

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5034414号
(P5034414)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)

(24) 登録日 平成24年7月13日 (2012. 7. 13)

(51) Int. Cl.	F 1
B 3 2 B 27/32 (2006. 01)	B 3 2 B 27/32 1 0 3
B 3 2 B 5/18 (2006. 01)	B 3 2 B 5/18
H O 1 M 2/16 (2006. 01)	H O 1 M 2/16 L
H O 1 M 10/05 (2010. 01)	H O 1 M 2/16 P
	H O 1 M 10/40 Z

請求項の数 5 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2006-260254 (P2006-260254)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成18年9月26日 (2006. 9. 26)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2008-80536 (P2008-80536A)		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(43) 公開日	平成20年4月10日 (2008. 4. 10)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成21年8月10日 (2009. 8. 10)		弁理士 中山 亨
		(72) 発明者	高田 敦弘
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内
		(72) 発明者	黒田 竜磨
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会
			社内
		(72) 発明者	熊本 伸一
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層多孔性フィルムおよび非水電解質二次電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンから誘導される構成単位と、炭素原子数 4 ～ 1 0 の α -オレフィンから選択される 1 種以上のモノマーから誘導される構成単位とからなる以下のエチレン・ α -オレフィン共重合体を含むポリオレフィン系樹脂から形成される多孔性フィルムに耐熱樹脂層が積層されてなり、シャットダウン温度が 1 2 0 °C 以下であり、熱破膜温度が 1 5 5 °C 以上である積層多孔性フィルム。

<エチレン・ α -オレフィン共重合体>

極限粘度 $[\eta]$ が 1 0 . 0 d l / g 以上 1 5 . 0 d l / g 以下であり、前記共重合体中の炭素原子 1 0 0 0 個あたりの短鎖分岐数 (S C B) が 4 . 8 個以上 2 0 . 0 個以下であって、かつ該エチレン・ α -オレフィン共重合体中に含まれる冷キシレン可溶部 (C X S) が 1 . 2 以上 6 . 0 以下である。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン系樹脂が、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 1 0 0 重量部と、重量平均分子量 1 万以下の低分子量ポリオレフィンを 5 ～ 2 0 0 重量部含むポリオレフィン系樹脂である請求項 1 に記載の積層多孔性フィルム。

【請求項 3】

耐熱樹脂層を構成する耐熱樹脂が、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、窒素原子を含む重合体および環状オレフィン系重合体からなる群から選ばれる樹脂である請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の積層多孔性フィルム。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層多孔性フィルムからなる非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項 5】

請求項 4 記載の非水電解質二次電池用セパレータを有する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層多孔性フィルムおよび該積層多孔性フィルムからなる非水電解質二次電池用セパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

積層多孔性フィルムは、セパレータとして、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に用いられている。非水電解質二次電池用セパレータにおいては、正極－負極間の短絡等が原因で電池内に異常電流が流れた際に、電流を遮断して、過大電流が流れることを阻止する（シャットダウンする）ことが重要であり、該セパレータには、通常の使用温度を越えた場合に、できるだけ低温でシャットダウンすること、そしてシャットダウンした後、ある程度的高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持することが求められている。

【0003】

このようなセパレータとして用いられる積層多孔性フィルムとして、ポリプロピレンとポリエチレンとが交互に積層された三層以上の積層フィルムを延伸して多孔化した積層多孔性フィルムが提案されている（特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開平 7－307146 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の積層多孔性フィルムは、低温でのシャットダウンという点では不十分であり、さらに低温でシャットダウン可能な多孔性フィルムが求められている。本発明は、電池用セパレータとして用い、通常の使用温度を越えた場合に、低温でシャットダウン可能であり、さらにシャットダウンした後、ある程度的高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持することのできる積層多孔性フィルム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】

【0005】

本発明者らは、種々検討した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、下記の発明を提供する。

< 1 > エチレンから誘導される構成単位と、炭素原子数 4 ～ 10 の α －オレフィンから選択される 1 種以上のモノマーから誘導される構成単位とからなるエチレン・ α －オレフィン共重合体を含むポリオレフィン系樹脂から形成される多孔性フィルムに耐熱樹脂層が積層されてなり、シャットダウン温度が 125℃ 以下であり、熱破膜温度が 155℃ 以上である積層多孔性フィルム。

< 2 > 前記エチレン・ α －オレフィン共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が 9.1 dl/g 以上 15.0 dl/g 以下であり、かつ前記共重合体中の炭素原子 1000 個あたりの短鎖分岐数 (SCB) が 4.8 個以上 20.0 個以下である前記 < 1 > 記載の多孔性フィルム。

< 3 > シャットダウン温度が 120℃ 以下である前記 < 1 > 記載の積層多孔性フィルム。

< 4 > 前記エチレン・ α －オレフィン共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が 9.1 dl/g 以上 15.0 dl/g 以下であり、前記共重合体中の炭素原子 1000 個あたりの短鎖分岐数 (SCB) が 4.8 個以上 20.0 個以下であって、かつ該エチレン・ α －オレフィン共重

10

20

30

40

50

合体中に含まれる冷キシレン可溶部（CXS）が1.2以上6.0以下である前記<3>記載の積層多孔性フィルム。

<5>前記ポリオレフィン系樹脂が、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを5~200重量部含むポリオレフィン系樹脂である前記<1>~<4>のいずれかに記載の積層多孔性フィルム。

<6>耐熱樹脂層を構成する耐熱樹脂が、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、窒素原子を含む重合体および環状オレフィン系重合体からなる群から選ばれる樹脂である前記<1>~<5>のいずれかに記載の積層多孔性フィルム。

<7>前記<1>~<6>のいずれかに記載の積層多孔性フィルムからなる非水電解質二次電池用セパレータ。

<8>前記<7>記載の非水電解質二次電池用セパレータを有する非水電解質二次電池。

【発明の効果】

【0006】

本発明の積層多孔性フィルムは、電池用セパレータとして用い、通常の使用温度を越えた場合に、低温でシャットダウン可能であり、さらにシャットダウンした後、ある程度的高温まで電池内の温度が上昇しても、その温度により破膜することなく、シャットダウンした状態を維持することができる、すなわち熱破膜特性に優れることから、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は、エチレンから誘導される構成単位と、炭素原子数4~10の α -オレフィンから選択される1種以上のモノマーから誘導される構成単位とからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体を含むポリオレフィン系樹脂から形成される多孔性フィルムに耐熱樹脂層が積層されてなり、シャットダウン温度が125℃以下であり、熱破膜温度が155℃以上である積層多孔性フィルムを提供する。本発明において、シャットダウン温度は、積層多孔性フィルムの内部抵抗測定を行った場合に1kHzでのインピーダンスが1000 Ω に到達するときの温度を意味し、また、熱破膜温度は、シャットダウン後において、さらに温度を上昇させた場合に、積層多孔性フィルムが破れ、測定上、内部抵抗が低下し始めるときの温度を意味する。また、本発明の積層多孔性フィルムにおいて、シャットダウン温度の下限は通常100℃である。

【0008】

本発明の積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして、好適に用いるためには、積層多孔性フィルムの突刺強度は250gf以上であることが好ましい。

【0009】

シャットダウン温度が125℃以下であり、かつ突刺強度が250gf以上である積層多孔性フィルムとするためには、該多孔性フィルムを構成するポリオレフィン系樹脂に含まれる、エチレンから誘導される構成単位と、炭素原子数4~10の α -オレフィンから選択される1種以上のモノマーから誘導される構成単位とからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が9.1dl/g以上15.0dl/g以下であり、かつ前記共重合体中の炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数（SCB）が4.8個以上20.0個以下であることが好ましい。

【0010】

本発明における極限粘度とは、135℃テトラヒドロナフタレン（商品名テトラリン）中で測定される値である。また、本発明において、エチレン・ α -オレフィン共重合体中の炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数（SCB）は、「高分子分析ハンドブック」（日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編）P590-594に記載の方法に従い、赤外線分光光度計を用い、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より検量線を用いて求め、炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数（SCB）として表した値である。

【0011】

本発明の積層多孔性フィルムは、シャットダウン温度が120℃以下であることが好ま

10

20

30

40

50

しい。このような積層多孔性フィルムにおける多孔性フィルムを構成するポリオレフィン系樹脂に含まれる、エチレンから誘導される構成単位と、炭素原子数4～10の α -オレフィンから選択される1種以上のモノマーから誘導される構成単位とからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、極限粘度 $[\eta]$ が 9.1 dl/g 以上 15.0 dl/g 以下であり、前記共重合体中の炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数(SCB)が4.8個以上20.0個以下であって、かつ該エチレン・ α -オレフィン共重合体中に含まれる冷キシレン可溶部(CXS)が1.2以上6.0以下であることが好ましい。該エチレン・ α -オレフィン共重合体のCXSは、1.43以上5.60以下であることがより好ましい。なお本発明における冷キシレン可溶部とは、エチレン・ α -オレフィン共重合体5gを25℃のキシレン1000ミリリットルに添加した際に可溶な成分の重量の、該エチレン・ α -オレフィン共重合体の初期重量（すなわち、5g）に対する百分率のことである。

10

【0012】

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えばチタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子およびエステル化合物を含有し、BET法による比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である固体触媒成分(α)と、有機アルミニウム化合物(β)とを接触させることにより得られる重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数4～10の α -オレフィンから選択される1種以上のモノマーとを共重合させることにより得られる。炭素原子数4～10の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。本発明におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィンは、1-ブテンまたは1-ヘキセンが好ましい。

20

【0013】

前記固体触媒成分(α)のBET法による比表面積は $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $0.05 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。該比表面積は、該固体触媒成分(α)に十分な量のエステル化合物を含有させることによって小さくすることができる。固体触媒成分(α)中のエステル化合物の含有量は、乾燥された該固体触媒成分の全体を100重量%とするとき、好ましくは15～50重量%である。より好ましくは20～40重量%であり、更に好ましくは22～35重量%である。

【0014】

該固体触媒成分(α)中のエステル化合物としては、モノまたは多価カルボン酸エステルが挙げられ、例えば、飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ n -プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジ n -ヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ n -オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。なかでも重合活性の観点から、好ましくはフタル酸ジアルキルであり、より好ましくは、それぞれのエステル結合に結合した二つのアルキル基の炭素原子数の合計が9以上のフタル酸ジアルキルである。上記エステル化合物は主として、後述するように、該固体触媒成分(A)の調製過程において用いられるエステル化合物もしくは固体触媒成分(A)の調製過程において反応により生成したエステル化合物である。

30

40

該固体触媒成分(α)中のチタン原子の含量は、乾燥された該固体触媒成分(α)を100重量%とするとき、好ましくは0.6～1.6重量%であり、より好ましくは0.8

50

～1.4重量%である。

【0015】

該固体触媒成分(α)の製造方法としては、特開平11-322833号公報に記載された固体触媒成分の調製過程において、エステル化合物もしくは反応系中でエステル化合物を生成しうる化合物を共存させることによって得られる。

【0016】

例えば、以下(1)～(5)いずれかの調製方法が挙げられる。

(1) ハロゲン化マグネシウム化合物、チタン化合物およびエステル化合物を接触させる方法。

(2) ハロゲン化マグネシウム化合物のアルコール溶液をチタン化合物と接触させることで得られた固体成分とエステル化合物を接触させる方法。

(3) ハロゲン化マグネシウム化合物とチタン化合物の溶液を析出剤と接触させることで得られた固体成分と、ハロゲン化合物およびエステル化合物を接触させる方法。

(4) ジアルコキシマグネシウム化合物、ハロゲン化チタン化合物およびエステル化合物を接触させる方法。

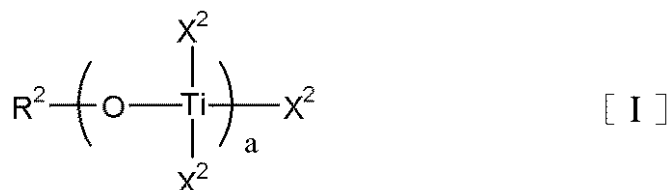
(5) マグネシウム原子、チタン原子およびヒドロカルビルオキシ基を含有する固体成分、ハロゲン化合物およびエステル化合物を接触させる方法。

なかでも(5)の方法が好適であり、マグネシウム原子、チタン原子およびヒドロカルビルオキシ基を含有する固体成分(a)、ハロゲン化合物(b)およびフタル酸誘導体(c)を接触させる方法が好ましい。以下、更に詳細に説明する。

【0017】

(a) 固体成分

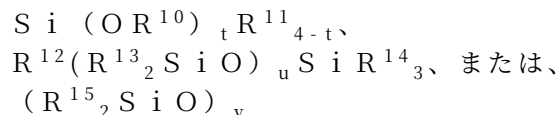
本発明において使用する固体成分(a)は、Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(i)の存在下に、下記一般式[I]で表されるチタン化合物(ii)を、有機マグネシウム化合物(iii)で還元して得られる固体成分である。このとき任意成分としてエステル化合物(iv)を共存させると、重合活性がさらに向上する場合がある。



(上記一般式[I]において、aは1～20の数を表し、R²は炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。X²はそれぞれ、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素オキシ基を表し、全てのX²は同じであっても異なってもよい。)

【0018】

Si-O結合を有する有機ケイ素化合物(i)としては、下記の一般式で表される化合物が挙げられる。



上記一般式において、R¹⁰は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵はそれぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基または水素原子を表す。tは0<t≤4を満足する整数を表し、uは1～1000の整数を表し、vは2～1000の整数を表す。

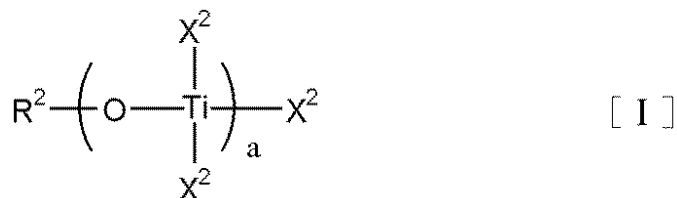
【0019】

かかる有機ケイ素化合物(i)としては、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、テトライソプロポキシシラン、ジイソプロポキシジイソプロピルシラン、テトラプロポキシシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、テトラブト

キシシラン、ジブトキシジブチルシラン、ジシクロペントキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、シクロヘキシロキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、テトラフェノキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、ヘキサメチルジシロヘキサン、ヘキサエチルジシロヘキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物 (i) のうち、好ましくは一般式 $\text{Si}(\text{OR}^{10})_t\text{R}^{11}_{4-t}$ で表わされるアルコキシシラン化合物であり、その場合、 t として好ましくは $1 \leq t \leq 4$ を満足する数であり、特に好ましくは $t = 4$ のテトラアルコキシシランであり、最も好ましくはテトラエトキシシランである。

【0020】

チタン化合物 (ii) は下記一般式 [I] で表されるチタン化合物である。



(上記一般式 [I] において、 a は 1～20 の数を表し、 R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表す。 X^2 はそれぞれ、ハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基を表し、全ての X^2 は同じであっても異なってもよい。)

【0021】

R^2 は炭素原子数 1～20 の炭化水素基である。 R^2 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの炭化水素基のうち、好ましくは炭素原子数 2～18 のアルキル基または炭素原子数 6～18 のアリール基である。更に好ましくは炭素原子数 2～18 の直鎖状アルキル基である。

【0022】

X^2 はそれぞれ、ハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基である。 X^2 におけるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。特に好ましくは塩素原子である。 X^2 における炭素原子数 1～20 の炭化水素オキシ基は、 R^2 と同様に炭素原子数 1～20 の炭化水素基を有する炭化水素オキシ基である。 X^2 として特に好ましくは、炭素原子数 2～18 の直鎖状アルキル基を有するアルコキシ基である。

【0023】

上記一般式 [I] で表されるチタン化合物 (ii) における a は 1～20 の数であり、好ましくは $1 \leq a \leq 5$ を満足する数である。

【0024】

かかるチタン化合物 (ii) としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトラ i so-プロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラ i so-ブトキシチタン、 n -ブトキシチタントリクロライド、ジ n -ブトキシチタンジクロライド、トリ n -ブトキシチタンクロライド、ジ n -テトラ i so-プロピルポリチタネート ($a = 2 \sim 10$ の範囲の混合物)、テトラ n -ブチルポリチタネート ($a = 2 \sim 10$ の範囲の混合物)、テトラ n -ヘキシルポリチタネート ($a = 2 \sim 10$ の範囲の混合物)、テトラ n -オクチルポリチタネート ($a = 2 \sim 10$ の範囲の混合物) が挙げられる。また、テトラアルコキシチタンに少量の水を反応して得られるテトラアルコキシチタンの縮合物を挙げることもできる。

【0025】

10

20

30

40

50

チタン化合物 (ii) として好ましくは、上記一般式 [I] で表されるチタン化合物における a が 1、2 または 4 であるチタン化合物である。特に好ましくは、テトラ n-ブトキシチタン、テトラ n-ブチルチタニウムダイマーまたはテトラ n-ブチルチタニウムテトラマーである。なお、チタン化合物 (ii) は単独で用いてもよいし、複数種を混合した状態で用いることも可能である。

【0026】

有機マグネシウム化合物 (iii) は、マグネシウム-炭素の結合を有する任意の型の有機マグネシウム化合物である。特に一般式 $R^{16}MgX^5$ (式中、Mg はマグネシウム原子を表し、 R^{16} は炭素原子数 1~20 の炭化水素基を表し、 X^5 はハロゲン原子を表わす。) で表わされるグリニャール化合物、または一般式 $R^{17}R^{18}Mg$ (式中、Mg はマグネシウム原子を表し、 R^{17} および R^{18} はそれぞれ炭素原子数 1~20 の炭化水素基を表わす。) で表されるジハイドロカルビルマグネシウムが好適に使用される。ここで R^{17} および R^{18} は同じであっても異なってもよい。 $R^{16} \sim R^{18}$ としてはそれぞれ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等の炭素原子数 1~20 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基が挙げられる。特に $R^{16}MgX^5$ で表されるグリニャール化合物をエーテル溶液で使用することが重合活性、立体規則性の点から好ましい。

【0027】

上記の有機マグネシウム化合物 (iii) は、炭化水素溶媒に可溶化するために他の有機金属化合物との錯体として使用することもできる。有機金属化合物の具体例としては、リチウム、ベリリウム、アルミニウムまたは亜鉛の化合物が挙げられる。

【0028】

任意成分であるエステル化合物 (iv) としては、モノまたは多価カルボン酸エステルが挙げられ、それらの例として飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジ n-ヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ n-オクチル、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。これらのエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステル、またはフタル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが好ましく、特にフタル酸ジアルキルが好ましく用いられる。

【0029】

固体成分 (a) は、有機ケイ素化合物 (i) の存在下、あるいは有機ケイ素化合物 (i) およびエステル化合物 (iv) の存在下、チタン化合物 (ii) を有機マグネシウム化合物 (iii) で還元して得られる。具体的には、有機ケイ素化合物 (i)、チタン化合物 (ii)、必要に応じてエステル化合物 (iv) の混合物中に、有機マグネシウム化合物 (iii) を投入する方法が好ましい。

【0030】

チタン化合物 (ii)、有機ケイ素化合物 (i) およびエステル化合物 (iv) は適当な溶媒に溶解もしくはスラリー状にして使用するのが好ましい。かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチ

ルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物が挙げられる。

【0031】

還元反応温度の温度範囲は、通常 $-50\sim 70^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $-25\sim 35^{\circ}\text{C}$ である。

有機マグネシウム (iii) の投入時間は特に限定されないが、通常30分～10時間程度である。有機マグネシウムの (iii) の投入に伴い還元反応が進行するが、投入後、さらに $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で後反応を行ってもよい。

【0032】

また還元反応の際に、無機酸化物、有機ポリマー等の多孔質担体を共存させ、固体成分を多孔質担体に含浸させることも可能である。用いられる多孔質担体としては、公知のものでよい。具体例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 等に代表される多孔質無機酸化物、あるいはポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、スチレンーエチレングリコールージメタクリル酸メチル共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、アクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルージビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルージビニルベンゼン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等の有機多孔質ポリマー等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは有機多孔質ポリマーが用いられ、なかでも特に好ましくは、スチレンージビニルベンゼン共重合体、またはアクリロニトリルージビニルベンゼン共重合体である。

【0033】

多孔質担体の細孔半径 $20\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ における細孔容量は、触媒成分を有効に固定化する観点から、好ましくは $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、かつ該細孔半径の範囲における細孔容量が、細孔半径 $3.5\text{ nm}\sim 7500\text{ nm}$ における細孔容量の好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上である担体である。 $20\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ の細孔半径の範囲に十分存在するものでなければ触媒成分を有効に固定化することができない場合があり、好ましくない。

【0034】

有機ケイ素化合物 (i) の使用量は、チタン化合物 (ii) 中の総チタン原子に対するケイ素原子の原子数の比で、通常 $\text{Si}/\text{Ti}=1\sim 500$ 、好ましくは $1.5\sim 300$ 、特に好ましくは $3\sim 100$ の範囲である。

有機マグネシウム化合物 (iii) の使用量は、チタン原子とケイ素原子の和とマグネシウム原子の原子数の比で通常 $(\text{Ti}+\text{Si})/\text{Mg}=0.1\sim 10$ であり、好ましくは $0.2\sim 5.0$ であり、特に好ましくは $0.5\sim 2.0$ の範囲である。

また、固体触媒成分における Mg/Ti のモル比の値は、通常 $1\sim 51$ であり、好ましくは $2\sim 31$ であり、特に好ましくは $4\sim 26$ の範囲となるようにチタン化合物 (ii)、有機ケイ素化合物 (i)、有機マグネシウム化合物 (iii) の使用量を決定する。

また、任意成分のエステル化合物 (iv) の使用量は、チタン化合物 (ii) のチタン原子に対するエステル化合物のモル比で、通常、エステル化合物 $/\text{Ti}=0.05\sim 100$ であり、好ましくは $0.1\sim 60$ であり、特に好ましくは $0.2\sim 30$ の範囲である。

【0035】

還元反応で得られた固体成分は通常、固液分離し、ヘキサン、ヘプタン、トルエン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行う。このようにして得られた固体成分 (a) は3価のチタン原子、マグネシウム原子およびヒドロカルビルオキシ基を含有し、一般に非晶性もしくは極めて弱い結晶性を示す。重合活性および立体規則性の点から、特に非晶性の構造が好ましい。

【0036】

(b) ハロゲン化合物

ハロゲン化合物として好ましくは、固体成分 (a) 中の炭化水素オキシ基をハロゲン原子に置換し得る化合物である。より好ましくは、周期表第4族元素のハロゲン化合物、

第13族元素のハロゲン化合物または第14族元素のハロゲン化合物であり、更に好ましくは、第4族元素のハロゲン化合物 (b1) または第14族元素のハロゲン化合物 (b2) である。

【0037】

第4族元素のハロゲン化合物 (b1) として好ましくは、一般式 $M^1(OR^9)_bX^{4-b}$ (式中、 M^1 は第4族の原子を表し、 R^9 は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、 X^4 はハロゲン原子を表し、 b は $0 \leq b < 4$ を満足する数を表す。) で表されるハロゲン化合物である。 M^1 としては、例えば、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子が挙げられ、なかでも好ましくはチタン原子である。 R^9 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、tert-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、プロペニル基等のアリル基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中で好ましくは、炭素原子数2~18のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基である。特に好ましくは、炭素原子数2~18の直鎖状アルキル基である。また、2種以上の異なる OR^9 基を有する第4族元素のハロゲン化合物を用いることも可能である。

10

【0038】

X^4 で表されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。この中で、特に好ましくは塩素原子である。

20

【0039】

一般式 $M^1(OR^9)_bX^{4-b}$ で表される第4族元素のハロゲン化合物の b は、 $0 \leq b < 4$ を満足する数であり、好ましくは $0 \leq b \leq 2$ を満足する数であり、特に好ましくは、 $b = 0$ である。一般式 $M^1(OR^9)_bX^{4-b}$ で表されるハロゲン化合物としては、例えば、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン、メトキシチタントリクロライド、エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド、フェノキシチタントリクロライド、エトキシチタントリブロマイド等のトリハロゲン化アルコキシチタン、ジメトキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド、ジフェノキシチタンジクロライド、ジエトキシチタンジブロマイド等のジハロゲン化ジアルコキシチタンが挙げられ、同様にそれぞれに対応したジルコニウム化合物、ハフニウム化合物を挙げることができる。最も好ましくは四塩化チタンである。

30

【0040】

周期表第13族元素のハロゲン化合物または第14族元素のハロゲン化合物 (b2) として好ましくは、一般式 $M^2R^1_{m-c}X^8_c$ (式中、 M^2 は第13族または第14族の原子を表し、 R^1 は炭素原子数が1~20の炭化水素基を表し、 X^8 はハロゲン原子を表し、 m は M^2 の原子価に相当する数を表す。 c は $0 < c \leq m$ を満足する数を表す。) で表される化合物である。ここでいう第13族の原子としては、例えば、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、インジウム原子、タリウム原子が挙げられ、好ましくはホウ素原子またはアルミニウム原子であり、より好ましくはアルミニウム原子である。また、第14族の原子としては、例えば、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、錫原子、鉛原子が挙げられ、好ましくはケイ素原子、ゲルマニウム原子または錫原子であり、より好ましくはケイ素原子または錫原子である。

40

【0041】

m は M^2 の原子価に相当する数であり、例えば M^2 がケイ素原子のとき $m = 4$ である。

c は $0 < c \leq m$ を満足する数であり、 M^2 がケイ素原子のとき c は好ましくは3または4である。

X^8 で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

【0042】

50

R¹としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基、プロペニル基等のアルケニル基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。好ましくはアルキル基またはアリール基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、フェニル基またはパラトリル基である。

【0043】

第13族元素のハロゲン化合物としては、トリクロロボラン、メチルジクロロボラン、エチルジクロロボラン、フェニルジクロロボラン、シクロヘキシルジクロロボラン、ジメチルクロロボラン、メチルエチルクロロボラン、トリクロロアルミニウム、メチルジクロロアルミニウム、エチルジクロロアルミニウム、フェニルジクロロアルミニウム、シクロヘキシルジクロロアルミニウム、ジメチルクロロアルミニウム、ジエチルクロロアルミニウム、メチルエチルクロロアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロライド、ガリウムクロライド、ガリウムジクロライド、トリクロロガリウム、メチルジクロロガリウム、エチルジクロロガリウム、フェニルジクロロガリウム、シクロヘキシルジクロロガリウム、ジメチルクロロガリウム、メチルエチルクロロガリウム、インジウムクロライド、インジウムトリクロライド、メチルインジウムジクロライド、フェニルインジウムジクロライド、ジメチルインジウムクロライド、タリウムクロライド、タリウムトリクロライド、メチルタリウムジクロライド、フェニルタリウムジクロライド、ジメチルタリウムクロライド等が挙げられ、これら化合物名の「クロロ」を、「フルオロ」、「プロモ」または「ヨード」に置き換えた化合物も挙げられる。

【0044】

第14族元素のハロゲン化合物(b2)としては、テトラクロロメタン、トリクロロメタン、ジクロロメタン、モノクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロシラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ノルマルプロピルトリクロロシラン、ノルマルブチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ベンジルトリクロロシラン、パラトリルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、モノクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、テトラクロロゲルマン、トリクロロゲルマン、メチルトリクロロゲルマン、エチルトリクロロゲルマン、フェニルトリクロロゲルマン、ジクロロゲルマン、ジメチルジクロロゲルマン、ジエチルジクロロゲルマン、ジフェニルジクロロゲルマン、モノクロロゲルマン、トリメチルクロロゲルマン、トリエチルクロロゲルマン、トリノルマルブチルクロロゲルマン、テトラクロロ錫、メチルトリクロロ錫、ノルマルブチルトリクロロ錫、ジメチルジクロロ錫、ジノルマルブチルジクロロ錫、ジイソブチルジクロロ錫、ジフェニルジクロロ錫、ジビニルジクロロ錫、メチルトリクロロ錫、フェニルトリクロロ錫、ジクロロ鉛、メチルクロロ鉛、フェニルクロロ鉛等が挙げられ、これら化合物名の「クロロ」を、「フルオロ」、「プロモ」または「ヨード」に置き換えた化合物も挙げられる。

【0045】

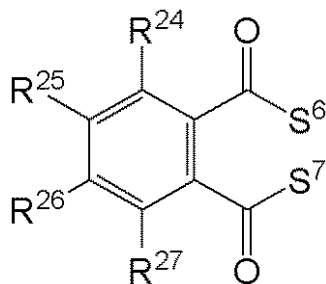
ハロゲン化合物(b)として特に好ましくは、重合活性の観点から、四塩化チタン、メチルジクロロアルミニウム、エチルジクロロアルミニウム、テトラクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ノルマルプロピルトリクロロシランまたはテトラクロロ錫である。

ハロゲン化合物(b)は、上記化合物の中から単独で用いてもよいし、複数種を同時にあるいは逐次的に用いてもよい。

【0046】

(c) フタル酸誘導体

フタル酸誘導体 (c) としては、次の一般式で表される化合物が挙げられる。



(ただし、 $R^{24} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基、 S^6 および S^7 はそれぞれ独立にハロゲン原子であるか、または、水素原子、炭素原子、酸素原子およびハロゲン原子のうちの複数を任意に組み合わせて形成される置換基である。)

$R^{24} \sim R^{27}$ として好ましくは、水素原子、または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、 $R^{24} \sim R^{27}$ の任意の組み合わせは互いに結合して環構造を形成していてもよい。 S^6 および S^7 として好ましくは、それぞれ独立に塩素原子、水酸基、または炭素原子数1～20のアルコキシ基である。

【0047】

フタル酸誘導体 (c) として具体例には、フタル酸、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジノルマルプロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジノルマルブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジノルマルヘキシル、フタル酸ジノルマルヘプチル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジノルマルオクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノルマルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジクロリド、3-メチルフタル酸ジエチル、4-メチルフタル酸ジエチル、3,4-ジメチルフタル酸ジエチル、3-メチルフタル酸ジノルマルブチル、4-メチルフタル酸ジノルマルブチル、3,4-ジメチルフタル酸ジノルマルブチル、3-メチルフタル酸ジイソブチル、4-メチルフタル酸ジイソブチル、3,4-ジメチルフタル酸ジイソブチル、3-メチルフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-メチルフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、3,4-ジメチルフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、3-メチルフタル酸ジクロリド、4-メチルフタル酸ジクロリド、3,4-ジメチルフタル酸ジクロリド、3-エチルフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-エチルフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、3,4-ジエチルフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が挙げられ、中でもフタル酸ジエチル、フタル酸ジノルマルブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソデシルが好ましい。

本発明の固体触媒成分中に含有されるエステルがフタル酸ジアルキルの場合、それらはフタル酸誘導体に由来するものであり、上記一般式において S^6 、 S^7 がアルコキシ基となった化合物である。固体触媒成分の調製の際に、用いたフタル酸誘導体 (c) の S^6 、 S^7 はそのまま、あるいは他の置換基と交換しうる。

【0048】

本発明で用いる固体触媒成分 (a) は、 $Si-O$ 結合を有する有機ケイ素化合物 (i) の存在下に、一般式 [I] で表されるチタン化合物 (ii) を、有機マグネシウム化合物 (iii) で還元して得られる固体成分 (a)、ハロゲン化合物 (b) およびフタル酸誘導体 (c) を互いに接触処理させて得られる。これらの接触処理は通常、全て窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体雰囲気下で行われる。

【0049】

固体触媒成分 (a) を得る接触処理の具体的な方法としては、

- ・ (a) に、(b) および (c) (投入順序任意) を投入し、接触処理する方法
- ・ (b) に、(a) および (c) (投入順序任意) を投入し、接触処理する方法
- ・ (c) に、(a) および (b) (投入順序任意) を投入し、接触処理する方法
- ・ (a) に (b) を投入し、接触処理した後に、(c) を投入し、接触処理する方法

- ・（a）に（c）を投入し、接触処理した後に、（b）を投入し、接触処理する方法
 - ・（a）に（c）を投入し、接触処理した後に、（b）および（c）（投入順序任意）を投入し、接触処理する方法
 - ・（a）に（c）を投入し、接触処理した後に、（b）および（c）の混合物を投入し、接触処理する方法
 - ・（a）に、（b）および（c）（投入順序任意）を投入し、接触処理した後に（b）を投入し、接触処理する方法
 - ・（a）に、（b）および（c）（投入順序任意）を投入し、接触処理した後に（b）および（c）の混合物を投入し、接触処理する方法
- 等が挙げられる。なかでも

10

- ・（a）に、（b 2）および（c）（投入順序任意）を投入し、接触処理した後に（b 1）を投入し、接触処理する方法
 - ・（a）に、（b 2）および（c）（投入順序任意）を投入し、接触処理した後に（b 1）および（c）の混合物を投入し、接触処理する方法
- がより好ましい。また、その後さらに（b 1）との接触処理を複数回繰り返すことで重合活性が改良される場合がある。

【0050】

接触処理は、スラリー法やボールミル等による機械的粉碎手段等、各成分を接触させる公知のいかなる方法によっても行なうことができるが、機械的粉碎を行なうと固体触媒成分に微粉が多量に発生し、粒度分布が広がる場合があり、連続重合を安定的に実施する上で好ましくない。よって、溶媒の存在下で両者を接触させるのが好ましい。接触処理後は、そのまま次の操作を行うことができるが、余剰物を除去するため、溶媒によって洗浄処理を行うのが好ましい。

20

【0051】

溶媒としては、処理対象成分に対して不活性であることが好ましく、具体例としてペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、1, 2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用できる。接触処理における溶媒の使用量は、一段階の接触処理につき、固体成分（a）1 gあたり通常0. 1 ml～1000 mlである。好ましくは1 gあたり1 ml～100 mlである。また、一回の洗浄操作における溶媒の使用量も同程度である。洗浄処理における洗浄操作の回数は、一段階の接触処理につき通常1～5回である。

30

【0052】

接触処理および洗浄処理温度は、それぞれ通常－50～150℃であるが、好ましくは0～140℃であり、更に好ましくは60～135℃である。接触処理時間は特に限定されないが、好ましくは0. 5～8時間であり、さらに好ましくは1～6時間である。洗浄操作時間は特に限定されないが、好ましくは1～120分であり、さらに好ましくは2～60分である。

【0053】

フタル酸誘導体（c）の使用量は、固体成分（a）1 gに対し、通常0. 01～100ミリモルであり、好ましくは0. 05～50ミリモルであり、更に好ましくは0. 1～20ミリモルである。フタル酸誘導体（c）の使用量が過度に多い場合には、粒子の崩壊によって固体触媒成分（a）の粒度分布が広がる可能性がある。

40

【0054】

特にフタル酸誘導体（c）の使用量としては、固体触媒成分（a）中におけるフタル酸エステルの含有量が適切となるように任意に調節することが可能である。固体成分（a）1 gに対し、通常0. 1～100ミリモルであり、好ましくは0. 3～50ミリモルであり、さらに好ましくは0. 5～20ミリモルである。また、固体成分（a）中のマグネシウム原子1モルあたりのフタル酸誘導体（c）の使用量は、通常0. 01～1. 0モルであり、好ましくは0. 03～0. 5モルである。

50

ハロゲン化合物 (b) の使用量は、固体成分 (a) 1 g に対し、通常 0.5 ~ 100 ミリモル、好ましくは 1 ~ 200 ミリモル、更に好ましくは 2 ~ 100 ミリモルである。

なお、それぞれの化合物を複数の回数にわたって使用して接触処理をする場合には、以上に述べた各化合物の使用量はそれぞれ一回ごとかつ一種類の化合物ごとの使用量を表す。

【0055】

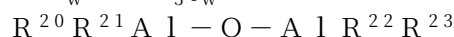
得られた固体触媒成分 (α) は、不活性な溶媒と組合せてスラリー状で重合に使用してもよいし、乾燥して得られる流動性の粉末として重合に使用してもよい。乾燥方法としては、例えば、減圧条件下揮発成分を除去する方法、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体の流通下で揮発成分を除去する方法が挙げられる。乾燥時の温度として好ましくは 0 ~ 200 °C であり、より好ましくは 50 ~ 100 °C である。乾燥時間として好ましくは 0.01 ~ 20 時間であり、より好ましくは 0.5 ~ 10 時間である。固体触媒成分 (α) の重量平均粒子径は、工業的な観点から好ましくは 1 ~ 100 μm である。

【0056】

前記固体触媒成分 (α) と、有機アルミニウム化合物 (β) とを接触させることにより、本発明で用いるエチレン・α-オレフィン共重合体の重合用触媒が得られる。また、必要に応じて電子供与性化合物 (γ) を添加接触させることが可能である。

【0057】

本発明における有機アルミニウム化合物 (β) は、少なくとも分子内に一個のアルミニウム-炭素結合を有するものである。代表的な有機アルミニウム化合物を一般式で下記に示す。



(上記一般式において、 $R^{19} \sim R^{23}$ は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、Y はハロゲン原子、水素原子またはアルコキシ基を表し、w は $2 \leq w \leq 3$ を満足する数を表す。)

かかる有機アルミニウム化合物 (β) としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドとの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドとの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが挙げられる。

【0058】

これらの有機アルミニウム化合物のうち好ましくは、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドとの混合物、または、アルキルアルモキサンであり、特に好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドとの混合物またはテトラエチルジアルモキサンである。

【0059】

オレフィン重合用触媒を形成するために使用する電子供与性化合物 (γ) としては、例えば、酸素含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、硫黄含有化合物が挙げられ、好ましくは酸素含有化合物または窒素含有化合物である。酸素含有化合物としては、例えば、アルコキシケイ素類、エーテル類、エステル類、ケトン類等が挙げられ、好ましくはアルコキシケイ素類またはエーテル類である。

【0060】

アルコキシケイ素類としては、一般式 $R^3{}_rSi(OR^4)_{4-r}$ (式中、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、水素原子またはヘテロ原子含有置換基を表し、 R^4 は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、r は $0 \leq r < 4$ を満足する数を表す。 R^3 および R^4 が複数存在する場合、それぞれの R^3 および R^4 は同じであっても異なってもよい。) で表さ

10

20

30

40

50

れるアルコキシケイ素化合物が用いられる。 R^3 が炭化水素基の場合、炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、等の分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。なかでもアルコキシケイ素化合物のケイ素原子と直接結合した炭素原子が2級、もしくは3級炭素である R^3 を少なくとも1つ有することが好ましい。 R^3 がヘテロ原子含有置換基の場合、ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。具体的にはジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチル-*n*-プロピルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ピロリル基、ピリジル基、ピロリジニル基、ピペリジル基、パーヒドロインドリル基、パーヒドロイソインドリル基、パーヒドロキノリル基、パーヒドロイソキノリル基、パーヒドロカルバゾリル基、パーヒドロアクリジニル基、フリル基、ピラニル基、パーヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられ、好ましくは、ヘテロ原子がアルコキシケイ素化合物のケイ素原子と直接化学結合できる置換基である。

【0061】

アルコキシケイ素類としては、例えば、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-*tert*-ブチルジメトキシシラン、*tert*-ブチルメチルジメトキシシラン、*tert*-ブチルエチルジメトキシシラン、*tert*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン、*tert*-ブチル-*n*-ブチルジメトキシシラン、*tert*-アミルメチルジメトキシシラン、*tert*-アミルエチルジメトキシシラン、*tert*-アミル-*n*-プロピルジメトキシシラン、*tert*-アミル-*n*-ブチルジメトキシシラン、イソブチルイソプロピルジメトキシシラン、*tert*-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、シクロブチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロブチルイソブチルジメトキシシラン、シクロブチル-*tert*-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロペンチルイソプロピルジメトキシシラン、シクロペンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-*tert*-ブチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-*tert*-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルイソプロピルジメトキシシラン、フェニルイソブチルジメトキシシラン、フェニル-*tert*-ブチルジメトキシシラン、フェニルシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ-*tert*-ブチルジエトキシシラン、*tert*-ブチルメチルジエトキシシラン、*tert*-ブチルエチルジエトキシシラン、*tert*-ブチル-*n*-プロピルジエトキシシラン、*tert*-ブチル-*n*-ブチルジエトキシシラン、*tert*-アミルメチルジエトキシシラン、*tert*-アミルエチルジエトキシシラン、*tert*-アミル-*n*-プロピルジエトキシシラン、*tert*-アミル-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ビス（パーヒドロキノリノ）ジメトキシシラン、ビス（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、（パーヒドロキノリノ）（パーヒドロイソキノリノ）ジメトキシシラン、（パーヒドロキノリノ）メチルジメトキシシラン、（パーヒドロイソキノリノ）メチルジメトキシシラン、（パーヒドロキノリノ）エチルジメトキシシラン、（パーヒドロイソキノリノ）エチルジメトキシシラン、（パーヒドロキノリノ）（*n*-プロピル）ジメトキシシラン、（パーヒドロイソキノリノ）（*n*-プロピル）ジメトキシシラン、（パーヒドロキノリノ）（*tert*-ブチル）ジメトキシシラン、（パーヒドロイソキノリノ）（*tert*-ブチル）ジ

10

20

30

40

50

メトキシシランが挙げられる。

【0062】

エーテル類としては、環状エーテル化合物が挙げられる。環状エーテル化合物とは、環構造内に少なくとも一つの $-C-O-C-$ 結合を有する複素環式化合物である。環状エーテル化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ヘキサメチレンオキシド、1, 3-ジオキセパン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、フラン、2, 5-ジメチルフラン、またはs-トリオキサンが挙げられる。好ましくは環構造内に少なくとも一つの $-C-O-C-O-C-$ 結合を有する環状エーテル化合物である。

10

【0063】

エステル類としては、モノまたは多価カルボン酸エステルが挙げられ、例えば、飽和脂肪族カルボン酸エステル、不飽和脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルを挙げることができる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジn-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジn-ヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

20

【0064】

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジヘキシルケトン、アセトフェノン、ジフェニルケトン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

30

窒素含有化合物としては、例えば、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の2, 6-置換ピペリジン類、2, 5-置換ピペリジン類、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミン等の置換メチレンジアミン類、1, 3-ジベンジルイミダゾリジン等の置換イミダゾリジン類等が挙げられる。好ましくは2, 6-置換ピペリジン類である。

【0065】

電子供与性化合物(γ)として特に好ましくは、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、tert-ブチルエチルジメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンである。

40

【0066】

本発明で用いられる重合用触媒は、前記の固体触媒成分(α)および有機アルミニウム化合物(β)を、また必要に応じて電子供与性化合物(γ)を接触させて得られる。ここでいう接触とは、触媒成分(α)および(β)(必要に応じて(γ))が接触し、触媒が形成されるならどのような手段によってもよく、あらかじめ溶媒で希釈してもしくは希釈せずにそれぞれを混合して接触させる方法や、別々に重合槽に供給して重合槽の中で接触させる方法等を採用できる。各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給することが好ましい。各触媒成分は、任意の

50

二成分を予め接触させて供給してもよい。

【0067】

前記の触媒存在下にエチレンおよび α -オレフィンの共重合を行い、エチレン・ α -オレフィン共重合体を製造することが可能であるが、該共重合（以下、本重合ということがある。）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

【0068】

予備重合は通常、固体触媒成分（ α ）および有機アルミニウム化合物（ β ）の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、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、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化するに際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

10

【0069】

予備重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子1モルあたり、通常0.5～700モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、好ましくは0.8～500モルであり、特に好ましくは1～200モルである。

また、予備重合されるオレフィンの量は、固体触媒成分1gあたり通常0.01～100gであり、好ましくは0.05～500gであり、特に好ましくは0.1～200gである。

【0070】

20

予備重合を行う際のスラリー濃度としては、好ましくは1～500g—固体触媒成分/L—溶媒であり、特に好ましくは3～300g—固体触媒成分/L—溶媒である。予備重合温度としては、好ましくは-20～100℃であり、特に好ましくは0～80℃である。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧としては、好ましくは1kPa～2MPaであり、特に好ましくは10kPa～1MPaであるが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンについては、この限りではない。予備重合時間は特に限定されないが、通常2分から15時間である。

【0071】

予備重合を実施する際、固体触媒成分（ α ）、有機アルミニウム化合物（ β ）、オレフィンを供給する方法としては、固体触媒成分（ α ）と有機アルミニウム化合物（ β ）を接触させておいた後オレフィンを供給する方法、固体触媒成分（ α ）とオレフィンを接触させておいた後有機アルミニウム化合物（ β ）を供給する方法等のいずれの方法を用いてもよい。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次オレフィンを供給する方法、あるいは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いてもよい。また、一般的には分子量調整のため水素等の連鎖移動剤が添加されているが、本発明におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えば水素等の連鎖移動剤が少ないか、または存在しない条件下で重合を行うことにより製造可能である。具体的には、スラリー重合においてはそのスラリー上面気相部において、また気相重合においてはその気相部において、水素とエチレンと α -オレフィンとの分圧の総和に対する水素の分圧は、通常0.10以下であり、好ましくは0.05以下であり、特に好ましくは0.02以下である。

30

40

【0072】

有機アルミニウム化合物（ β ）の存在下、固体触媒成分（ α ）を少量のオレフィンで予備重合するに際し、必要に応じて電子供与性化合物（ γ ）を共存させてもよい。使用される電子供与性化合物は、上記の電子供与性化合物（ γ ）の一部または、全部である。その使用量は、固体触媒成分（ α ）中に含まれるチタン原子1モルに対し、通常0.01～400モル、好ましくは0.02～200モル、特に好ましくは、0.03～100モルであり、有機アルミニウム化合物（ β ）に対し、通常0.003～5モル、好ましくは0.005～3モル、特に好ましくは0.01～2モルである。予備重合の際の電子供与性化合物（ γ ）の供給方法は特に限定されず、有機アルミニウム化合物（ β ）と別々に供給し

50

てもよいし、予め接触させて供給してもよい。また、予備重合で使用されるオレフィンとは、本重合で使用されるオレフィンと同じであっても異なってもよい。

【0073】

上記のように予備重合を行った後、あるいは、予備重合を行うことなく、前述の固体触媒成分 (α)、有機アルミニウム化合物 (β) からなる重合用触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数 4～10 の α -オレフィンから選択される 1 種以上のモノマーとを共重合 (本重合) することができる。

【0074】

本重合時の有機アルミニウム化合物の使用量は通常、固体触媒成分 (α) 中のチタン原子 1 モルあたり、1～1000 モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に好ましくは 5～600 モルの範囲である。

10

また、本重合時に電子供与性化合物 (γ) を使用する場合、固体触媒成分 (α) 中に含まれるチタン原子 1 モルに対し、通常 0.1～2000 モルであり、好ましくは 0.3～1000 モルであり、特に好ましくは 0.5～800 モルであり、有機アルミニウム化合物に対し、通常 0.001～5 モルであり、好ましくは 0.005～3 モルであり、特に好ましくは 0.01～1 モルである。

【0075】

本重合は、通常 -30～300℃ までにわたって実施することができるが、好ましくは 20～180℃ であり、より好ましくは 40～100℃ であり、さらにより好ましくは 50～80℃ である。また、得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体を含むポリオレフィン系樹脂から形成される多孔性フィルムに耐熱樹脂層が積層されてなる積層多孔性フィルムのシャットダウン温度を 120℃ 以下とする意味では、本重合を 65℃～75℃ で行うことが必要となり、このようにして、エチレン・ α -オレフィン共重合体中に含まれる冷キシレン可溶部 (CXS) が 1.2 以上 6.0 以下のエチレン・ α -オレフィン共重合体を得ることができる。重合圧力に関しては特に限定されないが、工業的かつ経済的であるという観点から、一般に、常圧～10MPa であり、好ましくは 200kPa～5MPa 程度の圧力が採用される。重合形式としては、バッチ式、連続式いずれでも可能である。重合条件の異なる複数の重合段階あるいは反応器を連続的に経ることで種々の分布 (分子量分布、コモノマー組成分布等) を付与することも可能である。また、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合もしくは溶液重合、重合温度において液状のオレフィンを媒体としたバルク重合または気相重合も可能である。

20

30

本重合時には重合体の分子量 (極限粘度) を高くするために水素等の連鎖移動剤は添加しないことが好ましく、本重合の温度や時間を調整することにより、得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体の極限粘度を調整する。

【0076】

また、本発明におけるエチレン・ α -オレフィン共重合体を、前述の固体触媒成分 (α)、有機アルミニウム化合物 (β) からなる重合用触媒の存在下における本重合により、製造する場合には、不活性炭化水素溶媒として、ブタンまたはヘキサンを用いて、スラリー重合することが好ましい。また、エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いて得られる積層多孔性フィルムのシャットダウン温度を 120℃ 以下とする意味では、不活性炭化水素溶媒としてヘキサンを用い、本重合後、得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体と残存溶媒を固液分離して、エチレン・ α -オレフィン共重合体を製造することが好ましい。不活性炭化水素溶媒としてヘキサンを用いる場合には、本重合時の重合温度を 60℃ 以下で行うと、積層多孔性フィルムのシャットダウン温度が 125℃ を超える場合があるので、エチレン使用量に対する α -オレフィンの使用量等に注意を要する。また、不活性炭化水素溶媒としてヘキサンを用いて、65～75℃ で本重合を行って得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いて、多孔性フィルムを製造した場合には、多孔性フィルムの膜厚が 10 μm ～30 μm 、好ましくは 15 μm ～25 μm であり、積層多孔性フィルムの膜厚が 11 μm ～40 μm 、好ましくは 16 μm ～30 μm と薄いにもかかわらず、シ

40

50

ャットダウン温度が120℃以下の積層多孔性フィルムを得ることができる。特に、該エチレン・ α -オレフィン共重合体が、エチレン・1-ブテン共重合体またはエチレン・1-ヘキセン共重合体である場合に、前記は好ましく適応できる。

【0077】

本発明における多孔性フィルムを形成するポリオレフィン系樹脂は、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部と、該エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対し重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを5～200重量部含むことが好ましく、10～100重量部含むことがより好ましく、20～60重量部含むことがさらに好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体および重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン系樹脂は、延伸性が良好であり、後述する本発明の製造方法により多孔性フィルムを製造する場合に好適である。低分子量ポリオレフィンの重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定し、各成分の含有量（重量%）はGPC測定により得られる分子量分布曲線の積分により求めることができる。多くの場合、GPC測定において使用する溶媒はo-ジクロロベンゼンであり、測定温度は140℃である。

【0078】

本発明で用いられる重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、線状ポリエチレン（エチレン・ α -オレフィン共重合体）、高密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリプロピレン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリ（ブテン-1）およびエチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。本発明の積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして用いる場合には、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンは25℃で固体状のワックスであることが好ましい。このような低分子量ポリオレフィンは、多孔性フィルム中に残存していても電池特性に悪影響を及ぼし難い。

【0079】

本発明の積層多孔性フィルムは、低温でかつ速やかに電流を遮断することができることと、イオン透過性との観点から、通気度が50～1000秒/100ccであることが好ましく、50～200秒/100ccであることがさらに好ましい。

【0080】

本発明における多孔性フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば特開平7-29563号公報に記載されたように、ポリオレフィン系樹脂に可塑剤を加えてフィルム成形した後、該可塑剤を適当な溶媒で除去する方法や、特開平7-304110号公報に記載されたように、公知の方法により製造したポリオレフィン系樹脂からなるフィルムを用い、該フィルムの構造的に弱い非晶部分を選択的に延伸して微細孔を形成する方法が挙げられる。本発明における多孔性フィルムが、エチレン・ α -オレフィン共重合体および重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン系樹脂から形成されてなる場合には、製造コストの観点から、以下に示すような方法により製造することが好ましい。すなわち、

（1）エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、無機充填剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン系樹脂組成物を得る工程

（2）前記ポリオレフィン系樹脂組成物を用いてシートを成形する工程

（3）工程（2）で得られたシート中から無機充填剤を除去する工程

（4）工程（3）で得られたシートを延伸して多孔性フィルムとする工程

を含む方法、または

（1）エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、無機充填剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン系樹脂組成物を得る工程

（2）前記ポリオレフィン系樹脂組成物を用いてシートを成形する工程

（3）工程（2）で得られたシートを延伸する工程

(4) 工程(3)で得られた延伸シート中から、無機充填剤(C)を除去して多孔性フィルムとする工程

を含む方法である。得られる多孔性フィルムに耐熱樹脂層を積層した積層多孔性フィルムのシャットダウン温度を120℃以下とすることができることから、前者の方法、すなわちシート中の無機充填剤を除去した後延伸する方法が好ましい。

【0081】

無機充填剤を除去して得られる多孔性フィルムには、無機充填剤が100～20000ppm程度残存していることが好ましい。無機充填剤が少量残存した多孔性フィルムは、電池用セパレータとして用いた場合に、該多孔性シートの構成するポリオレフィン系樹脂が溶融しても電極間の短絡を防ぐ効果が期待される。また無機充填剤が少量残存した多孔性フィルムは、無機充填剤を完全に除去した場合よりも透過性に優れる。この理由は明らかではないが、微量の充填剤がフィルム中に残存することによりフィルムが膜厚方向に押し潰され難くなっているためではないかと考えられる。

10

【0082】

多孔性フィルムの強度およびイオン透過性の観点から、用いる無機充填剤は、平均粒子径(直径)が0.5μm以下であることが好ましく、0.2μm以下であることがさらに好ましい。なお、本発明における無機充填剤の平均粒子径とは、該無機充填剤のSEM写真により求められる値である。具体的には、走査電子顕微鏡SEMにより30000倍で観測し、粒子100個の直径を測定し、その平均を平均粒子径(μm)とする。

【0083】

無機充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸、酸化亜鉛、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられる。これらの無機充填剤は酸、あるいはアルカリ溶液によりシートまたはフィルム中から除去することができる。微細な粒子径のものが入手しやすいことから、本発明では炭酸カルシウムを用いることが好ましい。

20

【0084】

ポリオレフィン系樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、ポリオレフィン系樹脂や無機充填剤等のポリオレフィン系樹脂組成物を構成する材料を混合装置、例えばロール、バンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機などを用いて混合し、ポリオレフィン系樹脂組成物を得る。材料を混合する際に、必要に応じて脂肪酸エステルや安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等の添加剤を添加してもよい。

30

【0085】

本発明で用いるポリオレフィン系樹脂組成物からなるシートの製造方法は特に限定されるものではなく、インフレーション加工、カレンダー加工、Tダイ押出加工、スカイフ法等のシート成形方法により製造することができる。より膜厚精度の高いシートが得られることから、下記の方法により製造することが好ましい。

【0086】

ポリオレフィン系樹脂組成物からなるシートの好ましい製造方法とは、ポリオレフィン系樹脂組成物に含有されるポリオレフィン系樹脂の融点より高い表面温度に調整された一対の回転成形工具を用いて、ポリオレフィン系樹脂組成物を圧延成形する方法である。回転成形工具の表面温度は、(融点+5)℃以上であることが好ましい。また表面温度の上限は、(融点+30)℃以下であることが好ましく、(融点+20)℃以下であることがさらに好ましい。一対の回転成形工具としては、ロールやベルトが挙げられる。両回転成形工具の周速度は必ずしも厳密に同一周速度である必要はなく、それらの差異が±5%以内程度であればよい。このような方法により得られるフィルムを用いて多孔性フィルムを製造することにより、強度やイオン透過、通気性などに優れる多孔性フィルムを得ることができる。また、前記したような方法により得られる単層のシート同士を積層したものを、多孔性フィルムの製造に使用してもよい。

40

【0087】

50

ポリオレフィン系樹脂組成物を一對の回転成形工具により圧延成形する際には、押出機よりストランド状に吐出したポリオレフィン系樹脂組成物を直接一對の回転成形工具間に導入してもよく、一旦ペレット化したポリオレフィン系樹脂組成物を用いてもよい。

【0088】

ポリオレフィン系樹脂組成物からなるシートまたは該シートから無機充填剤を除去したシートを延伸する際には、テンター、ロールあるいはオートグラフ等を用いることができる。通気性の面から延伸倍率は2～12倍が好ましく、より好ましくは4～10倍である。延伸温度は通常、ポリオレフィン系樹脂の軟化点以上融点以下の温度で行われ、80～115℃で行うことが好ましい。延伸温度が低すぎると延伸時に破膜しやすくなり、高すぎると得られるフィルムの通気性やイオン透過性が低くなることもある。また延伸後はヒートセットを行うことが好ましい。ヒートセット温度はポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度であることが好ましい。

10

【0089】

本発明においては、前記したような方法で得られるポリオレフィン系樹脂から形成される多孔性フィルムの少なくとも片面に、多孔性の耐熱樹脂層を積層して、積層多孔性フィルムを得る。耐熱樹脂層は多孔性フィルムの片面に設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。上記のように耐熱樹脂層を積層することで、本発明の積層多孔性フィルムは、熱破膜温度が155℃以上となる。多孔性フィルムに耐熱樹脂層が積層される本発明の積層多孔性フィルムは、膜厚の均一性や、耐熱性、強度、通気性（イオン透過性）に優れるため、非水電解質二次電池用セパレータ、特にリチウム二次電池用セパレータとして好適に使用することができる。

20

【0090】

本発明の積層多孔性フィルムの熱破膜温度は155℃以上であるが、その上限、すなわちシャットダウンした状態を維持できる最も高い温度は、前記耐熱樹脂層を構成する樹脂の種類に依存する。前記耐熱樹脂層を構成する耐熱樹脂としては、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、窒素原子を含む重合体および環状オレフィン系重合体からなる群から選ばれる樹脂であることが好ましい。耐熱樹脂として、ポリプロピレンを用いる場合には、積層多孔性フィルムの熱破膜温度の上限は180℃程度であり、ポリ-4-メチルペンテン-1を用いる場合には、その上限は250℃程度であり、窒素原子を含む重合体を用いる場合には、その上限は400℃程度であり、環状オレフィン系重合体を用いる場合には、その上限は300℃程度である。前記の耐熱樹脂層を構成する耐熱樹脂の中でも、窒素原子を含む重合体または環状オレフィン系重合体が好ましく、窒素原子を含む重合体がより好ましい。

30

【0091】

前記の窒素原子を含む重合体としては、含窒素芳香族重合体が好ましい。含窒素芳香族重合体としては、芳香族ポリアミド（以下、「アラミド」ということがある）、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドを挙げることができる。アラミドとしては、例えばメタ配向芳香族ポリアミドとパラ配向芳香族ポリアミド（以下、「パラアラミド」ということがある）があげられ、膜厚が均一で通気性に優れる多孔性の耐熱樹脂層を形成しやすいことからパラアラミドが好ましい。

40

【0092】

パラアラミドとは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドの縮合重合により得られるものであり、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位（例えば、4、4'-ビフェニレン、1、5-ナフタレン、2、6-ナフタレン等のような反対方向に同軸または平行に延びる配向位）で結合される繰り返し単位から実質的になるものである。具体的には、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド、ポリ（4、4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4、4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2、6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド/2、6-ジクロロパラフェニレンテレフタルア

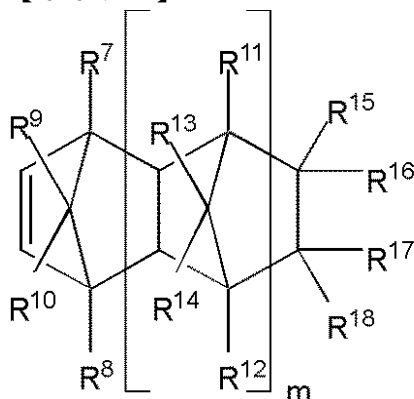
50

ミド共重合体等のパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。

【0093】

前記の環状オレフィン系重合体としては、環状オレフィンモノマー由来の構成単位を30モル%以上含んでなる重合体であり、具体的には、エチレン、プロピレンおよび炭素数4～12の α -オレフィンからなる群より選択されるモノマーと後述する環状オレフィンモノマーとの共重合体（重合体〔A〕）、環状オレフィンモノマーの開環単独重合体または2種以上の共重合体（重合体〔B〕）、あるいは重合体〔B〕の水素添加物（重合体〔C〕）である。前記環状オレフィンモノマーとは、下記式〔II〕で表される化合物である。

【0094】



〔II〕

（式中、 $R^7 \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、アミノ基、ホスフィノ基、または炭素原子数1～20の有機基であり、 R^{16} と R^{17} は環を形成してもよい。 m は0以上の整数を示す。）

【0095】

炭素原子数1～20の有機基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；アセチル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基もしくはアラルキルオキシカルボニル基；アセチルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等のアルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基もしくはアラルキルオキシスルホニル基；トリメチルシリル基等の置換シリル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；カルボキシ基；シアノ基；並びに上記アルキル基、アリール基およびアラルキル基の水素原子の一部が水酸基、アミノ基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、置換シリル基、アルキルアミノ基もしくはシアノ基で置換された基を挙げることができる。

【0096】

$R^7 \sim R^{18}$ として好ましくは、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数1～20のアシル基、炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1～20のアシルオキシ基または炭素原子数1～20の2置換シリル基である。 m は0以上の整数であり、好ましくは $0 \leq m \leq 3$ の範囲にある整数である。

【0097】

一般式〔II〕で表される環状オレフィンモノマーの好ましい例としては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン

、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、5-アセチルノルボルネン、5-アセチルオキシノルボルネン、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-シアノノルボルネン、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-テトラシクロドデセン、および8-シアノテトラシクロドデセンを列挙することができる。本発明においては、式[I I]で表される環状オレフィンモノマーのうち1種類のみを用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。

【0098】

前記重合体[A]は、エチレン、プロピレンおよび炭素原子数4~12の α -オレフィンからなる群より選択される一種以上のモノマーと式[I I]で表される一種以上の環状オレフィンモノマーとの共重合体であって、炭素原子数4~12の α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられる。得られるフィルムの耐熱性の観点から、エチレン、プロピレンおよび炭素原子数4~12の α -オレフィンからなる群より選択される一種以上のモノマーは、エチレン、プロピレンまたは1-ブテンであることが好ましい。また、エチレン、プロピレンおよび炭素原子数4~12の α -オレフィンからなる群より選択される一種以上のモノマーと式[I I]で表される一種以上の環状オレフィンモノマーとの比率を変化させることによって、本発明の積層多孔性フィルムの熱破膜温度を制御することができる。

【0099】

前記重合体[B]は、式[I I]で表される環状オレフィンモノマーを1種または2種以上用いて開環重合して得られる重合体である。

【0100】

前記重合体[C]とは、重合体[B]に水素添加して得られる重合体である。

【0101】

本発明で用いられる環状オレフィン系重合体は、公知の方法で重合することができる。重合体[A]は、例えば特許第2693596号公報に開示されるようなバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる均一系触媒により製造される。重合体[B]は、例えば特許第2940014号公報などで開示されているようなタングステン化合物とデミングの周期律表のIA、IIA、IIB族などの化合物で当該元素-炭素結合を有するものの組合せたメタセシス重合触媒を用いて製造することができる。重合体「C」は、重合体[B]を3~150気圧下で20~150℃の反応温度で水素ガスと反応させることにより通常得られる。

【0102】

不飽和結合を有する環状オレフィン系重合体はフィルム成形の際に劣化しやすく、得られるフィルムに異物が生じやすいため、本発明においては重合体[A]、または重合体[C]を用いることが好ましい。

【0103】

耐熱樹脂層を積層する際には、通常、耐熱樹脂を溶媒に溶かして塗工液として用いる。耐熱樹脂がパラアラミドである場合、前記溶媒としては、極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒を用いることができ、具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラメチルウレア等があげられるが、これらに限定されるものではない。

塗工性の観点から耐熱樹脂は、固有粘度1.0dl/g~2.8dl/gの耐熱樹脂であることが好ましく、さらには固有粘度1.7dl/g~2.5dl/gであることが好ましい。固有粘度が1.0dl/g未満では、形成される耐熱樹脂層の強度が不十分となることがある。固有粘度が2.8dl/gを越えると安定な耐熱樹脂含有塗工液を得ることが困難であることがある。ここでいう固有粘度は、一度析出させた耐熱樹脂を溶解し、耐熱樹脂硫酸溶液にして測定された値であり、いわゆる分子量の指標となる値である。塗工性の観点から、塗工液中の耐熱樹脂濃度は0.5~10重量%であることが好ましい。

【0104】

耐熱樹脂としてパラアラミドを用いる場合、パラアラミドの溶媒への溶解性を改善する
目的で、パラアラミド重合時にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を添加する
ことが好ましい。具体例としては、塩化リチウムまたは塩化カルシウムがあげられるが、
これらに限定されるものではない。上記塩化物の重合系への添加量は、縮合重合で生成す
るアミド基1.0モル当たり0.5～6.0モルの範囲が好ましく、1.0～4.0モル
の範囲がさらに好ましい。塩化物が0.5モル未満では、生成するパラアラミドの溶解性
が不十分となる場合があり、6.0モルを越えると実質的に塩化物の溶媒への溶解量を越
えるので好ましくない場合がある。一般には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩
化物が2重量%未満では、パラアラミドの溶解性が不十分となる場合があり、10重量%
を越えてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が極性アミド系溶媒または極性
尿素系溶媒等の極性有機溶媒に溶解しない場合がある。

10

【0105】

前記の芳香族ポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンの縮重合で製造され
る全芳香族ポリイミドが好ましい。該二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無
水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',
4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカル
ボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカル
ボン酸二無水物などがあげられる。該ジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パ
ラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3,3'-メチレンジアニリン、3,
3'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5'-
ナフタレンジアミンなどがあげられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。
本発明においては、溶媒に可溶なポリイミドが好適に使用できる。このようなポリイミド
としては、例えば、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物
と、芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドがあげられる。ポリイミドを溶解させる極
性有機溶媒としては、アラミドを溶解させる溶媒として例示したもののほか、ジメチルス
ルホキサイド、クレゾール、およびo-クロロフェノール等が好適に使用できる。

20

【0106】

本発明において、耐熱樹脂層は、さらに有機粉末および／または無機粉末を含有するこ
とが好ましい。この場合、有機粉末および／または無機粉末の添加量を変化させることに
より、得られる耐熱樹脂層の空隙率を制御することができる。該有機粉末および／または
無機粉末の粒径は、積層多孔性フィルムの強度特性および平滑性を維持する観点から、一
次粒子の平均粒径で1.0μm以下であることが好ましく、操作性の観点から、0.01
μm以上であることが好ましい。該有機粉末および／または無機粉末の添加量は積層多孔
性フィルムの強度特性を維持する観点から、耐熱樹脂層総重量に対して、20重量%以上
95重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは30重量%以上91重量%以下
である。該有機粉末および／または無機粉末の形状としては、例えば球状、棒状等が挙げ
られるが、球状であることが好ましい。

30

【0107】

上記の有機粉末としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタ
クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレ
ート、アクリル酸メチル等の単独あるいは2種類以上の共重合体、ポリテトラフルオロエ
チレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン
共重合体、ポリビニリデンフルオリド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポ
リオレフィン；ポリメタクリレート等の有機物からなる粉末が挙げられる。該有機粉末は
、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの有機粉末の
中でも、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

40

上記の無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化
物、炭酸塩、硫酸塩等の無機物からなる粉末が挙げられ、具体的に例示すると、アルミナ
、シリカ、二酸化チタン、または炭酸カルシウム等からなる粉末が挙げられる。該無機粉

50

末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの無機粉末の中でも、化学的安定性の点で、アルミナが好ましい。

【0108】

耐熱樹脂層の水銀圧入法で測定した平均孔径は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。平均孔径が $3\mu\text{m}$ を超える場合には、耐熱樹脂層を有する積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして用いた場合、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。該耐熱樹脂層の空隙率は、 $30\sim 80$ 体積%が好ましく、さらに好ましくは $40\sim 70$ 体積%である。空隙率が 30 体積%未満では、積層多孔性フィルムを電池用セパレータとして用いた場合、電解液の保持量が少なくなる場合があり、 80 体積%を超えると該耐熱樹脂層の強度が不十分となる場合がある。該耐熱樹脂層の厚みは、 $1\sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ である。該厚みが $1\mu\text{m}$ 未満では、耐熱性についての効果が不十分である場合があり、 $15\mu\text{m}$ を超えると、耐熱樹脂層を有する積層多孔性フィルムを非水電解質二次電池用セパレータとして用いた場合には、厚みが厚すぎ、高電気容量化が達成しにくい場合がある。

10

【0109】

ポリオレフィン系樹脂から形成されてなる多孔性フィルムに耐熱樹脂層を積層する方法としては、耐熱樹脂層を別に製造して後に多孔性フィルムと積層する方法、多孔性フィルムの少なくとも片面に、上記の有機粉末および／または無機粉末と耐熱樹脂とを含有する塗工液を塗布して耐熱樹脂層を形成する方法等が挙げられるが、生産性の面から後者の手法が好ましい。多孔性フィルムの少なくとも片面に、有機粉末および／または無機粉末と耐熱樹脂とを含有する塗工液を塗布して耐熱樹脂層を形成する方法としては、具体的に以下のような工程を含む方法が挙げられる。

20

(a) 耐熱樹脂 100 重量部を含む極性有機溶媒溶液に、該耐熱樹脂 100 重量部に対し有機粉末および／または無機粉末を $1\sim 1500$ 重量部分散したスラリー状塗工液を調製する。

(b) 該塗工液を多孔性フィルムの少なくとも片面に塗工し、塗工膜を形成する。

(c) 加湿、溶媒除去あるいは耐熱樹脂を溶解しない溶媒への浸漬等の手段で、前記塗工膜から耐熱樹脂を析出させた後、必要に応じて乾燥する。

塗工液は、特開 $2001-316006$ 号公報に記載の塗工装置および特開 $2001-23602$ 号公報に記載の方法により連続的に塗工することが好ましい。

30

【0110】

本発明の積層多孔性フィルムは、電池用セパレータとして用い、通常の使用温度を越えた場合に、低温でシャットダウン可能であり、さらにシャットダウン後においても熱破壊特性に優れ、非水電解質二次電池用セパレータとして好適である。

【0111】

次に、本発明におけるセパレータを有する非水電解質二次電池について、該電池の例としてリチウム二次電池を挙げて説明する。

【0112】

リチウム二次電池としては、例えば、特開 $2002-054394$ 号公報に開示されているような公知の技術を使用できる。すなわち、正極集電体に正極用電極合剤が塗布されてなる正極シート、負極集電体に負極用電極合剤が塗布されてなる負極シートおよび本発明におけるセパレータを積層して巻回することにより得られる電極群を、電池缶内に収納した後、電解質を含有する非水系有機溶剤からなる電解液を含浸させて製造することができる。

40

【0113】

前記の電極群の形状としては、例えば、該電極群を巻回の軸と垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

50

【0114】

前記の正極シートとしては、通常、正極活物質、導電材および結着剤を含む正極用電極合剤を正極集電体に塗布したものをを用いる。正極用電極合剤としては、正極活物質としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含み、導電材として炭素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂を含むものが好ましい。

【0115】

前記正極活物質としては、具体的にはV、Mn、Fe、Co、Ni、CrおよびTiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素と、Li、Naなどのアルカリ金属元素とを含有する金属複合酸化物が挙げられ、好ましくは α -NaFeO₂型構造を母体とする複合酸化物が挙げられ、平均放電電位が高いという点で、より好ましくはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムのニッケルの一部をMn、Co等の他元素と置換されてなる複合酸化物を挙げることができる。また、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とする複合酸化物を挙げることができる。

10

【0116】

前記結着剤としては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。

20

【0117】

前記導電剤としては、炭素質材料を挙げることができ、具体的には天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどを挙げることができ、これらの2種以上を混合して用いてもよい。

【0118】

前記正極集電体としては、Al、ステンレスなどを挙げることができ、軽量、安価、加工の容易性の観点でAlが好ましい。

正極集電体に前記の正極用電極合剤を塗布する方法としては、加圧成型による方法、溶媒などを用いて正極用電極合剤をペースト化し正極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法等が挙げられる。

30

【0119】

前記の負極シートとしては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含む負極用電極合剤を集電体に塗布したもの、またはリチウム金属、リチウム合金などを用いることができ、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料が挙げられ、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行うことができる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物を用いることもできる。炭素質材料としては、電位平坦性が高い点、平均放電電位が低い点などから、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を主成分とする炭素質材料が好ましい。炭素質材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

40

前記の電解液が後述のエチレンカーボネートを含有しない場合において、ポリエチレンカーボネートを含有した負極用電極合剤を用いると、得られる電池のサイクル特性と大電流放電特性が向上することがあり好ましい。

【0120】

上記の負極用電極合剤は、必要に応じて、結着剤を含有してもよい。結着剤としては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、ポリビニリデンフロライド、ポリビニリデンフロライドの共重合体、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチ

50

レン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。

【0121】

負極用電極合剤に含有されるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料として用いられる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物としては、周期率表の13、14、15族の元素を主体とした結晶質または非晶質の酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられ、具体的には、スズ酸化物を主体とした非晶質化合物等が挙げられる。これらについても必要に応じて導電材としての炭素質材料、結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。

【0122】

前記負極シートに用いる負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを挙げることができ、リチウムと合金を作り難い点、薄膜に加工しやすいという点で、Cuが好ましい。該負極集電体に負極用電極合剤を塗布する方法としては、正極の場合と同様であり、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法等が挙げられる。

【0123】

前記の電解液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた電解液を用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などが挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

【0124】

前記電解液に用いる有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入した化合物を挙げることができ、これらのうちの2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートおよび非環状カーボネートの混合溶媒、または、環状カーボネートおよびエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートおよび非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広い点、負荷特性に優れる点、負極用電極合剤に含有されるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合、難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネートが挙げられ、非環状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。

【実施例】

【0125】

(1) 固体触媒成分等の固体サンプルの組成分析

チタン原子含有量は、固体サンプル約20ミリグラムを0.5モル/Lの硫酸47mlで分解し、これに過剰となる3重量%過酸化水素水3mlを加え、得られた液状サンプル

10

20

30

40

50

の410nmの特性吸収を日立製ダブルビーム分光光度計U-2001型を用いて測定し、別途作成しておいた検量線によって求めた。アルコキシ基含有量は、固体サンプル約2グラムを水100mlで分解後、得られた液状サンプル中のアルコキシ基に対応するアルコール量を、ガスクロマトグラフィー内部標準法を用いて求め、アルコキシ基含有量に換算した。フタル酸エステル化合物含有量は、固体サンプル約30ミリグラムをN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解後、溶液中のフタル酸エステル化合物量をガスクロマトグラフィー内部標準法で求めた。

(2) BET比表面積

固体触媒成分の比表面積は、マイクロメリティクス社製フローソープII 2300を用いて窒素吸脱着量によるBET法で求めた。

10

(3) エチレン・ α -オレフィン共重合体中の炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数(SCB)

「高分子分析ハンドブック」(日本分析化学会、高分子分析研究懇談会編)P590-594に記載の方法に従い、赤外線分光光度計(パーキンエルマー社製1600シリーズ)を用い、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より検量線を用いて求め、エチレン・ α -オレフィン共重合体中の炭素原子1000個あたりの短鎖分岐数(SCB)として表した。

(4) 重合パウダーの嵩比重

JIS K-6721(1966)に従って測定した。

(5) エチレン・ α -オレフィン共重合体の極限粘度 $[\eta]$

135℃のテトラリン溶媒に重合体を溶解し、ウベローデ型粘度計を用いて135℃にて測定した。

20

(6) エチレン・ α -オレフィン共重合体中のCXS量

5gの重合体を1000ミリリットルの沸騰キシレンに溶解させたのち、空冷し、25℃の恒温槽で20時間放置した後、同温にて析出した重合体をろ紙(アドバンテック社製No50)を用いて濾別した。

濾液中のキシレンを減圧留去し、残存した重合体の重量を測定し、初期重量5g中の該重合体の重量百分率を求め、CXS(単位=%)とした。

(7) 融点

ASTM D3417に従い、示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製Diamond DSC)を用いて測定した。測定パン中の試験片を150℃で5分間保持し、5℃/分で150℃から20℃に冷却、20℃で2分間保持し、5℃/分で20℃から150℃に昇温、この際得られる融解曲線のピークトップ温度を融点(T_m (℃))とした。融解曲線に複数のピークが存在する場合は、最も融解熱量 ΔH (J/g)が大きいピーク温度を融点(T_m (℃))とした。

30

(8) 無機充填剤の平均粒子径

走査電子顕微鏡SEM(日立製S-4200)により30000倍で観測し、粒子100個の直径を測定し、その平均を平均粒子径(μm)とした。

(9) ガーレー値

フィルムのガーレー値(秒/100cc)は、JIS P8117に準じて、B型デンソメーター(東洋精機製)にて測定した。

40

(10) 平均細孔直径

ASTM F316-86に準拠し、バブルポイント法により、Perm-Porometer(PMI社製)にて多孔性フィルムの平均細孔直径d(μm)を測定した。

(11) 膜厚

JISK7130に準拠して測定した。

(12) 突刺強度

多孔性フィルムを12mmφのワッシャで固定し、ピンを200mm/minで突き刺したときの最大応力(gf)を該フィルムの突刺強度とした。ピンは、ピン径1mmφ、先端0.5Rのものを使用した。

(13) 内部抵抗測定

50

図1に示すようなシャットダウン測定用セル(以降セルと呼称)にてシャットダウン温度を測定した。

6 cm角の正方形のセパレータ(8)を一方のSUS板電極(10)上に配置し、電解液(9)を真空含浸した後、スプリング(12)付きの電極(13)を、該スプリングが上になるようにセパレータ(8)にのせた。前記電極(10)上に配置されたスペーサ(11)上に、もう一つのSUS板電極(10)を置き、前記スプリング(12)および電極(13)を介してセパレータ(8)に面圧1 kgf/cm²が作用するように両電極(10)、(10)を締め、セルを組み立てた。電解液(9)には、エチレンカーボネイト30 vol%：ジメチルカーボネイト35 vol%：エチルメチルカーボネイト35 vol%の混合溶液に、1 mol/LのLiPF₆を溶解させたものを用いた。

組み立てたセルの両極(10)、(10)に、インピーダンスアナライザー(7)の端子を接続し、1 kHzでの抵抗値を測定した。また、セパレータ直下に熱電対(14)を設置して温度も同時に測定できるようにし、昇温速度の2℃/分の条件で昇温しながら、インピーダンスおよび温度の測定を実施した。1 kHzでのインピーダンスが1000Ωに到達した時の温度をシャットダウン温度(SD温度)とした。また、シャットダウン後、さらに温度を上昇させ、積層多孔性フィルムが破れ、測定上、内部抵抗が低下し始めるときの温度を熱破膜温度とした。

(14) 重量平均分子量

測定装置としてウォーターズ社製ゲルクロマトグラフAlliance GPC2000型を使用した。その他の条件を以下に示す。

カラム：東ソー社製TSK gel GMHHR-H(S)HT 30 cm×2、TSK gel GMH6-HTL 30 cm×2

移動相：o-ジクロロベンゼン

検出器：示差屈折計

流速：1.0 mL/分

カラム温度：140℃

注入量：500 μL

試料30 mgをo-ジクロロベンゼン20 mLに145℃で完全に溶解した後、その溶液を孔径が0.45 μmの焼結フィルターでろ過し、そのろ液を供給液とした。

【0126】

[製造例1]

(1) 固体触媒成分前駆体の合成

窒素置換した攪拌機、邪魔板を備えた200 L反応器に、ヘキサン80 l、テトラエトキシシラン20.6 kg及びテトラブトキシチタン2.2 kgを投入し、攪拌した。次に、前記攪拌混合物に、ブチルマグネシウムクロリドのジブチルエーテル溶液(濃度2.1 mol/リットル)50 lを反応器の温度を5℃に保ちながら4時間かけて滴下した。滴下終了後、5℃で1時間、更に20℃で1時間攪拌したあと濾過し、得られた固体をトルエン70 lでの洗浄を3回繰り返し、トルエン63 lを加え、スラリー化した。スラリーの一部を採取し、溶媒を除去、乾燥を行い、固体触媒成分前駆体を得た。

該固体触媒成分前駆体は、Ti：1.86 wt%、OEt(エトキシ基)：36.1 wt%、OBu(ブトキシ基)：3.00 wt%を含有していた。

(2) 固体触媒成分の合成

攪拌機を備えた内容積210 lの反応器を窒素で置換した後、前記(1)において合成した固体触媒成分前駆体スラリーを該反応器に仕込み、テトラクロロシラン14.4 kg、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)9.5 kgを投入し、105℃で2時間攪拌した。次いで、固液分離し、得られた固体について95℃にてトルエン90 lでの洗浄を3回繰り返した後、トルエンを63 l加えた。70℃に昇温後、TiCl₄13.0 kgを投入し、105℃で2時間攪拌した。次いで、固液分離し、得られた固体について95℃にてトルエン90 lでの洗浄を6回繰り返した後、さらに室温にてヘキサン90 lでの洗浄を2回繰り返し、洗浄後の固体を乾燥して、固体触媒成分15.2 kgを得た。

該固体触媒成分は、Ti : 0.93 wt %、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) : 26.8 wt %を含有していた。BET法による比表面積は8.5 m²/gであった。

【0127】

[製造例2]

(1) パラアラミド溶液の合成

攪拌翼、温度計、窒素流入管及び粉体添加口を有する5リットル(1)のセパラブルフラスコを使用してポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(以下、PPTAと略す)の合成を行った。フラスコを十分乾燥し、4200gのNMPを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム272.65gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、パラフェニレンジアミン(以下、PPDと略す)132.91gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20±2℃に保ったまま、テレフタル酸ジクロライド(以下、TPCと略す)243.32gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を20±2℃に保ったまま1時間熟成し、気泡を抜くため減圧下30分攪拌した。得られた重合液は光学的異方性を示した。一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.97 dl/gであった。次に、この重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに秤取し、NMP溶液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.0重量%のPPTA溶液を調製し、これをP液とした。

【0128】

[実施例1]

(1) エチレン/ブテンスラリ重合

内容積200リットルの攪拌機付きオートクレーブを十分乾燥した後これを真空にし、ヘキサン70Lおよび1-ブテン20kgを仕込み、70℃に昇温した。次に、エチレンを分圧で1.1MPaとなるように加えた。トリエチルアルミニウム315mmol、製造例1(2)で得られた固体触媒成分1.9gをアルゴンにより圧入して重合を開始した。その後エチレンを連続して供給しつつ全圧を1.5MPaに保ちながら70℃で2.5時間重合を行った。

重合反応終了後、反応物とイソブタノール3Lとを接触させた後、エチレン・1-ブテン共重合体および残存溶媒を固液分離し、エチレン・1-ブテン共重合体13.2kgを得た。重合パウダーの嵩比重は0.44g/mlであった。得られたエチレン・1-ブテン共重合体の極限粘度[η]は10.0(dl/g)、SCBは10.0(個/炭素原子1000個)、CXSは1.43(wt%)、融点は117.8(℃)であった。

(2) 多孔性フィルムの製造

前記した方法で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A)([η]=10.0、融点117.8℃、CXS1.43wt%、SCB10.0個/炭素原子1000個)100重量部に対し、低分子量ポリエチレン(B)(重量平均分子量1000、三井化学製、ハイワックス110P)42.8重量部、平均粒子径0.1μmの炭酸カルシウム(C)234重量部の割合で混合した混合物100重量部に、前記成分(A)、(B)、(C)の合計100重量部に対し、フェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製:IRGANOX 1010)0.35重量部、リン系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社:IRGAFOS 168)0.1重量部を配合したものをラボプラストミル(東洋精機製)にて混練し(200℃、3分間、回転数100rpm)、ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。次いで該ポリオレフィン系樹脂組成物をプレス(210℃)を用いて圧延し、100μmのシートを作製した。該シートを、酸水溶液(界面活性剤入り)に浸漬して炭酸カルシウムを抽出した後、水で洗浄し、40℃にて乾燥を行い、オートグラフを用いて95℃の条件下で5.8倍に延伸して、多孔性フィルム(1)を得た。

(3) 積層多孔性フィルムの製造

前記多孔性フィルム(1)および製造例2で得られたP液を用いて、テスター産業株式会社製バーコーター(間隙200μm)により、ガラス板上に置いた該多孔性フィルムの

10

20

30

40

50

上にP液を塗布して、実験室内のドラフト内に約20分間保持したところ、PPTAが析出し、多孔性フィルム上に白濁した膜状物が得られた。該膜状物が付着した多孔性フィルムをイオン交換水に浸漬し、5分後にガラス板から剥離し、イオン交換水を流しながら充分に水洗した後、遊離水をふき取った。この膜状物が付着した多孔性フィルムをナイロン布に挟み、さらにアラミド製フェルトに挟んだ。膜状物が付着した多孔性フィルムをナイロン布およびアラミド製フェルトで挟んだ状態で、アルミ板を乗せ、その上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オーブンに入れ60℃で減圧しながら乾燥して、耐熱樹脂としてアラミドが積層された積層多孔性フィルム(1)を得た。得られた積層多孔性フィルム(1)の物性(膜厚、シャットダウン温度、熱破膜温度、突刺強度)を表1に示した。

10

【0129】

[実施例2]

(1) エチレン／ブテンスラリー重合

内容積200リットルの攪拌機付きオートクレーブを十分乾燥した後これを真空にし、ヘキサン85Lおよび1-ブテン15kgを仕込み、70℃に昇温した。次に、エチレンを分圧で1.2MPaとなるように加えた。トリエチルアルミニウム315mmol、製造例1(2)で得られた固体触媒成分2.1gをアルゴンにより圧入して重合を開始した。その後エチレンを連続して供給しつつ全圧を1.5MPaに保ちながら70℃で3.0時間重合を行った。

重合反応終了後、反応物とイソブタノール3Lとを接触させた後、エチレン・1-ブテン共重合体および残存溶媒を固液分離し、エチレン・1-ブテン共重合体18.0kgを得た。重合パウダーの嵩比重は0.44g/mlであった。得られたエチレン・1-ブテン共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は10.7(dl/g)、SCBは6.9(個/炭素原子1000個)、CXSは2.05(wt%)、融点は119.2(℃)であった。

20

(2) 多孔性フィルムの製造

前記した方法で得られたエチレン・1-ブテン共重合体(A)($[\eta]$ =10.7、融点119.2℃、CXS2.05wt%、SCB6.9個/炭素原子1000個)100重量部に対し、低分子量ポリエチレン(B)(重量平均分子量1000、三井化学製、ハイワックス110P)42.8重量部、平均粒子径0.1μmの炭酸カルシウム(C)234重量部の割合で混合した混合物100重量部に、前記成分(A)、(B)、(C)の合計100重量部に対し、フェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製:IRGANOX 1010)0.35重量部、リン系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社:IRGAFOS 168)0.1重量部を配合したものをラボプラストミル(東洋精機製)にて混練し(200℃、3分間、回転数100rpm)、ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。次いで該ポリオレフィン系樹脂組成物をプレス(210℃)を用いて圧延し、100μmのシートを作製した。該シートを、酸水溶液(界面活性剤入り)に浸漬して炭酸カルシウムを抽出した後、水で洗浄し、40℃にて乾燥を行い、オートグラフを用いて95℃の条件下で5.8倍に延伸して、多孔性フィルム(2)を得た。

30

(3) 積層多孔性フィルムの製造

40

前記多孔性フィルム(2)および製造例2で得られたP液を用いた以外は、実施例1と同様にして、積層多孔性フィルム(2)を得た。得られた積層多孔性フィルム(2)の物性(膜厚、シャットダウン温度、熱破膜温度、突刺強度)を表1に示した。

【0130】

[比較例1]

実施例1において積層多孔性フィルム(1)を製造する際に用いた多孔性フィルム(1)の膜厚、シャットダウン温度、熱破膜温度、突刺強度を測定した。結果を表1に示した。

[比較例2]

実施例2において積層多孔性フィルム(2)を製造する際に用いた多孔性フィルム(2)

50

）の膜厚、シャットダウン温度、熱破膜温度、突刺強度を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 1 3 1 】

【表 1】

	フィルム物性			
	膜厚	SD温度	熱破膜温度	突刺強度
	μm	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	gf
実施例1	21	116	172 $^{\circ}\text{C}$ でも破膜しなかった。	274
実施例2	26	115	169 $^{\circ}\text{C}$ でも破膜しなかった。	323
比較例1	20	106	150	308
比較例2	22	119	147	348

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 2 】

【図 1】 内部抵抗測定装置の概略図

20

【符号の説明】

【 0 1 3 3 】

7：インピーダンスアナライザー

8：セパレータ

9：電解液

10：SUS板

11：テフロン（登録商標）製スペーサ

12：スプリング

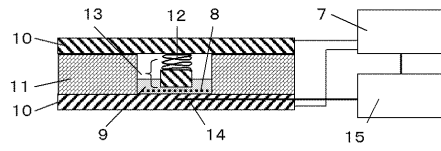
13：電極

14：熱電対

30

15：データ処理装置

【図 1】



フロントページの続き

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特開平10-006453 (JP, A)
特開平07-309965 (JP, A)
国際公開第2005/080487 (WO, A1)
特開平10-324758 (JP, A)
国際公開第1993/012920 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
C08J 9/00- 9/42
H01M 2/00- 2/40
H01M10/05