSC 8000) を用いて行った。

ポリエチレンパウダーを 8 ~ 10 mg 秤量して、サンプルとし、アルミニウム製サンプルパン中に入れた。このアルミニウム製サンプルパンにアルミニウムカバーを取り付け、示差走査熱量計中に設置した。

流量 20 mL / 分で窒素をパージしながら、測定用サンプル及び基準試料を 50 で 1 分間保持した後、10 / 分の速度で 180 まで昇温し、その際に得られる融解曲線の融解ピーク (T_m 1) 高さの半分の高さにおける温度幅を融解ピークの半値幅とした。

また、融解ピーク面積から算出した総熱量をサンプルの質量で割ることによって融解熱量 (H1) を求めた。

【0050】

(9) Ti と Al 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) を用いて、ポリエチレンパウダー中の Ti と Al の元素濃度を測定し、Ti と Al の総含有量を求めた。

【0051】

(10) 成形体の空隙、及び成形歪

ポリエチレンパウダーを使用して、内径 60 mm、長さ 1.2 m のシリンダーを有するラム押出機を用いて、シリンダー温度 240、押出圧力 12 MPa で、直径 58 mm の丸棒を成形した。

10

20

30

40

50

この丸棒を90 に加熱して、5 mm厚さになるようにスカイブカットを行い、5枚のシートを得た。

得られたシートを130 の鉄板にはさみ、0.5時間エージングした後、当該シートを目視で評価した。

判断基準は以下のとおりである。

- … シートに空隙が無く、シート端部に湾曲、波打ちが見られない。
- … シートに空隙は無いが、シート端部に湾曲、波打ちが見られる。
- × … シートに小さな空隙（白点）が見られ、シート端部に湾曲、波打ちが見られる。

【0052】

10

(11) 長さ方向の膜厚の変動幅

ポリオレフィン微多孔膜について、ロール幅方向の中心部で、長さ方向に30 cm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。

- … 変動幅が0.6 μm未満
- … 変動幅が0.6 μm以上1.0 μm未満
- × … 変動幅が1.0 μm以上

【0053】

(12) 未溶融ポリマー（欠点）と汚れ

20

微多孔膜の面積100 m²分について、面積を10等分し、10枚の目視観察を行い、面積10 m²あたりの0.3 mm以上の未溶融ポリマー（欠点）の個数、及び1 mm以上の微多孔膜表面の汚れの個数を数え、平均値を算出した。

判断基準は以下のとおりである。

- … 欠点が10 m²当たり1個未満で、汚れがない。
- … 欠点が10 m²当たり1個以上3個未満で、汚れがない。
- × … 欠点が10 m²当たり3個以上で、汚れが1個以上ある。

【0054】

〔製造例〕触媒の合成

(担持型メタロセン触媒成分[A]の調製)

30

平均粒子径が8 μm、表面積が700 m²/g、粒子内細孔容積が2.1 mL/gの球状シリカを、窒素雰囲気下、500 で5時間焼成し、脱水し、脱水シリカを得た。

前記脱水シリカの表面水酸基の量は、SiO₂ 1 gあたり1.85 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50 に保ちながらトリエチルアルミニウム（濃度1 mol/L）を80 mL加え、その後2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、前記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。

40

その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、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。

その後、ヘキサンを適量加え、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。

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] 1,000 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、AlMg₆(C₂H₅)₃(n-C₄H₉)_{1.2}の1 mol/Lヘキサ

50

ン溶液を20 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。

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。)5.7 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5 mLを室温で加え、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1時間攪拌し、ボレートを含む反応混合物を得た。

ボレートを含むこの反応混合物46 mLを、上記で得られた成分 [a] のスラリー800 mLに15~20 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 [A] (以下、固体触媒成分 [A] ともいう)を得た。

その後、得られた反応混合物中の上澄み液をデカンテーションによって除去することにより、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。

【0055】

(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8 Lステンレス製オートクレーブに2 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、65 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2,550 mL(マグネシウム2.68 mol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、1,800 mLのヘキサンで4回洗浄した。この固体((B-1)担体)を分析した結果、固体1 gあたりに含まれるマグネシウムが8.31 mmolであった。

<(2) 固体触媒成分 [B] の調製>

上記(B-1)担体110 gを含有するヘキサンスラリー1,970 mLに10 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1100 mL除去し、ヘキサン1,100 mLで2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0.75 mmolであった。

【0056】

(固体触媒成分 [C] の調製)

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1,600 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800 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1600 mL除去し、ヘキサン1,600 mLで5回洗浄することにより、固体触媒成分 [C] を調製した。

この固体触媒成分 [C] 1 g中に含まれるチタン量は3.05 mmolであった。

【0057】

[実施例1]

(ポリエチレンの製造)

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

10

20

30

40

50

り 83 に保った。ヘキサンは、予めエチレンガスを 0.2 MPa で加圧したエチレン溶存ヘキサンとして、10 に調整して 40 L / hr で重合器の底部から供給した。

前記触媒としての固体触媒成分 [B] は 10 に調整して、0.2 g / hr となる速度で、助触媒としてのトリイソブチルアルミニウムは 10 mmol / hr となる速度で、それぞれ重合器の底部から添加した。

「ヘキサンに溶存させて供給したエチレン」以外のエチレンは重合反応器の気相部から供給し、水素は、気相部から供給されるエチレンと水素の全量に対して水素濃度が 12 mol % になるようにポンプで連続的に供給した。

触媒活性は 80,000 g - PE / g - 固体触媒成分 [B] で、重合工程を実施し、重合スラリーを得た。ポリエチレンの製造速度は 10 kg / hr 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 60 で窒素ガスをバブリングした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。

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、ポリエチレンとそれ以外の溶媒等を分離した。その時のポリエチレンに対する溶媒等の含有量は 45 質量% であった。

分離されたポリエチレンパウダーは、ヘキサンを噴霧して、ポリエチレンに対するヘキサンの含有率を 90 質量% に調整した後、乾燥機に導入した。乾燥は、90 で窒素ブローしながら 0.5 時間行った。乾燥後のポリエチレンに対するヘキサンの含有率は 2 質量% であった。続いて 105 で 1 時間乾燥した。なお、この乾燥工程で、重合後のポリエチレンパウダーに対し、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 1000 ppm 添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一混合した。

続いて、ポリエチレンパウダーを目開き 425 μm の篩に通して、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。

ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量は 213,000 g / mol であった。

表 1 中、「10⁴」を、「10⁴」と記載する。以下、同様とする。

得られたポリエチレンパウダーの特性を表 1 に示す。

（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 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 1500 μm のゲル状シートを成形した。

このゲル状シートを 120 で同時二軸延伸機を用いて 7 × 7 倍に延伸し、延伸フィルムを得た後、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、乾燥処理を行った。

次に 1.2 × 1.2 倍に再延伸した後、125、20 秒で熱処理し、厚さ 6 μm の微多孔膜を得た。

さらに、巻き上げ時の搬送速度 30 m / 分で、幅 1500 mm、巻取り長 2300 m の微多孔膜のロールを得た。

【 0058 】

〔実施例 2〕

重合工程において、水素濃度を 10 mol % とした。

その他の条件は、前記実施例 1 と同様の操作を行うことにより、粘度平均分子量 1,014,000 g / mol の実施例 2 のポリエチレンパウダーを得た。

10

20

30

40

50

実施例 2 の微多孔膜は、実施例 1 と同様の操作を行うことによって得た。

【 0 0 5 9 】

〔実施例 3〕

重合工程において、重合温度 85、重合圧力 0.40 MPa とし、固体触媒成分 [B] の代わりに固体触媒成分 [C] を用い、助触媒としてのトリイソブチルアルミニウムを 6 mmol / hr となる速度で供給し、水素濃度を 3 mol % とした。

その他の条件は、前記実施例 1 と同様の操作を行うことにより、粘度平均分子量 2,487,000 g / mol の実施例 3 のポリエチレンパウダーを得た。

実施例 3 の微多孔膜は、流動パラフィンの注入量を 70 質量部とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことによって得た。

10

【 0 0 6 1 】

〔実施例 5〕

重合工程において、重合温度 91、重合圧力 0.80 MPa とし、固体触媒成分 [B] の代わりに固体触媒成分 [A] を用い、助触媒としてのトリイソブチルアルミニウムを 3 mmol / hr となる速度で供給し、水素を 1 mol % とした。

その他の条件は、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、粘度平均分子量 1,252,000 g / mol の実施例 5 のポリエチレンパウダーを得た。

実施例 5 の微多孔膜は実施例 1 と同様の操作を行うことによって得た。

【 0 0 6 2 】

〔比較例 1〕

重合工程において、重合温度 66、重合圧力 0.25 MPa とし、水素を 13 mol % とした。

その他の条件は実施例 1 と同様の操作を行うことにより、粘度平均分子量 232,000 g / mol の比較例 1 のポリエチレンパウダーを得た。

比較例 1 の微多孔膜は実施例 1 と同様の操作を行うことによって得た。

20

【 0 0 6 3 】

〔比較例 2〕

重合工程において、エチレン溶存ヘキサンを 20 L / hr、固体触媒成分 [B] を 0.1 g / hr、トリイソブチルアルミニウムは 6 mmol / hr で、それぞれ供給し、気相のエチレンに対する水素濃度を 7 mol % とし、ポリエチレンの製造速度を 5 kg / hr とした。

その他の条件は、実施例 1 と同様の操作を行うことにより、粘度平均分子量 271,000 g / mol の比較例 2 のポリエチレンパウダーを得た。

比較例 2 の微多孔膜は実施例 1 と同様の操作を行うことによって得た。

30

【 0 0 6 4 】

〔比較例 3〕

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、20 で 40 L / hr の速度で重合器の底部から供給した。

固体触媒成分 [B] と、助触媒としてトリイソブチルアルミニウムを使用した。

固体触媒成分 [B] は 0.2 g / hr の速度で、トリイソブチルアルミニウムは 10 mmol / hr の速度で重合器の底部から添加した。

水素は、気相のエチレンに対する水素濃度が 12 mol % になるようにポンプで連続的に供給し、エチレンは重合器の底部の液相部から供給し、重合工程を実施した。

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 70 で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。

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、ポリエチレンとそれ以外の溶媒等を分離した。その時のポリエチレンに対する溶媒等の含有量は 47 質量 % であった。

40

50

分離されたポリエチレンパウダーは、乾燥機に導入し、105 で窒素ブローしながら0.5時間乾燥した。なお、この時のポリエチレン中のヘキサン含有率は0.1質量%であった。

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1000ppm添加し、ヘンシェルミキサーを用いて、均一混合した。

続いて、ポリエチレンパウダーを目開き425 μ mの篩に通して、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。

ポリエチレンパウダーの粘度平均分子量は228,000g/molであった。

比較例3の微多孔膜は実施例1と同様の操作を行うことによって得た。

【0065】

	g/mol	μm	倍	MPa	質量%	質量%	g/cm ³	°	J/g	°C	ppm		実施例1	実施例2	実施例3	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
													21.3	101.4	248.7	125.2	23.2	27.1	22.8
粘度平均分子量(Mv) × 10 ⁴													97	109	125	76	63	100	97
平均粒子径													1.9	1.7	1.6	1.4	0.9	1.1	1.1
粒子径100μmの粒子に対する、粒子径60μmの粒子の、10%変位時の圧縮強度比													9.2	7.9	6.2	5.3	4.3	5.6	4.5
粒子径60μmの粒子の10%変位時の圧縮強度													0.9	1.7	1.5	0.3	0.7	0.6	4.2
粒子径300μmを超える粒子の含有量													3.5	1.5	0.6	6.3	30.5	3.1	7.5
粒子径75μm未満の粒子の含有量													0.57	0.56	0.56	0.51	0.54	0.48	0.48
タッブ密度													9.2	8.9	9.3	10.5	13.8	12.6	14.7
崩壊角													215	215	214	210	225	216	209
融解熱量ΔH1													5.3	5.1	5.2	4.2	5.8	6.0	6.1
Tm1半値幅													2.2	1.5	1.8	5.6	0.5	13	2.0
TiとAlの総含有量													○	○	○	○	×	×	×
成形体の空隙、成形歪													○	○	○	△	×	×	×
膜厚の長さ方向の変動幅													○	○	○	○	×	×	×
未溶融ポリマーと汚れ													○	○	○	○	×	×	×

10

20

30

40

【0066】

実施例1～3及び5においては、成形体の空隙や成形歪を抑制できた。

また、流動パラフィン等の溶媒に溶解する工程においては、ポリエチレンパウダーの塊の発生を抑制でき、押出トルクや吐出量の変動が抑制でき、未溶融ポリマーや汚れのない成形体を得ることができた。

実施例1～3及び5においては、取り扱いが容易で、加工性に優れ、強度及び寸法精度に優れた成形体、微多孔膜が得られた。

【0067】

本出願は、2018年4月24日に日本国特許庁に出願された日本特許出願(特願201

50

8 - 0 8 3 0 4 8) 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】

【0068】

本発明のポリエチレンパウダーは、各種フィルム、シート、微多孔膜、繊維、発泡体、パイプ等の材料として、産業上の利用可能性を有する。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-055287(JP,A)
特開2016-094554(JP,A)
特開2015-180716(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F

C08J

CAplus/REGISTRY(STN)